



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTER DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE BLIDA 1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE MECANIQUE

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de Master en génie mécanique

Option : Matériaux et Traitement de Surface

Thème :

*Réalisation et caractérisation de revêtements
d'alliages Cu - Ni par électrodéposition*

Proposé et dirigé par :

Dr : O. Hannache

présenté par :

Bahmed Abderrahmane

Année universitaire : 2013-2014

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Ma très chère mère, et mon très cher père, à leur grand sacrifice et le dévouement pour mon bonheur.

A mes frères et à toute ma famille.

Sans oublier ma grande mère.

A tous mes amis sans exception.

Et à toute la promotion de matériaux et traitement de surface 2014.

Mr : Bahmed Abderrahmane.

Remerciements :

Je remercie ALLAH tout puissant qui nous a donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Mes sincères remerciements à ma promotrice

*Madame Hannache,
pour ses conseils et orientations.*

Un très grand merci à

Mes amis et ma famille pour leur soutien morale et financier et leurs précieux conseils.

Je tiens à remercier vivement

*La technicienne de laboratoire des sciences et matériaux,
madame Bouafia Hanifa.*

*Les techniciens du laboratoire d'usinage, monsieur Agoun
Hakim et de celui du laboratoire de soudage.*

Mes remerciements vont également aux membres du jury

qui ont accepté d'examiner ce PFE.

ملخص:

التحليل الكهربائي لسبائك النحاس والنيكل يحمل خصائص مفيدة مثل مقاومة التآكل والصلابة. هذا ما يجعلها مثيرة للاهتمام من الناحية العملية في مختلف المجالات, مثل إنتاج الهيدروجين عن طريق التحليل الكهربائي في أقطاب النحاس باستخدام هذه السبائك المغلفة. الغرض من عملنا هذا هو ترسيب وتوصيف النحاس والنيكل والنيكل النقي على النحاس الركيزة وطلاء السبائك في اثنين من حمامات الكبريتات. ويتم معاينة النتائج التي تم الحصول عليها من قبل مختلف التجارب: قياس السماكة، اختبارات التآكل من فقدان في الكتلة في محلول 1KOH مول، واختبار الأشعة السينية التنصاق بواسطة الشبكة الاختبار، وتظهر النتائج أن الصلابة و السمك و البنية البلورية والمقاومة للتآكل، تعتمد على شروط التحليل الكهربائي وخاصة كثافة التيار.

Résumé :

Les alliages cuivre nickel électrodéposés présentent des propriétés intéressantes telles que la résistance à la corrosion et la dureté. Ceci les rend intéressant, en pratique, dans différents domaines tel que la production d'hydrogène par électrolyse en utilisant des cathodes en cuivre revêtues de ces alliages.

L'objet de notre travail est la déposition et la caractérisation des revêtements d'alliages cuivre-nickel et de nickel pur sur un substrat en cuivre, à partir de deux bains à base de sulfates.

La caractérisation des dépôts obtenue est réalisée par différents essais: mesure d'épaisseur, essais de corrosion par le test de perte en masse dans une solution de $\text{KOH } 1\text{M}$, l'adhérence par le test de quadrillage, les essais de microdureté et la diffraction des rayons X. Les résultats ont montré que la dureté, l'épaisseur, la structure cristalline, ainsi que la résistance à la corrosion dépendent des conditions d'électrodéposition notamment la densité de courant.

Abstract :

The need to improve the resistance of metals against corrosion, license development of the electrolytic alloy copper-nickel deposits, by the incorporation of solid particles, in the structure of copper.

The object of our work is the characterization of the deposits of alloys copper-nickel and pure nickel on a copper substrate. These deposits are obtained starting from three baths of electrodepositing, sulphated, two baths with two different compositions out of nickel for the alloy copper-nickel deposits and only one bath for the pure nickel deposit.

The characterization of the deposits obtained is made by tests of measurement thickness of coating by two methods, the cut metallographic like method destructive and the apparatus destructive ultrasound like method, the tests of corrosion makes by the test of loss in mass in a solution of KOH 1M, adherence by the test of squaring, the tests of microhardness and diffraction of x-rays.

Sommaire

Table des matières :

Liste des figures -----

Liste des tableaux -----

Introduction général -----

Chapitre I : Méthode de dépôt électrochimique.

I-1 : Introduction -----1

I-2 : Principe de la déposition électrochimique- -----1

I-3 : Mécanismes d'électrodéposition -----3

I-3-1 : Le transfert de masse-----3

I-3-2 : Le transfert de charge -----3

I-3-3 : La cristallisation -----3

I-3-4 : La germination et croissance -----4

I-4 : Les paramètres qui influencent l'électrodéposition -----5

I-4-1 : Nature du bain-----5

I-4-2 : PH de bain-----6

I-4-3 : Agent d'addition-----6

I-4-4 : Densité du courant -----6

I-4-5 : Température-----7

I-4-6 : L'agitation-----7

II : Préparation de surface-----7

II-1: Introduction -----7

II-2: Adhérence -----8

II-3: L'Aspect -----8

II-4 : Les opérations de préparation des surfaces -----	9
II-4-1 : Dégraissage -----	9
II-4-2 : Décapage -----	9
II-4-3 : Rinçage -----	10
II-5 : Décapage du cuivre et ses alliages -----	10

Chapitre II : Électrodéposition des alliages.

II-1 : Généralité sur les alliages cuivre-nickel -----	12
II-2 : Phénomènes de codé-position dans l'élaboration des alliages -----	13
II-3 : Électrodéposition d'alliages cuivre-Nickel -----	15
II-4 : Revêtement électrolytique de nickel -----	17

Chapitre III : Méthodes expérimentales.

III-1 : Introduction -----	18
III -2 : Réalisation de la cellule d'électrodéposition -----	18
III-3 : Préparations des échantillons -----	19
III-4 : Pesé -----	20
III- 5 : Préparations des solutions -----	20
III-5-1 : Pour le décapage de substrat -----	20
III-5-2 : Pour le bain d'électrodéposition -----	20
III-5-2-1 : Bain pour les alliages (Cu-Ni) -----	21
III-5-2-2 : Bain de nickel pur (Ni) -----	22
III-5-3 : pour les essais de corrosion -----	22
III-6 : Matériel utilisé -----	22
III-7 : Electrodes utilisés-----	23
III-7-1 : Les cathodes -----	23
III-7-2 : L'anode -----	23

III-8 : Préparation de surface	23
III-8-1 : Le dégraissage	24
III-8-2 : Le décapage	24
III-9 : Montage expérimental	24
➤ Le courant	25
III-10 : Les revêtements	26
➤ Test de montage	26
III-10-1 : Les revêtements d'alliages (Cu-Ni)	26
➤ Bain I : forte composition en nickel	26
➤ Bain II : faible composition en nickel	28
III-10-2 : Les revêtements de nickel pur	28
III-11: Contrôle de l'aspect	29
III-12 : Mesures des épaisseurs des revêtements	30
III-12-1 : méthodes destructive	30
III-12-2 : Méthodes non destructive	30
➤ Principe	30
III-13 : Test d'aimantation	31
III-14: Etude métallographique	31
III-14-1 : le découpage	31
III-14-2 : L'enrobage	31
III-14-3 : le pré-polissage	32
III-14-4 : le polissage de finition	32
III-15 : Essai de corrosion	34
III-15-1: Essais de perte de masse	34
III-16 : Test d'adhérence	34
III-17 : Essai de micro-dureté	34
III-18 : Caractérisation par diffraction des rayons X	35

➤ Principe -----	35
------------------	----

Chapitre IV : Résultats et interprétations.

IV-1 : Introduction -----	38
IV-2 : caractérisation des dépôts -----	38
IV-2-1 : Revêtement Cu-Ni -----	38
IV-2-1-1 : Bain I : forte composition en nickel -----	38
➤ Aspect -----	38
IV-2-1- 2: Bain II : faible composition en nickel -----	39
IV-2-2 : Revêtement Ni pur -----	39
IV-3 : Test d'aimantation -----	40
IV-4 : Test d'adhérence -----	40
IV-5 : résultat de mesure des épaisseurs -----	40
IV-5-1 : Méthode non destructif -----	40
IV-5-2 : méthode destructif-----	43
IV-6 : Métallographie-----	45
IV-6 -1 : Pour le métal de base -----	46
IV-6 -2 : pour le revêtement Cu-Ni (bain I) : forte composition en nickel -----	46
IV-6-3 : Revêtement Cu-Ni (bain II) : faible composition en nickel -----	46
IV-6 -4 : Revêtement de nickel pur -----	46
IV-7 : Les tests de perte en masse -----	47
IV-7-1 : Les revêtements Cu-Ni (bain I) : forte composition en nickel -----	50
IV-7-2 : Les revêtements Cu-Ni (bain II) : faible composition en nickel et Ni pur -----	50
➤ Conclusion -----	51

IV-8 : Résultat des mesures de microduretés -----51

IV-9 : Etude des revêtements par diffraction des rayons x -----56

Conclusion général.

Introduction générale:

L'amélioration des revêtements d'alliages électrodéposés a considérablement accru le champ de leur application notamment dans les techniques de traitement de surface. Parmi ces alliages les cupro-nickels présentent un grand intérêt. Ces alliages confèrent aux substrats des propriétés intéressantes dans divers domaines : protection contre la corrosion, revêtements magnétique, résistance à l'usure, industrie microélectronique (déposition de multicouches), décoration, conductibilité thermique...

- Dans le domaine de la protection contre la corrosion, ils augmentent considérablement la résistance à la corrosion qui est meilleure que le nickel pur dans des atmosphères réductrices et meilleure que le cuivre dans les atmosphères oxydantes.
- Dans le domaine de la décoration, les alliages électrolytiques se présentent facilement à l'état brillant sans nécessiter l'addition d'agents brillants.

Une application intéressante des revêtements cuivre nickel sur un substrat en cuivre est leur utilisation comme cathode pour la production d'hydrogène par électrolyse. Plusieurs travaux ont montrés que ces revêtements conduisent à un meilleur rendement lors de l'opération d'électrolyse, ainsi qu'une faible consommation d'énergie. La modification des paramètres d'électrodéposition conduit à une grande variété d'alliages de composition chimique différente pouvant améliorer la production d'hydrogène [5] [6] [7] [8].

Notre travail entre dans le cadre de la précédente application on la consacré à la déposition simultanée du cuivre et du nickel sur des substrats en cuivre, puis à la caractérisation des alliages cuivre nickel obtenus suivant différents paramètres opératoires. La partie expérimentale a été réalisée au niveau de laboratoire de SDM du département de génie mécanique.

Notre travail comporte d'abord une partie bibliographique qui traite :

Chapitre I : Méthode de Dépôt électrochimique.

Dans ce chapitre nous allons fait une revue bibliographie sur les revêtements électrochimique pour les métaux purs, et les paramètres qui influencent sur l'électrodéposition, et nous allons présenter les différentes étapes de la préparation des surfaces et particulièrement pour le cuivre.

Chapitre II : Electrodeposition des alliages.

Dans ce chapitre nous allons faire une généralité sur les alliages cuivre-nickel, et le mode de codéposition de ses alliages.

Chapitre III: Méthodes expérimentales.

Dans ce chapitre nous allons parler de la conception d'une cellule d'électrodeposition pour effectuer les dépôts électrolytiques, puis des expériences pour réaliser des revêtements d'alliages cuivre-nickel avec deux paramètres opératoires différentes :

- Composition du bain.
- densités de courant.

Pour pouvoir comparer les propriétés des alliages nous avons également élaboré un revêtement de nickel pur et nous avons cité les différentes techniques de caractérisation des dépôts obtenues par la voie électrochimiques

Chapitre IV: Résultats et interprétations.

Les revêtements obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes :

- mesure d'épaisseur.
- Essai de corrosion par le test de perte en masse.
- L'adhérence par le test de quadrillage.
- Essais de microdureté.
- Etude par diffraction de rayons X.

Et enfin une conclusion.

