

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



Université Abderrahmane Mira - Bejaia

Faculté de la Technologie

Département de Génie Mécanique

## *Mémoire*

Pour l'obtention du Diplôme de Magister en Génie Mécanique

Option : Matériaux pour l'Ingénierie Mécanique

Présenté par : Mr KHERAZ Hamid

## *Thème*

# Contribution à l'étude électrochimique des dépôts du nickel sur le cuivre

*Soutenu le /11 / 11/ 2010 devant le jury :*

Mr. KHELFAOUI Youcef	Maître de conférences A	Université de Bejaia	Président
Mr. BEZZI Nacer	Maître de conférences A	Université de Bejaia	Examineur
Mr. REZGUI Farouk	Maître de conférences A	Université de Bejaia	Examineur
Mr. BELHAMEL Kamel	Maître de conférences A	Université de Bejaia	Rapporteur

Année universitaire 2009 – 2010

# **Remerciements**

*Dieu soit loué et merci pour la santé et le courage qu'il nous a donné.*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de chimie minérale du bloc 10 de l'université de Bejaia.*

*En préambule à ce manuscrite, je souhaite exprimer ma reconnaissance et mes remerciements aux personnes qui m'ont soutenu et aider à la réalisation de ce travail.*

*Recevez, Monsieur **BELHAMEL Kamel**, Maître de conférences (A) à l'université de Bejaia mes plus sincères remerciements pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je tiens également à lui exprimer toute ma reconnaissance pour les deux années que j'ai passées dans son laboratoire, votre enthousiasme et vos précieux conseils m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions. La confiance que m'avez accordée ainsi que nos nombreuses discussions m'ont permis de progresser et de mieux appréhender les différentes facettes. Soyez assuré, monsieur, de toute mon estime et de mon profond respect. Je vous remercie aussi pour votre disponibilité scientifique.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **KHALFAOUI Youcef**, Maître de conférence (A) à l'université de Bejaia pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire, et à **MM. BEZZI Nacer, REZGUI Farouk**, Maîtres de conférences (A) à l'université de Bejaia d'avoir accepté d'être les examinateurs de ce manuscrit.*

*J'exprime ma gratitude à Monsieur **Alain PAILLERT**, Docteur à l'université Paris VI pour son aide précieuse pour la caractérisation des dépôts par la AFM.*

*Ma redevance est également lourde vis-à-vis des enseignants **Rainer LUDWIG**, **T.K. DZUNG NGUEN** et **Nicholas ALLSOP** de l'université de Berlin et **Salih S. Al-juaid** de l'université de Jeddah de l'Arabie saoudite pour leurs aide à la publication de notre article.*

*Que Monsieur **A. Azizi** trouve ici l'expression de ma grande reconnaissance pour son aide. Je tiens à remercier très vivement tous les enseignants qui ont contribues à ma formation.*

*Mes grands remerciements vont également à ma famille pour son soutien sans faille durant ces années.*

*En fin, que tous et toutes celles qui ont, de prés ou de loin, un rapport avec la réalisation de ce travail, selon le cas, trouvent l'expression de ma sincère reconnaissance.*

# Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

- Mes parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé durant toute ma formation.
- Mes grands parents.
- Mes frères Abdenour et Sofiane.
- Mes sœurs Fadila, nadia et Souhila.
- Mes neveux Ali, Sofiane et Abderazek ainsi que mes nièces Ouidad, Mriem, Zouza,

Chaima et la petite Cerine Amiline.

- A toute la famille oncles, tantes, cousins et cousines.
- La promotion de magister génie mécanique.
- A mes amis enseignants de Chikh El Hadad d'Amizour.
- A tous mes élèves du lycée Chikh El Hadad d'Amizour (des années 2008-2011).
- A mes amis.
- A tous ceux qui me sont chers.

## Liste des figures

Figure I.1 : Diagramme tension-PH de Cu.....	4
Figure II.1. Schéma du montage de l'électrodéposition du Nickel .....	28
Figure II.2 : Schéma de principe du diffractomètre .....	33
Figure II.3 : Diffraction des rayons X par un composé cristallin.....	34
Figure II.4 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage .....	36
Figure III.1 : Variation du rendement de courant de dépôt du nickel en fonction de la densité de courant.....	39
Figure III.2 : Variation du rendement en courant du nickel en fonction de la température .....	40
Figure III.3 : Variation du rendement en courant du dépôt du nickel en fonction du temps d'électrolyse .....	42
Figure III.4 : Variation du rendement en courant du dépôt du nickel en fonction de la densité de courant (bain industriel, BCR) .....	44
Figure III.5 : Variation du rendement en courant du dépôt du nickel en fonction de la température (bain industriel, BCR) .....	46
Figure III.6 : Variation du rendement en courant du dépôt du nickel en fonction du temps d'électrolyse (bain industriel, BCR) .....	47
Figure III.7 : Variation du rendement en courant du nickel en fonction de la concentration du sulfate de nickel (bain industriel, BCR) .....	49
Figure III.8 : Variation du rendement en courant du dépôt de nickel en fonction de la concentration du chlorure de nickel (bain industriel, BCR).....	50
Figure III.9 : Effet de la densité de courant sur l'efficacité faradique. [NiSO <sub>4</sub> ]: 150 g L <sup>-1</sup> , [NiCl <sub>2</sub> ]: 20 g L <sup>-1</sup> , [H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ]: 10 g L <sup>-1</sup> , [la saccharine]: 1,2 g L <sup>-1</sup> , [la gélatine]: 0,88 poids. %, Calix thioamide [arène dérivés]: 0,05 g L <sup>-1</sup> .....	52

Figure III.10 : Effet de la concentration de sulfate de nickel sur l'efficacité faradique. $i$ : $7 \text{ A dm}^{-2}$ , $[\text{NiSO}_4]$ : $150 \text{ g L}^{-1}$ , $[\text{NiCl}_2]$ : $20 \text{ g L}^{-1}$ , $[\text{H}_3\text{BO}_3]$ : $10 \text{ g L}^{-1}$ , [la saccharine]: $1,2 \text{ g L}^{-1}$ , [la gélatine]: 0,88 poids. %, Calix thioamide [arène dérivés]: $0,05 \text{ g L}^{-1}$ .....	53
Figure III.11 (A), (B): Observation de l'état de surface du dépôt de nickel au microscope électronique à balayage (MEB) obtenu en utilisant la composition chimique citée dans le tableau II.2 (en présence d'additif organique).....	54
Figure III.11 (C), (D): Observation de l'état de surface du dépôt de nickel au microscope électronique à balayage (MEB) obtenu en utilisant la composition chimique citée dans le tableau II.2 (en présence d'additif organique).....	55
Figure III.12 : Observation de l'état de surface du dépôt de nickel au microscope à force atomique (AFM). (A) sans additif organique, (B) dérivé de calixarène utilisé comme additif organique .....	56
Figure III.13 : Observation tri -dimensionnelle de l'état de surface du dépôt de nickel au microscope à force atomique (AFM), (A) sans additif organique (RMS = $98,6 \text{ nm}$ ), (B) avec additif organique (RMS = $12,5 \text{ nm}$ ).....	57
Figure III.14 : Analyse par diffraction aux rayons X des dépôts de nickel. (a) dépôt de nickel sans additif organique, (b) avec additif organique .....	58

## Liste des tableaux

Tableau I.1 : Différentes propriétés du cuivre .....	5
Tableau I.2 : Principes caractéristiques physiques et mécaniques du nickel.....	7
Tableau I.3 : Facteurs influents sur la corrosion .....	9
Tableau I.4 : Compositions et conditions opératoires pour un bain de nickelage mat .....	22
Tableau I.5 : Compositions et conditions de fonctionnement de bains nickelage dur .....	23
Tableau II.1: composition chimique de bain du gisement de nickel mat.....	29
Tableau III.1 : Effet de la densité de courant sur le rendement et l'aspect du dépôt .....	38
Tableau III.2 : Effet de la température sur le rendement cathodique et l'aspect du dépôt .....	40
Tableau III.3 : Effet du temps d'électrolyse sur le rendement et l'aspect du dépôt de nickel .....	41
Tableau III.4 : Effet de la densité de courant sur le rendement cathodique et l'aspect du dépôt de nickel obtenu à partir d'un bain industriel (B.C.R) .....	44
Tableau III.5 : Effet de la température sur le rendement cathodique et l'aspect du dépôt de nickel obtenu à partir d'un bain industriel (B.C.R) .....	45
Tableau III.6 : Effet du temps d'électrolyse sur le rendement cathodique et l'aspect du dépôt de nickel obtenu à partir d'un bain industriel (B.C.R) .....	47
Tableau III.7 : Effet de la concentration de sulfate de nickel sur le rendement et l'aspect du dépôt .....	48

Tableau III.8 : Effet de la concentration de chlorure de nickel sur le rendement cathodique et l'aspect du dépôt de nickel obtenu à partir d'un bain industriel (B.C.R).....	50
Tableau III.9: composition chimique du nouveau bain d'électrolyse.....	51

# **SOMMAIRE**

# Sommaire

<b>Introduction</b> .....	1
---------------------------	---

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Généralités sur le cuivre .....	3
I.1.1. Introduction .....	3
I.1.2. Utilisation et application .....	3
I.1.3. Application en construction mécanique et électrique .....	3
I.1.4. Propriétés électrochimiques .....	4
I.1.5. Propriétés physico-chimiques du cuivre .....	5
I.2. Généralités sur le nickel .....	6
I.2.1. Introduction .....	6
I.2.2. Domaine d'utilisation .....	6
I.2.3. Propriétés physico chimique du nickel .....	7
I.2.4. Propriétés électrochimiques .....	7
I.3. La corrosion .....	8
I.3.1. Définition .....	8
I.3.2. Nature de la corrosion .....	8
I.3.2.1. Corrosion chimique .....	8
I.3.2.2. Corrosion électrochimique .....	8
I.3.3. Morphologie de la corrosion .....	9
I.3.3.1. Corrosion généralisée (uniforme) .....	9
I.3.3.2. Corrosion localisée .....	9
I.4. Les facteurs de la corrosion .....	9
I.5. Protection contre la corrosion .....	10
I.6. L'électrodéposition .....	10
I.6.1. Définition et principe de l'électrolyse .....	10
I.6.2. Le principe de l'électrodéposition .....	11
I.6.2.1. La brillance .....	12
I.6.2.2. L'adhérence .....	12
I.6.2.3. La compacité .....	12

I.6.2.4. L'homogénéité de l'épaisseur .....	12
I.6.3. Opération d'électrodéposition .....	12
I.6.4. Les réactions caractérisant l'électrodéposition des métaux .....	13
I.6.5. Les avantages de l'électrodéposition .....	13
I.6.6. Les problèmes rencontrés durant l'électrodéposition .....	13
I.6.7. Influence des paramètres d'électrolyse sur le processus d'électrodéposition .....	14
I.6.7.1. Influence de la densité du courant .....	14
I.6.7.2. Influence de la température .....	14
I.6.7.3. Influence de l'agitation de l'électrolyte .....	14
I.6.7.4. Influence de la composition du bain .....	15
I.6.7.5. Influence de la conductibilité .....	15
I.6.7.6. Influence des agents d'addition .....	16
I.7. Préparation des surfaces avant l'opération d'électrodéposition. ....	17
I.7.1. Traitement de surface .....	17
I.7.2. Traitement cathodique .....	17
I.7.3. Traitement mécanique .....	17
I.7.4. Traitement chimique et électrochimique .....	18
I.7.4.1. Dégraissage.....	18
I.7.4.1.a. Dégraissage chimique .....	18
I.7.4.1.b. Dégraissage électrochimique .....	18
I.7.4.2. Décapage .....	18
I.7.4.3. Activation .....	19
I.7.4.4. Lavage .....	19
I.8. Nickelage. ....	19
I.8.1. Définition .....	19
I.8.2. Propriétés des électrolytes du nickelage .....	19
I.8.2.1. Electrolytes au sulfate de nickel .....	20
I.8.2.1.a. Composition de l'électrolyte .....	20
I.8.2.1.b. Le rôle de chaque constituant .....	20
I.8.3. Electrolytique de nickelage .....	21
I.8.3.1. Le nickelage brillant .....	21
I.8.3.2. Nickelage semi brillant .....	22

I.8.3.3. Nickelage mat .....	22
I.8.3.4. Nickelage épais (Nickelage dur et renforcé) .....	22
I.8.4. Influence des additifs sur les dépôts obtenus .....	23
I.8.4.1. Les différents additifs .....	23
I.8.4.1.a. Brillanteurs .....	23
I.8.4.1.b. Niveleurs .....	23
I.8.4.1.c. Mouillant .....	24
I.8.5. Influence de la densité du courant .....	24
I.8.6. Influence de la température .....	24
I.8.7. Influence de l'agitation .....	24
I.8.8. Réactions aux électrodes lors du nickelage .....	25
I.9. Action des additifs et recherche d'un nouveau système. ....	25

## **Chapitre II : *Techniques d'étude et conditions expérimentales***

II.1. Schéma du montage de l'électrodéposition du Nickel .....	28
II.2. Préparation des électrodes avant l'électrolyse .....	28
II.2.1. Nettoyage mécanique .....	28
II.2.2. Dégraissage .....	28
II.2.3. Lavage .....	28
II.3. Le mode opératoire .....	29
II.4. Grandeurs relatives à l'opération d'électrolyse en pratique .....	30
II.4.1. Masse déposée .....	30
II.4.2. Vitesse de dépôt .....	31
II.4.3. Rendement en courant .....	31
II.5. Caractérisation des dépôts par les méthodes physiques .....	31
II.5.1. Caractérisation par diffraction de rayons X .....	32
II.5.2. Principe de la méthode de diffraction des rayons X .....	32
II.5.3. Appareillage .....	33
II.5.4. Loi de Bragg .....	33

II.5.5. Détermination des distances interréticulaires et des paramètres de maille .....	34
II.6.1. La microscopie électronique à balayage (MEB) .....	34
II.6.2. Principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB) .....	35
II.7.1. Généralités sur microscope à force atomique .....	36
II.7.2. Principe de fonctionnement du microscope à force atomique AFM .....	37

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

III.1. Résultats expérimentaux .....	38
III.1.1. Effet de la densité de courant imposée sur le rendement cathodique .....	38
III.1.2. Effet de la température sur le rendement cathodique .....	39
III.1.3. Effet du temps d'électrolyse sur le rendement cathodique .....	41
III.2. Etude des dépôts de nickel à partir d'un bain industriel (B.C.R) .....	42
III.2.1. Résultats expérimentaux des dépôts de nickel à partir d'un bain industriel (B.C.R).....	43
III.2.1.1. Effet de la densité du courant cathodique en fonction du rendement cathodique et l'aspect du dépôt .....	43
III.2.1.2. Effet de la température sur le rendement cathodique .....	45
III.2.1.3. Effet du temps d'électrolyse sur le rendement cathodique et l'aspect de dépôt de nickel .....	46
III.2.1.4. Effet de la concentration en (NiSO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O) sur le rendement cathodique de l'aspect du dépôt .....	48
III.2.1.5. Effet de la concentration en (NiCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O) sur le rendement cathodique de l'aspect du dépôt .....	49
III.3. Etude des dépôts de nickel sur le cuivre à partir d'un nouveau bain .....	51
III.3.1. Effet de la densité du courant sur l'efficacité faradique.....	51
III.3.2. Effet de la concentration de sulfate de nickel sur l'efficacité faradique.....	52
III.3.3. Observation de l'état de surface du dépôt de Nickel au MEB .....	53

III.3.4. Observation de l'état de surface du dépôt de Nickel avec AFM.....56

III.3.5. Analyse par diffraction aux rayons X des dépôts de Nickel.....57

**Conclusion.....61**

**Références bibliographiques**

**Annexe**

# **INTRODUCTION GENERALE**

Dans le cadre de la lutte contre la corrosion, on agit soit sur le milieu en utilisant des inhibiteurs soit sur le métal lui-même; la protection se fait anodiquement (passivation) ou cathodiquement (anode sacrificielle, tension imposée) ou par revêtement. Ce dernier peut être en peinture, en plastique ou en métal. Les revêtements qu'ils soient anodiques ou cathodiques, peuvent se faire par immersion ou par électrodéposition.

L'électrodéposition des métaux étant la réduction des ions métalliques présents en solution aqueuse, en vue de l'obtention des dépôts, elle est appliquée dans plusieurs domaines de l'industrie : exploitation des minerais, la galvanisation et revêtements métalliques, reproduction des objets d'art et dans l'embellissement et finition d'objets et de produits divers.

La possibilité de mettre à profit le phénomène d'électrolyse avec un dépôt métallique pour des besoins pratiques a été découverte en 1837 par Jacobi [1].

L'utilisation de nickel pour la galvanoplastie a considérablement augmenté au cours des deux dernières décennies et semble susceptible de croître en raison d'une plus grande consommation dans les pays en développement d'Asie [2-4]. La galvanoplastie de Nickel a acquis une importance majeure en tant que procédé bon marché pour les applications décoratives [5-24]. Par conséquent, le revêtement de nickel par électrodéposition est particulièrement intéressant en particulier dans l'industrie électronique, en raison de la possession d'une combinaison de propriétés, comme une bonne résistance à la corrosion et à l'usure, l'uniformité de dépôt, la conductivité électrique et thermique [25].

Des études antérieures des dépôts de nickel principalement axées sur le comportement électrochimique et la morphologie sur l'échelle du micromètre des dépôts de nickel sur le carbone et divers substrats métalliques et de leur dépendance sur les conditions de dépôt, comme la température et l'agitation, la nature du substrat et la composition de l'électrolyte [26,27].

L'électrodéposition implique la réduction à la surface de la cathode d'ions de nickel en provenance de l'électrolyte pour produire un dépôt. Le revêtement de nickel est très mince et, souvent, si peu adhérent si les additifs organiques ne sont pas ajoutés. La présence de petites quantités d'additifs ou d'agents complexants, peut avoir des conséquences énormes sur la microstructure et la composition des matériaux déposés. La cinétique de dépôts de nickel ont

été largement étudiés et les mécanismes réactionnels pour de nombreux systèmes ont été établis [28-30].

Les espèces complexantes jouent un rôle important pour le mécanisme de décharge parce qu'elles changent l'équilibre thermodynamique et l'étape déterminante de la réaction de transfert de charge à la surface de l'électrode. Les additifs ne sont pas seulement nécessaires pour le nivellement de la surface, mais ils ont aussi une incidence sur la structure et la rugosité des dépôts.

Le but de notre travail est l'étude des dépôts galvaniques de nickel sur le cuivre pour améliorer certaines propriétés décoratives pour l'utiliser comme un métal de base dans différentes industries. L'effet des conditions opératoires, telles que la concentration en sels de nickel, la température, la densité de courant et l'ajout des substances organiques à très faible quantité sur la morphologie de nickel déposé ont faits l'objet d'une étude détaillée.

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur les caractéristiques physico-chimiques du cuivre et du nickel ainsi que les différents paramètres pouvant influencer le procédé d'électrodéposition du nickel. Le mode opératoire et les conditions expérimentales sont regroupés dans le deuxième chapitre.

Les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de ce travail ont été publiés dans le journal de la société japonaise " The Surface Science Society of Japan, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **8** (2010) 227-232". Ils feront l'objet de troisième chapitre et nous terminons ce travail par une conclusion.

**CHAPITRE I**  
**SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **I.1. Généralités sur le cuivre**

### **I.1.1. Introduction**

Dans le temps moderne, le cuivre a connu un essor extraordinaire avec le développement de l'électricité dès le début du 20<sup>ème</sup> siècle. De nos jours, les applications électriques du cuivre restent son débouché fondamental et représentent environ la moitié de la consommation.

Les propriétés du cuivre font qu'il convient très bien pour le transport de l'électricité.

Nom seulement le cuivre est malléable et ductile, mais il se caractérise par une bonne conductivité électrique et thermique [31].

Comme plusieurs autres métaux, le cuivre pur est obtenu par le procédé électrométallurgique par affinage électrolytique [32].

### **I.1.2. Utilisation et application**

Les grecs possédaient également des techniques de coulée du bronze, hautement élaborées, dont le principe est encore utilisé aujourd'hui pour les coulées de précision. L'invention de la poudre à canon devait conduire à l'emploi du bronze en grandes quantités pour l'artillerie. Les premiers instruments scientifiques, boussoles, balances et une grande partie des pièces métalliques employées à bord des navires étaient en cuivre ou en laiton, alliage de cuivre et de zinc. On trouve souvent du cuivre dans les chaudières, les tuyaux et les soupapes. Lorsqu'il est à l'air et à l'eau, ce métal se couvre graduellement d'une patine, à savoir une fine couche de carbonate qui donne aux canalisations leur teinte verdâtre. De fait, c'est le cuivre qui confère à la toiture des édifices du parlement canadien sa célèbre couleur verte.

De grande quantité de cuivre électrolytique (près de 40% de la production totale) sont utilisés pour la fabrication de câbles électriques et divers équipements industriels [31].

### **I.1.3. Application en construction mécanique et électrique**

Le cuivre est rarement utilisé pur, sauf pour les conducteurs électriques et dans le cas où l'on souhaite une grande conductivité thermique. Les alliages de cuivre par contre, sont très largement utilisés dans de nombreuses applications comme:

- Pièces de frottement et d'usure.
- Pièces devant résister à la corrosion.

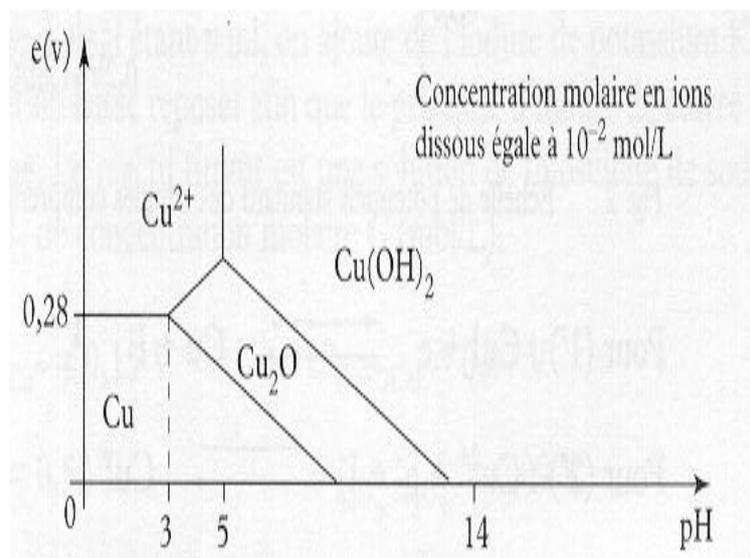
Sa grande aptitude à la construction d'alliages dont les laitons et les bronzes sont les plus répons, et ses remarquables propriétés anti-corrosion lui confère des débouchés très importants dans l'industrie et le bâtiment.

Ses domaines d'applications couvrent l'éventail complet de activité économique, depuis les pièces et matériels les plus traditionnels jusqu'aux systèmes de haute technologie les plus évolués.

#### I.1.4. Propriétés électrochimiques

Le cuivre est un métal peu oxydable, présente deux degrés d'oxydations possibles : Cu (+I) et Cu (+II). Le potentiel standard du couple Cu/Cu<sup>+2</sup> est +0,337V/E.N.H et celui de Cu/Cu<sup>+</sup> est +0,52V/E.N.H.

La couleur du cuivre fonce à l'air par oxydation et noircit par sulfuration, mais sa noblesse relative laisse l'eau pure et l'air sec sans action sur lui. Les solutions exemptes d'oxydants n'attaquent pas le cuivre, par contre les solutions acides ou alcalines enfermant des oxydants le corrodent et peuvent constituer des solutions de décapage. En milieu neutre ou faiblement alcalin et oxydant, le cuivre se passive par formation superficielle d'oxydes (Voir le diagramme tension- pH, figure 1.1).