Liste des figures :

Chapitre I :

Figure I-1 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse- -----	2
Figure I-2 : Mécanisme de la cristallisation -----	4
Figure I-3 : Mécanisme de la germination et la croissance -----	5
Figure I-4 : Surface d'une pièce non préparée-----	8
Figure I-5 : Les étapes de dégraissage-----	9

Chapitre II :

Figure II-1 : Réseau cristallin cfc-----	12
Figure II-2 : solution solide Cu-Ni -----	13
Figure II-3 : Diagramme d'équilibre des cupro-nickels -----	13
Figure II-4 : Courbes de polarisations du dépôt d'un alliage et des deux métaux M_1 et M_2 -	15
Figure II-5 : variation du paramètre de la maille a en fonction de la composition chimique en cuivre -----	16

Chapitre III :

Figure III-1 : Le couvercle-----	19
Figure III-2 : Les portes des échantillons-----	19
Figure III-3 : Cellule de l'électrodéposition-----	19
Figure III-4 : Balance Analytique utilisé-----	20
Figure III-5 : Cathode en cuivre pur-----	23
Figure III-6 : Anode en nickel pur-----	23
Figure III-7 : Cathode avant préparation de surface -----	23
Figure III-8 : Cathode après préparation de surface-----	23

Figure III-9: Montage expérimental-----	25
Figure III-10 : les dépôts de test de montage-----	26
Figure III-11: Appareil Posi Test (DFT) -----	31
Figure III-12 : Enrobeuse STRUERS -----	32
Figure III-13: polisseuse-----	32
Figure III-14 : Polisseuse de finition-----	33
Figure III-15 : Microscope optique de type Carl Zeiss-----	33
Figure III-16 : schéma de fonctionnement de microdureté -----	35
Figure III-17 : Le diffractomètre- -----	36
Figure III-18 : diffraction des rayons X par une structure cristalline-----	36
Figure III-19 : Exemple de diffractogramme-----	37

Chapitre IV :

Figure IV-1 : les échantillons de revêtement Cu-Ni (bain I) -----	39
Figure IV-2 : les échantillons de revêtement Cu-Ni (bain II) -----	39
Figure IV-3 : les échantillons de revêtement Ni pur-----	40
Figure IV-4 : variation de l'épaisseur des revêtements Cu-Ni (bain I) pour différents points du substrat-----	42
Figure IV-5 : variation de l'épaisseur des revêtements Cu-Ni (bain II) pour différents points du substrat -----	42
Figure IV-6 : variation de l'épaisseur des revêtements de Ni pour différents points du Substrat-----	43
Figure IV-7 : Les images de mesure des épaisseurs des revêtements Cu-Ni (bain I) par imagej-----	44
Figure IV-8 : Les images de mesure des épaisseurs des revêtements Cu-Ni (bain II) par imagej-----	44
Figure IV-9 : Les images de mesure des épaisseurs de revêtement Ni pur par imagej-----	45

Figure IV-10 : la microstructure de cuivre -----	46
Figure IV-11 : les microstructures des revêtements Cu-Ni (bain I) -----	46
Figure IV-12 : les microstructures des revêtements Cu-Ni (bain II) -----	47
Figure IV-13 : La microstructure de revêtement Ni pur-----	47
Figure IV-14 : Graphique des résultats de perte en masse des revêtements Cu-Ni (bain I) dans une solution KOH 1M-----	49
Figure IV-15 : Graphique des résultats de perte en masse des revêtements Cu-Ni (bain II) dans une solution KOH 1M-----	49
Figure IV-16 : Graphique des résultats de perte en masse du revêtement (Ni pur) dans une solution KOH 1M-----	50
Figure IV-17 : Image au MEB Cu-Ni (10 mA/Cm ²) -----	53
Figure IV-18 : Image au MEB Cu-Ni (30mA/Cm ²) -----	54
Figure IV-19 : Image au MEB Cu-Ni (50 mA/Cm ²) -----	54
Figure IV-20 : image du MEB du dépôt Cu-Ni Bain I-----	55
Figure IV-21 : graphique de micro-dureté de revêtement Cu-Ni (bain I) -----	55
Figure IV-22 : graphique de micro-dureté de revêtement Cu-Ni (bain II) -----	56
Figure IV-23 : graphique de micro-dureté Substrat(Cu)-Interface- revêtement Ni pur-----	56
Figure IV-24 : Diffractogramme aux rayons X de revêtement Cu-Ni (10 mA/Cm ²) -----	57
Figure IV-25 : Diffractogramme aux rayons X de revêtement Cu-Ni (30 mA/Cm ²) -----	58
Figure IV-26 : Diffractogramme aux rayons X de revêtement Cu-Ni (50 mA/Cm ²) -----	58

Liste des tableaux :

Chapitre I :

Tableau I-1 : Composition types de solutions de décapage pour le cuivre et ses alliages ----11

Chapitre II :

Tableau II-1: Potentiels normaux d'oxydoréduction de quelques éléments usuels -----14

Chapitre III :

Tableau III-1 : Les masses pesées pour la préparation du bain (I) -----21

Tableau III-2 : Les masses pesées pour préparation du bain (II) -----21

Tableau III-3 : Les masses pesées pour le bain de Ni pur-----22

Tableau III-4 : Les paramètres de dépôt de test de montage-----26

Tableau III-5 : Les paramètres des dépôts d'alliage Cu-Ni (bain I) -----27

Tableau III-6 : Les masses des échantillons des dépôts Cu-Ni (bain I) -----27

Tableau III-7 : Les paramètres des dépôts d'alliage Cu-Ni (bain II) -----28

Tableau III-8 : Les masses des échantillons des dépôts Cu-Ni (bain II) -----28

Tableau III-9 : Les paramètres des dépôts (Ni pur) -----29

Tableau III-10 : Les masses des échantillons des revêtements (Ni pur) -----29

Chapitre IV :

Tableau IV-1 : Les résultats de mesure des épaisseurs des revêtements-----41

Tableau IV-2 : Les résultats de mesure des épaisseurs des revêtements par imagej-----43

Tableau IV-3 : Les résultats de perte en masse des revêtements dans une solution KOH

1M-----48

Tableau IV-4 : Les résultats de mesure micro-dureté de substrat-Interface-Revêtement

Ni pur-----51

Tableau IV-5 : Les résultats de microdureté-----	52
Tableau IV-6 :Les résultats de diffraction des rayons x-----	59
Tableau IV-7 : Fiche ICDD de nickel-----	59
Tableau IV-8 : Fiche ICDD de cuivre-----	59

I-1: Introduction :

La méthode de revêtement par électrodéposition est une technique de dépôt simple et peu coûteuse. Elle peut être faite par électrolyse à partir d'un électrolyte contenant les sels d'éléments constituant le composé à synthétiser. Les dépôts peuvent être faits à température ambiante ce qui est très important quand l'inter diffusion n'est pas recherché. Elle peut aussi permettre de préparer des multicouches de bonne qualité structurale [1]. L'électrodéposition a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface:

- Résistance à la corrosion.
- Grandes possibilités dans le choix des dépôts de métaux ou alliages.
- Epaisseurs variables.
- Aspect (matériaux semi brillant, brillant, satiné...).
- Propriétés optiques.
- Soudabilité.
- Conductibilité, résistance de contact.
- Dureté.
- Résistance à l'usure, à l'abrasion, ou frottement.
- Rugosité.

L'autre avantage de cette technique est qu'elle peut être pilotée par ordinateur rendant le contrôle du temps de dépôt et du potentiel appliqué plus facile. Pour la réalisation de certaines nanostructures, l'électrodéposition s'avère plus adéquate et moins onéreuse que les techniques physico-chimiques faisant appel à des vides poussés. Le dépôt électrolytique s'élabore lorsque la pièce, en contact avec un électrolyte approprié, est suffisamment polarisée négativement, l'anode polarisée positivement étant soluble ou insoluble [2].

I-2 : Principe de la déposition électrochimique [1]:

L'électrodéposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode: potentiostatique, intensiostatique, en mode pulsé ou continu. Plusieurs types de milieux sont envisageables de manière courante, il s'agit d'environnements aqueux. L'électrolyte est par définition le milieu d'immersion de l'électrode contenant l'espèce à oxyder ou à réduire. Si une électrode métallique est plongée dans un bain contenant un de ses sels, un échange électronique peut s'établir entre les atomes appartenant à l'électrode et les ions contenus dans l'électrolyte suivant la réaction :



Cette réaction traduit un équilibre électrochimique, la relation de Nernst [3] détermine le potentiel d'équilibre E_{eq} du métal dans l'électrolyte :

$$E_{eq} = E_{Mn+/M}^0 + (RT/nF) * \ln [a_{Mn+}/a_M].$$

Ou a_{Mz+} et a_M représentent les activités du métal sous ses formes oxydées et réduites, $E_{Mn+/M}^0$: représente le potentiel standard de l'équilibre, R : constante des gaz parfaits, T : température, n : nombre de moles d'électrons échangés, F : constante de Faraday (96485 C*mol⁻¹).

Lorsque l'électrode est polarisée de manière à engendrer une réaction, elle prend alors un potentiel E_I différent de son potentiel d'équilibre E_{eq} . On définit ainsi une surtension d'électrode η :

$$\eta = E_I - E_{eq}.$$

Expérimentalement, nous mesurons une surtension d'électrode (η_{exp}) qui diffère de cette valeur propre η par un terme de chute ohmique IR, selon l'équation :

$$\eta_{exp} = \eta + IR_s.$$

Ou R_s : la résistance de la solution comprise entre l'électrode de travail et celle de référence et I, le courant d'électrolyse.

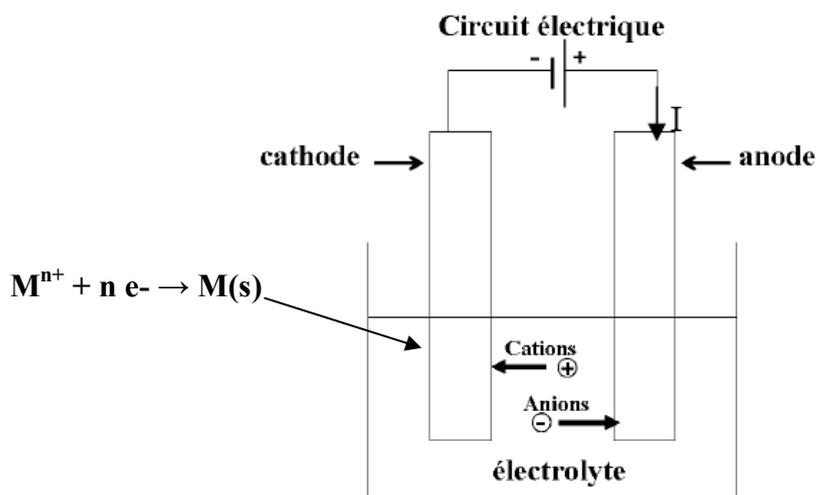


Figure I-1 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.

I-3 : Mécanismes d'électrodéposition [1] :

Si un électrolyte contient un sel métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électrocristallisation se fait par les trois étapes suivantes :

I-3-1 : Le transfert de masse [1] :

Ce transfert correspond à l'apport des ions hydratés du sein de la solution jusqu'à l'interface (métal - solution). Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène :

- la différence de potentiel entre l'anode et la cathode entraîne la migration des ions sous l'effet du champ électrique.
- sous l'effet du gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode solution, une diffusion des ions tend à compenser la consommation de matière à l'électrode.
- La convection de la solution (agitation mécanique, thermique ...).

I-3-2 : Le transfert de charge [1] :

Le transfert de charge de l'ion métallique a fait l'objet de plusieurs théories. Celle qui est retenue précise que l'ion solvate vient s'adsorber après perte de l'hydratation, sur la surface (adion), et diffuse alors superficiellement sous la forme d'adion vers une imperfection de la surface pour s'y intégrer. Par ailleurs, les transferts de charges s'effectuent le plus fréquemment en plusieurs réactions transformant l'adion en adatome (atome adsorbé).

I-3-3: La cristallisation [1]:

Le processus de la formation du dépôt peut se décomposer en deux processus principaux : la germination, et la croissance des germes formés. En général, l'électrocristallisation comprend trois étapes :

- I. La formation d'adatomes M_e (atome adsorbé) métalliques, M_e adsorbé, sur le substrat métallique.
- II. La formation d'une phase bi- dimensionnelle (2D) et/ou à trois dimensions (3D) après une phase de germination et de croissance de germes.
- III. La croissance en 3D du dépôt de M_e .

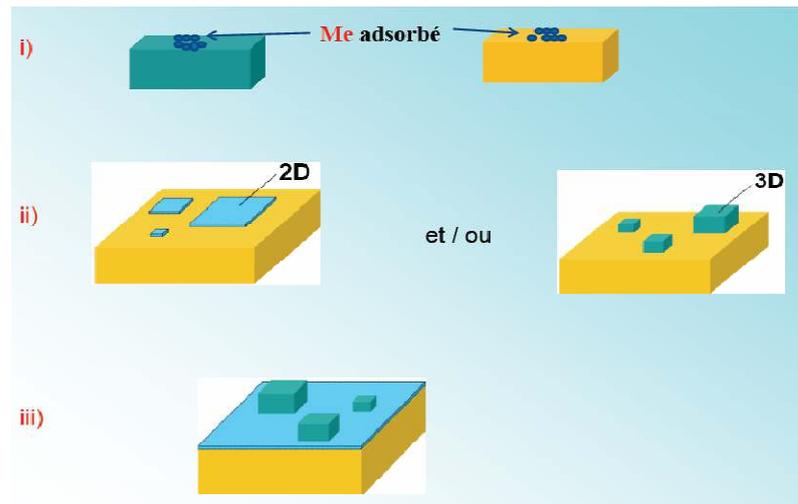


Figure I-2 : Mécanisme de la cristallisation [1].

I-3-4: La germination et croissance :

La germination est caractérisée par la vitesse de germination V_G qui est une grandeur scalaire donc le développement de ces germes est isotrope (identique dans toutes les directions de l'espace). La croissance des germes s'effectue à la vitesse V_C (V_C est une grandeur vectorielle, donc la croissance est en générale orientée).

- Si $V_G \gg V_C$, un grand nombre de cristaux se forment et ne vont pas se développer, on obtient un dépôt à grains fins.
- Si $V_C \gg V_G$, il y a peu de germes qui vont se former, mais ils vont croître vite. Les cristaux obtenus sont de taille importante et orientée.

L'adhérence dépend de la grosseur des grains. Quand les grains sont gros, ils sont issus de quelques germes seulement. Il y aura donc une possibilité de croissance dirigée et une texture de cristallisation. Les dépôts à gros grains ne conviennent pas en galvanoplastie à cause du manque de cohésion entre eux et le dépôt obtenu est peu couvrant. Il faut chercher les facteurs qui favorisent l'obtention de petits cristaux pour maximiser l'adhérence.

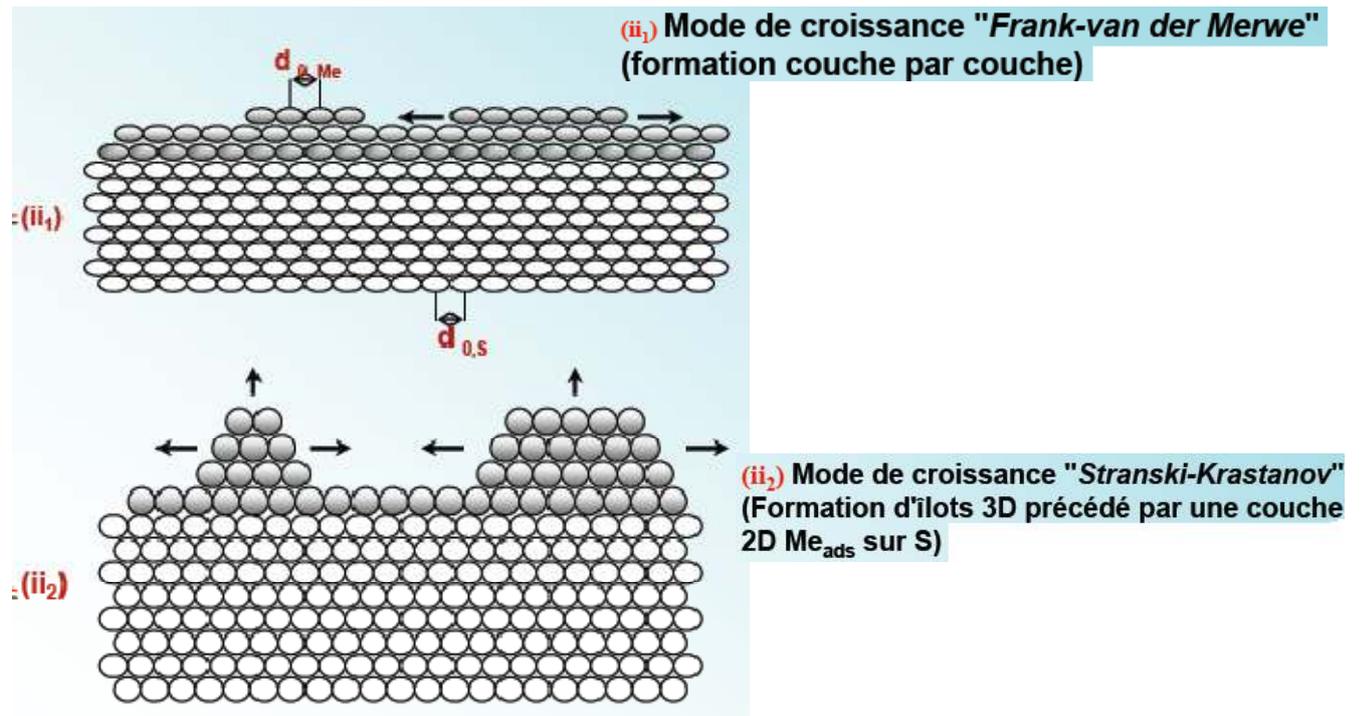


Figure I-3: Mécanisme de la germination et la croissance [4].

I-4: Les paramètres qui influencent l'électrodéposition [5]:

Afin d'obtenir des dépôts correspondant aux caractéristiques recherchées il est essentiel de bien choisir les bains ainsi que les paramètres tels que la température, la densité de courant et l'agitation. L'adjonction de certaines substances dans l'électrolyte peut engendrer des modifications de cinétiques et de croissances des dépôts. Ces additifs métalliques ou organiques permettent de modifier sensiblement les propriétés physico-chimiques des dépôts et de contrôler certaines caractéristiques (taille des cristallites, absence de piqures...).

I-4-1: Nature du bain [5] :

L'utilisation d'un bain de bonne conductivité et d'une satisfaisante stabilité, dans l'objectif de reproductibilité, est nécessaire. Les sels principaux fournissent des ions métalliques pour la déposition. En général on utilise des bains qui contiennent une concentration élevée des ions métalliques. Une faible concentration de ses ions conduisent à une mauvaise répartition des lignes de courant. On ajoute souvent un sel conducteur qui a le même anion que le sel métallique (ex : K^+Cl^- si on a $ZnCl_2$) pour augmenter la conductibilité et donc diminuer la résistivité de l'électrolyte.

I-4-2 : pH de bain [5] :

Le PH de bain conditionne la nature et la stabilité des combinaisons chimiques entre les ions métalliques et d'autre ions d'où son actions sur les cinétiques de réduction des métaux.

I-4-3 : Agent d'addition [5] :

Les agents d'additions ajoutés en faibles quantités dans le bain renforcent la polarisation des métaux et favorisent leur codéposition. Ils peuvent le plus conférer aux dépôts certaines qualités physiques :(résistance mécanique, aspect régulier ou brillant).

I-4-4: Densité du courant [5] :

La densité du courant donnée par la loi :

$$J= I/S.$$

- I : l'intensité de courant en (ampère), A.
- J : densité de courant en (A/dm²).
- S : la surface de l'échantillon à anodiser (dm²).

Le temps nécessaire à l'élaboration d'un revêtement est calculé à l'aide de la Loi de Faraday, en supposant un rendement faradique de 100%, les réactions parasites sont alors négligées. La relation utilisée est alors :

$$Q = n_{e^-} \times F = I \times t$$
$$n_{\text{métaldéposé}} = \frac{n_{e^-}}{z} = \frac{Q}{z \times F} = \frac{I \times t}{z \times F}$$

Q : Quantité d'électricité, I : Courant imposé, F : Constante de Faraday (96485 C*mol⁻¹).

t : Temps de dépôt, ne⁻ : nombre de moles d'électrons échangés z : Nombre d'électrons échangée.

La densité du courant agit sur les cinétiques de réduction des métaux soit directement, en fixant le potentiel dynamique, soit indirectement, par contrôle des phénomènes de diffusion.

En augmentant la densité de courant on privilégie la vitesse de germination V_G . Les germes formés vont être de plus en plus nombreux et leur croissance va diminuer. Ceci conduit à une augmentation de la finesse des grains des revêtements.

I-4-5: Température :

Une élévation de température de l'électrolyte peut entraîner une modification à assez grande des propriétés dont dépend la composition de l'alliage.

- Augmentation de la concentration des métaux dans la couche cathodique de diffusion (augmenter le flux de matière) d'où l'augmentation de la cinétique du dépôt.
- Favoriser la croissance et diminuer V_G .
- Abaissement de la polarisation cathodique.
- Modification du potentiel statique des métaux.
- Modification du rendement individuel.

I-4-6: L'agitation :

Elle assure l'homogénéisation de la concentration du bain par apport régulier d'ions. Elle cause aussi le départ des bulles de gaz se formant sur le dépôt en cours d'élaboration et qui sont source de piqures. Elle favorise dans certains cas la mise en suspension de particules solides se déposant en bas du bain.

II : Préparation de surface [6] :**II-1: Introduction :**

La préparation de surface, est une opération préalable utilisée le plus souvent, pour la mise en condition des surfaces de façon à les rendre aptes à recevoir (une finition, une couche, un dépôt...), en éliminant les éléments gênants et la mise à nu du métal. Ainsi défini, le groupe des préparations de surfaces est constitué, pour l'essentiel, par les dégraissages, les décapages, les brillantages et les polissages. La maîtrise de cette préparation avant traitement de surface est essentielle dans la mesure où l'expérience démontre que 90 % des échecs en TS: les problèmes d'aspect, d'adhérence, de tenue à la corrosion ... sont imputables à une mauvaise préparation de surface.

II-2: Adhérence [6] :

Pour assurer une bonne adhérence entre la surface à traiter et la couche à faire adhérer il faut avoir la force de liaison suffisante. Pour que ces liaisons puissent se développer correctement, il faut éliminer de la surface la graisse, eau, couche passivée, oxydes, sels résiduels, etc.

II-3: L'Aspect [6] :

Pour les applications où l'aspect a de l'importance, il faut tenir compte de la transmission des états de surface: un revêtement ne peut pas toujours masquer les imperfections du métal de base et certaines techniques les amplifient. Pour les revêtements transmettant la lumière à travers leur épaisseur, la préparation doit éliminer toute trace (marques de feutre, etc.) et ne pas créer de zones de teintes différentes.

Avant tout dépôt de revêtement la surface de la pièce doit être parfaitement propre et apte à recevoir celui-ci. Il est donc nécessaire d'éliminer les 3 grandes catégories de souillures suivant :

- **Les graisses et huiles :** par des opérations de **DEGRAISSAGE**.
- **Les oxydes :** (la rouille et la calamine) par des opérations de **DECAPAGE**

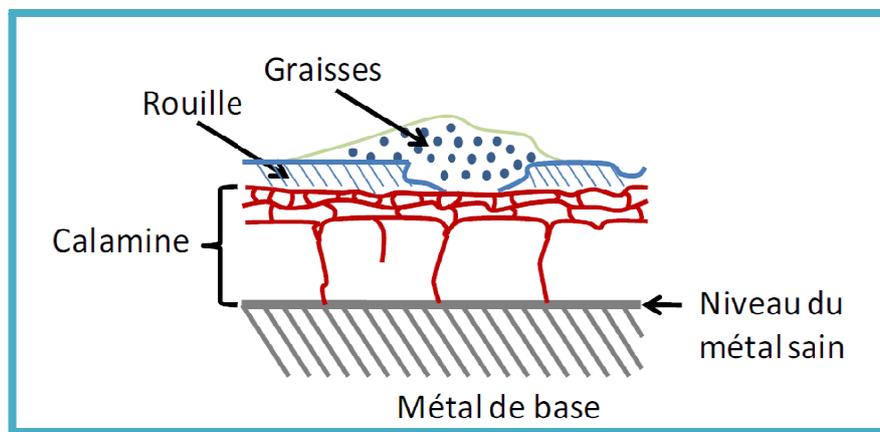


Figure I-4 : Surface d'une pièce non préparée [7].

II-4: Les opérations de préparation des surfaces:**II-4-1: Dégraissage [7] :**

Les pièces sont immergées ou aspergées d'un produit dégraissant dont l'action repose sur les paramètres suivants :

- Une température élevée (>60°C), qui permet de fluidifier les huiles.

- Une base minérale alcaline capable de transformer les graisses et huiles en savon solubles dans l'eau.
- Des tensio-actifs organiques complexes qui permettent de décoller et empêcher la redéposition des corps gras.

- La dissolution : La base minérale attaque les graisses et les transforme en savon.

- Le décollement : le mouillant se glisse entre le métal et la graisse.

- Emulsification : les tensio-actifs vont fractionner les particules de graisses instables afin qu'elles se dispersent en gouttes de très petite taille devenant ainsi stable.

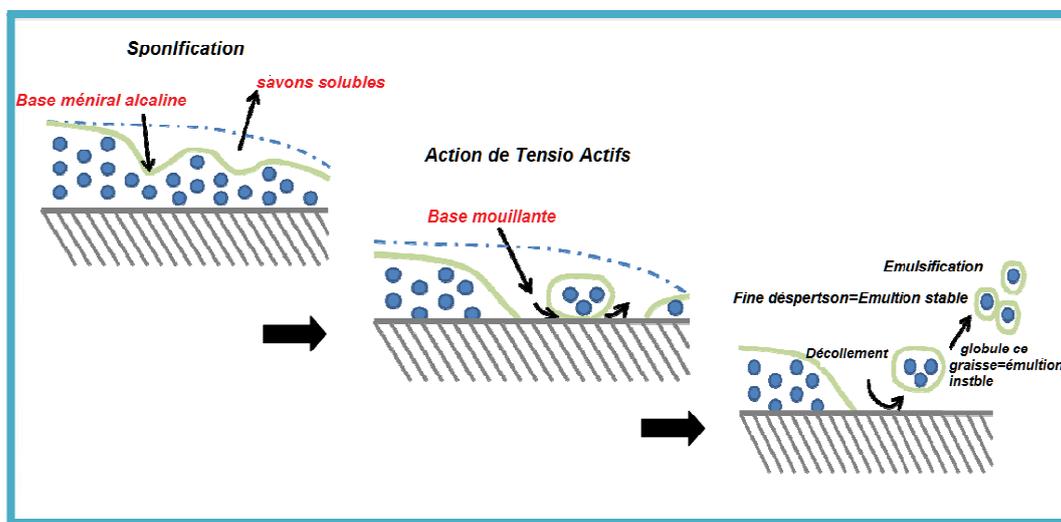


Figure I-5: Les étapes de dégraissage [7].

II-4-2 : Décapage [7] :

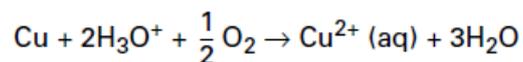
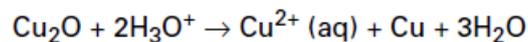
Le décapage chimique sert à l'élimination par voie chimique des couches d'oxydes formées lors de traitements thermiques et/ou mécaniques antérieurs (décalaminage). Le décapage chimique procède par la dissolution acide/base de l'oxyde superficiel puis par la corrosion généralisée du métal sous-jacent.

II-4-3 : Rinçage [7]:

Les opérations de rinçage se situent entre chaque opération de bains actifs. Le rôle du rinçage est d'éviter d'amener des éléments polluants d'un bain actif à un autre, il procède par dissolution des polluants. La plupart des lignes sont équipées avec des rinçages en cascades afin d'économiser l'eau et d'augmenter la qualité du rinçage.