**Figure I.1 :** Diagramme tension-pH du Cuivre [33].

En présence de sels ammoniacaux ou de cyanures formant avec les ions  $\text{Cu}^+$  des complexes très stables, on observe une très forte corrosion du cuivre même en absence d'oxydants. En effet, dans ces milieux, le cuivre devient beaucoup moins noble, son domaine de passivation et excessivement réduit et son potentiel d'équilibre est très abaissé (-1,1 V / E.N.H) [34].

### I.1.5. Propriétés physico-chimiques du cuivre

Le cuivre est relativement mou et ductile, et s'allie facilement avec d'autres métaux pour donner par exemple les laitons et les bronzes, ses principes caractéristiques sont données dans le tableau suivant [33]:

**Tableau I.1 : Différentes propriétés du cuivre.**

Général	
Nom, Symbole, Numéro atomique	Cuivre, Cu, 29
Série chimique	Métaux de transition
Groupe, Période, Bloc	11, 4, d
Masse volumique, Dureté	8920 kg/m <sup>3</sup> , 3
Couleur	Cuivré, métallique
Propriétés atomiques	
Masse atomique	63.536 g/mole
Rayon atomique (cale)	135 (145) pm (pico mètre)
Rayon de covalence	138 pm
Rayon ionique	0.096 nm (+1) ; 0.069 nm (+3)
Rayon de Van Der Waals	140 pm
Configuration électronique	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Electrons par niveau d'énergie	2, 8, 18,1
Etats d'oxydation (oxyde)	2,1 (faiblement basique)
Structure cristalline	Cubique face centrée
Propriétés physiques	
Etat de la matière	Solide
Température de fusion	1357.6 K
Température de vaporisation	2840 K
Volume molaire	7.11*10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol
Energie de vaporisation	300.3 kJ/mol
Energie de fusion	13.05 kJ/mol
Pression de la vapeur	0.0505 Pa à 1358 K
Vélocité des sons autres	3570 m/s à 293.15 K
Divers	
Electronégativité	1.9 (Echelle de Pauling )
Capacité calorifique spécifique	380 J/ (kg*K)
Conductivité électrique	59.6* 10 <sup>6</sup> (m.Ω)
Conductivité thermique	401 W/ (m*K)
1° potentiel d'ionisation	745.5 kJ/mol

2° potentiel d'ionisation	1957.9 kJ/mol
3° potentiel d'ionisation	3555 kJ/mol
4° potentiel d'ionisation	5536 kJ/mol
5° potentiel standard	+0,522 V (cu <sup>+</sup> /cu) ; +0,345 V (cu <sup>+2</sup> /cu)
Coefficient de dilution	16,5 * 10 <sup>-62</sup> (k-1)
Résistivité électrique à 20C°	220 (μΩ.m)
Résistance à la rupture	50 (MPa)
Limite d'élasticité	40 (MPa)
allongement	50 (%)

Le cuivre pur est un métal ductile de couleur rosée qui se laisse facilement laminier en feuille mince, bon conducteur brillant.

## I.2. Généralités sur le nickel

### I.2.1. Introduction

Le mot nickel vient de l'allemand, il se décompose en fait en deux termes : Nickel qui se rapporte directement au métal et kuffer dont la traduction littérale est petite main de légende. Le nickel a reçu cette dénomination des mineurs saxons qui le découvrirent. Il fut qualifié de cuivre du diable car ces mineurs ne parvinrent pas à le traiter. Le confondant avec l'oxyde de cuivre qui lui ressemble beaucoup.

### I.2.2. Domaine d'utilisation

Le nickel est utilisé comme revêtement protecteur et ornemental pour les autres métaux, en particulier pour le fer et l'acier sensible à la corrosion. La plaque de nickel finement divisé, le nickel absorbe 17 fois son volume d'hydrogène est utilisé comme catalyseur dans nombreux procédés, comme l'hydrogénation des huiles.

On utilise le nickel principalement sous forme d'alliages de grande résistance à la corrosion. L'acier au nickel contient de 2 à 4% de nickel est utilisé dans les voitures comme: essieux, vilebrequins, embrayages, soupapes, tiges ... etc.

On emploie également le nickel dans les pièces de machine dans les plaques de blindage. Parmi les alliages au nickel les plus importants, on cite le par Fung l'invar, le monel, le nichrome et le permalloy. Les pièces de monnaie en nickel sont constituées d'un alliage contenant 25% de nickel et 75% de cuivre ; le nickel est également un constituant primordial des accumulations nickel – cadmium.

### I.2.3. Propriétés physico chimique du nickel

Le nickel est métal blanc argenté à cassure fibreuse, il est malléable et ductile est plus dur de tous les métaux usuels, comme il est soluble dans l'acide nitrique dilués, est passif dans l'acide nitrique concentré et ne réagit pas avec les bases [34].

Il est ferromagnétique jusqu'à 335 °C et bon conducteur de chaleur et d'électricité. Ses qualités magnétiques et chimiques sont similaires à celles du fer et de cobalt, les éléments qui le précèdent dans la classification périodique des éléments de Mendeleïv, s'il est protégé par une mince couche d'oxyde, le nickel ne se corrode presque pas à l'air. Ce haut degré de résistance explique notamment son emploi dans les industries chimique et navale. Ses principes constantes physiques utiles sont rapportées dans le tableau (I.2) [35] :

**Tableau I.2 :** Principes caractéristiques physiques et mécaniques du nickel.

Masse atomique	58,71 g/mole
Numéro atomique	28
Structure cristalline	Cubique face centré (a=0,352 nm)
Masse volumique (à 20 °C)	8,902 g/cm <sup>3</sup>
Température d'ébullition	2732 °C
Résistivité thermique	90,9 W (nk)
Configuration électronique	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Isotopes	De 56 à 66

A l'état naturel, le nickel est un mélange de 5 isotopes stables (58, 60, 61,62 et 64).

### I.2.4. Propriétés électrochimiques

Le nickel présente le degré d'oxydation +II et exceptionnellement +IV. Métal légèrement noble, il se ternit à l'air par formation d'oxyde, NiO, qui le passive alors que l'eau pure est sans action sur lui.

Le potentiel standard du couple Ni/Ni<sup>++</sup> (-0,25 v/ENH) le rend plus noble que le fer (-0,44 v/ENH), mais du fait de forte irréversibilité de la réaction Ni → Ni<sup>++</sup> + 2e<sup>-</sup> et d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène sur le nickel (≈1v), le nickel ne se corrode pratiquement pas dans une très large étendue de pH (milieu alcalins, neutres ou même légèrement acide) en l'absence d'oxydants et de complexant [35].

### I.3. La corrosion

#### I.3.1. Définition

La corrosion est un phénomène spontané qui tend à faire retourner tout métal à son état original, par une attaque plus ou moins rapide de son environnement. La corrosion est l'attaque chimique ou électrochimique des métaux et alliages métalliques pour le milieu ambiant [37].

#### I.3.2. Nature de la corrosion

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer suivant différents processus ; chacun d'eux caractérise un type de corrosion.

##### I.3.2.1. Corrosion chimique

La corrosion chimique est le résultat d'une réaction chimique entre le milieu extérieur et le métal, il se forme alors sur le métal une pellicule de rouille, le plus souvent d'oxyde. Selon ses propriétés mécaniques, cette pellicule peut :

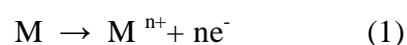
- Soit protéger le métal de base contre toute corrosion ultérieure en empêchant tout contact avec le milieu agressif extérieur (C'est le cas de l'aluminium par exemple).
- soit se distinguer dans le milieu en question et permettre à la corrosion de continuer son attaque jusqu'à la destruction complète du métal.

L'intensité de la corrosion chimique dépend de la composition chimique et de la température du milieu ambiant ainsi que des compositions chimiques et cristallines du métal ou de l'alliage.

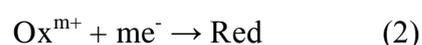
##### I.3.2.2. Corrosion électrochimique

Cette corrosion se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le réactif, conduisant à la formation d'une pile électrochimique. La tendance d'un métal à se corroder dans un électrolyte conducteur, implique deux réactions distinctes :

- 1) La dissolution du métal, au cours de laquelle les atomes du réseau métallique passent en solution cédant des charges négatives.



- 2) La réduction d'une espèce oxydante qui se trouve dans le milieu.



Ces réactions électrochimiques engendrent un courant anodique  $I_a$  correspondant à l'oxydation du métal et un courant cathodique  $I_c$  correspondant à la réduction de l'espèce en solution. A l'équilibre, ces deux courants sont égaux en valeur absolue ( $I_a = |I_c|$ ), il s'agit de la corrosion naturelle.

### ***I.3.3. Morphologie de la corrosion***

De point de vue général et macroscopique, il existe deux types de corrosion :

#### **I.3.3.1. Corrosion généralisée (uniforme)**

C'est la forme la plus classique de corrosion, elle se caractérise par l'attaque de toute la surface de métal en contact avec le milieu corrosif, elle ne modifie que très peu les qualités de résistance du matériau.

#### **I.3.3.2. Corrosion localisée**

La corrosion localisée est plus dangereuse, car les dégâts qu'elle provoque en profondeur diminuent fortement la résistance du métal, ce type de corrosion manifeste sur les matériaux qui présentent une hétérogénéité sur leur surface.

### **I.4. Les facteurs de la corrosion**

Le phénomène de corrosion dépend d'un grand nombre de facteurs, il est important de dresser une liste. Ils peuvent être classés en quatre groupes principaux ; la corrosion mettant en présence deux partenaires, le matériau et le réactif, selon le tableau ci-dessous.

**Tableau I.3 : Facteurs influents sur la corrosion [38].**

<b>Facteurs définissant le mode d'attaque</b>	<b>Facteurs métallurgiques</b>	<b>Facteurs définissant les conditions d'emploi</b>	<b>Facteurs dépendant du temps</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>•Condition du réactif</li> <li>•Teneur en oxygène</li> <li>•pH du milieu</li> <li>•Addition d'inhibiteur</li> <li>• Température</li> <li>• Pression</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Composition de l'alliage.</li> <li>•Procédé d'élaboration</li> <li>•Impuretés</li> <li>•Traitement théorique</li> <li>• Traitement mécanique</li> <li>• Addition protectrice.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Etat de surface</li> <li>• Forme de la pièce</li> <li>•Sollicitation mécanique</li> <li>•Emploi d'inhibiteur</li> <li>•Procédé d'assemblage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vieillessement</li> <li>•Tension mécanique</li> <li>•Température</li> <li>•Modification des revêtements protecteurs</li> </ul>

## I.5. Protection contre la corrosion

Les problèmes de la corrosion sont souvent délicats à résoudre. Le choix des moyens de protection doit être soigneusement analysé. Les principaux procédés de protection sont :

- Protection par revêtements.
- Revêtements non métalliques.
- Peintures.
- Matières plastiques.
- Revêtements métalliques.
- Immersion dans un bain fondu.
- Electrolyse (électrodéposition).
- Métallisation au pistolet.
- Métallisation sous vide.
- Dépôt en phase vapeur. (PVD).
- Dépôt en phase chimique (CVD).

Dans notre travail nous nous intéresserons au procédé de métallisation par électrodéposition.

## I.6. L'électrodéposition

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés désirées : de dureté, de résistance contre l'érosion ou la corrosion, de brillance etc... En outre, l'adhérence de cette couche au substrat doit être parfaite.

### I.6.1. Définition et principe de l'électrolyse

L'électrolyse est un processus d'échange, au cours duquel l'énergie électrique est transformée en énergie chimique. La réaction a lieu dans une solution d'eau salée l'électrolyte les ions doivent pouvoir circuler librement dans l'eau pour passer d'une électrode à l'autre. Les deux électrodes sont reliées par l'électrolyte et par un générateur de courant électrique.

Si l'on applique un courant électrique entre les deux électrodes les ions positifs migrent jusqu'à la cathode pendant que les ions négatifs migrent jusqu'à l'anode pendant que les ions positifs sont appelés cations, alors que les ions négatifs sont eux appelés anions. Les cations sont capables, en raison de leur valence de capter des électrons. Lors du contact entre les cations et cathode. Ces derniers redevient un élément stable en perdant des électrons. Les anions réagissent de manière opposée en cas de contact avec l'anode. Ils vont céder leurs électrons [39].

Pour devenir un élément stable. Au niveau de l'électrode les cations sont réduits et les anions oxydés selon la nature des ions, le produit formé peut se dégager ou se déposer sur l'électrode.

Lors de l'électrolyse :

**L'anode** : est le siège d'une réaction d'oxydation à vide d'électrons, elle se comporte comme un oxydant.

**La cathode** : est le siège d'une réaction de réduction source d'électrons, elle se comporte comme un réducteur.

**L'oxydation** : est une réaction chimique au cours de laquelle un corps perd des électrons.

**La réduction** : est une réaction chimique inverse de l'oxydation au cours de laquelle un corps réducteur cède des électrons à un corps oxydant.

L'électrolyse a de nombreuses applications industrielles comme le chromage, la fabrication de la soude à partir de sel marin.

### **I.6.2. Le principe de l'électrodéposition**

Le principe de l'électrodéposition est basé sur une électrolyse, il s'agit de réactions redox qui ne sont pas entretenues, mais qui sont déclenchées par une source de courant externe. La cathode et le bain d'électrolyse constituent la plupart du temps, l'élément critique de la cellule, il contient le sel métallique approprié. Le plus souvent, le métal qui doit précipiter est présent sous la forme d'un complexe. En effet, des complexes métalliques manifestent une solubilité et une stabilité supérieure à celles des sulfates, des chlorures ou d'autres sels. Tout l'art d'obtenir un bain approprié réside dans le fait d'ajouter des additifs qui sont très souvent de nature organique, et qui ne sont présents qu'en faibles concentrations. -Néanmoins, ces additifs confèrent en définitif à la couche déposée des propriétés déterminées importantes [40].

### I.6.2.1. La brillance

Certains additifs commandent la micro rugosité du dépôt. Dans la plupart des cas, on n'a pas encore compris leur mode d'action.

### I.6.2.2. L'adhérence

Pour assurer une bonne adhérence entre le dépôt et le métal à recouvrir, ce dernier doit être libre de toute couche séparatrice qui empêche son adhérence au substrat. Ces couches sont les graisses, les produits de corrosion, les oxydes, les hydroxydes, et les carbonates.

### I.6.2.3. La compacité

Pour obtenir une bonne compacité, le dépôt doit être formé par des petits grains, relativement très fins. La taille des grains dépend de plusieurs facteurs, comme la présence des produits gélatineux, la densité du courant, la température, la concentration et composition chimique de l'électrolyte.

### I.6.2.4. L'homogénéité de l'épaisseur

C'est l'une des propriétés les plus importantes, elle cause un grand effet sur la brillance et sur les autres propriétés recherchées. Elle exprime le pouvoir recouvrant d'une solution électrolytique donnée.

## I.6.3. Opération d'électrodéposition

L'électrodéposition des métaux est réalisée à partir des solutions de leurs sels simples (les sulfates, les chlorures ou les nitrates).

La réaction globale à la cathode, sera dans ce cas la décharge des ions métalliques hydratés, suivie de leur incorporation dans le réseau cristallin du dépôt qui se forme à la cathode selon la réaction suivante :



La déposition électrochimique des métaux à partir des solutions aqueuses se produit toujours à un potentiel plus électronégatif que le potentiel d'équilibre du métal correspondant dans les conditions considérées. La différence entre les valeurs du potentiel de l'électrode traversée par le courant (déposition cathodique du métal) et du potentiel d'électrode réversible, correspond à la polarisation de l'électrode :  $E = E_i - E_r$ .

La valeur de la polarisation au cours de l'électrodéposition des métaux, de même que pour les autres réactions aux électrodes, dépend de la valeur de la densité de courant.

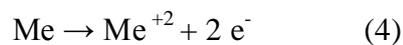
#### I.6.4. Les réactions caractérisants l'électrodéposition des métaux

Les dépôts par voie électrochimique se caractérisent par :

La réaction globale à la cathode qui est dans ce cas la décharge des ions métalliques hydratés suivis de leur incorporation dans le réseau cristallin du dépôt (voir réaction (3)).

L'électrodéposition des métaux à partir des solutions aqueuses se produit à un potentiel plus électronégatif que le potentiel d'équilibre du métal correspondant dans les conditions considérées.

Les réactions anodiques peuvent être représentées sous la forme suivante :



#### I.6.5. Les avantages de l'électrodéposition

Les avantages de l'électrodéposition sont :

La production en une seule étape de pièces ayant des formes complexes répondant à des normes précises.

Ce processus peut être utilisé aussi bien à l'échelle industrielle qu'à l'échelle artisanale.

Le plan de base et les équipements pour la protection de certaines pièces précises n'est relativement pas cher.

L'habilité de la production des produits recouverts par des couches très minces et sans porosité.

#### I.6.6. Les problèmes rencontrés durant l'électrodéposition

Les problèmes qui limitent l'utilisation de cette méthode sont :

- Les tensions internes inter cristallines.
- La distribution non uniforme du métal.
- La faible vitesse de déposition.

### **I.6.7. Influence des paramètres d'électrolyse sur le processus d'électrodéposition**

Plusieurs auteurs s'accordent à considérer que les facteurs susceptibles de conditionner la qualité d'un dépôt sont:

- La densité de courant.
- La température.
- L'agitation de l'électrolyte.
- La composition du bain.
- La conductibilité de l'électrolyte.
- Les agents d'addition.

#### **I.6.7.1. Influence de la densité du courant**

Il est établi que la structure métallique dépend de la densité de courant.

Plus le nombre de germes cristallins augmente, et le dépôt est finement cristallisé, la vitesse d'électrodéposition dépend de la densité de courant, il s'en suit qu'une densité de courant trop élevée peut diminuer le rendement en courant.

#### **I.6.7.2. Influence de la température**

L'intérêt principal de l'élévation de la température est d'accroître le maximum admissible la densité de courant, ainsi que toutes les vitesses aussi bien celles des réactions électrochimiques que celles de la diffusion.

Dans le cas où le dépôt s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène la température peut modifier différemment les surtensions et de ce fait, avantager l'un ou l'autre processus, donc corrélativement le rendement, ce facteur exerce en outre une influence sur la viscosité du milieu, sur la vitesse de croissance des cristaux, sur la production des tensions internes et sur la vitesse de décomposition de certains sels, etc.

La température permet, le cas échéant, l'obtention de solutions plus concentrées en élevant la solubilité des sels, suivant les auteurs, elle favorise ou non une structure fine, nous pensons quand à nous que son grand intérêt est surtout d'élever les vitesses des dépôts[41].

#### **I.6.7.3. Influence de l'agitation de l'électrolyte**

Ce facteur favorise les échanges entre le catholyte et le sein de la solution, il permet au niveau des électrodes de minimiser l'influence de la diffusion et ainsi dans la plupart des cas

d'accroître les densités de courant : son action est donc de ce point de vue similaire à celle de la température.

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 piqûres.

Elle favorise dans certains cas la mise en suspension des particules solides qui sédimentent ensuite sur la pièce en créant des surfaces rugueuses.

Si l'on admet que la polarisation est d'autant plus élevée que l'agitation est plus faible, une augmentation de celle-ci, si toutes les autres caractéristiques de l'électrolyse sont maintenues constantes, doit conduire à une structure plus grossière [41].

#### **I.6.7.4. Influence de la composition du bain**

La structure d'un dépôt varie avec la concentration de la ou des espèces électroactives, l'existence de complexes, la nature et la concentration des anions, la présence de cations indifférents, etc...

Si une faible concentration augmente la polarisation, donc elle favorise une structure fine. Il peut se produire une mauvaise répartition des lignes de courant, ce qui entraîne un développement anarchique de l'édifice cristallin. L'idéal est d'avoir peu d'ions électroactifs libres en solution et de disposer en même temps de beaucoup de molécules non dissociées, servant de réservoir d'ions métalliques à déposer.

#### **I.6.7.5. Influence de la conductibilité**

La résistance de la solution est la suivante :

$$R_{\text{sol}} = \rho (L/S).$$

Avec:  $\rho$  ( $\Omega \text{ cm}$ ) résistivité de l'électrolyte.

$L$  (cm) distance entre les électrodes.

$S$  (cm<sup>2</sup>) section du conducteur électrolytique.

On appelle conductivité l'inverse de la résistivité:

$$y = 1/\rho = (1/R_{\text{sol}}) \cdot (L/S).$$

avec  $y$  ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) conductivité.

On constate que la conductivité dépend du rapport L/S c'est-à-dire des dimensions des électrodes et de leur disposition.

La conductivité augmente lorsque la concentration et les mobilités (les mobilités sont les vitesses limites prises par l'anion, dans un champ unitaire).

De ce fait  $R_{sol}$  diminue et pour une intensité I donnée, la tension  $\Delta U$  est plus faible.

On bénéficie donc d'un gain énergétique lorsque les concentrations ioniques sont plus grandes et lorsque les ions présents ont des mobilités élevées [41].

#### **I.6.7.6. Influence des agents d'addition**

Certaines substances, ajoutées aux solutions électrolytiques, rendent la structure des dépôts particulièrement fine et conduisent dans des cas particuliers à des revêtements brillants. Ces substances sont pour la plupart des composés organiques de haut poids moléculaires.

Il est essentiel de différencier une structure fine, lisse ou régulière, d'une structure brillante. La brillance de la structure dépend d'autres facteurs en plus de la dimension des cristaux qui sont considérées, simultanément ou non citons par exemple :

- Leur disposition plus ou moins serrée.
- Leur orientation suivant une direction prédominante.

D'après les auteurs, il n'existe pas encore de théorie générale sur les causes qui déterminent la formation d'un dépôt électrolytique brillant.

La recherche dans ce domaine est en retard sur le développement des techniques.

Salauze classe les agents d'addition dans l'ordre suivant :

Agents d'addition constituées par des cations métalliques allant se déchargée à la cathode et s'incorporer au dépôt.

- Agents d'addition susceptibles de réagir chimiquement à la cathode, ces composés entraînant généralement la formation d'hydrogène et de sels basiques insolubles.

- Agents d'addition susceptibles de donner naissance à des colloïdes métalliques.

- Agents d'addition susceptibles de former un rideau visqueux devant la cathode.

- Agents d'addition susceptibles de donner naissance à des substances pouvant s'incorporer mécaniquement aux dépôts.

- Ions complexes se formant à la cathode et susceptibles de s'y décharger.

## **I.7. Préparation des surfaces avant l'opération d'électrodéposition**

### **I.7.1. Traitement de surface**

Les préparations des surfaces sont des opérations mécaniques, chimiques, électrochimiques ou physiques qui ont pour but d'éliminer les impuretés qui se trouvent à la surface du métal à traiter.

Le dépôt obtenu par voie électrochimique doit adhérer fermement au substrat, pour ce faire on doit s'assurer que la surface métallique désignée à l'électrodéposition soit propre de toutes formes de graisses, d'oxydes ou d'autres substances.

Le nettoyage des surfaces métallique peut se faire par des méthodes mécaniques, chimique ou électrochimique.

Le but de cette opération est fort variable, il peut tendre à améliorer les propriétés optiques, l'aspect esthétique, la résistance à la corrosion sèche ou humide, ainsi qu'à la tenue des surfaces soudées, la conductibilité, les propriétés mécaniques, la résistance aux frottements et à l'usure.

### **I.7.2. Traitement cathodique**

Dans notre étude, on réalise la déposition électrochimique sur l'acier et pour obtenir une bonne protection contre la corrosion et un bon aspect externe il faut préparer la surface du métal à revêtir.

### **I.7.3. Traitement mécanique**

Les méthodes mécaniques comprennent le brossage, le broyage et le grattage. Ces méthodes sont utilisées pour éliminer les écailles et en générale tout ce qui est lié fortement à la surface et résiste aux types de nettoyage comme les grains de sable provenant du moulage des pièces.

Ce traitement mécanique ajouté à celui du polissage sert ainsi à préparer la surface dans le but de la rendre aussi régulière et lisse.

#### **Le polissage**

Employé pour améliorer l'aspect général de la surface et dans sa phase finale, il est déterminé à effacer les imperfections micro géométriques.