II-5: Décapage du cuivre et ses alliages [8] :

Le cuivre se recouvre d'une couche d'oxydes, mélange d'oxyde cuivrique CuO, facilement soluble dans les acides, et d'oxyde cuivreux Cu₂O, plus difficilement soluble. Pour les alliages cuivreux (laitons, bronzes, maillechorts...), il y a lieu d'ajouter les oxydes des autres métaux ou éléments d'addition rentrant dans leur constitution : oxydes divers de zinc, de béryllium (alliage cuprobéryllium), d'étain ou de plomb. En raison de sa position dans l'échelle des potentiels, le cuivre n'est pas ou peu soluble dans la plupart des acides minéraux, contrairement à beaucoup de métaux, et nécessite la présence d'un agent oxydant tels que des sels ferriques, de chrome hexavalent, des nitrates ou des peroxydes. Le décapage du cuivre oxydé procède donc d'une dismutation de la cuprite Cu₂O, en milieu acide, et de la corrosion du substrat en présence d'oxydant selon les réactions:



Traditionnellement, le cuivre et ses alliages sont décapés dans des solutions à base d'acide nitrique ou chromique avec les problèmes inhérents au dégagement de vapeurs nitreuses fort irritantes. L'utilisation de peroxydes permet de pallier ces inconvénients. Le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) génère deux sous-produits non toxiques que sont l'eau et l'oxygène et ne crée donc aucun polluant supplémentaire. Il existe beaucoup d'autres solutions de décapage, exemple d'un décapage léger en utilisant une solution à 10% de H₂SO (tableau I-1).

Tableau 4 – Compositions types de solutions de décapage pour le cuivre et ses alliages [49][50][51]		
Métal ou alliage	Composition et condition	Commentaires
Cuivre	32 % (en volume) H ₂ SO ₄ 12 % (en volume) HNO ₃	• Élimination de couches d'oxydes « épaisses »
	12 % (en volume) H ₂ SO ₄ 37 g/L acide citrique	• Couches d'épaisseur « moyenne »
	50 mL/L H ₂ SO ₄ 100 g/L Fe ₂ (SO ₄) ₃ 50 < T < 80 °C	• Pas d'effet de brillantage
	100 mL/L H ₂ SO ₄ 100 mL/L H ₂ O ₂ (110 volumes) T _{ambiante}	• Léger effet de brillantage
	10 % (en volume) H ₂ SO ₄	• Décapage « léger »
	120 g/L persulfate d'ammonium	• Matage de la surface
	444 mL/L H ₂ SO ₄ 222 mL/L HNO ₃ 1 mL/L HCl 333 mL/L H ₂ O T _{ambiante}	• « Bain de blanc » • Effet de brillantage • Fort dégagement de vapeurs nitreuses • Refroidissement de la solution indispensable
Laitons : — premier titre	H ₂ SO ₄ 5 à 10 % oxydant (K ₂ Cr ₂ O ₇)	• Tendance à la dézincification (corrosion sélective). Le zinc se dissout alors que le cuivre reste intact. Il ne reste à la surface qu'une couche poreuse et friable de cuivre. La susceptibilité des laitons à la corrosion sélective augmente avec leur concentration en zinc : le laiton jaune (CuZn ₃₀) et le métal Muntz (CuZn ₄₀) sont très sensibles ; les laitons rouges (CuZn ₁₅) le sont beaucoup moins. L'adjonction d'étain (1 %) ou d'autres éléments (As, Sb, P) améliore nettement la résistance du laiton jaune (laiton d'amirauté).
— riche en zinc	Mélange sulfonitrique	
— « au plomb »	Traitement spécial si Pb > 2 % Élimination des résidus poudreux dans solution 25 % (en volume) HFB ₄	
Bronzes		• Pas de problème particulier mais attention au « bronze au béryllium » et au « bronze d'aluminium »
Maillechorts et cuproaluminiums	H ₂ SO ₄ dilué (5 % en volume) oxydant [K ₂ Cr ₂ O ₇ ou Fe ₂ (SO ₄) ₃]	
Cupronickels (Monel)	Mélange sulfonitrique H ₂ SO ₄ + oxydant	
Cuprochromes	Compositions identiques à celles du cuivre ou des laitons 1 à 2 % HF	
Cuprobéryllium	20 à 30 % (en volume) H ₂ SO ₄ , T = 80 à 90 °C	• Cet alliage peut présenter en surface de l'oxyde de béryllium BeO (cas de traitements thermiques sans atmosphère protectrice), particulièrement difficile à éliminer. • Nécessité de faire un décapage suivi d'un brillantage puis d'une dépassivation en milieu acide dilué.
	20 à 30 % (en volume) H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	
	Solution sulfochromique ou sulfurique-bichromate ou « bains de blanc »	

Tableau I-1 : Composition types de solutions de décapage pour le cuivre et ses alliages [8].

II-1 : Généralité sur les alliages cuivre-nickel [1] :

Le cuivre et le nickel sont mutuellement solubles en toutes proportions et ils ne forment donc qu'une solution solide de substitution α comme le montre le diagramme d'équilibre, illustré sur la figure (II-3). Cette phase conserve la même structure cfc (cubique à face centré) que celle des métaux (cuivre et nickel) qui la composent. Le paramètre de la maille augmente légèrement avec la composition chimique en cuivre, du fait que le rayon atomique du cuivre (1,28 Å) est légèrement supérieur au rayon atomique du nickel (1,246 Å).

Les propriétés de ces alliages varient régulièrement avec la composition. Seul le magnétisme se modifie de façon discontinue. Ainsi à 0°C les alliages contenant moins de 68.5% de nickel sont paramagnétiques alors que les alliages plus chargés sont ferromagnétiques, comme le nickel. On réserve habituellement le nom de cupro-nickel aux alliages contenant moins de 50% de nickel tandis que les alliages à teneur plus élevée en nickel sont dénommés nickel-cuivre (monel). De nombreuses additions d'éléments comme Fe, Mn, Al et Si sont possibles. Les cupro-nickels se caractérisent par :

- Une grande résistance dans de nombreux milieux, notamment les alliages monel, contenant 30 à 35 % en masse de cuivre, présentent une excellente tenue à la corrosion dans l'eau de mer et les atmosphères fluorées.
- Une insensibilité à la fissuration par corrosion sous contrainte.
- Une grande aptitude, d'autant meilleure que la teneur en nickel est importante, à conserver de bonnes caractéristiques à des températures de l'ordre de 300 à 400 °C.
- Des conductivités électriques et thermiques relativement faibles.

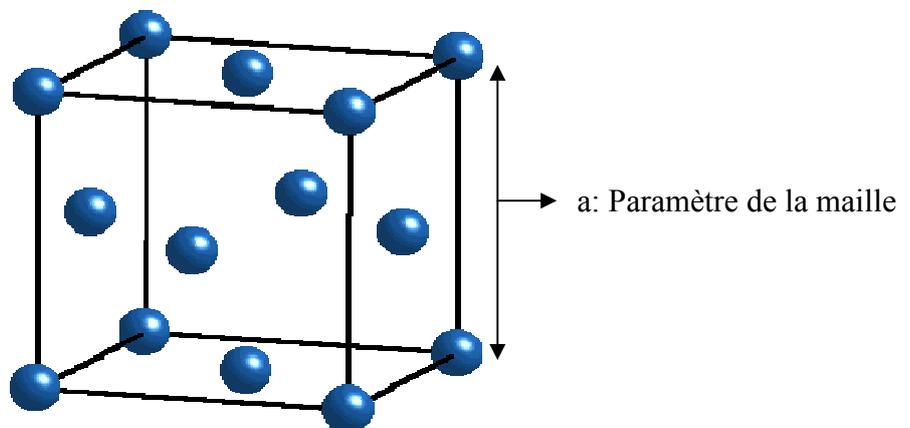


Figure II-1 : Réseau cristallin cfc.

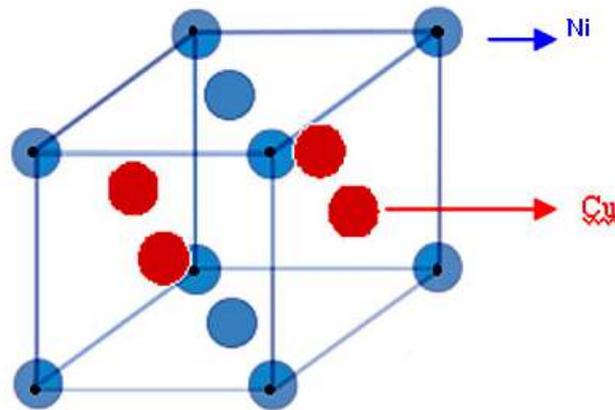


Figure II-2 : solution solide de substitution Cu-Ni.

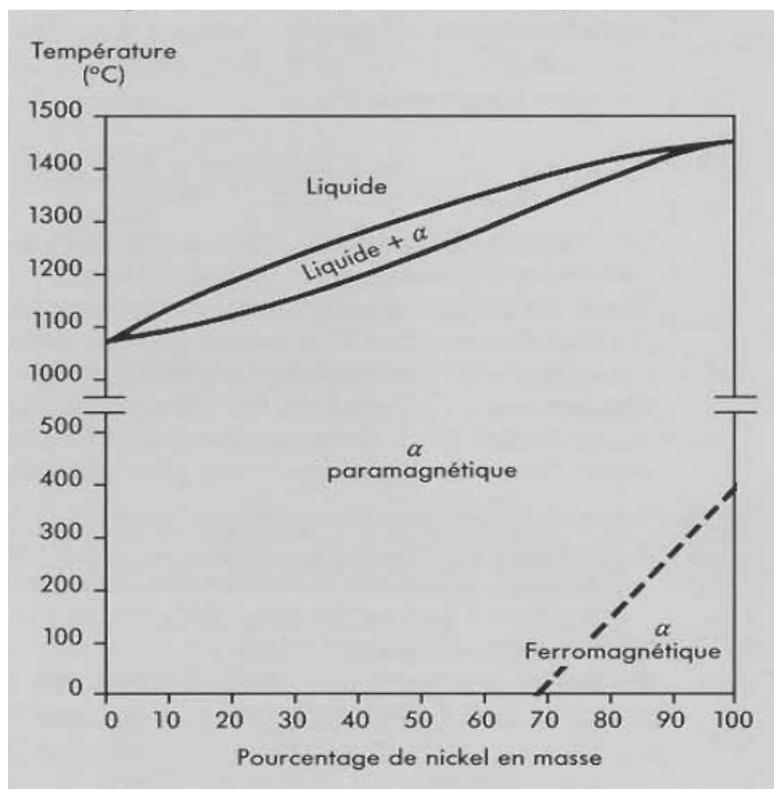


Figure II-3 : Diagramme d'équilibre des cupro-nickels [1].

II-2 : Phénomènes de codéposition dans l'élaboration des alliages [2] :

Théoriquement, l'électrocristallisation d'alliages résulte d'une codéposition d'au moins deux métaux pouvant cristalliser dans une phase du diagramme de phases. Dans certains cas, les alliages électrodéposés peuvent être obtenus avec une finesse de grains nanométrique, une structure mal cristallisée ou une structure amorphe.

Cependant, l'électro-cristallisation des alliages est plus complexe à étudier que celle des métaux purs. L'électrocristallisation rend possible l'existence de phases hors de leur domaine de stabilité thermique ainsi que celle de composés intermétalliques inconnus par ailleurs.

Pour que deux ou plusieurs éléments soient réduits simultanément à la cathode, il est nécessaire qu'ils se trouvent sous des formes ioniques telles qu'ils aient un même potentiel de dépôt Ed lors de l'électrolyse. Soit deux métaux : M_1 avec un potentiel de dépôt Ed_1 , et M_2 avec un potentiel de dépôt Ed_2 . Au cours d'une réaction d'électrodéposition, le potentiel s'écarte du potentiel d'équilibre et on observe un courant J , pour un potentiel de dépôt Ed variant avec le courant J .

$$Ed_1(J) = Eeq_1 + \eta_1 \quad \text{et} \quad E_2(J) = Eeq_2 + \eta_2.$$

Avec : Eeq potentiel d'équilibre et η la surtension.

Tableau 1 – Potentiels normaux d'oxydoréduction de quelques éléments usuels	
Réaction d'électrode	Potentiel normal, E^0 (V/ENH)
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+ 1,420
$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$	~ + 1,2
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0,800
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0,340
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,000
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	- 0,126
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	- 0,136
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	- 0,250
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	- 0,277
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	- 0,403
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	- 0,440
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	- 0,744
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	- 0,763
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	- 1,662
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	- 2,363

ENH : électrode normale à hydrogène.

Tableau II-1: Potentiels normaux d'oxydoréduction de quelques éléments usuels [3].

Les deux métaux, M_1 et M_2 , pouvant être codéposés s'il existe un potentiel $Ed(j_i)$, où les intensités partielles de dépôt de chacun des deux métaux, j_1 et j_2 , sont non nulles, le métal M_1 se dépose avec un courant j_1 alors que le métal M_2 avec le courant j_2 . La Figure (II-4) schématise le processus.

$$E_d(j_i) = Ed_1(j_1) = Ed_2(j_2).$$

Si les deux métaux possèdent des potentiels d'équilibre proches, tels que Pb-Sn, Ni-Sn, Ni-Co (Tableau II-1), ils seront codéposés plus facilement que ceux dont les potentiels sont éloignés. Lorsque les potentiels normaux des métaux qu'on désire codéposer sont trop éloignés, il est nécessaire de les rapprocher. Pour cela, diverses solutions peuvent être envisagées telles que:

- Réduction de la concentration des ions du métal le plus noble.
- utilisation d'agents complexant ou d'additifs.

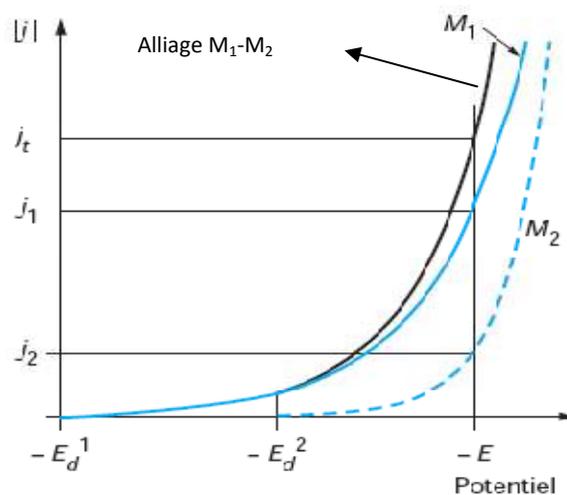
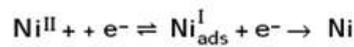
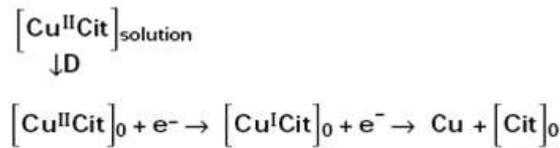


Figure II-4: Courbes de polarisations du dépôt d'un alliage et des deux métaux M_1 et M_2 [3].

II-3 : Électrodéposition d'alliages cuivre-Nickel [4]:

L'électrodéposition des alliages cuivre-Nickel a suscité de nombreuses études du fait de leur bonne résistance à la corrosion. Les potentiels d'équilibre du cuivre et du nickel sont éloignés : $E_{eq Ni^{2+}/Ni} = -0.25$ V/ENH, $E_{eq Cu^{2+}/Cu} = +0.34$ V/ENH (Tableau II-1). L'utilisation de complexant est absolument nécessaire pour rapprocher les potentiels de décharge des deux métaux. Le citrate trisodique ou le pyrophosphate sont les complexant les plus appropriés qui permettent de déplacer la courbe de dépôt du cuivre vers les potentiels négatifs. Le cuivre étant plus noble se dépose préférentiellement. Un schéma réactionnel a été développé [3] prenant en compte la réduction en deux étapes du complexe Cu-citrate et la décharge du nickel se produisant sur des sites actifs à la surface de l'alliage :



avec : [Cit]=C6H5O7.

Les alliages déposés correspondent en général à une solution solide homogène dont les propriétés de résistance à la corrosion dans l'eau de mer et en milieux fluorés sont excellentes.

Plusieurs travaux sur les alliages Cu-Ni électrodéposés, en mode galvanostatique utilisant trois électrodes, ont montré que :

- 1) Ces revêtements possèdent une bonne propriété vis-à-vis de la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. En effet, plusieurs études [5] [6] [7], ont montrés qu'une cathode en cuivre revêtue d'alliage Cu-Ni possède un meilleur rendement et une faible consommation d'énergie par rapport à la cathode classique en nickel, ce qui les rend intéressant dans ce domaine.
- 2) La composition chimique en nickel de ces alliages augmente lorsque la densité de courant augmente [8].
- 3) L'étude par diffraction des rayons X a montré que le dépôt est composé d'une solution solide Cu-Ni de structure cfc dont le paramètre de la maille, a, augmente avec le pourcentage en cuivre comme le montre la figure (I-5) [6] [8].

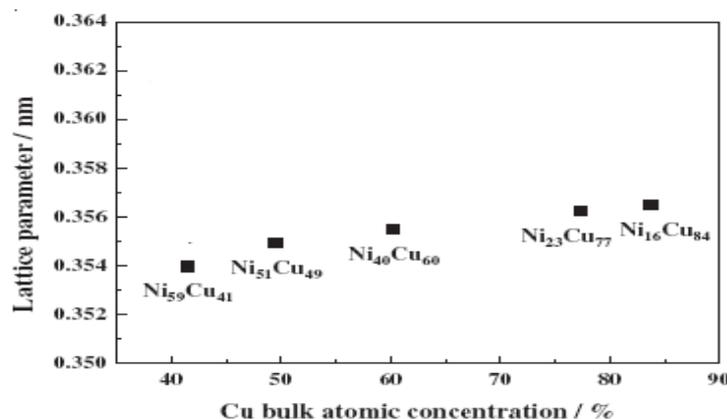


Figure II-5: variation du paramètre de la maille a en fonction de la composition chimique en cuivre [6].

- 4) Les dépôts sont généralement poreux et les grains sont fins [6].
- 5) Les revêtements ont une bonne résistance à la corrosion notamment dans le KOH 1M [7].

II-4: Revêtement électrolytique de nickel [9]:

Les dépôts de nickel réalisés par électrolyse en solution aqueuses représentent une activité industrielle importante et la consommation de nickel électrolytique est supérieure à la consommation des métaux classiquement utilisés pour les autres types de revêtement électrolytique tels que le chrome, le cuivre et le zinc. Ce type de dépôt sert en effet de support pour le chromage décoratif, il est également utilisé sous forme de revêtement très épais dans le domaine de l'électroformage. Les revêtements de nickel vont limiter la corrosion des substrats dans la mesure où il s'agit d'un élément noble. Le potentiel standard du couple Ni/Ni^{2+} est en effet égal à -0.25 V/ESH (-0.44 V/ESH pour le couple Fe/Fe^{2+} , -0.76 V/ESH pour le couple de Zn/Zn^{2+}). Le nickel résiste très bien dans tous les acides organiques et les bases fortes, il résiste relativement bien dans les acides minéraux réducteurs comme HF. Par contre, il peut être attaqué par l'acide nitrique dilué, notamment en présence de peroxyde d'hydrogène. Les dépôts de nickel s'effectuent par électrolyse de solution de sels de nickel à PH acide entre (2 et 5) à des températures comprises entre 50 et 75 °C et sous des densité de courant variante de 2 à 30 A/dm^2 . Les anodes sont en nickel et leur dissolution assure un apport constant en cations.

III-1: Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter les techniques expérimentales que nous avons utilisées pour aboutir aux revêtements électrolytiques d'alliages Cu-Ni. Nous citerons :

- La réalisation de la cellule d'électrodéposition.
- Les méthodes de préparation de surface du substrat.
- La préparation de solution de décapage.
- La préparation du bain d'électrodéposition (électrolyte).
- Les méthodes de caractérisation des revêtements.

III -2 : Réalisation de la cellule d'électrodéposition :

Nous avons effectué la conception du couvercle de la cellule d'électrodéposition. Ce dernier doit répondre aux exigences suivantes :

- Il doit être étanche.
- posséder une évacuation des vapeurs.
- La position des électrodes doit être fixe.
- le revêtement se dépose sur une seule face.
- facilité d'utilisation.

Nous avons élaboré d'abord un dessin de définition du couvercle et le porte échantillon et puis nous avons usiné à partir d'un barreau en polyamide de diamètre (120 mm). Nous avons suivi les étapes de :

- Découpage à partir d'une scie automatique.
- Fraisage pour fabriquer les portes échantillons.
- Tournage pour fabriquer le couvercle.
- Perçage pour les trous.

Les fils électriques ont été fixés pour relier les portes échantillons aux fiches électriques.

Un trou est laissé pour le dégagement de gaz et vapeur, dans lequel on a placé un connecteur d'un flexible permettant l'évacuation.

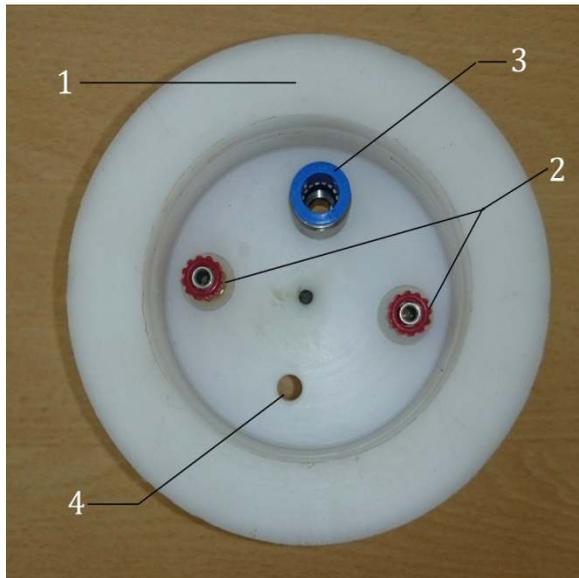


Figure III-1 : Le couvercle.

- 1- Le couvercle.
- 3- Connecteur d'un flexible



Figure III-2 : Les portes des échantillons.

- 2- Fiches électriques.
- 4- L'entrée de la sonde de température.



Figure III-3 : Cellule de l'électrodéposition.

III-3: Préparations des échantillons :

Les échantillons utilisés se présentent sous forme des plaques métalliques avec des dimensions (63*35*4) mm.

Nous avons utilisés le cuivre pur comme cathode et le nickel pur comme anode.

III-4: Pesée :

On a utilisé une balance analytique de précision de 10^{-4} g, pour peser les produits chimiques et les échantillons (cathodes) avant et après les dépôts ainsi que pour les essais de perte en masse.



Figure III-4 : Balance Analytique utilisée.

III- 5: Préparations des solutions :

III-5-1: Pour le décapage de substrat :

Les substrats utilisés (cathode ou métal à revêtir) sont des plaques de cuivre pur que nous avons obtenu à partir de l'atelier d'usinage du département de génie mécanique. La solution que nous avons utilisée permet un décapage léger avec une solution à 10% (en volume) d'acide sulfurique (H_2SO_4) [1] ce qui correspond à 54ml d'acide sulfurique (H_2SO_4 à 96%), de densité $d=1,84$ Kg/l dans un volume de 500 ml d'eau distillé.

III-5-2: Pour le bain d'électrodéposition :

Pour les dépôts d'alliage Cu-Ni, nous avons choisi deux bains à base de sulfate avec des compositions différentes, alors que pour les revêtements de Nickel pur on a préparé un seul bain.

III-5-2-1 : Bain pour les alliages (Cu-Ni):

Les deux bains utilisés pour les dépôts d'alliages (Cu-Ni) ont les compositions suivantes :

Bain I: 30% $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1,333 % $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 5 % $\text{Na}_3 \text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1.25 % $\text{H}_3 \text{B O}_3$ [2].

Bain II: 0.5M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.05M $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.26M $\text{Na}_3 \text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3].

Produits	Masse (g)
Sulfate de Nickel (30% $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	90 g
Sulfate de Cuivre (1.333% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	4 g
Citrate de sodium (5% $\text{Na}_3 \text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	15 g
acide borique (1.25% $\text{H}_3 \text{BO}_3$)	3,75 g

Tableau III-1 : Les masses pesées pour la préparation du bain (I).

Produits	Masse (g)
Sulfate de Nickel (0.5M $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	39.4134 g
Sulfate de Cuivre (0.05M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	3.669 g
Citrate de sodium (0.26M $\text{Na}_3 \text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	20.124 g

Tableau III-2 : Les masses pesées pour préparation du bain (II).

On voit bien que le bain I est plus riche en Nickel. Le manque de sulfate de nickel nous amené à utiliser le deuxième bain. Pour les deux bains, nous avons préparé une solution de volume égale à 300 ml vu la contenance de notre cellule.

III-5-2-2 : Bain de nickel pur (Ni) :

La composition du bain utilisée est la suivante [4]:

160 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20g/l $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 25g/l H_3BO_3 . Pour 300 ml de solution on a utilisé les masses données dans le tableau suivant:

Produits	Masse (g)
Sulfate de Nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	48 g
Chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	9 g
Chlorure de sodium (Na Cl)	6 g
acide borique (H_3BO_3)	7.5 g

Tableau III-3 : Les masses pesées pour le bain de Ni pur.

III-5-3 : pour les essais de corrosion :

Les essais de corrosion ont été effectués dans une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) 1M qui correspond à 56.1g de KOH dans un 1000 ml d'eau distillé.

III-6: Matériel utilisé :

- Un générateur de courant (0-6A, 0-25V).
- Une sonde de température.
- Des câbles électriques.
- Un bécher en verre.
- Un agitateur magnétique.
- Anode en nickel pur.
- Cathodes en cuivre pur.
- Balance.
- pH mètre.
- Plaque chauffante.

III-7 : Electrodes utilisés :**III-7-1 : Les cathodes :**

Les cathodes utilisées en cuivre pur, sous forme de plaque de dimensions : (63*35*4) mm

III-7-2 : L'anode :

L'anode est du nickel pur fournit par la (BCL) sous forme de plaque de dimensions (63*35*4) mm.



Figure III-5 : Cathode en cuivre pur.



Figure III-6 : Anode en nickel pur.

III-8 : Préparation de surface :

Avant tout dépôt, il faut une bonne préparation de surface qui consiste à éliminer (les graisses, les huiles, les rouilles et les calamines...), pour assurer une bonne adhérence entre le substrat et le dépôt.



Figure III-7 : Cathode avant préparation
de surface.



Figure III-8 : Cathode après préparation
de surface.

III-8-1 : Le dégraissage :

Cette opération consiste à éliminer les graisses et les huiles de la surface. Nous avons d'abord procédé à un polissage de la surface avec des papiers abrasifs (400-800). Le dégraissage est effectué en respectant les étapes suivantes:

- immersion des échantillons dans une solution d'acétone pendant 5 minutes.
- Rinçage à l'eau distillé.
- Séchage.
- immersion des échantillons dans une solution d'éthanol pendant 5 minutes.
- Rinçage à l'eau distillé.
- Séchage.

III-8-2 : Le décapage :

L'opération de décapage consiste à éliminer tout les oxydes superficiels. Dans notre cas le décapage du cuivre pur s'effectue dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 10% en volume, avec les étapes suivantes :

- L'immersion des échantillons dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) pendant Cinq minutes à température entre (30-40°C).
- Rinçage à l'eau distillée.
- Séchage.