Le polissage facilite l'obtention des dépôts réguliers de faibles épaisseurs et améliore grandement l'aspect des dépôts obtenus [77].

#### **I.7.4. Traitement chimique et électrochimique**

##### **I.7.4.1. Dégraissage**

La surface métallique est souvent recouverte par des graisses ou des huiles issues diverses opérations.

Ces graisses peuvent être saponifiables (les graisses animales et végétales); ou non saponifiables (huiles minérales, hydrocarbures, vaseline); certaines solvants organiques dissolvent ; ces deux types d'impuretés, les solvants les plus utilisés sont : le Tétrachlorure de carbone, le dichloréthane, le trichloroéthylène sur stabilisé.

Après l'élimination des graisses et des huiles une élimination finale des traces restées sur la surface métallique est effectuée dans des solutions alcalines chaudes.

##### **I.7.4.1.a. Dégraissage chimique**

C'est un processus qui a pour objectif l'élimination des produits de corrosion et les oxydes et les dissous dans des acides ou des bases.

Toutes les impuretés se trouvant sur la surface doivent être éliminées avant le processus de déposition.

##### **I.7.4.1.b. Dégraissage électrochimique**

Il est réalisé sur la cathode ou l'anode dans des solutions basiques presque de même composition que le dégraissage chimique.

Dans ce cas, généralement les pièces métalliques à traiter sont polarisées anodiquement pendant 3 à 5 min et ensuite elles sont rincées à l'eau courante propre.

##### **I.7.4.2. Décapage**

Le décapage est usuellement effectué après le dégraissage dans le cas où le métal est recouvert d'une couche d'oxyde.

Les métaux ferreux sont toujours recouverts par la rouille qui est constituée par 85 – 95% FeO, 5 – 15% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et 0,5 – 2% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'acide sulfurique et chlorhydrique peut être utilisé pour l'élimination de ces oxydes. La concentration d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  est de 20 – 30%. L'élévation de la température augmente la vitesse du procédé de décapage [78].

#### **I.7.4.3. Activation**

C'est un processus qui consiste à prolonger le métal dans des solutions diluées d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, afin d'activer la surface avant l'opération d'électrodéposition.

#### **I.7.4.4. Lavage**

Après chaque opération, le métal doit être lavé à l'eau courante et à la fin il est lavé avec de l'eau distillée.

Après le lavage immédiatement la pièce est plongée dans le bain électrolytique et polarisé cathodiquement pour effectuer l'électrodéposition. a faiblesse des extrémités.

### **I.8. Nickelage**

#### **I.8.1. Définition**

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

L'application la plus fréquente (95%) du nickelage reste le revêtement mince associé à un chromage décoratif, d'où les nombreux procédés de nickelage épais et fonctionnels se développent en raison de la flexibilité du procédé qui permet d'ajuster les performances du dépôt en fonction des applications requises: dureté, rechargement, électroformage, résistance à la corrosion, ce dépôt étant associé ou non à d'autres dépôts métalliques ou non métalliques (nickels composites) [42]

#### **I.8.2. Propriétés des électrolytes du nickelage**

Le nickel à un usage protecteur et décoratif universellement répandu. Dans ce qui suit, nous allons décrire les propriétés fondamentales des électrolytes de nickel.

Tout d'abord uniquement les propriétés des électrolytes de base qui peuvent se modifier considérablement par l'ajout d'additifs tels que ceux que l'on emploie en nickelage brillant et semi brillant.

### I.8.2.1. Electrolytes au sulfate de nickel

Cet électrolyte a servi et sert encore de base à la plupart des bains industriels modernes semi brillants, il est beaucoup plus connu sous l'appellation de bain de watts et couvre une gamme de concentrations variables.

La source principale d'ions  $\text{Ni}^{++}$  est constituée par le sulfate de nickel, son coût relativement modéré, sa stabilité tant à l'anode qu'à la cathode, sa bonne solubilité (570g/l à 50°C) favorise son usage industriel.

Un accroissement de la teneur en  $\text{Ni}^{++}$  permet de plus hautes densités de courant et une meilleure conductivité de l'électrolyte, alors que sa diminution provoque une chute du rendement cathodique.

Ce type d'électrolyte fonctionne de manière similaire à celui du sulfate avec l'acide borique comme tampon, éventuellement de chlorure ou de bromure pour favoriser la dissolution anodique. Toutefois, les solutions de sulfamate tendent à s'hydrolyser à températures élevées  $\geq 70^\circ\text{C}$  et lorsque le pH est inférieur à 4 selon la réaction:



#### I.8.2.1.a. Composition de l'électrolyte

- Sulfate de nickel $\text{NiSO}_4$	300g/l.
- Teneur métallique du sulfate $7\text{H}_2\text{O}$	20,9%
- Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2$ .	60g/l
- Acide borique $\text{H}_3\text{BO}_3$ .	45g/l.

#### I.8.2.1.b. Le rôle de chaque constituant

**Nickel métallique:** sa teneur détermine les densités de courant maximales utilisables lors de l'électrodéposition.

**Sulfate de nickel:** Principale source d'ions du nickel.

**Chlorure de nickel: Deux rôles importants:**

Il assure une bonne dissolution des anodes.

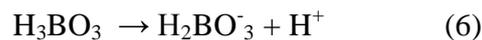
Il augmente la conductibilité de l'électrolyte et par là, la pénétration des dépôts à faible densités de courant.

**Acide borique:** Sa fonction est capitale, il joue le rôle de tampon en freinant la vitesse d'ionisation des sels minéraux et forme avec l'hydroxyde de nickel NiOH le complexe

Ni (OH)<sub>2</sub> (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> qui diminue la quantité d'hydroxyde formé et diminue aussi le dégagement d'hydrogène à la cathode.

Il permet d'utiliser des densités de courant élevées et tend à diminuer les tensions internes des dépôts. Sa teneur ne doit jamais diminuer au dessous de 45g/l.

L'acide borique minimise ce phénomène en libérant ses propres ions d'hydrogène selon la réaction :

**I.8.3. Electrolytique de nickelage****I.8.3.1. Le nickelage brillant**

Dans la technique moderne de nickelage c'est sans doute le nickelage brillant qui prend la plus large place.

Si l'on admet initialement que le nickelage brillant améliorerait la tenue à la corrosion, ceci en raison de la fine cristallisation des couches de nickel brillant [43].

Composition de la solution et conditions de travail :

- Sulfate de nickel (NiSO<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O)
- Chlorure de Nickel (NiCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O)
- Acide borique (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)
- Brillanteurs primaires
- Brillanteurs secondaires
- Brillanteurs à effet spécialement nivelant
- Agents antipiqures
- pH (3,5 < pH < 3,8)
- Température (50 < T < 65) °C

- Densité du courant ( $5 < i < 7$ ) A /dm<sup>2</sup>
- Agitation

### I.8.3.2. Nickelage semi brillant

Initialement on utilisait le nickel semi brillant pour remplacer les dépôts du nickel mat. La première mise en service d'un tel bain de nickel semi brillant, basé sur l'emploi de coumarine. Le nickelage semi brillant n'est plus employé que comme première couche pour le double nickel ou bien pour le tri nickel [43].

Composition de la solution : la même que la précédente.

Conditions de travail :

- pH ( $3,5 < \text{pH} < 4,0$ )
- Température ( $55 < T < 60$ ) °C
- L'additif du nickel semi brillant est la coumarine.

### I.8.3.3. Nickelage mat

L'utilisation des dépôts de nickel mat est très limitée.

Le nickelage réellement mat n'est pas pratiquement utilisé que pour des effets optiques déterminés, par exemples dans l'industrie des garnitures et des photos [43].

**Tableau I.4 :** Compositions et conditions opératoires pour un bain de nickelage mat.

Sulfate de nickel	NiSO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O	(g / l)	300 – 330
Chlorure de nickel	NiCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	(g / l)	70 – 100
Acide borique	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	(g / l)	40 – 50
pH			4,0 – 4,5
Température		(°C)	50 – 70
Densité de courant cathodique		(A / dm <sup>2</sup> )	5 – 7
Rapport surfacique anode / cathode			2/1

### I.8.3.4. Nickelage épais (Nickelage dur et renforcé)

En nickelage épais on dépose une couche épaisse de nickelage adhérent fortement au métal de base.

Ce type de nickelage fait le plus souvent usage d'un électrolyte au sulfate ou au sulfamate auquel est ajouté un agent d'addition organique qui permet de régler la dureté du dépôt mais donne un codépôt de soufre limitant sa tenue à une température inférieure à 200°C, c'est pourquoi on utilisera tableau (I.5) ou une composition à base de sel d'ammonium(I) ou de

composés phosphorés (II), donnant ainsi un codépôt Ni-P dont la dureté est susceptible de croître par traitement thermique.

**Tableau I.5 :** Compositions et conditions de fonctionnement de bains nickelage dur.

Type de bain	I	II
Sulfate de nickel NiSO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O (g / l)	180	150 à 157
Chlorure de nickel NiCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O (g / l)	/	45 à 50
Chlorure d'ammonium NH <sub>4</sub> Cl (g / l)	25	/
Acide borique H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (g / l)	30	/
Acide phosphorique H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (g / l)	/	50
Acide phosphoreux H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (g / l)	/	13 à 40
pH	5,6 à 5,9	0,5 à 1,0
Température (°C)	45 à 60	75 à 95
Densité de courant cathodique (A / dm <sup>2</sup> )	2 à 6 <sup>(1)</sup>	5 à 40 <sup>(1)</sup>
<sup>(1)</sup> selon agitation		

#### I.8.4. Influence des additifs sur les dépôts obtenus

A partir d'une solution de nickelage avec les composants cités avant, on obtient un dépôt mat.

##### I.8.4.1. Les différents additifs

Actuellement, dans l'industrie, ils utilisent trois types d'agents d'additions : brillanters, niveleurs et mouillant [44].

##### I.8.4.1.a. Brillanters

C'est des composés organiques qui incorporées aux bains du nickel, modifient les caractéristiques physiques et chimiques des dépôts, il existe deux types de brillanters :

primaires et secondaires.

##### I.8.4.1.b. Niveleurs

Parmi les multitudes des brillanters utilisés on connaît quelques uns qui conviennent seuls comme avec d'autres atomes minces.

Plus la couche de diffusion sera épaisse, plus la quantité de substance absorbée sera faible et plus l'effet polarisant sera faible.

#### **I.8.4.1.c. Mouillant**

Ce sont des agents tensioactifs ils baissent la tension superficielle et réduisant la tendance à la formation des piqûres à la surface du dépôt de nickel en facilitant le relâchement des bulles d'hydrogène.

Le plus, ces agents favorisent l'uniformité du dépôt et réduisent la fragilisation du substrat.

#### **I.8.5. Influence de la densité du courant**

A densité du courant moyenne utilisée dans l'électrolyse de nickelage brillant est l'intervalle situé entre  $5 - 7 \text{ A/dm}^2$ , ceci est valable dans les bains de nickelage brillant travaillant à une température de  $50 - 55^\circ\text{C}$ , avec une agitation de l'électrolyte.

La densité du courant prend des valeurs plus hautes et l'augmentation considérable de la densité du courant conduit à une élévation du besoin en acide borique dans le fil cathodique.

#### **I.8.6. Influence de la température**

A température d'un bain de nickelage est située généralement entre  $50 - 60^\circ\text{C}$ , naturellement il existe aussi des bains de Nickelage brillant travaillant à des températures situées entre  $20 - 30^\circ\text{C}$  et pour quelques électrolytes il convient d'observer des densités de courant plus faibles.

#### **I.8.7. Influence de l'agitation**

Elle est utilisée dans le but de renouveler le film cathodique qui s'appauvrit rapidement en ions métalliques, il existe deux types d'agitations: mécanique de la cathode et l'agitation à l'air.

#### **Remarque**

Le nickel est plus noble que le fer, alors la protection contre la corrosion par le Ni n'est pas possible qu'en absence de pores.

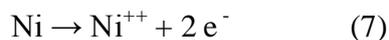
Obtenir un dépôt de Ni non poreux à faibles épaisseurs de Ni est très difficile, ceci à cause de la non régularité cristalline de la surface du métal et la présence sur celle ci de différents défauts (mécaniques, pores, traces...).

C'est pour cette raison que les pièces d'acier sont généralement recouvertes d'abord d'une couche de cuivre épaisse ( $25 - 35\mu\text{m}$ ) et ensuite d'une couche de Nickel plus fine.

### I.8.8. Réactions aux électrodes lors du nickelage

Les sels simples fournissent une haute activité en cations  $\text{Ni}^{++}$  puisque les sels sont entièrement dissociés.

L'anode et la cathode sont alors le siège de réactions symétriques assurant ainsi la constance de concentrations de l'électrolyte selon les processus électrochimiques suivants :

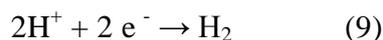


Dissolution du nickel à l'anode



Les réactions sont liées quantitativement par la loi de Faraday qui donne une équivalence de 1,095 de nickel par 0,205  $\mu\text{m}/\text{min}$  par  $1/\text{dm}^2$  et pour 100% de rendement. La plupart des procédés de nickelage ont un rendement cathodique voisin de 95 à 97% si le pH est situé entre 2 et 6.

L'écart du rendement correspond à la réaction d'hydrogène



### I.9. Action des additifs et recherche d'un nouveau système

Les additifs organiques jouent un rôle important en tant qu'inhibiteurs de cristallisation. Ces substances sans participer à la réaction s'adsorbent sur les centres actifs de la cathodique [45].

La présence d'additif en milieu électrolytique conduit en général à une structure à grains fins. Certaines propriétés physiques des dépôts (dureté, tension interne, rugosité) peuvent être aussi modifiées.

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 brillantage représente l'autre fonction des additifs organiques : elle réduit les microrugosités de la surface métallique à des valeurs inférieures à la plus courte longueur d'onde du visible [46, 47,48].

Il s'agit d'un domaine très vaste, très complexe et l'une grande importance pratique, ayant suscité des centaines de travaux et de brevets sans que les mécanismes élémentaires ne soient bien éclairés [48,49]. Cela vient en partie du fait que ce domaine a progressé sous l'exigence de la préparation de revêtements présentant des propriétés superficielles et massiques bien

déterminées. Ceci a entraîné l'introduction simultanée dans les solutions de base de plusieurs composés, chacun ayant une ou plusieurs actions spécifiques.

La plupart des additifs se manifeste par une interaction avec la surface cathodique (adsorption). Ceci est particulièrement clair avec les métaux de transition pour lesquels les composés actifs sont presque toujours des molécules organiques insaturées [50,51].

Les opinions sont variables et souvent contradictoires au sujet des facteurs qui déterminent le brillant des dépôts électrolytiques. Dimensions des cristaux ou bien leurs orientations suivant une direction qui favorisait 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 [47] FISHER [52] a même avancé que l'augmentation du brillant est due uniquement à la réduction de la taille des grains.

Il est vrai que la disposition plus ou moins serré des cristaux a également une certaine importance à côté de leurs grosseur, mais cela n'est pas suffisant, les dépôts spongieux par exemple : sont constitués par des cristallites très petites alors que leur brillant est nul [53]. Certains auteurs [54,55] 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 [56]. 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 d'ERCHLER [53] ont montré que les dépôts de Zinc obtenus à partir d'une solution sulfurique contenant le sel de sodium de l'acide disulfonaphtalique ont une texture nettement orientée à l'inverse des dépôts mats brillants de Nickel qu'on obtient avec le même produit d'addition ne sont pas orientés.

Les recherches de CLARK et SIMONSEN [54] indiquent que le Nickel brillant est plus souvent désordonné que disposé suivant un axe quelconque de texture. STOYCHEV et Coll [57] ont signalé que les cristallites d'un dépôt mat de cuivre formés 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 dispositions 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 et OSTROWIESKI [58] ont montré que le mode d'action du brillanteur dépend notablement de sa concentration et des conditions d'électrolyse. Pour VAGRAMYAN et COLL [59] ainsi que KARDOS [60] l'action de l'additif dépend essentiellement de l'état microscopique du substrat et n'intervient qu'en présence de microrugosités. D'après HOAR [61], l'adsorption du brillanteur à la surface du métal formerait un film compact qui supprimerait les différences cristallographiques.

VAGRAMYAN [53], après avoir étudié la formation de dépôts cathodiques brillants de Zinc à conclu que les molécules de l'additif étaient adsorbées sur la surface, 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 [62], l'adsorption des molécules de l'additif à l'interface modifier l'énergie interfaciale d'une manière qui dépend de l'orientation de la face, elle peut ainsi faire varier l'aire des face de différentes orientations et donc la morphologie des cristaux obtenus NAKA HARA [63], en étudiant par MET, le mécanisme d'insertion d'un brillanteur organique dans le dépôt électrolytique de cuivre à 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. Une grande vitesse d'adsorption et désorption 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 [64].

- L'obtention d'un dépôt brillant selon MATULIS [65] 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.

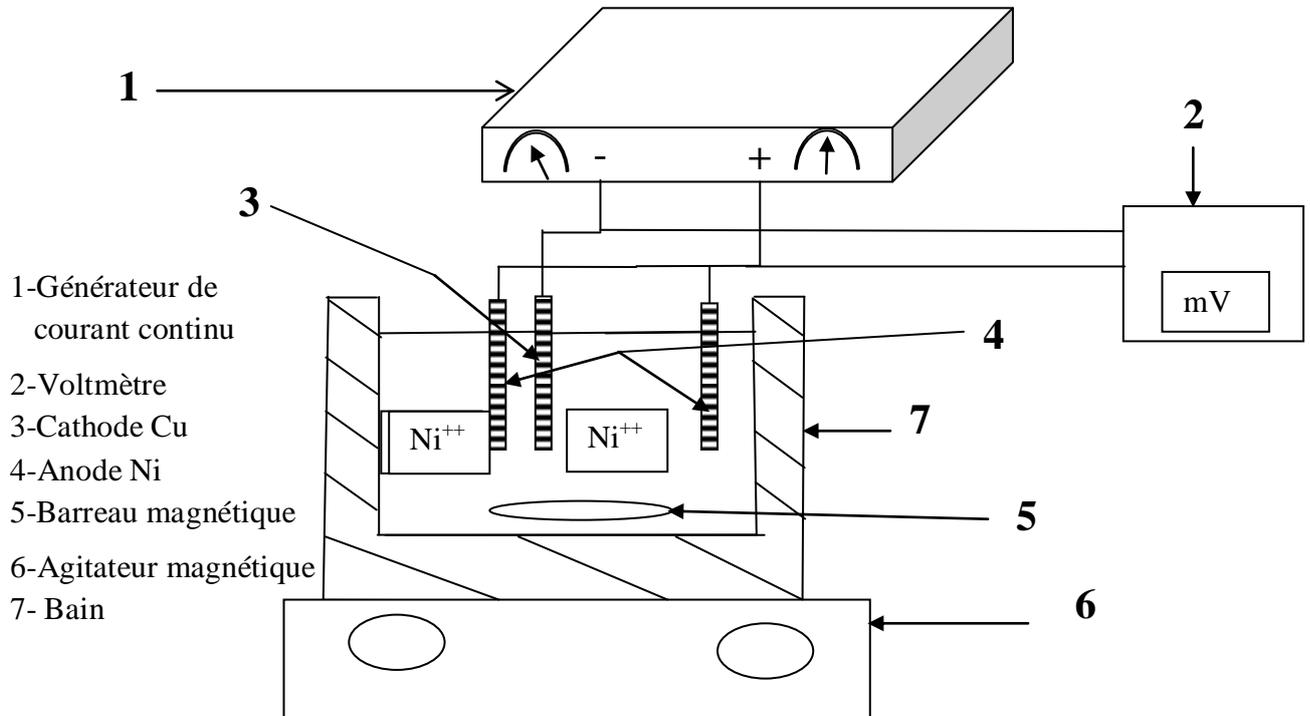
**CHAPITRE II**

**TECHNIQUE D'ETUDE ET**

**CONDITIONS EXPERIMENTALES**

### II.1. schéma du montage de l'électrodéposition du Nickel

Le schéma du montage selon lequel les différentes opérations ont été réalisées est représenté sur la figure (II.1).



*Figure II.1 : schéma du montage de l'électrodéposition du Nickel.*

### II.2. Préparation des électrodes avant l'électrolyse

Avant de commencer le dépôt, la surface métallique à recouvrir doit être bien traitée et pour atteindre ce but nous sommes passés par les étapes suivantes :

**II.2.1. Nettoyage mécanique :** À l'aide du papier abrasif, nous avons éliminé les oxydes se trouvant sur la surface des pièces de cuivre.

**II.2.2. Dégraissage :** L'immersion de l'électrode pendant une minute dans un bain de dégraissage contenant du HCl afin d'éliminer les impuretés à la surface de la cathode.

**II.2.3. Lavage :** Les électrodes ont été lavées avec l'eau distillée pendant 1 minute, puis séchées à l'aide du papier filtré. Après le séchage, les pièces ont été plongées dans le bain d'électrolyte pour commencer l'opération de déposition.

### II.3. Le mode opératoire:

La cellule d'électrolyse utilisée pour l'électrodéposition de nickel se composait de 250 ml. La position de la cathode et l'anode a été décrite dans la cellule de Hull [66]. Une feuille de nickel pur (5 cm x 5 cm) a été utilisée comme anode, la cathode est une feuille de cuivre (2,5 cm x 2,5 cm). Un bain thermostatique a été utilisé pour contrôler la température à  $\pm 0,01$  °C. Après l'électrolyse, la cathode a été lavée avec de l'eau distillée et séchée sous un flux d'air à 105 °C pendant 3 minutes. Des dépôts mats et brillants ont été obtenus avec et sans additifs organiques. La morphologie du dépôt a été observée par le microscope électronique à balayage (MEB) et par le microscope à force atomique (MFA).

L'électrolyte est une solution obtenue par dissolution de sulfate de nickel, le chlorure de nickel, de l'acide borique et du sulfate de sodium dans l'eau distillée. L'acide borique et du sulfate de sodium ont été utilisés pour avoir un milieu tampon et améliorer la conductivité de l'électrolyte. Tous les produits chimiques utilisés sont de grade analytique. Le pH est mesuré au moyen d'un pH-mètre Ino-Lab de WTW et ajusté à une valeur de 4,3 par addition de quelques gouttes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou NaOH. L'agitation magnétique est nécessaire pour minimiser le taux de sédimentation et aide à homogénéiser la suspension. Les conditions d'électrolyse sont:

- La température du bain: 50-80 °C
- La densité de courant: 1-11 A dm<sup>-2</sup>
- Rapport surfacique (anode / cathode): 2/1.

L'électrodéposition a été réalisée en utilisant un générateur de courant continu. L'efficacité faradique a été déterminée par le gain du poids à la cathode due au dépôt de nickel. La composition chimique des bains pour l'obtention des dépôts mats et brillants sont données dans le tableau II.1.

**Tableau II.1:** composition chimique de bain du gisement de nickel mat en (g L<sup>-1</sup>)

NiSO <sub>4</sub> . 6H <sub>2</sub> O	25-350
NiCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	20
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	10
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5

Les mesures de microdureté ont été effectuées sur un testeur de micro dureté Buehler (Micromet 100) par l'application de 50 g et un temps de chargement de 15 secondes. En moyenne, 5 mesures ont été effectuées à la surface de chaque couche.

La microstructure des revêtements a également été analysée par diffraction des rayons X. La taille du grain peut être calculé selon la formule Scherrer [67],  $T = \lambda / B \cos \theta$ , où T: la taille moyenne des grains,  $\lambda$ : longueur d'onde des rayons X,  $\theta$ : la moitié des  $2\theta$  angle de diffraction, et B: la demi-largeur de crête des rayons X.

#### II.4. Grandeurs relatives à l'opération d'électrolyse en pratique

Il est recommandé de déterminer les grandeurs relatives à l'opération d'électrolyse comme la vitesse du dépôt, sa masse et le rendement en courant.

On peut déterminer ces grandeurs à partir des expressions suivantes :

##### II.4.1. Masse déposée

La masse du dépôt de nickel est calculée au moyen de la loi de Faraday

$$m = M I.t / nF \quad (10)$$

**m**: Masse déposée en g;

**M**: est la masse atomique du nickel /  $\text{g mol}^{-1}$ ;

**I**: densité de courant en A;

**t**: est le temps de dépôt (S);

**n**: est le nombre d'électrons transférés dans la réduction de 1 mol atomes de nickel ( $n = 2$ ) ;

**F** =  $96485,3 \text{ C mol}^{-1}$ , est la constante de Faraday.

### II.4.2. Vitesse de dépôt

La vitesse de dépôt est calculée par:

$$V = (I M / \rho n) \cdot 6,2 \cdot 10^{-2} \quad (11)$$

**V**: vitesse de dépôt en  $\mu\text{m}/\text{mn}$  ;

**I**: densité de courant  $\text{A}/\text{dm}^2$  ;

**M**: est la masse atomique du nickel /  $\text{g mol}^{-1}$ ;

**$\rho$** : densité du métal;

**n**: est le nombre d'électrons transférés dans la réduction de 1 mol atomes de nickel ( $n = 2$ ).

### II.4.3. Rendement en courant

Nous déterminons le rendement en courant à l'aide de la relation suivante:

$$R_c = (M_{\text{exp}}/M_{\text{th}}) \times 100 \% \quad (12)$$

**$R_c$** : rendement en courant dans les conditions d'électrolyse données.

**$M_{\text{exp}}$** : est la masse mesurée du dépôt (g).

**$M_{\text{th}}$**  : La masse théorique obtenue à partir de la loi de Faraday.

## II.5. Caractérisation des dépôts par les méthodes physiques

Le microscope électronique est idéal pour l'examen de l'état et la structure de la surface de l'électrode car il permet un grossissement élevé pour être utilisé jusqu'à concurrence de 100 000 X. La profondeur de champ est bien supérieure à celle de la microscopie optique avec une résolution de l'ordre de 5 à 10 Å [68].

Plusieurs groupes de chercheurs ont utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) ou la microscopie à force atomique (AFM) pour étudier l'effet des additifs sur la formation des dépôts électrolytiques. Dans une étude récente, Ganesh et al. [69] ont constaté que l'électrodéposition de nickel à partir d'un bain de sulfamate de nickel en présence d'un champ magnétique appliqué à un angle de  $45^\circ$  à la surface de la cathode produit un dépôt de nickel avec une structure à grains fins. La gélatine a été ajoutée au bain électrolytique comme additif organique pour contrôler la vitesse de dépôt, de cristallisation, de nivellement et de la brillance du dépôt [70]. Pour le moment, peu d'informations sont donc disponibles sur le

mécanisme de dépôt de nickel en utilisant des additifs organiques car la plupart des travaux sur ce thème sont brevetés.

### II.5.1. Caractérisation par diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X est une technique très classique d'identification et de caractérisation de la structure cristalline des matériaux. Elle permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux) [71].

Par l'utilisation des rayons X, il est possible de déterminer le type de réseau et les paramètres de tout cristal se regroupent en plans parallèles équidistants appelés réticulaires.

Les équidistances sont dites distances interréticulaires (abréviation  $d_{hkl}$ ). De chaque plan les atomes renvoient, grâce à leurs électrons, les rayons X incidents dans toutes les directions de l'espace. C'est le phénomène de diffusion [72].

Dans cette expérience nous focaliserons notre attention sur la méthode de Bragg, en utilisant un diffractomètre ( $\theta/\theta$ ) et détecteur à semi-conducteur. Cet appareillage assez simple permet une approche intuitive et visuelle de l'emploi des rayons X.

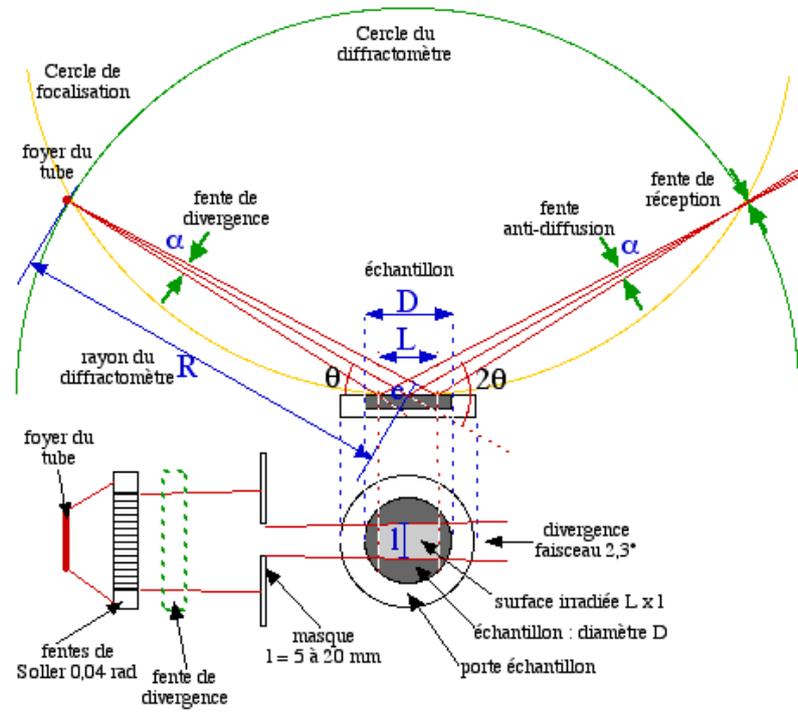
### II.5.2. Principe de la méthode de diffraction des rayons X

Cette technique d'analyse permet de caractériser l'arrangement des atomes et des couches d'atomes telles qu'organisées au sein des cristaux. L'échantillon composé de cristaux est irradié par un rayonnement X émis par un tube, ce rayonnement possède une longueur d'onde caractéristique du métal constituant l'anode. Les cristaux dans l'échantillon diffractent les rayons X. Un détecteur monté sur un bras tournant détecte les angles pour lesquels il y a un rayon diffracté et mesure l'intensité du rayonnement dans cette direction. Pour une longueur d'onde donnée, il existe une correspondance directe entre l'angle de diffraction et les distances ou dimensions caractéristiques du réseau cristallin.

La confrontation de ces valeurs dimensionnelles et leur ordre permet d'identifier les minéraux. Les échantillons sont de deux types : ils peuvent être broyés sous la forme d'une poudre ou sous forme d'un dépôt de minéraux orientés sur des substrats (verre, silicium...).

### II.5.3. Appareillage

Les acquisitions sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre de type (X PERT PRO  $\theta-\theta$  système de marque PANALYTICAL), il est doté d'un tube à anticathode en Cu, un PDS pass (programme divergence Slit, programme antiscatér Slit) et une plate forme Spinner.



*Figure II.2 : Schéma de principe du diffractomètre.*

Si on réalise la diffraction d'un rayonnement X par un cristal en utilisant la méthode du goniomètre de Bragg-Brentano, on obtient un diffractogramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection  $2\theta$ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances interréticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles.

### II.5.4. Loi de Bragg

Une relation est établie, dans ce sens, par le savant W. L BRAGG (1890-1971), qui détermine les longueurs d'onde, à partir des images de diffraction observées, et calcule la distance entre plans réticulaires  $d$ , connaissant la longueur d'onde du rayonnement [71].

### II.5.5. Détermination des distances interréticulaires et des paramètres de maille :

Les distances interréticulaires des différentes familles de plan  $d_{hkl}$  sont calculées au moyen de la relation de Bragg :

$$\lambda n = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (13)$$

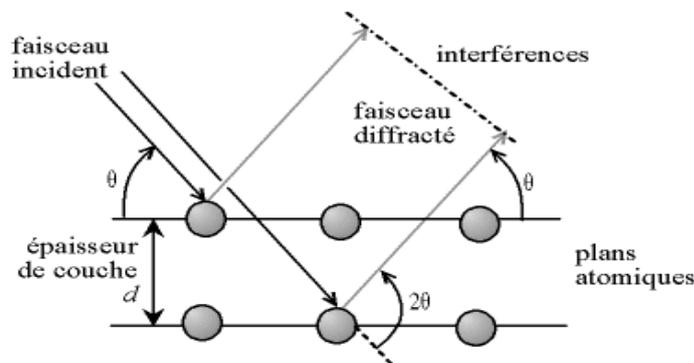
**n** : c'est un entier positif qui désigne l'ordre de l'intensité maximale diffractée.

**$\theta$**  : L'angle entre le rayon X et le plan réflecteur.

**d** : Distance entre plans réticulaire.

Les équidistances sont dites distances interréticulaires (abréviation  $d_{hkl}$ ). De chaque plan les atomes renvoient, grâce à leurs électrons, les rayons X incidents dans toutes les directions de l'espace. C'est le phénomène de diffusion.

Elle fournit les conditions géométriques de la diffraction, en exprimant les conditions d'accord de phase entre les ondes diffractées par les atomes individuels. La réflexion par les plans réticulaires est sélective, elle se produit pour les angles déterminés. La figure (II.3) présente un cas simple d'un cristal à une seule espèce d'atomes. Un cristal réflecteur constitue un spectrographe pour RX.



*Figure II.3 : Diffraction des rayons X par un composé cristallin.*

### II.6.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Le pouvoir séparateur d'un microscope optique (i.e. son grossissement) est limité par la longueur d'onde de la lumière visible; aucun détail de dimension supérieure à  $0,2 \mu\text{m}$  ne peut être observé.

Le MEB utilisé dans notre cas est de marque FEI, de type QUANTA 200 avec un filament en tungstène. Il est composé d'une colonne à électrons, d'un circuit de vide et de la partie électronique. L'ensemble est commandé par un micro-ordinateur.

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

Le canon, installé tout en haut de la colonne, produit un faisceau d'électrons qui est focalisé en une fine sonde, de moins de 5nm, sur l'échantillon avec un balayage.

Les électrons émis par l'échantillon sont collectés par un détecteur et convertis en un signal qui est amplifié. La résolution permet de réaliser des agrandissements de l'ordre de 200 000 fois.

### II.6.2. Principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié.

Il est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électro-magnétiques pour exciter l'objet à étudier (figures (II.4)). Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (*spot*), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire.

La source d'électrons est un filament de tungstène parcouru par un courant de chauffage. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice et portée à une tension positive de quelques centaines de Volts, est placée à proximité de la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également ajustable (pour le MEB de l'Ecole 0.5 à 30 kV). Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électro-magnétiques. Des bobines défléctrices en  $x$  et en  $y$  permettent de déplacer le pinceau électronique à la surface de l'échantillon.

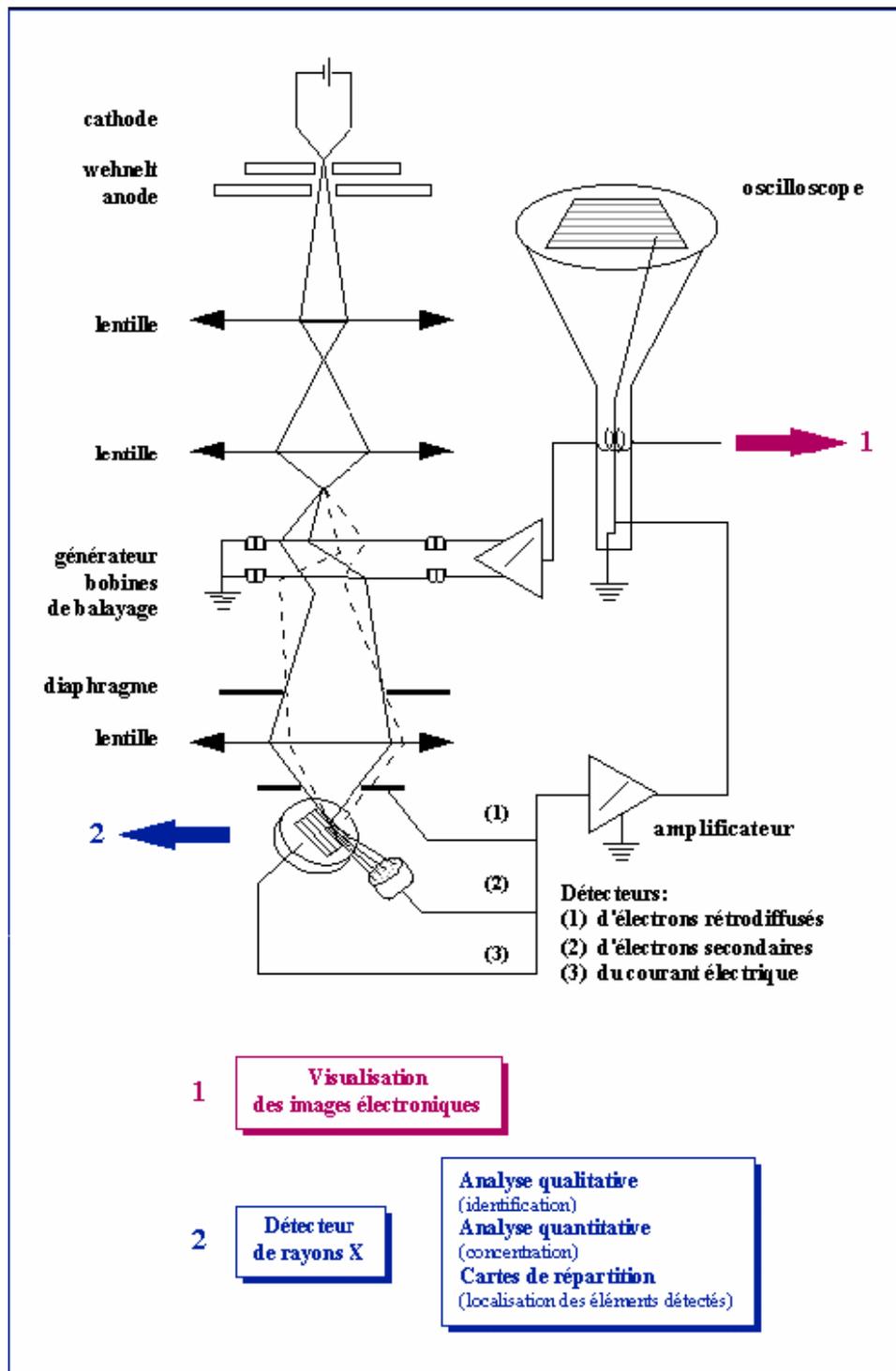


Figure II.4 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage.

### II.7.1. Généralités sur microscope à force atomique

L'AFM : la microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy en anglais) permet de mesurer ou de faire des images des forces électromagnétiques entre surfaces sur une échelle de longueur de  $10^{-11}$  à  $10^{-7}$  m. Quelques unes des forces les plus communément

mesurées incluent les forces de van der Waals, les forces répulsives, les forces électrostatiques et magnétiques, les forces adhésives et les forces de friction. Le microscope à force atomique est donc plus exactement un microscope à effet de forces et l'acronyme anglais décrivant de la façon la plus générale ce type de microscope est SFM (Scanning Force Microscope). Plusieurs acronymes du type XFM (X=variable) sont utilisés pour indiquer la force spécifique mesurée, comme par exemple MFM (Magnetic Force Microscopy), FFM (Friction Force Microscopy). La dénomination AFM, pour être précis, doit être réservée plus particulièrement au mode de fonctionnement correspondant au contact entre la pointe et la surface, lorsque les forces répulsives entre atomes sont les plus importantes. En français, l'expression microscope à effet de forces est très peu usitée et par conséquent dans la suite de ce manuscrit nous utilisons la dénomination "microscope à force atomique = AFM " qui est la plus couramment employée et qu'il faudra donc comprendre ici dans son sens le plus général. L'AFM est devenu les dernières années un instrument d'analyse des surfaces de plus en plus performant, capable de donner des informations concernant certaines propriétés physiques des surfaces dans la mesure où sa pointe-sonde est sensible à différents types de forces dans un domaine de forces très faibles pouvant varier de  $10^{-6}$  à  $10^{-12}$  N.

### II.7.2. Principe de fonctionnement du microscope à force atomique AFM

Le principe de fonctionnement de l'AFM est basé sur le principe du balayage et de la rétroaction d'une pointe au dessus de la surface à observer.

Dans l'AFM, une pointe en nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ou en  $\text{SiO}_2$  montée à l'extrémité d'un microlevier (cantilever en anglais) très flexible (constante de raideur  $k \approx 0,1 - 1 \text{ N/m}$ ) et de faible masse, est positionnée en contact avec la surface de l'échantillon. Plusieurs types de forces s'exercent alors entre la pointe et les atomes de cette surface. Pour obtenir une image tridimensionnelle de la surface du matériau à observer, l'échantillon est déplacé sous la pointe à l'aide de trois céramiques piézo-électriques ou par un tube cylindrique piézo-électrique dont les contractions et les dilatations assurent son déplacement dans les trois directions de l'espace. La force d'interaction pointe-surface variant de place en place, on observe une déviation de la pointe. Celle-ci, via la déflexion du microlevier, est mesurée à l'aide d'un système de détection. Un système d'asservissement de la position de la pointe maintient par exemple la force constante permettant ainsi de reconstituer point par point la topographie de la surface.

**CHAPITRE III**  
**RESULTATS EXPERIMENTAUX**  
**ET DISCUSSIONS**

### III.1. Résultats expérimentaux

Afin d'optimiser les paramètres les plus importants qui influent sur le procédé d'électrodéposition du nickel sur le cuivre, nous avons étudié l'effet de quelques paramètres tels que : la densité de courant imposée, la température, la durée d'électrolyse sur la qualité du dépôt de nickel.

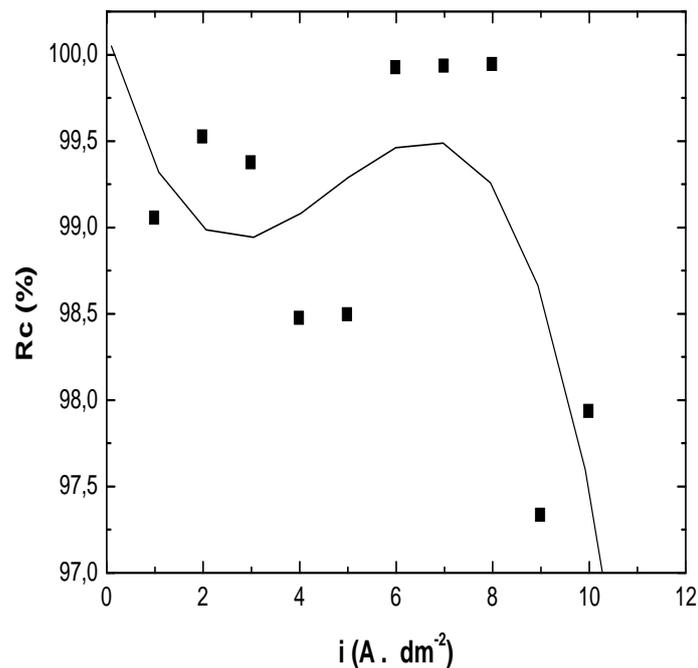
#### III.1.1. Effet de la densité de courant imposée sur le rendement cathodique

Nous avons opéré dans les conditions opératoires citées en tableaux II.1, seulement on fait varier la densité de courant et on fixe la durée d'électrolyse et la température.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (III.1).

**Tableau III.1 :** Effet de la densité de courant sur le rendement et l'aspect du dépôt :

I (A/dm <sup>2</sup> )	M <sub>th</sub> (gr)	M <sub>exp</sub> (gr)	Rc (%)	Vitesse (µm/mn)	Observation	
					A l'œil nu	Au microscope
1	0,0212	0,021	99,05	0,0073	Lisse, Bonne Adhérence	Dépôt uniforme, Quelques piqûres
2	0,0425	0,0423	99,52	0,0294	Lisse, Bonne Adhérence	Dépôt uniforme, Quelques piqûres
3	0,0638	0,0634	99,37	0,0661	Rugueux piqûres	+ Uniforme, poreux
4	0,0851	0,0842	98,47	0,1172	Rugueux piqûres	+ Quelques grains, Uniforme
5	0,1046	0,1048	98,49	0,1823	Lisse, Bonne Adhérence	Uniforme
6	0,1277	0,1276	99,92	0,2664	Lisse, Bonne Adhérence	Très dense, uniforme + piqûres
7	0,1489	0,1488	99,93	0,3624	quelques piqûres, lisse, bonne adhérence	Très dense, uniforme + piqûres
8	0,1702	0,1701	99,94	0,4735	quelques piqûres, lisse, bonne adhérence	Très dense, uniforme + piqûres
9	0,1915	0,1846	97,33	0,5838	Rugueux quelques piqûres	+ Très dense, uniforme + piqûres
10	0,2128	0,2048	97,93	0,7252	Rugueux quelques piqûres	+ Très dense, uniforme + piqûres



**Figure III.1 :** Variation du rendement de courant de dépôt du nickel en fonction de la densité de courant.

L'effet de la densité du courant sur le rendement cathodique est donné par la figure (III.1). Nous avons constaté qu'une variation de la densité de courant peut amener une modification très nette de la structure du dépôt ainsi que sur le rendement cathodique, cela est dû peut-être à des valeurs élevées de densité de courant, qui favorisent la formation d'un dépôt spongieux avec dégagement intense d'hydrogène.

### III.1.2. Effet de la température sur le rendement cathodique

Dans le but de cerner l'influence de la température d'électrolyse sur le processus de déposition, nous avons fixé la densité de courant et la durée d'électrolyse pour tous les essais. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (III.2).

Tableau III.2 : Effet de la température sur le rendement cathodique et l'aspect du dépôt :

T (°C)	M <sub>th</sub> (g)	M <sub>exp</sub> (g)	Rc (%)	Vitesse (µm/mn)	Observation	
					A l'Œil nu	Au microscope
30	0,0709	0,0705	99,43	0,1226	Rugueux, bonne adhérence, piqûres	Uniforme, piqûres
40	0,0709	0,0708	99,85	0,1232	Rugueux, bonne adhérence, piqûres	Uniforme, très dense Quelques piqûres
50	0,0709	0,0708	99,85	0,1232	Rugueux, bonne adhérence, piqûres	Uniforme, très dense Quelques piqûres
60	0,0709	0,0708	99,85	0,1232	Rugueux, bonne adhérence, piqûres	Uniforme, très dense Quelques piqûres
65	0,0709	0,0708	99,85	0,1232	Rugueux, bonne adhérence, piqûres	Uniforme, très dense Quelques piqûres
70	0,0709	0,0703	99,15	0,1223	Rugueux, bonne adhérence, piqûres	Uniforme, très dense Quelques piqûres
80	0,0709	0,0701	98,87	0,1219	Rugueux, bonne adhérence, piqûres	Uniforme, très dense Quelques piqûres

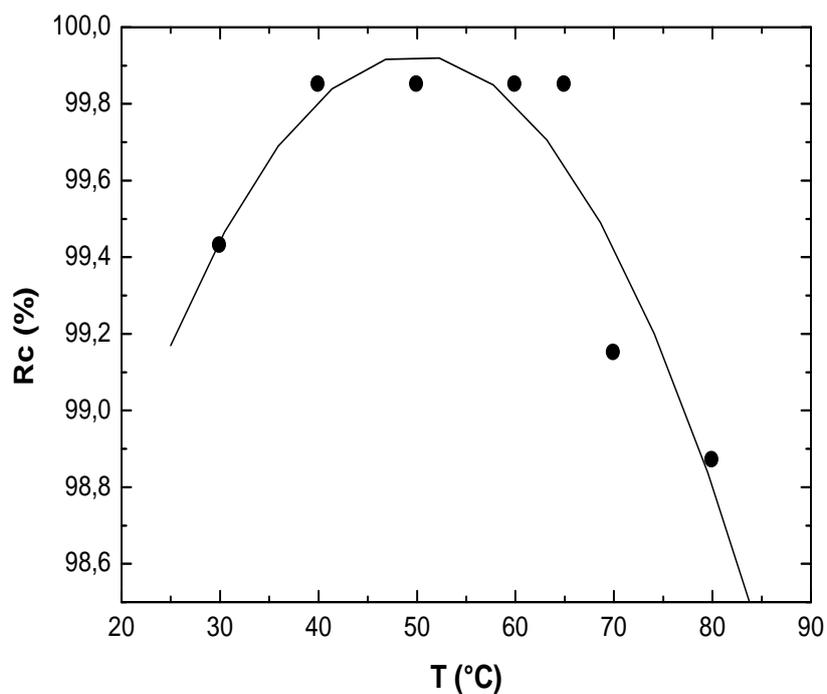


Figure III.2 : Variation du rendement en courant du nickel en fonction de la température.