III-9 : Montage expérimental :

La figure (III-9) montre l'installation utilisée pour l'électrodéposition : deux électrodes sont placées en parallèles dans une cellule en verre (bêcher), la cathode polarisé négativement (-) et l'anode polarisé positivement (+) sont reliés par des fils électrique à un générateur de courant continu. L'électrolyte est agité par un barreau magnétique à l'aide d'un agitateur magnétique, le contrôle de la température est assuré par une sonde. Le bain contient des ions Ni^{2+} et Cu^{2+} qui proviennent des sulfates.

- A l'anode nous avons la réaction d'oxydation : $H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$.
- A la cathode on a la réaction de réduction: $Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$, $Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2 e^-$.



Figure III-9: Montage expérimental.

1 : La source de courant continu.

2 : anode.

3: cathode.

4 : Agitateur magnétique.

5 : électrolyte.

6 : Cellule d'électrodéposition.

➤ **Le courant :**

La densité de courant J imposée est constante pendant l'opération d'électrodéposition, le courant I est calculé à partir de la relation suivante :

$$I = j \cdot s.$$

➤ I : L'intensité de courant en (mA).

➤ J : Densité de courant en (mA/cm²).

➤ S : La surface de l'échantillon à anodiser (cm²).

III-10 : Les revêtements :**➤ Test de montage :**

Plusieurs essais préliminaires ont été effectués afin de tester le bon fonctionnement de notre montage, avec les conditions mentionnés dans le tableau suivant :

Echantillons	J (mA/cm ²)	I (mA)	V (volt)	T (°C)	t (min)	Vitesse (tr/min)
Cu-Ni	50	875	6	18	40	295

Tableau III-4: Les paramètres de dépôt de test de montage.

Nous avons obtenue des revêtements de mauvaise qualité : décollement du revêtement (mauvais adhérence) et la présente d'une zone noir à l'extrémité du dépôt.



Figure III-10 : les dépôts de test de montage.

On a résolu ce problème par la modification des paramètres suivant :

- Diminution de la vitesse d'agitation.
- On a augmenté la distance entre le barreau magnétique et les électrodes par un décalage du système d'électrodes vers le haut.

III-10-1 : Les revêtements d'alliages (Cu-Ni) :

- **Bain I :** forte composition en nickel.

Nous avons fait trois expériences avec trois densités de courant différentes. Le temps est maintenu constant, pour voir l'influence de la densité de courant sur les dépôts.

Echantillons	J (mA/cm ²)	I (mA)	V (volt)	T (°C)	T (min)	Vitesse (tr/min)
Cu-Ni (10 mA/cm ²)	10	175	3	18	40	152
Cu-Ni (30 mA/cm ²)	30	525	4.5	18	40	152
Cu-Ni (50 mA/cm ²)	50	875	6	18	40	152

Tableau III-5: Les paramètres des dépôts d'alliage Cu-Ni (bain I).

- I : L'intensité de courant en (mA).
- J : La densité de courant en (mA/cm²).
- t : Le temps écoulé pendant le dépôt en (minutes).
- T° : La température de bain en (C°).
- V : La tension (volt).
- PH : PH de solution (PH=4.36).
- Vitesse d'agitation (tr/min).

La masse du revêtement est calculée à partir de la différence de masse entre la cathode à nu et la cathode revêtue. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant.

Echantillons	m ₀ (g)	m _f (g)	Δm (g)
Cu-Ni (10 mA/cm ²)	75.8333	76.5275	0.6942
Cu-Ni (30 mA/cm ²)	75.9080	76.4016	0.4936
Cu-Ni (50 mA/cm ²)	75.7584	76.6130	0.8546

Tableau III-6: Les masses des échantillons des dépôts Cu-Ni (bain I).

- m₀ : La masse de l'échantillon avant le dépôt en gramme (g).
- m_f : La masse finale de l'échantillon après le dépôt en gramme (g).

- Δm : La différence de masse ($m_f - m_0$) en gramme (g).
- **Bain II** : faible composition en nickel. (pH=3.40).

Echantillons	J (mA/cm ²)	I (mA)	V (Volt)	T (°c)	Vitesse (tr/min)	t (min)
Cu-Ni (15 mA/cm ²)	15	210	4	18.6	180	40
Cu-Ni (25 mA/cm ²)	25	350	4.8	18.6	180	40
Cu-Ni (35 mA/cm ²)	35	490	6	18.6	180	40

Tableau III-7: Les paramètres des dépôts d'alliage Cu-Ni (bain II).

Echantillons	m ₀ (g)	m _f (g)	Δm (g)
Cu-Ni (15 mA/cm ²)	69.5926	69.7015	0.1089
Cu-Ni (25 mA/cm ²)	68.2778	68.4590	0.1812
Cu-Ni (35 mA/cm ²)	67.1345	67.3612	0.2267

Tableau III-8: Les masses des échantillons des dépôts Cu-Ni (bain II).

III-10-2 : Les revêtements de nickel pur :

Nous avons fait deux (2) expériences à deux températures différentes. Le temps est constant pour voir l'influence de la température sur le dépôt. Le (pH= 3.50).

Échantillons	J (mA/Cm ²)	I (mA)	V (Volt)	T (°C)	t (min)	Vitesse (tr/min)
Ni (18°C)	50	700	4.8	18	40	185
Ni (38°C)	50	700	4.8	38	40	185

Tableau III-9: Les paramètres des dépôts (Ni pur).

Echantillons	m ₀ (g)	m _f (g)	Δm (g)
Ni (18°C)	66.8314	66.8641	0.0327
Ni (38°C)	60.7084	60.7302	0.0218

Tableau III-10: Les masses des échantillons des revêtements (Ni pur).

III-11: Contrôle de l'aspect [5] :

Le contrôle par examen visuel direct de l'aspect est très important dans le domaine industriel car il est le témoin d'une dérive des conditions opératoires tels que la constitution du bain (pollution, concentration en constituants) ou dans les paramètres de l'électrolyse (température, densité de courant, agitation).

Le type d'éclairage, son orientation ainsi que l'orientation de l'observation de la surface sont important dans l'examen visuel. On utilise souvent une loupe simple ou une loupe binoculaire dont le grossissement peut atteindre 100X, pour améliorer la qualité de l'image.

Les défauts que l'on peut mettre en évidence dans tous ces cas, concernent l'aspect et la structure du revêtement : (taches, piqûres, manque d'uniformité de la teinte...).

- Un voile noir : est dû à une pollution du bain ou à de mauvaises conditions d'électrolyse.
- Un aspect laiteux : est dû à une température de bain trop élevée ou à une densité de courant trop faible.

- Brûlure: un revêtement métallique brûlé a un aspect remarquable qui correspond à la formation locale d'un oxyde ou d'un hydroxyde du métal à déposer.

III-12 : Mesures des épaisseurs des revêtements :

Nous avons utilisé deux techniques de mesure des épaisseurs des revêtements :

III-12-1 : méthodes destructive :

L'examen micrographique consiste à observer à l'aide d'un microscope optique une surface plane de métal, soigneusement polie et attaquée à l'aide d'un réactif approprié. Il est nécessaire d'effectuer une coupe perpendiculaire à la surface de la pièce. L'examen au microscope optique, muni d'une échelle micrométrique permet de mesurer l'épaisseur. Des logiciels, tels que IMAGEJ, sont utilisés pour les mesures précises sur les micrographies, particulièrement lorsque le revêtement est irrégulier.

Une coupe, perpendiculaire à la surface de la pièce sur laquelle est réalisé le dépôt, soigneusement préparée est observé à l'aide d'un microscope optique de marque Carl Zeiss.

III-12-2 : Méthodes non destructive :

➤ Principe :

Les mesures s'effectuent à l'aide d'un appareil portatif, muni d'un palpeur posé sur le revêtement, qui émet des ondes ultrasonores. Ces dernières traversent le revêtement et sont réfléchies à l'interface avec le métal de base. Ces ondes réfléchies retournent vers le palpeur. Les mesures d'épaisseurs des revêtements sont basées sur l'analyse du signal réfléchi et du temps d'aller-retour de l'onde. Il est nécessaire de procéder à un étalonnage rigoureux de l'appareil qui permet une lecture digitale de l'épaisseur.

La méthode par ultrason a été utilisée avec un testeur à ultrason de marque Posi Test (DFT). Il est nécessaire de procéder à un étalonnage rigoureux de l'appareil. Cette méthode consiste à placer une sonde (palpeur) sur le revêtement et la valeur de l'épaisseur s'affiche sur l'écran. Nous avons pris plusieurs points sur la surface puis calculé l'épaisseur moyenne, afin de voir l'homogénéité de l'épaisseur.

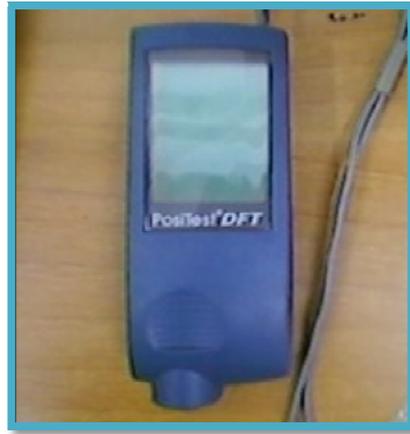


Figure III-11: Appareil Posi Test (DFT).

III-13 : Test d'aimantation :

Les tests d'aimantations consistent à tester l'attraction magnétique du revêtement en rapprochant un aimant à la surface de dépôt et d'observer l'ampleur de l'attraction

III-14: Etude métallographique :

La métallographie permet de donner des informations sur la microstructure et l'épaisseur des revêtements. Afin de rendre ces éléments visibles il est indispensable de suivre les étapes suivantes : découpage, enrobage, pré-polissage, polissage de finition et observation au microscope optique.

III-14-1 : le découpage :

L'opération consiste découper la cathode après revêtements en plusieurs petits échantillons rectangulaires, à l'aide d'une scie pour faciliter l'enrobage.

III-14-2 : L'enrobage :

Cette opération permet de fixer les échantillons dans une résine thermodurcissable afin de mieux les manipuler durant le polissage. Dans notre cas les échantillons sont découpés puis disposés verticalement dans le moule de l'appareil. La figure (III-12) montre une photo de l'enrobeuse de marque STRUERS utilisée.



Figure III-12 : Enrobeuse STRUERS.

III-14-3 : le pré-polissage :

Le polissage mécanique est effectué à l'aide d'une polisseuse avec des papiers abrasif, de granulométrie variant de : (280, 400, 600, 800,1000 et1200), cette opération est accompagnée d'une aspersion d'eau pour éviter l'échauffement des échantillons.



Figure III-13: polisseuse.

III-14-4 : le polissage de finition :

Le polissage de finition est accompli sur un autre disque en feutre en ajoutant de l'alumine ($Al_2 O_3$) comme abrasif, de faible granulométrie ($<1\mu m$). Le but est d'obtenir un aspect miroir. Enfin un rinçage à l'eau s'impose pour éliminer toute particule solide retenue par les échantillons puis un séchage.



Figure III-14 : Polisseuse de finition.

III-13-5 : Observation microscopique :

Nous avons procédé à l'analyse micrographique par le moyen du microscope optique. Après le polissage et l'attaque chimique l'observation micrographique a été faite par un microscope optique de type Carl Zeiss avec des objectifs de 10 à 100X. Ce microscope est muni d'une caméra numérique avec une sortie USB, permettant la capture des images de la microstructure observée. L'avantage de la microscopie optique, autre sa grande facilité d'utilisation, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée.



Figure III-15 : Microscope optique de type Carl Zeiss.

III-15 : Essai de corrosion :**III-15-1: Essais de perte de masse :**

Ces essais, effectués au niveau de laboratoire du département de génie mécanique, consistent à immerger six échantillons d'un même revêtement, de masse m_i , dans une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) 1M, pour des durées de 1 à 6 jours. Après chaque période d'un jour nous avons retiré un échantillon, qui est par la suite lavé à l'eau distillé puis séché et pesé (m_f). La perte de masse est calculée par la différence.

$$\Delta m = m_0 - m_f.$$

III-16 : Test d'adhérence :

Nous avons contrôlé l'adhérence des revêtements par le test de quadrillage. C'est une méthode d'essai permettant d'évaluer l'adhérence d'une peinture ou d'un revêtement. Le principe consiste à effectuer un quadrillage en réalisant des incisions parallèles et perpendiculaires dans le revêtement. L'écaillage plus ou moins important est lié à l'adhérence. Cette opération est effectuée à l'aide d'un pointeau tranchant en faisant des stries sur le revêtement puis on essaye d'arracher les petits carrés de revêtements revêtement.

III-17 : Essai de micro-dureté [6] :

Les essais de pénétration sont généralement utilisés pour les revêtements métalliques. Ces essais ont l'avantage d'être plus simples à réaliser et de donner des résultats reproductibles.

Réalisés sous très faible charge, les essais de microdureté permettent des mesures très localisées (sur environ $100 \mu\text{m}^2$). A l'aide d'un microduromètre, on peut par exemple déterminer la dureté d'une couche de quelques microns d'épaisseur. La mesure de dureté Vickers (HV) se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant à base carrée et d'angle au sommet entre face égal à 136° (Figure III-16). L'empreinte a donc la forme d'un carré et on mesure les deux diagonales (d_1) et (d_2) de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur (d) en effectuant la moyenne de (d_1) et (d_2). C'est cette valeur (d) qui sera utilisée pour le calcul de la dureté. La force (F) et la durée de l'appui sont également normalisées. Le degré de dureté est ensuite lu sur un abaque.