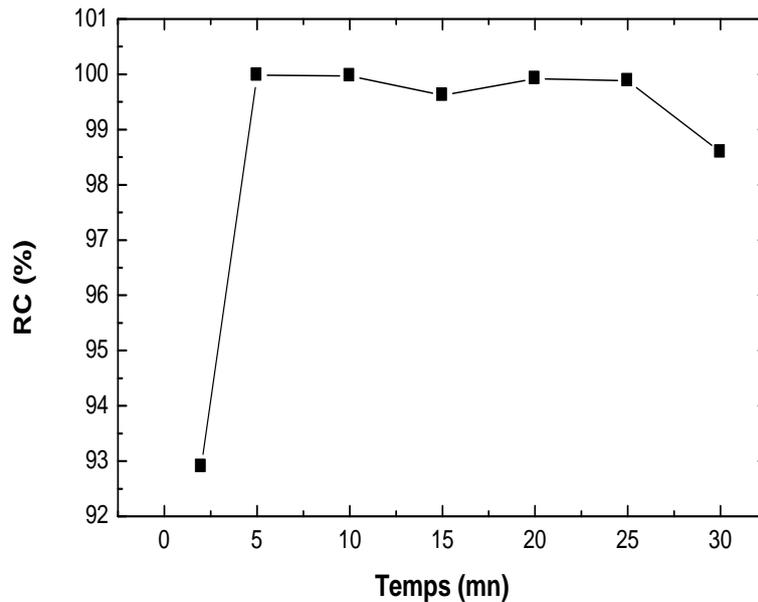
L'effet de la température sur le rendement cathodique est donné par la figure (III.2). L'élévation de la température améliore l'aspect du dépôt du nickel sur le cuivre et permet d'atteindre un bon rendement cathodique avoisinant 50 et 60 °C, au-delà de ces valeurs le rendement chute brusquement, ces performances ne sont pas sans inconvénient. En pratique, une température assez élevée conduit à des pertes par évaporation, dont l'effet est néfaste pour le fonctionnement du bain. A des faibles valeurs de température nous avons constaté un dégagement intense d'hydrogène avec formation d'un dépôt noir et spongieux (hydroxyde de nickel).

### III.1.3. Effet du temps d'électrolyse sur le rendement cathodique

Nous avons opéré dans les mêmes conditions opératoires, on fait seulement varier le temps d'électrolyse de 2 à 30 minutes, on fixe la densité de courant à 7 A/dm<sup>2</sup> et la température à 60 °C pour tous les essais. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (III.3).

*Tableau III.3 : Effet du temps d'électrolyse sur le rendement et l'aspect du dépôt de nickel :*

Temps (mn)	M <sub>th</sub> (g)	M <sub>exp</sub> (g)	Rc (%)	Vitesse (µm/mn)	Observation	
					A l'œil nu	Au microscope
2	0,0141	0,0131	92,90	0,0227	Lisse, très faible dépôt	Très faible dépôt, uniforme
5	0,0354	0,0353	99,98	0,0614	Lisse, très faible dépôt	Fin, uniforme + piqûres
10	0,0709	0,0708	99,97	0,1232	Dépôt lisse, bonne adhérence	Très dense, uniforme + piqûres
15	0,1064	0,1059	99,62	0,1842	Bonne adhérence, lisse + quelques piqûres	Très dense, uniforme + piqûres
20	0,1387	0,1386	99,92	0,2411	Bonne adhérence, lisse + quelques piqûres	Très dense, uniforme + piqûres
25	0,1773	0,1771	99,88	0,3081	Bonne adhérence, lisse + quelques piqûres	Très dense, uniforme + piqûres
30	0,2128	0,2098	98,59	0,3656	Bonne adhérence, lisse + quelques piqûres	Très dense, uniforme + piqûres



**Figure III.3 :** Variation du rendement en courant du dépôt du nickel en fonction du temps d'électrolyse

La figure (III.3) illustre l'effet du temps d'électrolyse sur le rendement cathodique, au cours des premières minutes, nous avons remarqué que le dépôt est faible et le rendement cathodique augmente au fur et à mesure avec l'augmentation du temps, cela est dû au changement du substrat du cuivre en nickel déposé, donc la déposition du nickel sur le nickel est plus facile que sur le cuivre. Le temps optimum d'électrolyse est de 15 minutes.

L'étude de quelques paramètres nous a permis d'optimiser les conditions optimales pour un bain de nickelage mat. Les constituants du bain sont donnés dans le tableau ci-dessous :

#### Bain de nickelage mat

Constituants du bain	Valeurs limites	Valeur optimal
NiSO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O	300 – 330 g/l	300 g/l
NiCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	70 – 100 g/l	90 g/l
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	40 -50 g/l	45 g/l
pH	4,0 – 4,5	4,0 – 4,5
Température	50 -70 °C	60 °C
Densité du courant	5 – 7 A/ dm <sup>2</sup>	7 A/ dm <sup>2</sup>
Rapport de surface anode / cathode	2/1	2/1
Temps d'électrolyse	15 mn	15 mn

### III.2. Etude des dépôts de nickel à partir d'un bain industriel (B.C.R)

Pour pouvoir comparer nos résultats obtenus au laboratoire, nous avons ramené de B.C.R de Ain El Kebira les différents constituants chimiques pour réaliser un dépôt de nickel

en utilisant les conditions opératoire de l'usine. Cependant, nous étions confronté à un problème d'identification des ses composés tels que le brillanteur, le mouillant et le support, puisque ces composés sont brevetés, ils portent respectivement les noms : Ni-P58, Ni-M95 et Ni-P31. La composition chimique du bain de nickelage de B.C.R est donnée dans le tableau ci-dessous :

Sulfate de nickel (NiSO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O)	300	g/l
Chlorure de nickel (NiCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O)	90	g/l
Acide borique H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	45	g/l
Brillanteur Ni-P58	1	ml/l
Support Ni-P31	20	ml/l
Mouillant Ni-M95	2,5	ml/l

Les conditions opératoires du bain de nickelage de B.C.R sont les suivants:

Température optimale	55 – 60 °C
pH	4,0 – 4,5
Densité de courant cathodique	2 – 7 A/ dm <sup>2</sup>
Rapport de surface anode/cathode	2 / 1 – 1,5 / 1

Dans une fiole, on fait dissoudre les sels de base dans  $\frac{3}{4}$  du volume total d'eau déminéralisée chaude, nous réglons le pH, si nécessaire à 4,0 - 4,5, avec quelques gouttes d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) puis nous ajoutons les quelques millilitres de brillanteur et de mouillant.

### III.2.1. Résultats expérimentaux des dépôts de nickel à partir d'un bain industriel (B.C.R)

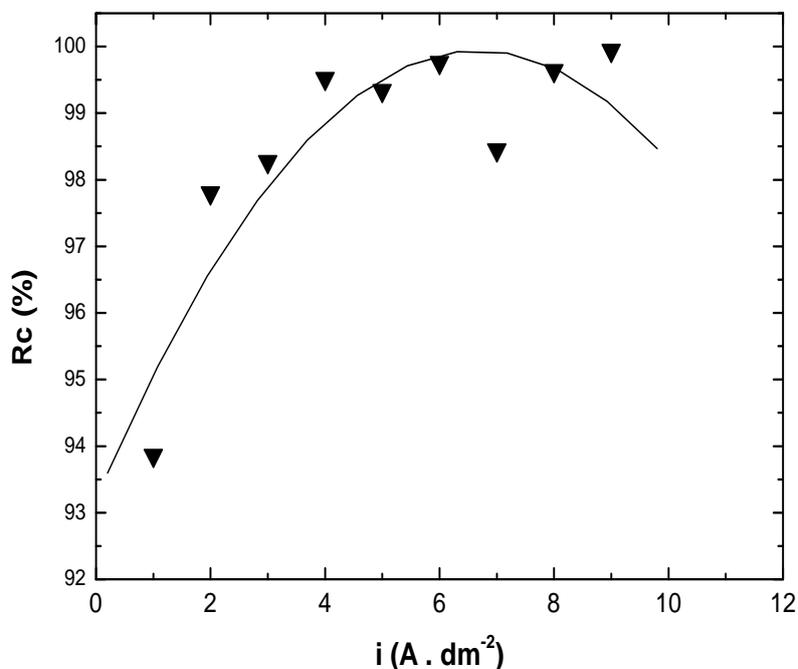
#### III.2.1.1. Effet de la densité du courant cathodique en fonction du rendement cathodique et l'aspect du dépôt

Tous les essais ont été réalisés avec le même bain à une température constante  $T = 60^{\circ}\text{C}$ , temps d'électrolyse constant  $t = 15$  mn, sans agitation et avec un rapport surfacique anode / cathode = 2/1.

La densité de courant cathodique varie entre (1 - 10) A/ dm<sup>2</sup>.  
Les résultats expérimentaux sont représentés dans le tableau (III.4).

**Tableau III.4 :** Effet de la densité de courant sur le rendement cathodique et l'aspect du dépôt de nickel obtenu à partir d'un bain industriel (B.C.R)

I (A/dm <sup>2</sup> )	M <sub>th</sub> (g)	M <sub>exp</sub> (g)	Rc (%)	Vitesse (μm/mn)	Observation	
					A œil nu	Au microscope
1	0,0212	0,0199	93,86	0,0069	Lisse, semi brillant, Bonne Adhérence	strié
2	0,0425	0,0416	97,80	0,0289	Lisse, semi brillant, Bonne Adhérence	strié
3	0,0638	0,0627	98,27	0,0654	Lisse, semi brillant, Bonne Adhérence	strié
4	0,0851	0,0847	99,52	0,1179	Lisse, semi brillant, Bonne Adhérence	Brillant, uniforme
5	0,1046	0,1057	99,34	0,1839	Lisse, brillant, Bonne Adhérence	Brillant, uniforme
6	0,1277	0,1274	99,76	0,2660	Lisse, brillant, Bonne Adhérence	Brillant, uniforme
7	0,1489	0,1466	98,45	0,3571	Lisse, brillant, Bonne Adhérence	Brillant, uniforme
8	0,1702	0,1696	99,64	0,4721	Lisse, brillant, Bonne Adhérence	Brillant, uniforme
9	0,1915	0,1914	99,94	0,5994	Lisse, brillant,	Brillant, uniforme



**Figure III.4 :** Variation du rendement en courant du dépôt du nickel en fonction de la densité de courant (bain industriel, BCR).

La figure (III.4) illustre l'effet de la densité de courant sur le rendement cathodique, ce dernier augmente avec l'augmentation de la densité de courant, nous avons constaté que la super brillance apparaît entre (6 et 8) A/ dm<sup>2</sup>, en amont et en aval de cette fourchette, l'aspect du dépôt est semi brillant, cela s'explique par le fait que le nombre de cations déchargés sur la surface cathodique est accru, ce qui favorise la vitesse de formation des petits cristaux, en augmentant le nombre de germes de cristallisation. Ceci devrait favoriser la production de dépôt à structure fine et la brillance serait améliorée.

### III.2.1.2. Effet de la température sur le rendement cathodique

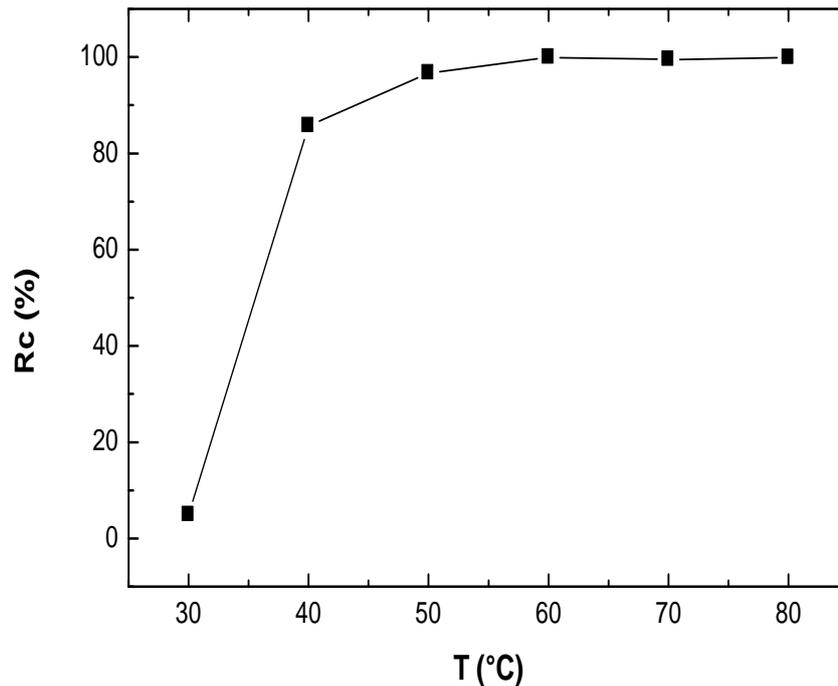
Afin d'étudier l'influence de la température d'électrolyse sur le processus de déposition et le rendement cathodique, nous avons réalisé plusieurs essais avec le même bain à une densité de courant constante  $i = 7 \text{ A/dm}^2$ , temps d'électrolyse constant  $t = 15 \text{ mn}$ , sans agitation et avec un rapport surfacique anode / cathode = 2/1.

La température varie entre (30 - 80) °C. Les résultats expérimentaux sont représentés sur le tableau (III.5).

**Tableau III.5 :** Effet de la température sur le rendement cathodique et l'aspect du dépôt de nickel obtenu à partir d'un bain industriel (B.C.R)

:

T (°C)	M <sub>th</sub> (g)	M <sub>exp</sub> (g)	Rc (%)	Vitesse (µm/mn)	Observation	
					A l'œil nu	Au microscope
30	0,1478	0,0073	4,90	0,0177	Mauvaise adhérence, pulvérulent, brûlé	Dépôt mat, mauvaise adhérence
40	0,1478	0,1267	85,72	0,3086	Strié, pulvérulent	Cassant, fissuré
50	0,1478	0,1429	96,68	0,3481	Strié, pulvérulent	Strié, claquant
60	0,1478	0,1477	99,93	0,3597	Lisse, brillant, bonne adhérence	Uniforme, bonne adhérence
70	0,1478	0,1471	99,52	0,3583	Lisse, brillant, bonne adhérence	Uniforme, Quelques grains
80	0,1478	0,1476	99,86	0,3595	Lisse, brillant, bonne adhérence	Uniforme, Quelques grains



*Figure III.5 : Variation du rendement en courant du dépôt du nickel en fonction de la température (bain industriel, BCR).*

La figure (III.5), montre l'effet de la température sur le rendement cathodique. Ce dernier est très faible et le dépôt obtenu est pulvérulent, cela peut être expliquer par le fait qu'à froid la réaction de dégagement est plus dominante que le dépôt de nickel. Au-delà de 50°C, le rendement cathodique se stabilise et l'aspect du dépôt devient brillant.

### **III.2.1.3. Effet du temps d'électrolyse sur le rendement cathodique et l'aspect de dépôt de nickel**

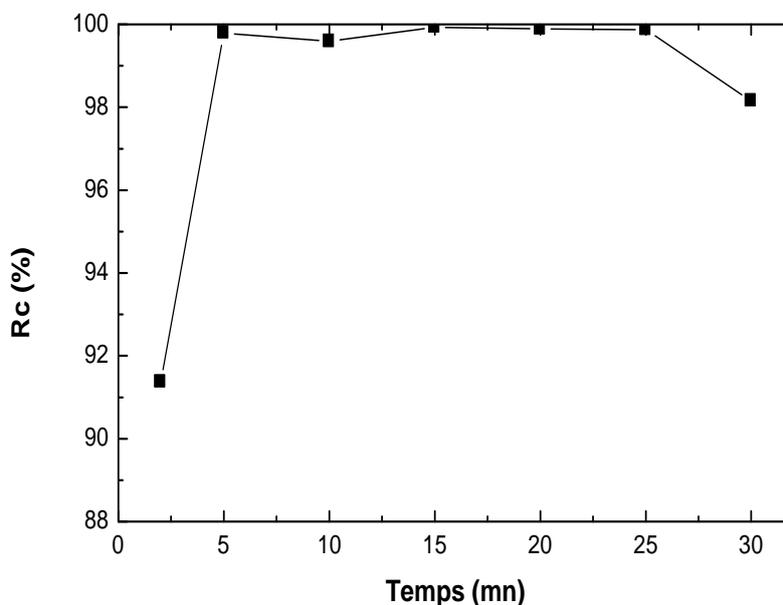
Tous les essais ont été réalisés avec le bain, à une densité de courant  $i = 7 \text{ A/dm}^2$ , une température constante  $T = 60^\circ\text{C}$ , sans agitation et avec un rapport surfacique anode / cathode = 2/1.

Le temps d'électrolyse varie entre (2 – 30) mn.

Les résultats expérimentaux sont représentés dans le tableau (III.6).

**Tableau III.6 :** Effet du temps d'électrolyse sur le rendement cathodique et l'aspect du dépôt de nickel obtenu à partir d'un bain industriel (B.C.R)

Temps (mn)	M <sub>th</sub> (g)	M <sub>exp</sub> (g)	Rc (%)	Vitesse (μm/mn)	Observation	
					A l'œil nu	Au microscope
2	0,0197	0,018	91,37	0,0438	Lisse, faible dépôt, brillant	uniforme, faible dépôt
5	0,0492	0,0491	99,79	0,2196	Lisse, bonne adhérence, brillant	uniforme, faible dépôt
10	0,0985	0,0981	99,59	0,2389	Lisse, bonne adhérence, brillant	uniforme + quelques piqûres
15	0,1478	0,1477	99,93	0,3597	Lisse, bonne adhérence, super brillant	Fin, uniforme + quelques piqûres
20	0,1971	0,1969	99,89	0,4796	Lisse, bonne adhérence, super brillant	uniforme + quelques piqûres
25	0,2468	0,2465	99,87	0,6004	Lisse, bonne adhérence, super brillant	uniforme + quelques piqûres
30	0,2956	0,2931	98,15	0,7159	Lisse, bonne adhérence, super brillant	uniforme + quelques piqûres



**Figure III.6 :** Variation du rendement en courant du dépôt du nickel en fonction du temps d'électrolyse (bain industriel, BCR).

L'effet du temps d'électrolyse sur le rendement cathodique est donné par la figure (III.6), à une température et une densité de courant fixe, nous avons constaté que le rendement

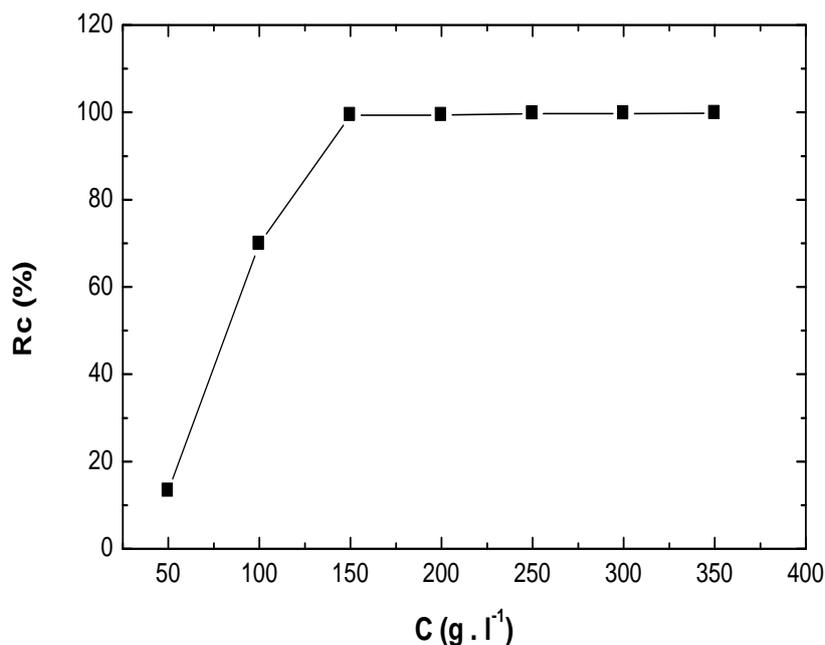
cathodique ainsi que la brillance augmente avec l'augmentation du temps d'électrolyse, ceci peut être expliqué par la modification du substrat du cuivre en nickel en fonction du temps, donc la déposition du nickel sur lui-même est plus facile sur le cuivre.

#### III.2.1.4. Effet de la concentration en (NiSO<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O) sur le rendement cathodique et l'aspect du dépôt

Tous les essais ont été réalisés avec les mêmes concentrations en (Ni Cl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O) à une température constante T= 60°C, densité de courant constante  $i = 7 \text{ A/ dm}^2$  et le temps d'électrolyse constant  $t = 15 \text{ mn}$ , le rapport surfacique anode / cathode = 2/1, la concentration en (NiSO<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O) varie de (50 à 350) g/l. Les résultats expérimentaux sont représentés dans le tableau (III.7).

**Tableau III.7 :** Effet de la concentration de sulfate de nickel sur le rendement et l'aspect du dépôt.

[NiSO <sub>4</sub> ] (g/l)	M <sub>th</sub> (g)	M <sub>exp</sub> (g)	Rc (%)	Vitesse (µm/mn)	Observation	
					A l'œil nu	Au microscope
50	0,1489	0,0197	13,23	0,0479	Mauvaise adhérence, brûlé	Mat, pulvérulent
100	0,1489	0,104	69,84	0,2533	Mauvaise adhérence, brûlé	Mat, pulvérulent
150	0,1489	0,1479	99,32	0,3603	Rugueuse, adhérence moyenne, brûlé	Grains, piqué
200	0,1489	0,1480	99,39	0,3605	Rugueuse, adhérence moyenne, brûlé	Grains, piqué
250	0,1489	0,1485	99,73	0,3617	Lisse, brillant, bonne adhérence	Strié
300	0,1489	0,1484	99,75	0,3615	Lisse, brillant, bonne adhérence	Uniforme, bonne adhérence
350	0,1489	0,1486	99,79	0,3620	Lisse, brillant, bonne adhérence	Uniforme, bonne adhérence



**Figure III.7 :** Variation du rendement en courant du nickel en fonction de la concentration du sulfate de nickel (bain industriel, BCR).

La figure (III.7) montre l'effet de la concentration sur le rendement cathodique, pour les faibles concentrations nous avons constaté que le dépôt est pulvérulent, le rendement est faible, ceci explique que la réaction de dégagement d'hydrogène est plus dominante que le dépôt du nickel. A des fortes concentrations, le dépôt obtenu est brillant, une bonne adhérence qui explique l'augmentation puis la stabilité du rendement cathodique.

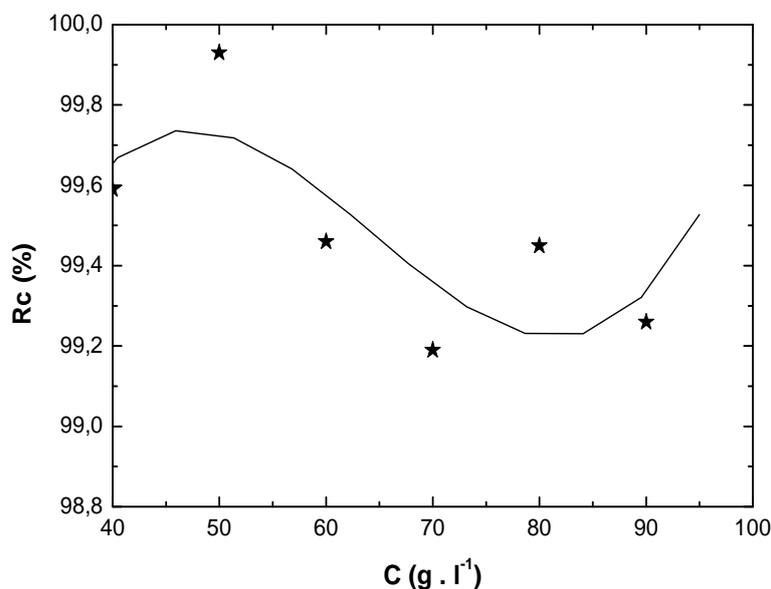
### III.2.1.5. Effet de la concentration en $(\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O})$ sur le rendement cathodique et l'aspect du dépôt

Dans le but d'étudier l'influence de la concentration en  $(\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O})$  sur le rendement cathodique, nous avons fixé la densité de courant  $i = 7 \text{ A/ dm}^2$ , le temps d'électrolyse reste constant  $t = 15 \text{ mn}$ , sans agitation et à, une température constante  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ . La concentration en  $(\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O})$  varie de (40 à 100) g/l.

Les résultats expérimentaux sont représentés dans le tableau (III.8).

**Tableau III.8** : Effet de la concentration de chlorure de nickel sur le rendement et l'aspect de nickel obtenu à partir d'un bain industriel (B.C.R)

[NiCl <sub>2</sub> ] (g/l)	M <sub>th</sub> (g)	M <sub>exp</sub> (g)	Rc (%)	Vitesse (µm/mn)	Observation	
					A l'œil nu	Au microscope
40	0,1489	0,1483	99,59	0,3612	Lisse, brûlé sur les arrêts, brillant, bonne adhérence	Uniforme, piqûres
50	0,1489	0,1488	99,93	0,3624	Lisse, brûlé sur les arrêts, brillant, bonne adhérence	Piqûres + quelques pores
60	0,1489	0,1481	99,46	0,3607	Lisse, brûlé sur les arrêts, brillant, bonne adhérence	piqué
70	0,1489	0,1477	99,19	0,3597	Brillant, rugueuse, piqûres	piqué
80	0,1489	0,1480	99,45	0,3605	Lisse, brillant, bonne adhérence	Strié
90	0,1489	0,1478	99,26	0,3600	Lisse, brillant, bonne adhérence	Uniforme, quelques piqûres

**Figure III.8** : Variation du rendement en courant du dépôt de nickel en fonction de la concentration du chlorure de nickel (bain industriel, BCR).

L'effet de la concentration de chlorure de nickel sur le rendement cathodique est donné par la figure (III.8). Les faibles concentrations en chlorure de nickel exercent une influence

néfaste sur l'aspect du dépôt (brûlure, piqûres). On observe une amélioration de l'état de surface (brillance, bonne adhérence) par élévation de la concentration de  $\text{NiCl}_2$  jusqu'à une valeur de 50 g/l, au-delà de cette de cette valeur le rendement cathodique décroît avec formation d'un dépôt fragile. Sur l'anode nous avons constaté la formation d'une couche noire de  $\text{Ni(OH)}_2$ .

### III.3. Etude des dépôts de nickel sur le cuivre à partir d'un nouveau bain

La qualité des dépôts de nickel obtenus en utilisant les composés chimiques de BCR est très bonne. Par ailleurs, le problème de la composition chimique du bain reste secret parce que les composés utilisés, tels que le brillanteur, le mouillant et le support sont brevetés, ils sont codifiés respectivement sous les noms : Ni-P58, Ni-M95 et Ni-P31.

Afin de proposer un nouveau bain d'électrolyse, nous avons effectué plus 50 essais pour optimiser la composition chimique et les conditions opératoires du bain d'électrolyse. Les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de ce travail ont été publiés dans le journal de la société japonaise " The Surface Science Society of Japan", *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* [76].

La composition chimique du nouveau bain de nickelage est donnée dans le tableau ci-dessous :

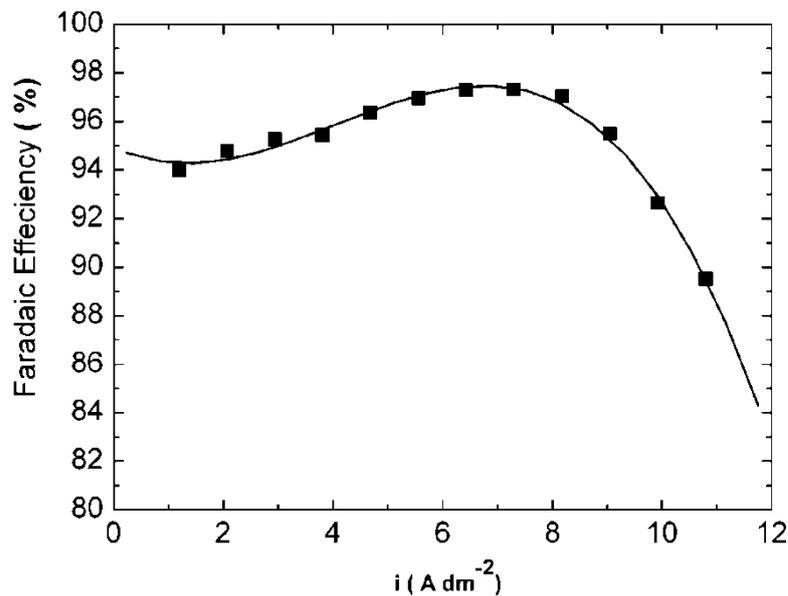
**Tableau III.9:** composition chimique du nouveau bain d'électrolyse

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25-350 g L <sup>-1</sup>
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20 g L <sup>-1</sup>
$\text{H}_3\text{BO}_3$	10 g L <sup>-1</sup>
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	5 g L <sup>-1</sup>
$\text{NaC}_7\text{H}_4\text{NO}_3\text{S}$	1,2 g L <sup>-1</sup>
Gélatine	0,88 % en poids
derivés de Calixarène	0,05 g L <sup>-1</sup>

#### III.3.1.Effet de densité de courant sur l'efficacité faradique

Pour pouvoir optimiser le procédé d'électrodéposition du nickel sur le cuivre, plus de 50 échantillons ont été testés. L'effet de la densité de courant sur la qualité des revêtements en utilisant la composition chimique du bain cité dans tableau III.9 a été étudiée. Les densités de

courant ont été variés de 1 à 11 A dm<sup>-2</sup>. Il est connu que l'électrodéposition de nickel à des valeurs de densité de courant élevées conduit à des dépôts dendritiques ou pulvérulents. Par conséquent, la valeur de la densité de courant appliquée est située entre 6 et 8 A dm<sup>-2</sup>. Comme le montre la Figure III.9, l'efficacité faradique (FE) augmente avec la densité de courant et augmente jusqu'à un maximum entre 6 et 8 A dm<sup>-2</sup>. En revanche, en augmentant la densité de courant jusqu'à 8 A dm<sup>-2</sup>, l'efficacité faradique diminue rapidement et les dépôts obtenus sont non-uniformes avec une tendance vers la formation du poudre. Des bulles intenses ont été observées au niveau de la cathode à de fortes densités de courant, cela signifie que l'évolution de l'hydrogène devient plus importante. Une diminution de la valeur de la densité de courant conduit à l'obtention d'un dépôt compact formé de petits grains compacts.

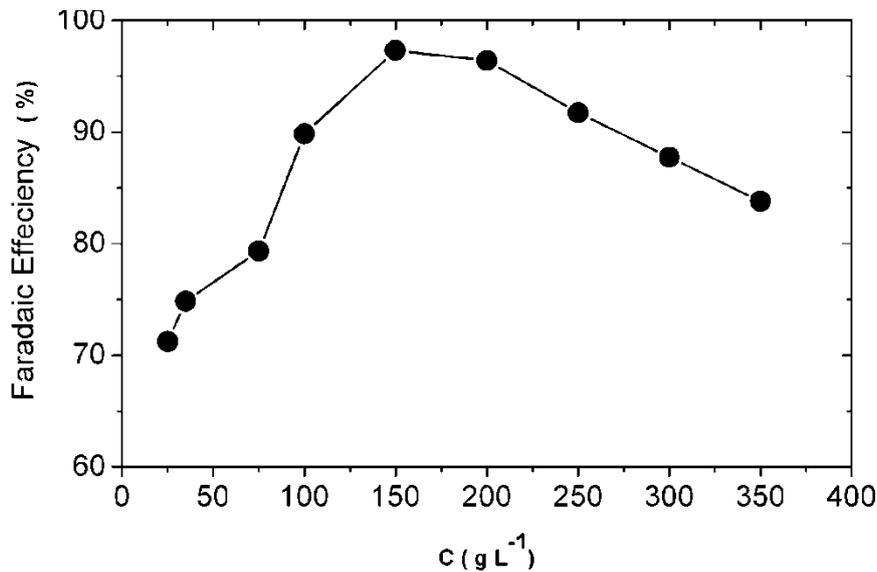


**Figure III.9 :** Effet de la densité de courant sur l'efficacité faradique.  $[\text{NiSO}_4]$ : 150 g L<sup>-1</sup>,  $[\text{NiCl}_2]$ : 20 g L<sup>-1</sup>,  $[\text{H}_3\text{BO}_3]$ : 10 g L<sup>-1</sup>, [saccharine]: 1,2 g L<sup>-1</sup>, [gélatine]: 0,88 % en poids. Calixarène[4]: 0,05 g L<sup>-1</sup>

### III.3.2. Effet de la concentration de sulfate de nickel sur l'efficacité faradique

Dans cette étude, la quantité de sulfate de nickel utilisée a été variée de 25 à 350 g L<sup>-1</sup>, la densité de courant a été fixée à 7 A dm<sup>-2</sup> parce que les résultats préliminaires ont montré que cette valeur de densité de courant donne des dépôts brillants et lisses. Les résultats sont donnés dans la Figure (III.10). Une augmentation de la concentration des ions Ni<sup>2+</sup> dans le bain a également été signalée pour provoquer une augmentation spectaculaire de l'efficacité faradique [70], les dépôts cathodiques obtenus sont blancs argentés. À des fortes concentrations, les dépôts obtenus ont été mats en apparence, ils peuvent être attribués à la déposition de sels doubles. Nous avons remarqué que l'efficacité faradique diminue pour des concentrations en

$\text{Ni}^{2+}$  supérieurs à  $150 \text{ g L}^{-1}$ . La valeur optimale trouvée de la concentration en sulfate de nickel est de  $150 \text{ g L}^{-1}$  pour une durée d'électrolyse de 10 minutes.



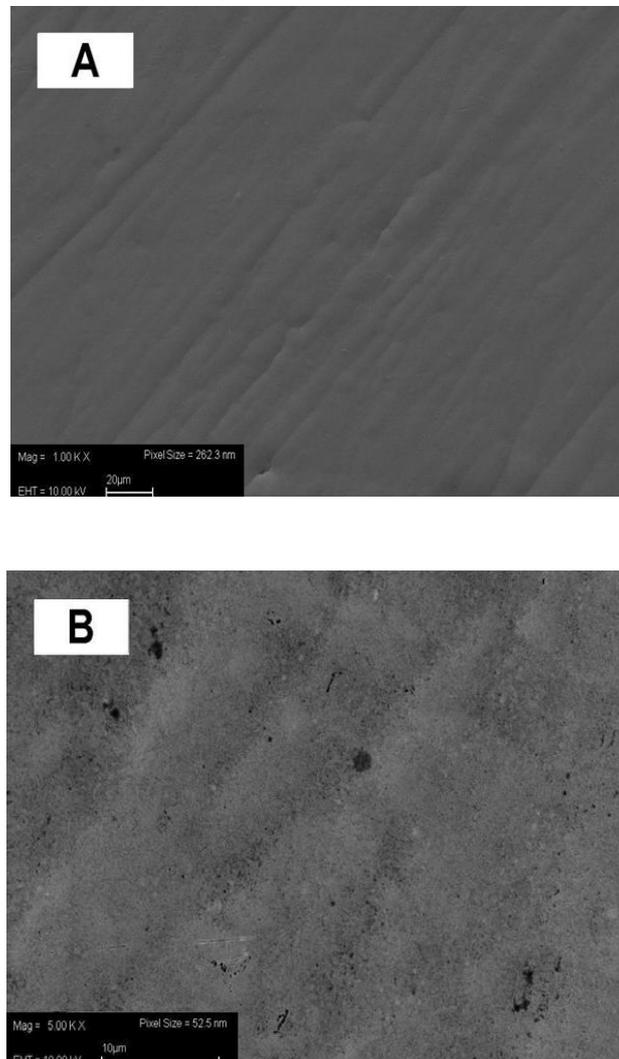
**Figure III.10 :** Effet de la concentration de sulfate de nickel sur l'efficacité faradique.  $i$ :  $7 \text{ A dm}^{-2}$ ,  $[\text{NiSO}_4]$ :  $150 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{NiCl}_2]$ :  $20 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_3\text{BO}_3]$ :  $10 \text{ g L}^{-1}$ , [saccharine]:  $1,2 \text{ g L}^{-1}$ , [gélatine]:  $0,88 \text{ \% poids}$ , dérivés de Calixarène [4]:  $0,05 \text{ g L}^{-1}$

### III.3.Observation de l'état de surface du dépôt de nickel au MEB

Afin de déterminer l'effet des additifs organiques sur la morphologie des dépôts de nickel obtenus avec le nouveau bain proposé, nous avons effectué plusieurs tests. Les conditions optimales utilisées sont: la concentration en sulfate de nickel =  $150 \text{ g L}^{-1}$ , la concentration en chlorure de nickel =  $20 \text{ g L}^{-1}$ ,  $10 \text{ g L}^{-1}$  d'acide borique, la concentration en saccharine =  $1,2 \text{ g L}^{-1}$ , la concentration en gélatine =  $0,88 \text{ \% en poids}$  et  $0,05 \text{ g L}^{-1}$  du dérivé de calixthioamide [4] arène utilisé comme additif organique appartient à la nouvelle classe de macromolécule. Cette nouvelle macromolécule, joue le rôle de surfactant, présente des propriétés synergiques une fois est mélangée avec la saccharine. Toutefois, afin d'éviter l'effet d'agent complexant, nous avons ajouté du sulfate de sodium à la concentration de  $5 \text{ g L}^{-1}$ . La densité de courant appliquée est de  $7 \text{ A dm}^{-2}$  et la température du bain est de  $58^\circ \text{ C}$ .

Nous avons caractérisé l'état de surface de nos échantillons à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB). Les micrographies de MEB obtenus sont représentées par la figure(III.11) (A) et (B). Ils montrent la structure de la surface des dépôts obtenus avec la composition chimique citée dans le tableau (II.2). La surface apparaît plus lisse avec la présence de quelques nodules. Cela peut être attribué à la présence des ions  $\text{Ni}^{++}$  avec le mouillant et le brillanteur en quantité suffisante à la surface de la cathode. La qualité des

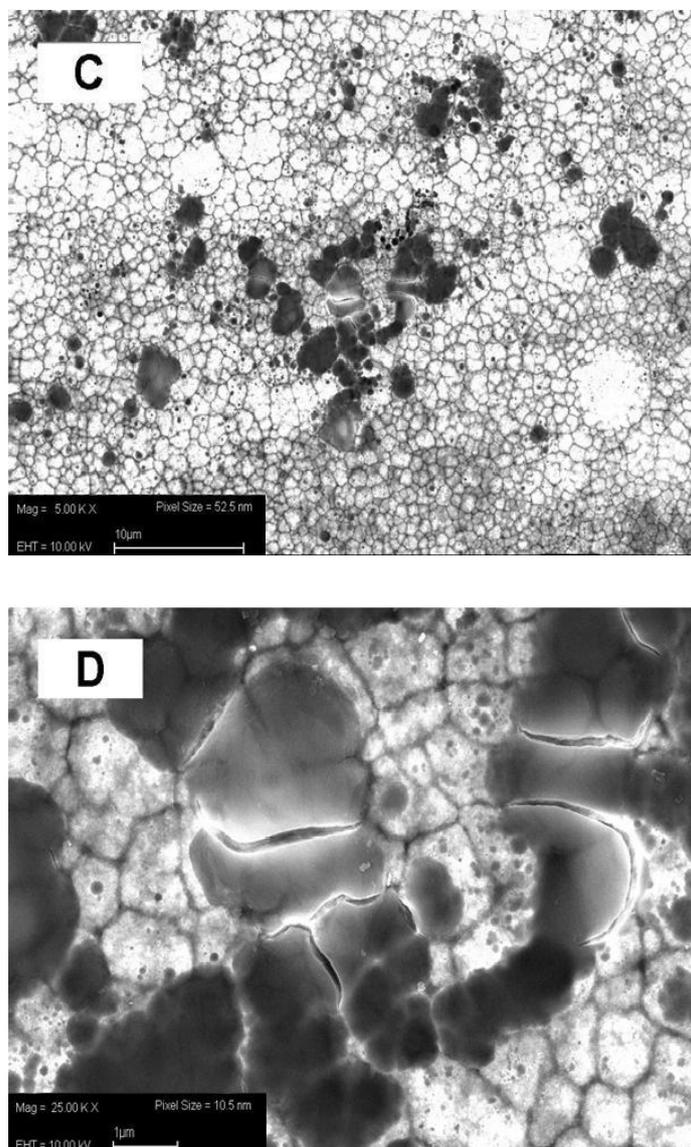
dépôts de nickel obtenus dépendent de la concentration du surfactant non ionique à très faible quantité. Une augmentation de sa concentration augmente son adsorption sur le substrat de cuivre, ainsi il bloque la surface de la cathode.



**Figure III.11** (A), (B): Observation de l'état de surface du dépôt de nickel au microscope électronique à balayage (MEB) obtenu en utilisant la composition chimique citée dans le tableau II.2 (en présence d'additif organique)

La morphologie et la structure cristalline peut être modifiée en l'absence d'additifs organiques. À partir des micrographies de MEB présentés par la figure III.11(C) et (D), il semble que la morphologie du dépôt a plus de nombre de nodules, et la surface n'est pas lisse de manière significative, bien que les micro-fissures ont été légèrement plus grandes. En revanche, en augmentant la densité de courant, nous avons obtenu un dépôt poreux.

Le phénomène peut être expliqué par le fait que l'évolution de l'hydrogène est plus dominante que la réaction de dépôt de nickel en absence des additifs organiques.



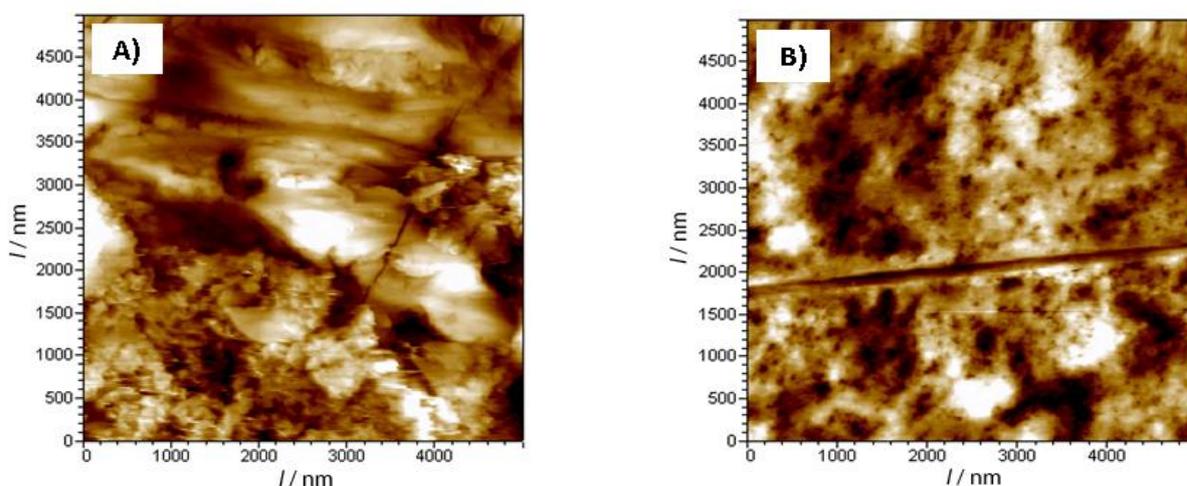
**Figure III.11** (C), (D): Observation de l'état de surface du dépôt de nickel au microscope électronique à balayage (MEB) obtenu en utilisant la composition chimique citée dans le tableau II.1 (en absence d'additif organique)

Belhamel et coll. [74] ont montré que le dérivé du calix[4]anène utilisé dans ce travail comme surfactant peut complexer sélectivement les ions de nickel. Ce composé a été utilisé en faibles quantités, une masse 0,05 g a été dissoute dans 2 mL de 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  contenant 50% dichlorométhane à 318 K, puis 0,1 mL de la solution claire a été ajouté au bain de sulfate. L'effet de l'ajout du dérivé de calixarène sur la qualité des dépôts est discuté en terme de son

complexe cationique avec les ions  $\text{Ni}^{2+}$ , portant des atomes d'azote protoné. Ainsi, ce complexe pourrait porter une charge supérieure à +2 au pH appliquée, ce qui facilite la migration vers la surface de la cathode des ions  $\text{Ni}^{2+}$  complexés. Les groupements fonctionnels thioamides du dérivé de calixarène adsorbés sont orientés vers la solution et peuvent être protonés par les ions  $\text{H}^+$  qui sont dans le voisinage de l'électrode. Le dérivé de calixarène est ajouté au bain pour veiller à ce que les bulles de gaz d'hydrogène, qui se forment sur la cathode, sont facilement libérés par agitation de la solution. Le rôle de la structure du substrat a été étudié et il a été constaté que les additifs organiques s'adsorbent préférentiellement sur les sites électroactifs.

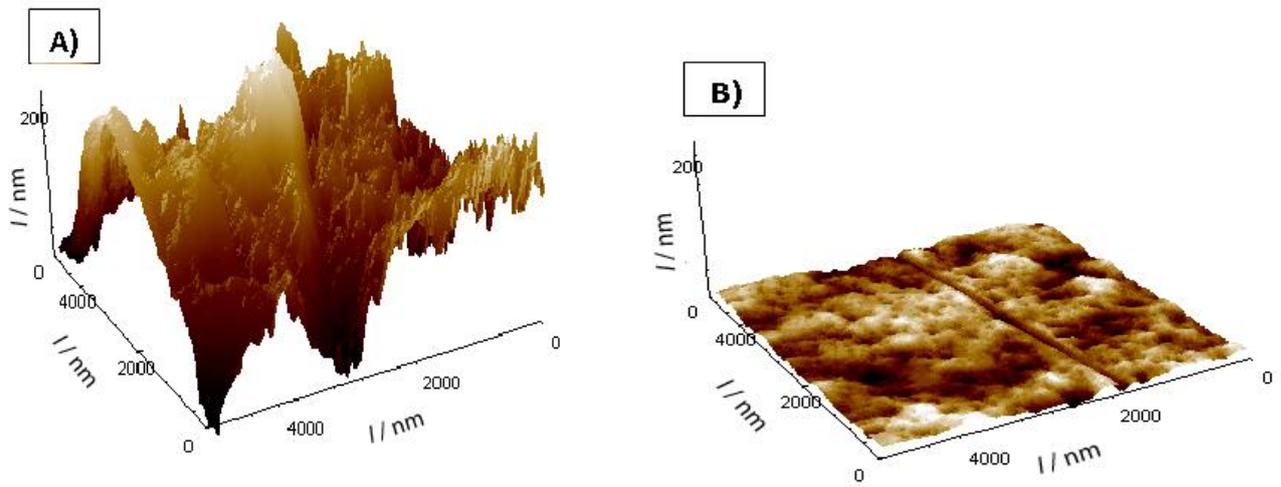
### III.3.4. Observation de l'état de surface du dépôt de nickel avec AFM

Afin de confirmer le rôle de l'ajout des additifs organiques, nous avons caractérisé nos échantillons obtenus avec le microscope à force atomique (AFM) de l'université de Paris. Une preuve supplémentaire de l'influence du dérivé de calixarène sur l'état de surface des dépôts obtenus en comparant les images AFM présentées par la figure (III.12) (A) et (B). Il est clair que les dépôts obtenus présentent à la surface de la cathode une rugosité différente en raison du mode de croissance des microcristaux



**Figure III.12 :** Observation de l'état de surface du dépôt de nickel au microscope à force atomique (AFM). (A) sans additif organique, (B) dérivé de calixarène utilisé comme additif organique.