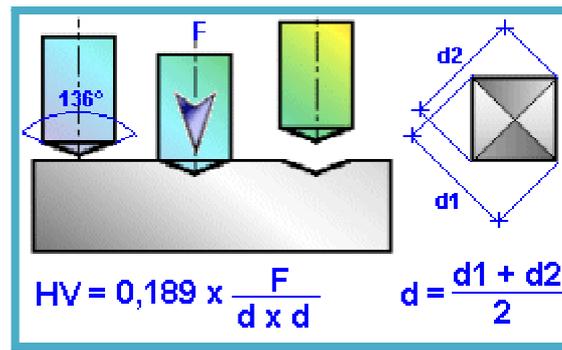


Figure III-16 : schéma de fonctionnement de microdureté.

Les essais de micro-dureté à été effectué ou niveau due centre de soudage et contrôle (CSC) à l'aide d'un microduromètre de marque (BULER). On procède par application de la charge, la mesure du diamètre de l'empreinte et les résultats sont affichés sur l'écran.

La valeur de la microdureté se calcule selon la relation suivante :

$$HV = 0.1892 (F/d^2). \quad \text{et} \quad d = (d1+d2)/2.$$

Avec :

- d : diagonale de l'empreinte.
- F : charge appliquée.

Dans notre travail nous avons pris trois mesures pour chaque échantillon puis calculer la valeur moyenne.

III-18 : Caractérisation par diffraction des rayons X :

- **Principe** [7]:

La diffraction des rayons X est utilisée pour caractériser les phases et leur structure cristalline dans les revêtements. Il existe différentes techniques parmi elles le diffractomètre. Cet appareil est composé d'une source de rayons X (tube à rayons x), d'une chambre où l'échantillon (en rotation) présente un angle θ avec l'axe du rayon x incident, et d'un détecteur qui enregistre l'intensité I du rayon diffractée, en fonction de l'angle 2θ . L'acquisition des données se fait sur un ordinateur grâce à un logiciel. La diffraction provient des plans cristallographiques (hkl).



Figure III-17 : Le diffractomètre.

Les rayons x incidents frappent plusieurs plans parallèles et subissent une diffusion figure (III-18). Les rayons X sont diffractés lorsque la relation suivante est respectée.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda.$$

C'est la loi de Bragg où :

- ✓ d_{hkl} : la distance inter planaires des plans (hkl) d'un réseau cristallin.
- ✓ θ : l'angle entre le faisceau de rayons X incident et la normale des plans (hkl) (°).
- ✓ n : le nombre entier appelé ordre de la diffraction.
- ✓ λ : la longueur d'onde (μm).

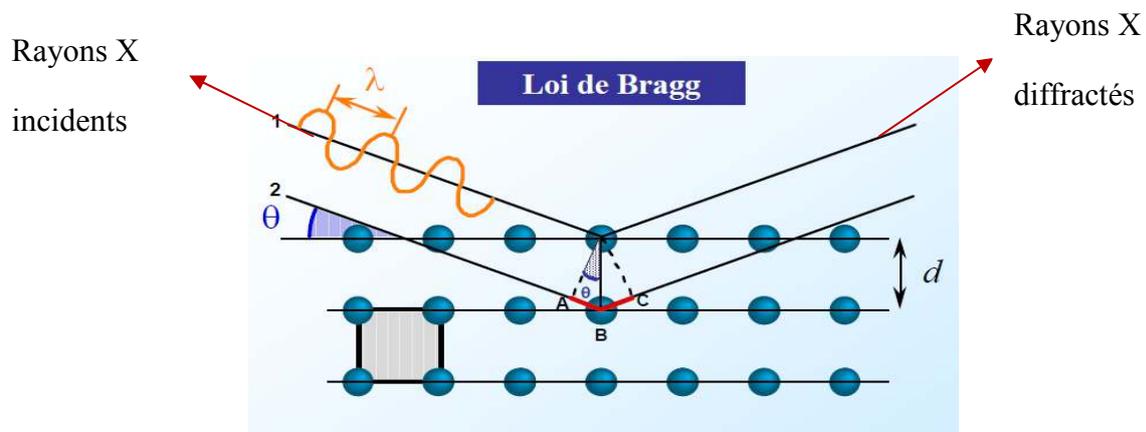


Figure III-18 : diffraction des rayons X par une structure cristalline.

Pour un matériau cristallisé on obtient un graphe : intensité I en fonction de l'angle de Bragg 2θ (diffractogramme), constitué de pics de diffraction, figure (III-19), la position des pics et leur intensité relative permet de remonter à la structure de la phase grâce à des bases des données. En effet chaque élément ou phase cristallisés possède une liste de pics caractéristiques qui sont rassemblés dans des fichiers, exemple : ICDD International Centre for Diffraction Data.

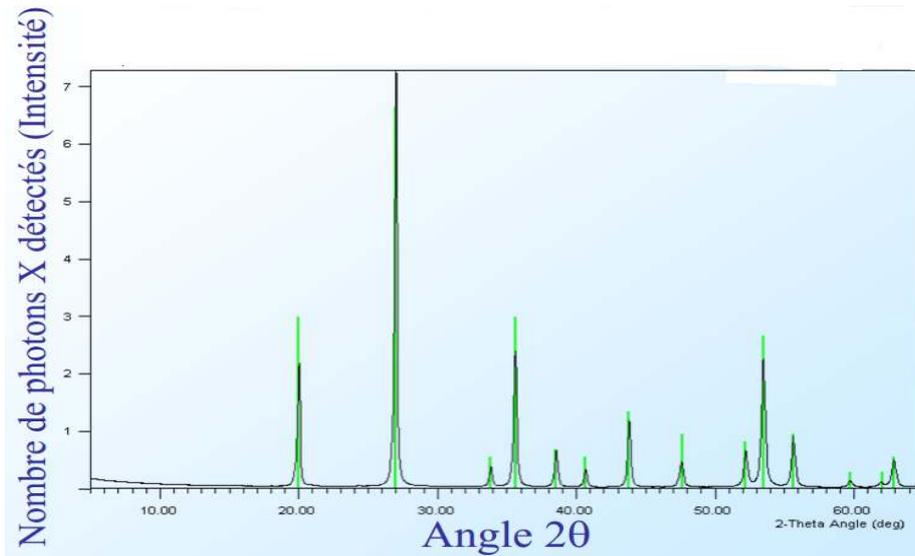


Figure III-19 : Exemple de diffractogramme

Nous avons effectué les essais de diffraction à partir d'un diffractomètre de type: Philips X-Pert Pro au niveau de (CDTA) pour trois échantillons de revêtement Cu-Ni à des densités de courant suivant : (10, 30, 50) mA/Cm². Les diffractogrammes ont été réalisés en utilisant la raie K_{α} du cuivre (CuK_{α}) de longueur d'onde ($\lambda=1.542\text{\AA}$).

IV-1 : Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats obtenus par les revêtements d'alliage Cu-Ni et Ni pur, élaborée par voie électrochimique. Les revêtements seront comparés, et différentes méthodes seront utilisées :

- Caractérisation de l'aspect et l'homogénéité, l'adhérence par un test de quadrillage, et un test magnétique.
- Caractérisation de l'épaisseur du revêtement par : une coupe métallographique et des mesures à l'aide d'un testeur à ultrasons.
- Métallographie.
- Microdureté.
- tests de corrosion obtenue par perte en masse.
- Diffraction des rayons x.

IV-2 : caractérisation des dépôts :**IV-2-1 : Revêtement Cu-Ni :****IV-2-1-1 : Bain I** : forte composition en nickel.

- **Aspect :**
- Le revêtement de Cu-Ni (10 mA/Cm^2) est de couleur grise foncé non homogène sur toute la surface du revêtement, d'aspect régulier et rugueux.
- Le revêtement de Cu-Ni (30 mA/Cm^2) est de couleur grise claire brillante et homogène dans toute la surface du revêtement, d'aspect régulier et peu rugueux.
- Le revêtement de Cu-Ni (50 mA/Cm^2) est de couleur grise clair mais pas brillante, homogène dans toute la surface de revêtement et d'aspect régulier et rugueux.

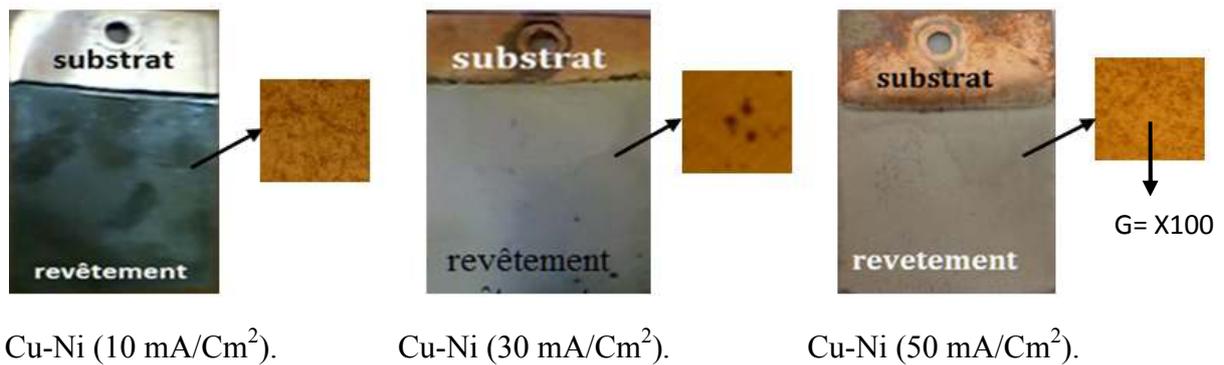


Figure IV-1 : les échantillons de revêtement Cu-Ni (bain I).

IV-2-1- 2: Bain II : faible composition en nickel.

- Le revêtement de Cu-Ni (15 mA/Cm²) est de couleur gris foncé non homogène sur toute la surface, d'aspect régulier et non rugueux.
- Le revêtement de Cu-Ni (25 mA/Cm²) est de couleur moins clair homogène, d'aspect régulier et moins rugueuse.
- Le revêtement de Cu-Ni (35 mA/Cm²) est de couleur grise clair un peu brillante dans certaine zone de revêtement, d'aspect régulier et rugueuse.

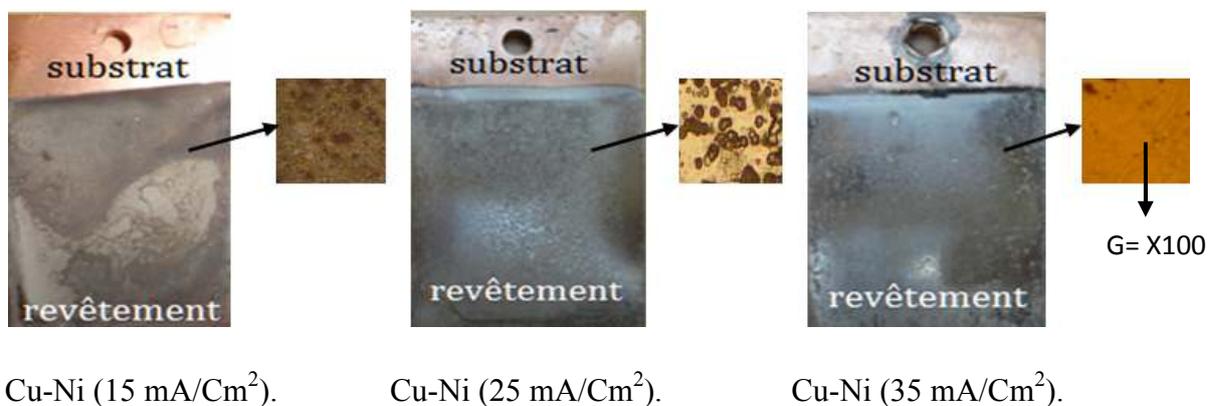


Figure IV-2 : les échantillons de revêtement Cu-Ni (bain II).

IV-2-2 : Revêtement Ni pur :

- Les deux revêtements de nickel pur sont de couleur grise clair, mais l'échantillon de Ni pur (18°C) est plus brillant que celui à 38°C, l'aspect est régulier et non rugueux pour les deux revêtements.

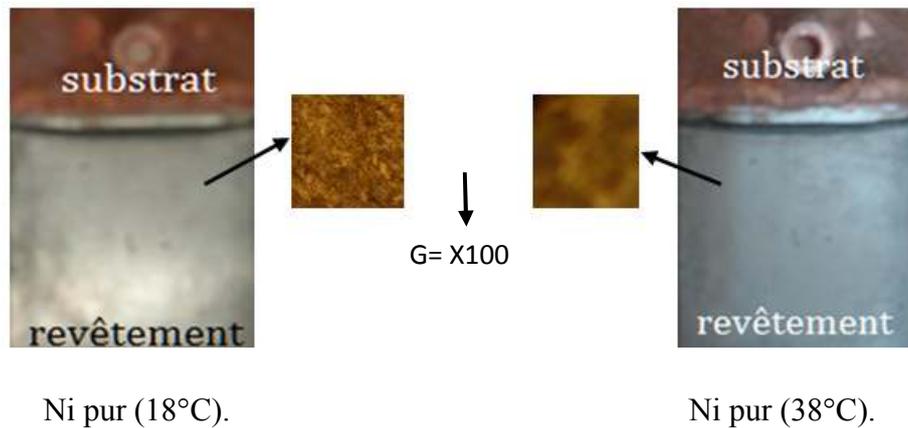


Figure IV-3 : les échantillons de revêtement Ni pur.

IV-3 : Test d'aimantation :

Nous avons testé l'attraction magnétique des différents revêtements en approchant un aimant de la surface. Nous avons constaté que pour les échantillons à faibles densités de courant (10 et 15mA/cm²), l'attraction magnétique est faible et qu'elle augmente quand la densité de courant augmente. Ceci indique que la composition du revêtement en nickel est plus importante quand la densité de courant augmente puisque le nickel est ferromagnétique contrairement au cuivre.