Des images tridimensionnelles du microscope à force atomique (AFM) présentées par la Figure (III.13) (A) et (B) montrent que la présence du dérivé de calixarène comme additif organique conduit à la formation d'un dépôt de nickel très lisse et brillant. Les valeurs de rugosité ont été déterminées à partir de la Figure (III.13) (A) et (B). Elles sont 198.6 et 12.5 nm, respectivement pour le dépôt de nickel sans et avec additif organique.



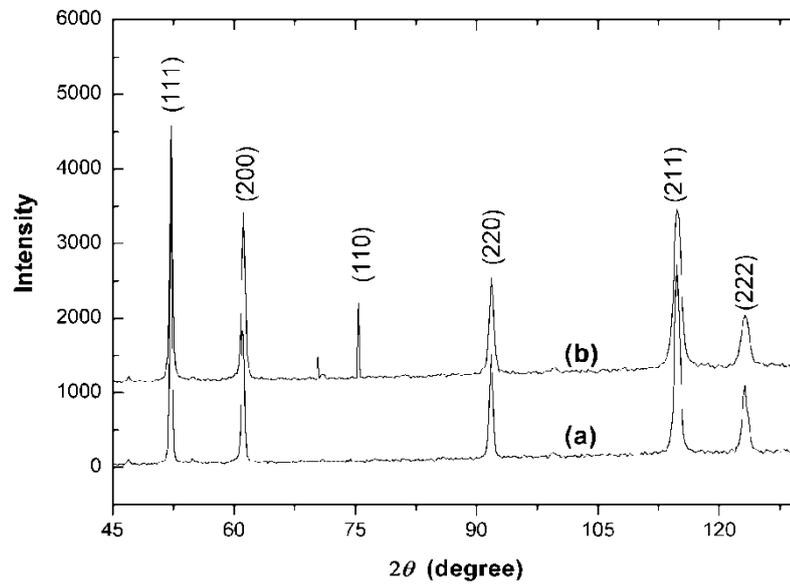
**Figure III.13 :** Observation tri -dimensionnelle de l'état de surface du dépôt de nickel au microscope à force atomique (AFM), (A) sans additif organique (RMS = 98,6 nm), (B) avec additif organique (RMS = 12,5 nm).

### III.3.5. Analyse par diffraction aux rayons X des dépôts de nickel

L'analyse de l'état de surface de nos échantillons à l'aide de diffraction aux rayons X a été effectuée. Le dépôt de nickel est caractérisé par deux pics très intenses; le pic Ni (200) présente une intensité double par rapport à Ni (110). La morphologie et la structure cristalline peut être modifiée en présence du dérivé de calixarène. Des pics caractéristiques sont observés à 52.34 °, 61.14 °, 90.74 °, 114.75 ° et 123.16 ° (Figure (III.14) (a)). Par conséquent, il ya apparition de deux pics supplémentaires à 70.27 ° et à 75.46 ° pour le dépôt obtenu avec l'ajout de l'additif organique (Figure (III.14) (b)). Lorsque la concentration du dérivé de

calixarène diminue dans le bain, l'état de surface devient rugueux. Ceci démontre l'effet de l'additif organique utilisé comme surfactant.

La taille des grains a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics est comprise entre 11.5 et 13.5 nm. Les valeurs de microdureté sont autour de 535 et 601 VHN. Toutefois, la dureté du dépôt de nickel obtenu à partir du bain sans additif organique est d'environ de 190 VHN.



**Figure III.14** : Analyse par diffraction aux rayons X des dépôts de nickel. (a) dépôt de nickel sans additif organique, (b) avec additif organique.

# **CONCLUSIONS GENERALES**

Le développement rapide de l'industrie décorative a porté un intérêt particulier pour l'utilisation adéquate des bains électrolytiques du nickelage.

Dans ce travail, nous avons exploré le procédé d'électrodéposition du nickel sur le cuivre pour améliorer certaines propriétés décoratives. L'effet des conditions opératoires, telles que la concentration en sels de nickel, la température, la densité de courant et l'ajout des substances organiques à très faible quantité sur la morphologie de nickel déposé ont fait l'objet d'une étude détaillée.

Les résultats obtenus ont montré que l'élévation de la température jusqu'à une valeur optimale augmente le rendement cathodique.

Nous avons constaté que la variation de la densité de courant peut amener une modification très nette sur la structure du dépôt ainsi que sur le rendement cathodique. A des valeurs élevées de densité de courant, la formation d'un dépôt spongieux est favorisée avec dégagement intense d'hydrogène.

Nous avons ensuite procédé à l'étude de l'action de certains additifs utilisés dans l'industrie (BCR). Les essais effectués montrent que ces additifs améliorent le rendement cathodique et donnent un dépôt de qualité très supérieure (lisse, brillant, adhérent). Cependant, nous étions confrontés à un problème d'identification de quelques composés utilisés dans le bain industriel tels que le brillant, le mouillant et le support, puisque ces composés sont brevetés pour des raisons économiques.

Afin de proposer un nouveau bain d'électrolyse, nous avons effectué plus de 50 essais pour optimiser la composition chimique et les conditions opératoires du bain d'électrolyse. Les essais d'électrodéposition de nickel sur des substrats de cuivre en présence d'additifs organiques ont été réalisés. La composition de l'électrolyte a confirmé l'influence des additifs sur la morphologie des dépôts. Nos résultats montrent que l'utilisation des dérivés de calixarène comme additif organique à faible concentration conduit à la formation d'un dépôt de nickel très lisse, brillant et très compact.

Nous avons caractérisé l'état de surface de nos échantillons à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB). Les micrographies de MEB montrent la structure de la surface des dépôts obtenus en présence et en absence des additifs organiques. Le dépôt de

nickel apparaît très lisse, adhérent et uniforme lorsqu'on ajoute des dérivés de calixarène comme additifs organiques à très faible concentration. Des images à trois dimensions du microscope à force atomique (AFM) confirment que la présence des dérivés de calixarène améliore la qualité de surface. Les mesures de microdureté ont été réalisées et la structure des dépôts a été examinée par diffraction aux rayons X.

Les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de ce travail ont été publiés dans le journal de la société japonaise " The Surface Science Society of Japan, *e-Journal of Surface Science and Nanotech.* **8** (2010) 227-232."

On perspective on propose :

- ❖ Elaboration des couches minces à base de nickel avec d'autres métaux.
- ❖ Etude électrochimique des couches minces dans différents milieux (milieu acide, basique et neutre).
- ❖ Caractérisation de l'état de surface des couches minces par des méthodes physiques.
- ❖ Modélisation et simulation du procédé de l'électrodéposition.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

## Bibliographie

- [1] Jacobi, D. Arnaud. Du cuivre et ses alliages, technique de l'ingénieur m 430, ed (1979).
- [2] N. Kanani, *Electroplating- Basic Principles, Processes and Practice*, Elsevier, New York, (2004).
- [3] M. Saitou, W.Oshikawa, and A. Makabe, *J. Phys. Chem. Solids*, **63**, 1685 (2002).
- [4] M. P. Soriaga, J. Stickney, L. A. Bottomley, and Youn-Geun Kim, *Thin Films- Preparation, Characterization, Applications*, (Plenum, New York, 2002).
- [5] E. Sibert, F. Ozanam, F. Maroun, R.J. Behm, and O.M. Magnussen, *Surf. Sci.* **572**, 115 (2004).
- [6] E. Pompei, L. Magagnin, N. Lecis, and P.L. Cavallotti, *Electrochim. Acta*, **54**, 2571 (2009).
- [7] A. Naor, N. Eliaz, and E. Gileadi, *Electrochim. Acta* **54**, 6028 (2009).
- [8] R. Sen, S. Bhattacharya, S. Das, and K. Das, *J. Alloys Comp.* **489**, 650 (2010).
- [9] S. Sultan, *Metal Finishing*, **106**, 12 (2008).
- [10] Jin-Xing Kang, Wen-Zhen Zhao, and Gao-Feng Zhang, *Surf. Coat. Technol.* **203**, 1815 (2009).
- [11] Y. Zhang, Y. Yang, P. Xiao, X. Zhang, L. Lu, and L. Li, *Mater. Lett.* **63**, 2429 (2009).
- [12] Xue-Song Liang, Jia-Hu Ouyang, Yu-Feng Li, and Ya-Ming Wang, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 4316 (2009).
- [13] A. Abdel Aal, H.A. Gobran, and F. Muecklich, *J. Alloys Comp.* **473**, 250 (2009).
- [14] L. Benea, F. Wenger, P. Ponthiaux, and J.P. Celis, *Wear*, **266**, 398 (2009).
- [15] S. Spanou, E.A. Pavlatou, and N. Spyrellis, *Electrochim. Acta*, **54**, 254 (2009).
- [16] F. Loglio, M. Innocenti, A. Jarek, S. Caporali, I. Pasquini, and M.L. Foresti, *J. Electroanal. Chem.* **638**, 15 (2010).
- [17] A. Lahiri, R. Das, and R. G. Reddy, *J. Power Sources*, **195**, 1688 (2010).
- [18] Y. Cao, J. Liu, F. Wang, J. Ji, J. Wang, S. Qin, and L. Zhang, *Mater. Lett.* **64**, 261 (2010).
- [19] R. Balachandran, H.K. Yow, B.H. Ong, R. Manickam, V. Saaminathan, and K.B. Tan, *J. Alloys Comp.* **481**, 336 (2009).
- [20] M. Shafiei, and A. T. Alpas, *Appl. Surf. Sci.* **256**, 710 (2009).
- [21] A. Ispas, H. Matsushima, A. Bund, and B. Bozzini, *J. Electroanal. Chem.* **626**, 174 (2009).

- [22] J.D. Lee, H.S. Kim, S.Y. Jeong, K.H. Kim, J.J. Lee, and J.E. Kim, *Current Appl. Phys.* **10**, 249 (2010).
- [23] D. ThiemiG, C. Kubeil, C. P. Gräf, and A. Bund, *Thin Solid Films*, **517**, 1636 (2009).
- [24] L. Xu, W. L. Zhou, C. Frommen, R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, L. Malkinski, and J. Q. Wang, and J. B. Wiley, *Chem. Comm.* **12**, 997 (2000).
- [25] S. E. Lyshevski, *Mems and Nems*, (CRC Press, Florida, 2002).
- [26] M. Gaune-Escard, *Molten Salts: From Fundamentals to Applications*, (Kluwer, London, 2002).
- [27] D. Landolt, *J. Electrochemical Soc.* **149**, S9 (2002).
- [28] P. Tsay, C. C. Hu, and C. K. Wang, *Mater. Chem. Phys.* **89**, 275 (2005).
- [29] G.Y. Li, J.S. Lian, L.Y. Niu and Z.H. Jiang, *Surf. Coat. Technol.* **191**, 59 (2005).
- [30] M.Donten, H. Cesiulis, and Z. Stojek, *Electrochim. Acta*, **50**, 1405 (2005).
- [31] N.Glinka. *Chimie générale T2. Traduit du russe, édition Mir (1979)*.
- [32] Antropov. *Electrochimie théorique*, édition Min(1979).
- [33] Yves Bade. (Cuivrage électrolytique), tech de l'ing, M 1605, edn (1979).
- [34] A.Dessart-J.Jodogne-J.Paul. *Chimie minérale, notions de chimie nucléaire. T2. édition (1979)*.
- [35] Yves Bade. (Nickelage électrolytique), M 1610 tech de l'ing. édition (1979).
- [36] <http://couteau.free.fr/acier-technique/acier.html#facteur>
- [37] D. Londolt : *Corrosion et Chimie de surfaces des métaux*, ed. Elsevier, London, 1993
- [38] C. De Waad, D.E.Willias: *Corrosion*, Ed Elsevier, London , 1975
- [39] Lenntech, *traitement de l'eau et de l'air France*, Ed Elsevier, Pays bas. 2005
- [40] Rahal Foudil, mémoire magister (2009) , Université de M'sila
- [41] Louis La Courcelle, *Revêtement métallique par voie électrolytique*, tech de l'ing, ed. (1979)
- [42] *Electrochimica Acta*, 1 ( 1959) 177-189
- [43] R.Brugger. *nickelage électrolytique*, traduit de l'allemand par G. BACQUIAS. Ed. (1978)
- [44] Bottger R. *annalen der chimie*. sept 1843.
- [45] F.Mokhtari et N. Ben Medour mémoire ingénieur (1993) Bejaia
- [46] R.Well et R.Paquin, *J. electrochem. soc.*, **107**(1960)87.
- [47] D.Stoychev et Coll. *SURF. technology*, **7**(1978) 433.
- [48] G. Isserlis, *industr. electrochem. proc.* Elsevier, London (1971), 335.
- [49] S.A.Waston et J.Edwards : *trans, inst. Me*, **34** (1957), 167.

- [50] E.B.Saubestre: plating **12** (1958), 1219.
- [51] D.Stoychev et Coll, *surf. technology*, **10** (1980), 209.
- [52] R.B.Fisher et L.E.Ring, plating, **43** (1965), 1338.
- [53] A.T Vagramyan : le dépôt électrolytique des métaux, Paris, (1958), 130.
- [54] G.L.Clark et S. H. Simonsen, *J. electrochem. soc*, **98** (1952), 209.
- [55] F.Denis et H.Leidheizer, *ibid*, **100** (1959), p490.
- [56] H.J.Read: plating **6** (1962), 602.
- [57] D.Stoychev et Coll: *commun. dept. chem. of bulg. acad. scie.***1812** (1985), 157.
- [58] M. Froment et Coll : *met. corr. ind*, **487** (1966), 1.
- [59] A.T.Vagramyan et Coll : plating **54** (1967), 930.
- [60] O. Kardos : plating, **55** (1968), 90.
- [61] T.P.Hoar, *trans. Inst. Met. fnish.* **29** (1953), 302.
- [62] A. Banissent, comment se forment les cristaux, *rev. sces et avenir*, H.S 41 (1982).
- [63] S.Nakahara, *J. electrochem. Soc.* 5(1982)201.
- [64] A.T.Vagramyan, technology of electrodeposition, .ed. R. draper, (1961).
- [65] Y.Y.Matulis, *rapp. acad. sces. lituanie, SER. B 2* (1969).
- [66] W. Nohse, *Die Untersuchung Galvanischer Bader in der Hull-Zelle*, (Leuze Verlag, Saulgau/Wurttemberg, 1965).
- [67] Y. Zhou, and G. H. Wu, *Analysis and Measurement Technology for Materials*, (Harbin Institute of Technology Press, Harbin, 1998).
- [68] J. K. Dennis, and T. E. Such, *Nickel and Chromium Plating*, Woodhead Publishing, Cambridge, 1993.
- [69] V. Ganesh, D. Vijayaraghavan, and V. Lakshminarayanan., *Appl. Surf. Sci.* **240**, 286 (2005).
- [70] N. Eliaz, T. M. Sridhar, and E.Gileadi, *Electrochim. Acta* **50**, 2893 (2005).
- [71] E. Chpolski, introduction à la physique atomique, tome 1, *édi. Mir*, Moscow, 99-133.
- [72] R. Ouahes, C. Ouahes, Chimie physique (enseignement supérieur), *Ed. Ellipses* (1995) 212-224.
- [73] COSH H. *Approved of practice cop 29* (3<sup>rd</sup> edn), HMSO (1990).
- [74] K. Belamel, R. Ludwig and M. Benamor, *Microchim. Acta* **149**, 145 (2005).
- [75] IUPAC, *Stability constants database*, (Academic Software, 2000).

- [76] K. Belhamel, H. Kheraz, R. Ludwig, T. D. K. Nguyen, N. Allsop, Salih S. Al-Juaid, Electrodeposition and Morphology Analysis of Nickel Nanoparticles from Sulphate Bath, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **8** (2010) 227-232.
- [77] Marie-Claude Petit, *Electrochimica Acta.* **8**, (1963), 217-226.
- [78] J. M. Guglielmacci, M. Gillet ,*Thin Solid Films*, **68**,(1980), 407-416.

# **ANNEXE**

# Electrodeposition and Morphology Analysis of Nickel Nanoparticles from Sulphate Bath

Kamel Belhame<sup>\*</sup> and Hamid Kheraz

Laboratory of Organic Materials, University of Bejaia, DZ-06000, Algeria

Rainer Ludwig and T. K. Dzung Nguen

Freie Universitat Berlin, Institute Anorg. und Analyt. Chemie, Berlin, Germany

Nicholas Allsop

Dept. SE2, Hahn-Meitner-Institut Berlin, Glienicker Str. 100, 14109 Berlin, Germany

Salih S. AL-Juaid

Chemistry Department, Faculty of Science, King Abdulaziz University, Jeddah, Saudi Arabia

(Received 3 January 2010; Accepted 28 February 2010; Published 15 May 2010)

The electrodeposition of Nickel in the presence of organic compound was studied systematically as function of the nature of the organic additive. The effects of various parameters such as nickel sulphate concentration, bath temperature, current density have been investigated on deposit physical appearance. The tolerance limits and the effect of combined organic additive have been identified under different experimental conditions. We have used scanning electron microscopy (SEM) to characterize the surface morphology of deposits. The SEM pictures show the formation of domain growth of nickel in which nanoparticles are mostly concentrated at domain boundaries and incorporated in the coating matrix to improve the surface mechanical properties. The coatings are found to be highly adherent and uniform by adding calixarene derivative as organic additive at very low concentration. Three-dimensional AFM images confirm that the presence of calixarene derivative improves the surface smoothness. The microhardness measurements were performed and the structure of deposits was examined by X-ray diffraction. [DOI: 10.1380/ejsnt.2010.227]

Keywords: Electrodeposition; Ni; Calixarene derivative, Surface morphology; Scanning electron microscopy; AFM

## I. INTRODUCTION

The usage of nickel for electroplating has increased substantially in the last two decades and appears likely to grow because of greater consumption in the developing countries of Asia [1–3]. Nickel electroplating has gained major importance as a cheap and versatile surface finishing process for decorative applications [4–23]. Hence, nickel coating by electroplating is of special interest especially in the electronic industry, due to the possession of a combination of properties, such as good corrosion and wear resistance, deposit uniformity, electrical and thermal conductivity [24].

Previous studies of nickel electrodeposition mainly focused on the electrochemical behaviour and on the micrometre-scale morphology of nickel deposits on carbon and various metallic substrates and their dependence on the deposition conditions, such as temperature and stirring, the nature of the substrate and the electrolyte composition [25]. Regarding the latter, in particular the role of boric acid as a component in the widely-utilized Watts electrolyte has been studied, which is conventionally believed to act as a buffer [26].

Electrodeposition involves the reduction at the cathode surface of nickel ions arriving from the electrolyte to produce a deposit. The nickel coating is very thin and, often, so poorly adherent if organic additives are not been added. The presence of tiny amounts of additives or of complexing agents, can have enormous consequences for the re-

sulting microstructure and composition of the deposited materials and hence for their properties. The kinetics and mechanisms of single metal deposition were studied extensively and reaction paths for many systems were established [27–29]. Complexing species play an important role for the discharge mechanism because they change the thermodynamic equilibrium and the rate determining step of the charge transfer reaction at the electrode surface. The additives are not only needed for levelling and super filling, but they also affect the structure and roughness of the deposits.

Electron microscopy is ideal for examining surface characteristics and structure since it enables high magnifications to be utilised up to  $\times 100\,000$ . The depth of focus is far superior to that of optical microscopy and the resolution possible is of the order of 5–10 Å for the transmission electron microscope and 150–250 Å for the Scanning Electron Microscopy scope [30]. Several groups used the Scanning Electron Microscopy (SEM) or the Atomic Force Microscopy (AFM) to study the effect of additives on the formation and movement of atomic steps during the growth of electrodeposits. In recent study, Ganesh *et al.* [31] were found that electrodeposition of nickel from a nickel sulphamate bath in the presence of a magnetic field applied at an angle of 45° to the cathode surface produces a nickel deposit with a fine grain structure. Gelatine was added to nickel electroplating bath as organic additive to control the deposition rate, crystallization, leveling and brightness of the deposit [32]. Less knowledge therefore is available on the mechanism of nickel deposition by using organic additives and how deposition conditions affect deposit structure and properties. Nickel electrodeposition exhibits complex potential-dependent growth be-

<sup>\*</sup>Corresponding author: kbelhame1@yahoo.fr

TABLE I: Bath chemical composition of dull nickel deposit.

Chemical	Concentration / g L <sup>-1</sup>
NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	25-350
NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	20
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	10
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5

TABLE II: Bath chemical composition of bright and smooth nickel deposit.

Chemical	Concentration / g L <sup>-1</sup>
NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	25-350
NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	20
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	10
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5
NaC <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> S	1.2
Gelatine	0.88 wt. %
Calixarene derivative	0.05

haviour [4].

The aim of the current work is to study the effect of operating conditions and bath additives on the Faradaic efficiency, chemical composition, surface morphology and hardness of nickel deposited. The morphology obtained is dependent on a variety of electro-winning parameters and conditions used for the process.

## II. EXPERIMENTAL

The electrolytic cell used for the electrodeposition of nickel consisted of a 250 ml. The position of cathode and anode was used as described in Hull [33]. A pure nickel sheet (5 cm×5 cm) was used as anode; the cathode used for electrodeposition was a sheet of copper (2.5 cm×2.5 cm). The polished copper substrate was degreased with acetone, dipped in acid and finally washed with distilled water and ultrasonically cleaned after electrolysis. A thermostatic bath was used to control the temperature at ±0.01°C. After electrolysis, the cathode was washed with distilled water and dried under a stream of air at 105°C during 30 minutes. Dull and bright deposits were obtained without and with organic additives, respectively. The morphology of the deposit was observed by Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM).

The electrolyte was a solution obtained by dissolving nickel sulphate, nickel chloride, Boric acid and sodium sulphate in distilled water. Boric acid and sodium sulphate were used to improve the buffering capacity and the conductivity of the electrolyte. All chemicals were analytical reagent grade. The pH was measured by means of Ino-Lab pH-meter from WTW and adjusted to a value of 4.3 through additions of some drops of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH. Magnetic stirring is required to minimize the sedimentation rate and help homogenize the suspension. The electrolysis conditions were bath temperature 50-80°C, current density 1-11 A dm<sup>-2</sup>, anode/cathode area ratio

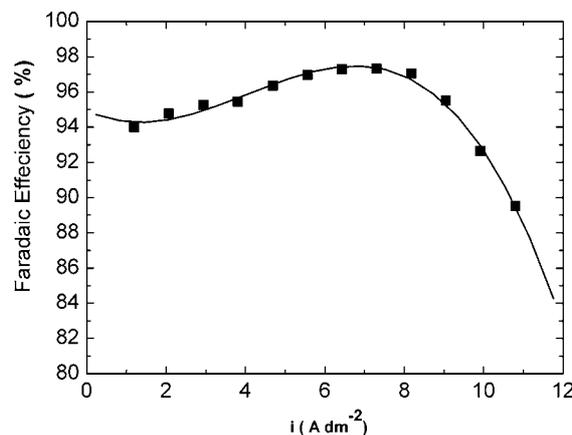


FIG. 1: Effect of current density on Faradaic efficiency. [NiSO<sub>4</sub>]: 150 g L<sup>-1</sup>, [NiCl<sub>2</sub>]: 20 g L<sup>-1</sup>, [H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>]: 10 g L<sup>-1</sup>, [saccharin]: 1.2 g L<sup>-1</sup>, [gelatine]: 0.88 wt. %, [thioamide calix[4]arene derivative]: 0.05 g L<sup>-1</sup>.

2:1. The electrodeposition was carried out by using regulated DC power supply at various current densities. The Faradaic efficiency was determined from the weight gained by the cathode due to the nickel deposition. The bath compositions for dull and bright deposits are given in Table I and Table II.

The microhardness measurements were performed on a Buehler Microhardness Tester (Micromet 100) by applying 50 g and a loading time of 15 seconds. On average, at least 5 measurements were performed on the surface of each coating. The microstructure of the coatings was also analyzed by means of X-ray diffraction. The grain size can be calculated using the Scherrer formula [34],  $t = \lambda/B \cos \theta$ , where  $t$ : mean grain size,  $\lambda$ : X-ray wavelength,  $\theta$ : half of diffraction angle  $2\theta$ , and  $B$ : the peak half width of X-ray. The Faradaic Efficiency ( $FE$ ) was calculated using the following equations:

$$FE = \frac{W_{\text{exp}}}{W_{\text{th}}} 100\%, \quad (1)$$

$$W_{\text{th}} = \frac{M_i I t}{n F}, \quad (2)$$

where  $W_{\text{exp}}$  is the measured weight of the deposit (g),  $W_{\text{th}}$  is the theoretical weight obtained from Faraday law,  $M_i$  is the atomic weight of nickel /g mol<sup>-1</sup>,  $I$  is the current passed (A),  $t$  is the deposition time (S),  $n$  is the number of electrons transferred in the reduction of 1 mol atoms of nickel ( $n = 2$ ),  $F = 96485.3$  C mol<sup>-1</sup>, is the Faraday constant.

## III. RESULTS AND DISCUSSIONS

Optimum bath composition and conditions of electrodeposition of nickel onto Cu substrates have been given in Table I and Table II. Over 50 samples, coated under different operating conditions were characterized.

The effect of current density on the quality of coatings by using the chemical composition of baths cited in (Table II) was investigated. The current densities were varied from 1 to 11 A dm<sup>-2</sup>. It has been known that

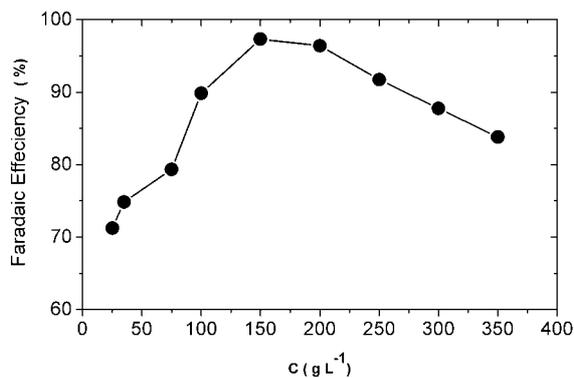


FIG. 2: Effect of nickel sulphate concentration on Faradaic efficiency.  $i: 7 \text{ A dm}^{-2}$ ,  $[\text{NiSO}_4]: 150 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{NiCl}_2]: 20 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_3\text{BO}_3]: 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{saccharin}]: 1.2 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{gelatine}]: 0.88 \text{ wt. \%}$ ,  $[\text{thioamide calix[4]arene derivative}]: 0.05 \text{ g L}^{-1}$ .

electrodeposition under limiting current conditions leads to dendritic or powdery deposits. Therefore, the value of applied current density with respect to the mass transport limited current density is a critical parameter for deposit morphology. As shown in Fig. 1, the Faradaic efficiency ( $FE$ ) increases with increasing current density till reaching a maximum between 6 and 8  $\text{A dm}^{-2}$ . By increasing the current density up to 8  $\text{A dm}^{-2}$ , the  $FE$  decreased quickly and the coatings obtained were non-uniform, randomly oriented deposit and tended to have some powdery accumulations. Intense bubbles were observed at high densities, it means that hydrogen evolution becomes more prominent. A decrease in the value of the current density of the deposition process enhances density of the surface metal film formation onto copper substrates due to an increase in nucleation rate and a decrease in the radius of the zero nucleation zones. As a result of this, a compact deposit film is formed with a smaller quantity of electrodeposited nickel, and its coarseness and porosity decrease with a decreasing exchange current density.

In this study, the amount of nickel sulphate in each bath was varied from 25 to 350  $\text{g L}^{-1}$ ; the current density was fixed at 7  $\text{A dm}^{-2}$  because preliminary results showed that this current density gave bright and smooth deposits. The results are given in Fig. 2. An increase in the bath concentration of  $\text{Ni}^{2+}$  has also been reported to cause a dramatic increase in the Faradaic efficiency [32], the cathode deposits obtained were silvery white. At higher concentration, the deposits obtained were dull in appearance which can be attributed to the deposition of double salts. In general, the  $FE$  was found to decrease after using the concentration of  $\text{Ni}^{2+}$  more than 150  $\text{g L}^{-1}$ . The optimum nickel sulphate concentration was found 150  $\text{g L}^{-1}$  and plating period was 10 minutes.

In order to illustrate the effect of organic additives on the morphology of coatings, nickel was deposited onto Cu substrates from optimised chemical composition conditions. The bath of nickel plating contains: nickel sulphate 150  $\text{g L}^{-1}$ , nickel chloride 20  $\text{g L}^{-1}$ , boric acid 10  $\text{g L}^{-1}$ , saccharin 1.2  $\text{g L}^{-1}$ , gelatine 0.88 wt. % and 0.05  $\text{g L}^{-1}$  of thioamide calix[4]arene derivative used as organic additive belongs to new class of surfactants which display synergistic properties in their binary mixtures

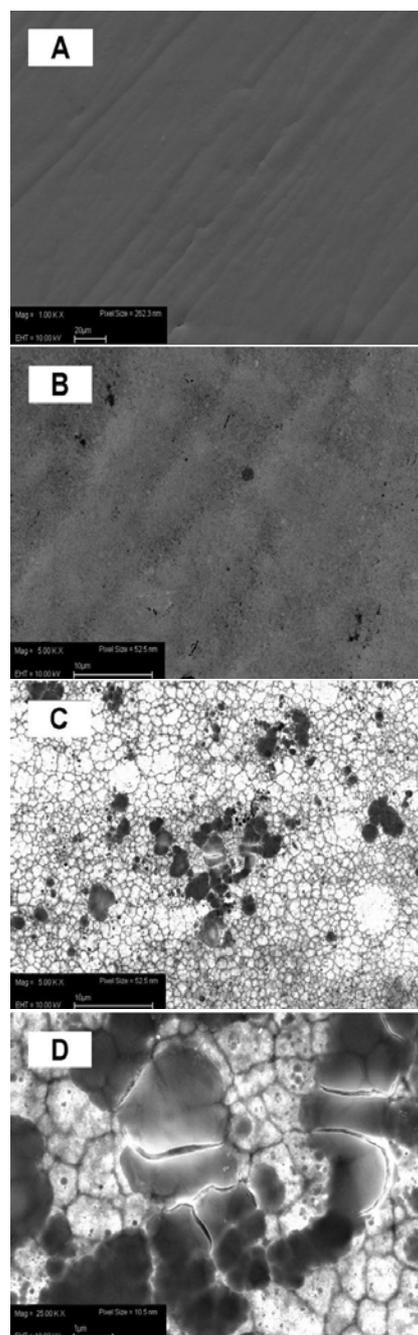


FIG. 3: Scanning electron microscope micrographs of nickel deposits onto Cu substrates. (A) and (B), deposits obtained by using the chemical bath composition cited in Table II; (C) and (D), condition of deposition mentioned in Table I.

with saccharin on the deposit quality. However, in order to avoid any complexing effects of ammonium in plating bath, sodium sulphate was added at the concentration of 5  $\text{g L}^{-1}$ . Almost complete surface coverage was achieved even with current density of 7  $\text{A dm}^{-2}$  at temperature 58°C. Scanning Electron Microscope (SEM) was used to study the morphology of nickel deposit. SEM micrographs given in Figs. 3(A) and (B) show the structure at the higher magnifications of deposits obtained from electrolyte with chemical composition cited in Table II. As can be seen deposits from Figs. 3(A) and (B), the surface appears smoother with few nod-

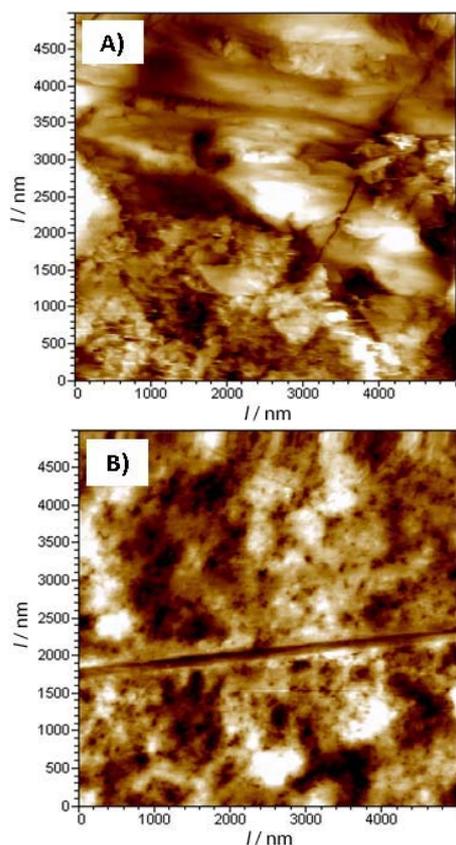


FIG. 4: AFM images of nickel coatings. (A) without additive, (B) Calixarene derivative used as organic additive.

ules present on them. This may be attributed to the presence of sufficiently surfactant complex ions at the cathode which on reduction gives smooth deposition of nickel. The quality of nickel deposits depends on the concentration of non-ionic surfactant. At low organic levels, a rise in its concentration increases its adsorption onto the copper substrate and so blocks more of surface. The calixarene compound, 5,11,17,23,29,35-Hexakis-*t*-octyl-37,38,39,40,41,42-hexakis (N-phenylthiocarbamoyl methoxy) calix[6]arene, was shown in our previous paper to form a cage complex with  $\text{Ni}^{2+}$  selectively [35]. In the current work, it was applied in catalytic amounts: 0.05 g were dissolved by protonation in 2 mL of 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  containing 50 v% dichloromethane at 318 K, then 0.1 mL of the clear solution was added to the sulphate bath. Complex formation with  $\text{Ni}^{2+}$  prevented the precipitation at the trace concentration. The effect of the calixarene in the electroplating is discussed in terms of its cationic complex with  $\text{Ni}^{2+}$ , bearing protonated nitrogen atoms. By comparing with similar acetanilide structures [36], the first protonation constant is estimated to be  $\log K$  ca. 5 in aqueous solution. Thus, the complex would bear a charge higher than +2 at the applied pH, facilitating the migration to the cathodic surface compared with uncomplexed  $\text{Ni}^{2+}$ . Upon reduction of  $\text{Ni}^{2+}$ , the calixarene can again form a complex. Chemisorption of the calix[4]arene derivative at metal surfaces takes place through its sulfur atom with electron transfer by the loosely bound electrons in the  $\text{S}=\text{C}$   $\pi$  bond. The thioamide groups of the adsorbed calixarene

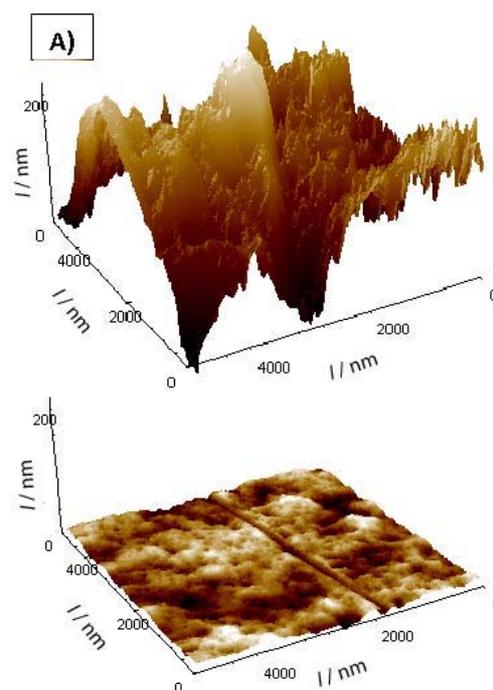


FIG. 5: Three-dimensional AFM images of nickel coatings. (A) without additive (RMS = 98.6 nm), (B) with additive (RMS = 12.5 nm).

derivative are oriented towards the solution and can be protonated by  $\text{H}^+$  ions that are in the vicinity of the electrode. The observed influence of the surfactant and calixarene derivative on the growth morphology of nickel deposits was attributed to their effect on surface diffusion. Surfactant is added to the bath to ensure that hydrogen gas bubbles, which form on the work piece, are easily liberated by solution agitation. The role of substrate structure was also investigated and it was found that organic additives adsorbed preferentially at defect sites.

A weak deposit and some powdery accumulations were obtained from electrolyte with chemical composition cited in Table I. The morphology and crystal structure can be modified in absence of organic additives. From SEM images shown in Figs. 3(C) and (D), it would seem that the morphology of deposit has more number of nodules and the surface is not smooth significantly, although the micro-cracks may have become slightly bigger. On other hand, by increasing the current density of the deposition process can produce a porous deposit due to hydrogen co-deposition. The phenomenon can be explained by the fact that the hydrogen evolution is more dominant than the reaction of nickel deposition when organic additives are not added. Further evidence for comparatively smoother surface of deposits can be obtained from the comparison of AFM images shown in Figs. 4(A) and (B). These images were obtained for nickel coatings deposited on mild copper coupons using the chemical bath composition cited in Table I and II. It is clear that deposits have different surface roughness values due to the different growth patterns. Three-dimensional AFM images in Figs. 5(A) and (B) show that the presence of calixarene derivative as organic additive improves the surface smoothness. The

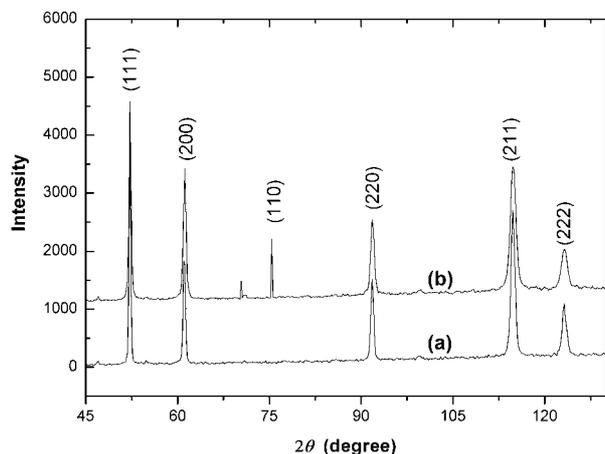


FIG. 6: XRD pattern of nickel deposits. (A) nickel deposit obtained by using the chemical bath composition cited in Table I; (B) condition of deposition mentioned in Table I. The diffraction peaks of nickel are labeled by Miller indices.

roughness value obtained for the coatings from Figs. 5(A) and (B) are respectively 198.6 and 12.5 nm. These results confirm the effect of calixarene on the deposits morphology, the coatings results in smoother surface.

XRD studies of the deposited films were done. The conditions of deposition are mentioned in Table II. The deposit along Ni(200) as the intensity of peak is double in comparison to Ni (110) in case of Ni film. The morphology and crystal structure can be modified in presence of the organic additives. Single peaks at a  $2\theta$  value of  $52.034^\circ$ ,  $61.14^\circ$ ,  $9.74^\circ$ ,  $114.75^\circ$  and  $123.16^\circ$  are seen for both deposit (Figs. 6(a) and (b)). Therefore, there is apparition of two peaks at  $70.27^\circ$  and  $75.46^\circ$  for the smooth

deposit using bath composition cited in Table II. In order to investigate the calixarene compound effect on the surface morphology of nickel deposit, several samples were grown by varying the additive concentration. When the concentration of calixarene derivative decreases, the surface quality becomes rough. This shows the effect of the organic additive used as surfactant.

The grain sizes calculated from full width at half maximum (FWHM) of the peaks are 11.5 and 13.5 nm. The deposition of nickel from the sulphate bath cited in Table II leads to smooth, adherent and hard deposit. The microhardness values are around 535 and 601 VHN. However, the hardness in the case of coatings obtained from sulphate bath without organic additives (Table I) decreased approximately to 190 VHN.

#### IV. CONCLUSIONS

We have carried out electrodeposition of nickel onto Cu substrates using nickel sulphate bath in the presence of organic additive. Electrolyte composition has been shown to have a significant effect on the morphology of the deposits. Our results show that the use of calixarene derivative as organic additive leads to very fine grain and smooth deposit as opposed the micro-cracks may have become slightly bigger to a layer type growth in its absence. Three-dimensional AFM images show that the presence of calixarene derivative improves the surface smoothness.

#### Acknowledgments

The authors thank Dr. Alain Paillert from Paris VI University for performing the AFM observations.

- [1] N. Kanani, *Electroplating—Basic Principles, Processes and Practice* (Elsevier, New York, 2004).
- [2] M. Saitou, W. Oshikawa, and A. Makabe, *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1685 (2002).
- [3] M. P. Soriaga, J. Stickney, L. A. Bottomley, and Y.-G. Kim, *Thin Films—Preparation, Characterization, Applications* (Plenum, New York, 2002).
- [4] E. Sibert, F. Ozanam, F. Maroun, R.J. Behm, and O. M. Magnussen, *Surf. Sci.* **572**, 115 (2004).
- [5] E. Pompei, L. Magagnin, N. Lecis, and P. L. Cavallotti, *Electrochim. Acta* **54**, 2571 (2009).
- [6] A. Naor, N. Eliaz, and E. Gileadi, *Electrochim. Acta* **54**, 6028 (2009).
- [7] R. Sen, S. Bhattacharya, S. Das, and K. Das, *J. Alloys Comp.* **489**, 650 (2010).
- [8] S. Sultan, *Metal Finishing* **106**, 12 (2008).
- [9] J.-X. Kang, W.-Z. Zhao, and G.-F. Zhang, *Surf. Coat. Technol.* **203**, 1815 (2009).
- [10] Y. Zhang, Y. Yang, P. Xiao, X. Zhang, L. Lu, and L. Li, *Mater. Lett.* **63**, 2429 (2009).
- [11] X.-S. Liang, J.-H. Ouyang, Y.-F. Li, and Y.-M. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 4316 (2009).
- [12] A. Abdel Aal, H. A. Gobran, and F. Muecklich, *J. Alloys Comp.* **473**, 250 (2009).
- [13] L. Benea, F. Wenger, P. Ponthiaux, and J. P. Celis, *Wear* **266**, 398 (2009).
- [14] S. Spanou, E. A. Pavlatou, and N. Spyrellis, *Electrochim. Acta* **54**, 2547 (2009).
- [15] F. Loglio, M. Innocenti, A. Jarek, S. Caporali, I. Pasquini, and M. L. Foresti, *J. Electroanal. Chem.* **638**, 15 (2010).
- [16] A. Lahiri, R. Das, and R. G. Reddy, *J. Power Sources* **195**, 1688 (2010).
- [17] Y. Cao, J. Liu, F. Wang, J. Ji, J. Wang, S. Qin, and L. Zhang, *Mater. Lett.* **64**, 261 (2010).
- [18] R. Balachandran, H. K. Yow, B. H. Ong, R. Manickam, V. Saaminathan, and K. B. Tan, *J. Alloys Comp.* **481**, 336 (2009).
- [19] M. Shafei and A. T. Alpas, *Appl. Surf. Sci.* **256**, 710 (2009).
- [20] A. Ispas, H. Matsushima, A. Bund, and B. Bozzini, *J. Electroanal. Chem.* **626**, 174 (2009).
- [21] J. D. Lee, H. S. Kim, S. Y. Jeong, K. H. Kim, J. J. Lee, and J. E. Kim, *Current Appl. Phys.* **10**, 249 (2010).
- [22] D. Thiemiig, C. Kubeil, C. P. Graf, and A. Bund, *Thin Solid Films* **517**, 1636 (2009).
- [23] L. Xu, W. L. Zhou, C. Frommen, R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, L. Malkinski, J. Q. Wang, and J. B. Wiley, *Chem. Commun.* **12**, 997 (2000).
- [24] S. E. Lyshevski, *Mems and Nems* (CRC Press, Florida, 2002).
- [25] M. Gaune-Escard, *Molten Salts: From Fundamentals to Applications* (Kluwer, London, 2002).

- [26] D. Landolt, *J. Electrochemical Soc.* **149**, S9 (2002).
- [27] P. Tsay, C. C. Hu, and C. K. Wang, *Mater. Chem. Phys.* **89**, 275 (2005).
- [28] G. Y. Li, J. S. Lian, L. Y. Niu, and Z. H. Jiang, *Surf. Coat. Technol.* **191**, 59 (2005).
- [29] M. Donten, H. Cesiulis, and Z. Stojek, *Electrochim. Acta* **50**, 1405 (2005).
- [30] J. K. Dennis, and T. E. Such, *Nickel and Chromium Plating* (Woodhead Publishing, Cambridge, 1993).
- [31] V. Ganesh, D. Vijayaraghavan, and V. Lakshminarayanan, *Appl. Surf. Sci.* **240**, 286 (2005).
- [32] N. Eliaz, T. M. Sridhar, and E. Gileadi, *Electrochim. Acta* **50**, 2893 (2005).
- [33] W. Nohse, *Die Untersuchung Galvanischer Bader in der Hull-Zelle* (Leuze Verlag, Saulgau/Wurttt, 1965).
- [34] Y. Zhou and G. H. Wu, *Analysis and Measurement Technology for Materials* (Harbin Institute of Technology Press, Harbin, 1998).
- [35] K. Belamel, R. Ludwig, and M. Benamor, *Microchim. Acta* **149**, 145 (2005).
- [36] IUPAC, *Stability constants database*, (Academic Software, 2000).

## Résumé:

L'électrodéposition de nickel a été étudiée de manière systématique en fonction de la nature de l'additif organique. L'effet de différents paramètres tels que la concentration de sulfate de nickel, la température du bain, densité de courant ont été déterminés. Les limites de la tolérance et l'effet de la combinaison additif organique ont été identifiés dans les différentes conditions expérimentales. Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) pour caractériser la morphologie des dépôts obtenus. Les images MEB montrent la formation de dépôt de nickel dans lequel les nanoparticules sont incorporées dans la matrice cristalline pour améliorer les propriétés mécaniques. Les revêtements obtenus sont très adhérents et uniformes en ajoutant le dérivé du calixarène comme additif organique à très faible concentration. Des images à trois dimensions du microscope à force atomique (AFM) confirment l'influence du dérivé de calixarène sur la qualité du dépôt. Les mesures de microdureté ont été réalisées et la structure des dépôts a été examinée par diffraction aux rayons X.

**Mots-clés:** électrodéposition; Ni; dérivé de calixarène, morphologie de surface, la microscopie électronique à balayage; AFM

## Abstract

The electrodeposition of Nickel in the presence of organic compound was studied systematically as function of the nature of the organic additive. The effects of various parameters such as nickel sulphate concentration, bath temperature, current density have been investigated on deposit physical appearance. The tolerance limits and the effect of combined organic additive have been identified under different experimental conditions. We have used scanning electron microscopy (SEM) to characterize the surface morphology of deposits. The SEM pictures show the formation of domain growth of nickel in which nanoparticles are mostly concentrated at domain boundaries and incorporated in the coating matrix to improve the surface mechanical properties. The coatings are found to be highly adherent and uniform by adding calixarene derivative as organic additive at very low concentration. Threedimensional AFM images confirm that the presence of calixarene derivative improves the surface smoothness. The microhardness measurements were performed and the structure of deposits was examined by X-ray diffraction.

**Keywords:** Electrodeposition; Ni; Calixarene derivative, Surface morphology; Scanning electron microscopy; AFM