IV-4 : Test d'adhérence :

D'après les tests de quadrillage on a constaté que :

- Généralement les revêtements électrolytiques d'alliage cuivre-nickel qu'on a obtenu présentent une bonne adhérence.

IV-5 : résultat de mesure des épaisseurs :

IV-5-1 : Méthode non destructif :

Les mesures ont été réalisées de façon non destructive par un testeur à ultrason, les résultats sont présentés sur le tableau (IV-1). Les valeurs (e_1, e_2, \dots) correspondent à différents points sur la surface du revêtement.

Epaisseurs	e1	e2	e3	e4	e5	e6	e moy
Echantillons	(μm)						
Les revêtements Cu-Ni (bain I) forte composition en nickel.							
Cu-Ni (10mA/Cm ²)	15	14	6	10	7	11	10.5
Cu-Ni (30mA/Cm ²)	50	48	63	50	50	51	52
Cu-Ni (50mA/Cm ²)	103	82	40	132	253	73	113.83
Les revêtements Cu-Ni (bain II) faible composition en nickel.							
Cu-Ni (15mA/Cm ²)	10	4	9	19	15	11	11.83
Cu-Ni (25mA/Cm ²)	34	41	37	24	23	137	49.33
Cu-Ni (35mA/Cm ²)	51	51	70	64	68	57	60.16
Les revêtements de Ni pur.							
Ni (18°C)	30	31	32	40	36	42	35.16
Ni(38°C)	45	33	26	55	29	60	40.66

Tableau IV-1 : Les résultats de mesure des épaisseurs des revêtements.

Les courbes figures (IV-4, IV-5 et IV-6) représentent la variation de l'épaisseur selon différents points du substrat.

A partir des résultats, nous avons constatés que :

- globalement lorsque la densité de courant augmente l'épaisseur du revêtement d'alliage augmente.
- Les revêtements Cu-Ni (10 mA/Cm²) et Cu-Ni (30 mA/Cm²) sont plus uniformes que le reste des revêtements.
- Les épaisseurs du revêtement de Ni pur à 18°C sont inférieurs à celle du Ni pur à 38°C.
- Il ya une variation de l'épaisseur plus ou moins importante d'un point à un autre du revêtement.

Cette variation est liée soit :

- aux rayures de polissage et irrégularités sur la cathode en cuivre.
- à un apport irrégulier de matière à la cathode.
- à une réduction des ions inégale d'un point à un autre de la cathode.

Pour le deuxième cas, le mode d'agitation doit être responsable en partie, et pour le troisième cas probablement l'état de surface.

En conclusion de ces mesure d'épaisseurs ; on retient que la densité de courant favorise la déposition des métaux ; ainsi que la température

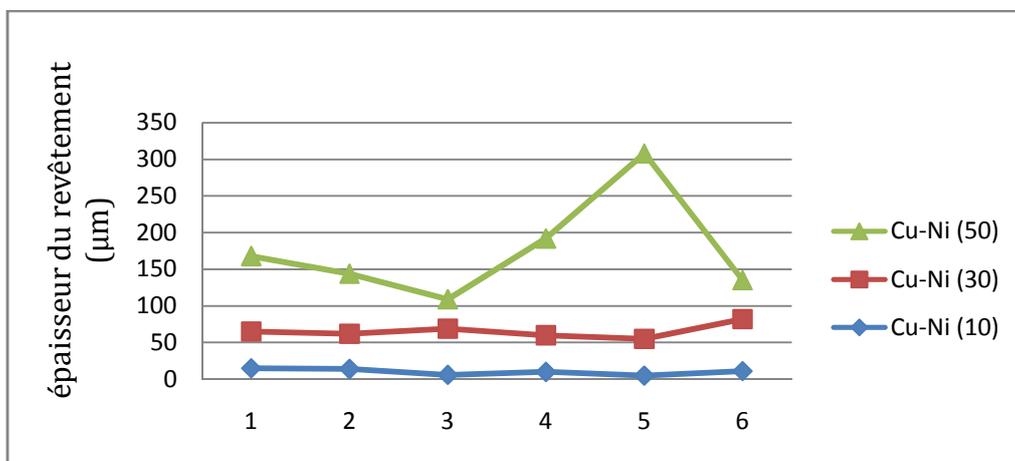


Figure IV-4 : variation de l'épaisseur des revêtements Cu-Ni (bain I) pour différents points du substrat.

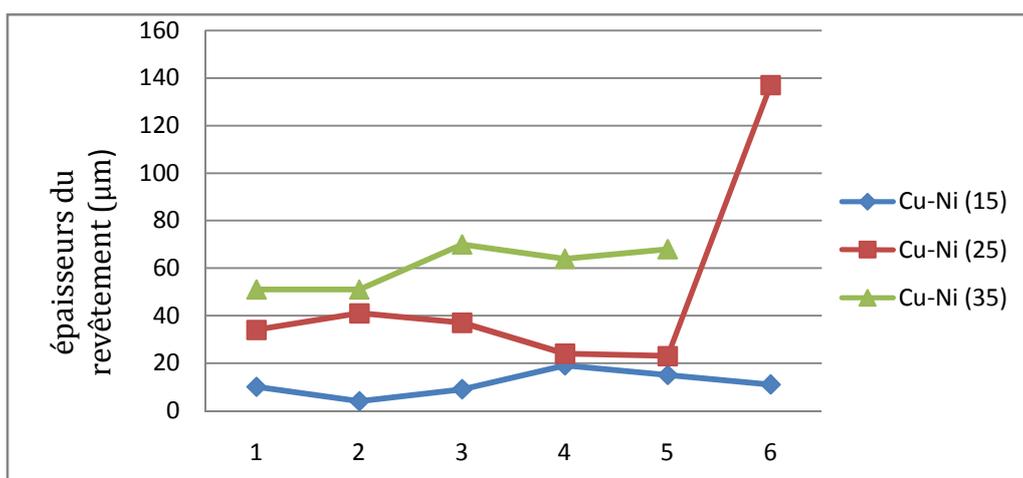


Figure IV-5 : variation de l'épaisseur des revêtements Cu-Ni (bain II) pour différents points du substrat.

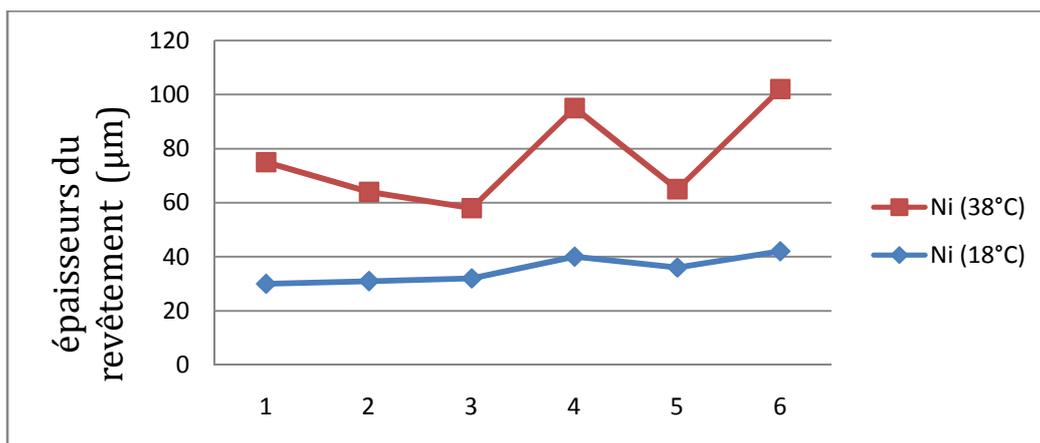


Figure IV-6 : variation de l'épaisseur des revêtements de Ni pour différents points du substrat.

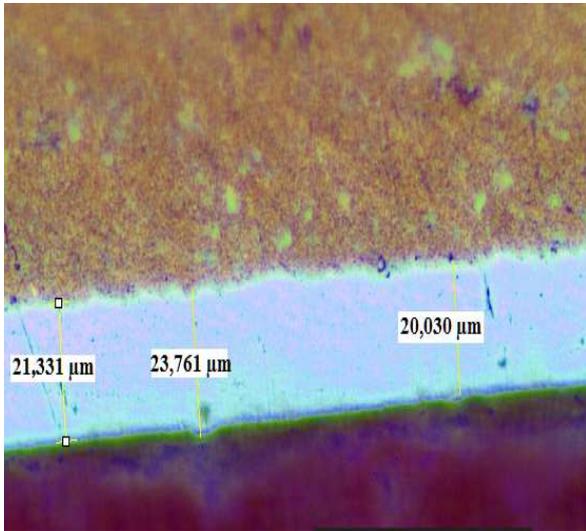
IV-5-2 : méthode destructive :

Après observation au microscope optique des coupes métallographiques, on a pris des photos. Les micrographies des échantillons : Cu-Ni (10,15, 25, 50) mA/Cm², ainsi que le nickel pur sont représentés sur les figures (IV-7, IV-8, IV-9), puis avec le logiciel de traitement d'image (imagej) on a mesuré l'épaisseur des revêtements, nous avons effectué trois mesures puis calculer une valeur moyenne. Les résultats à été rassemblés dans le tableau (IV-2).

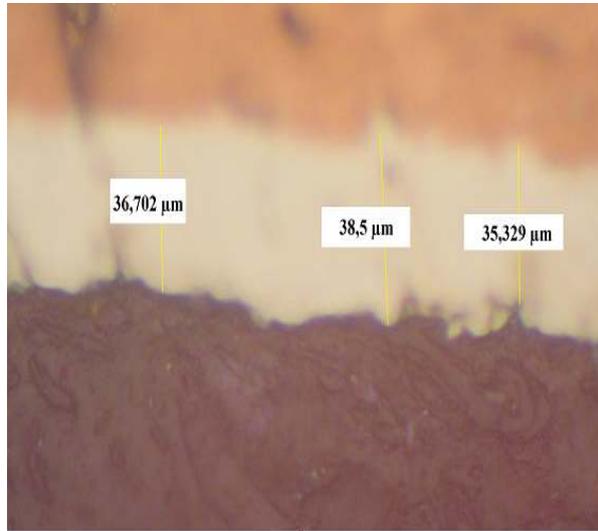
Epaisseurs	e1	e2	e3	e moy
Echantillons	(μm)	(μm)	(μm)	(μm)
Les revêtements Cu-Ni (bain I) forte composition en nickel.				
Cu-Ni (10mA/Cm²)	21,331	23,761	20,030	21,707
Cu-Ni (50mA/Cm²)	35,329	38,5	36,279	36,702
Les revêtements Cu-Ni (bain II) faible composition en nickel.				
Cu-Ni (15mA/Cm²)	13,828	12,959	13,738	13.508
Cu-Ni (25mA/Cm²)	14,598	11,446	16,113	14.057
Les revêtements de Ni pur.				
Ni (pur)	30,567	29,852	32,361	30,926

Tableau IV-2 : Les résultats de mesure des épaisseurs des revêtements par imagej.

- La différence entre les résultats obtenus par la méthode non destructive (mesureur à ultrasons) et la métallographie, vient du fait que le dépôt ne soit pas uniforme sur toute la surface de la cathode.

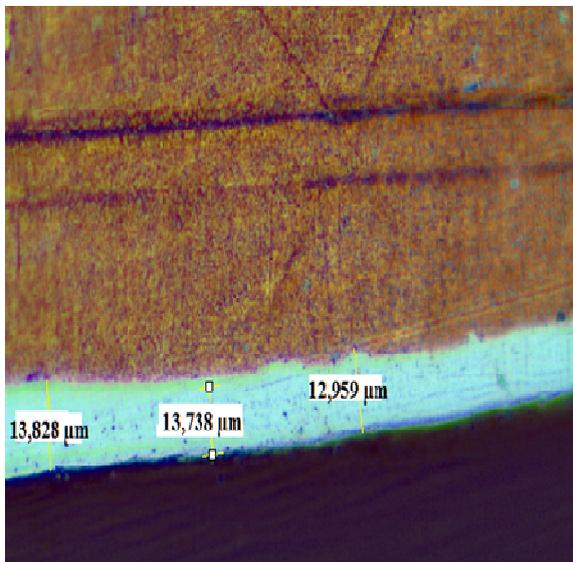


Cu-Ni (10 mA/Cm²).

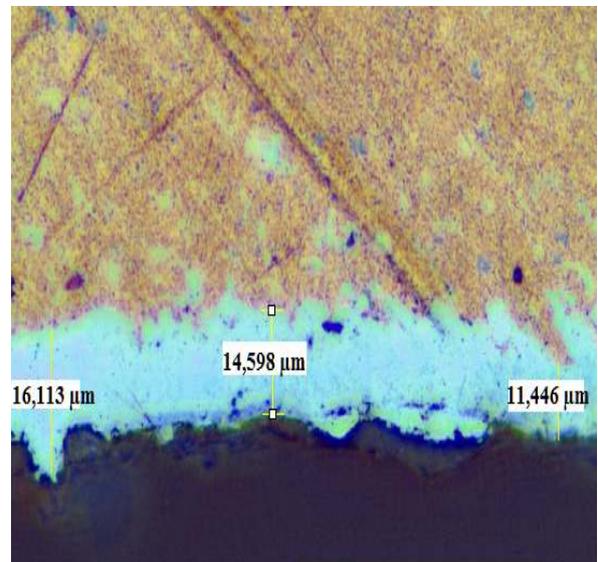


Cu-Ni (50 mA/Cm²).

Figure IV-7 : Les images de mesure des épaisseurs des revêtements Cu-Ni (bain I) par imagej.



Cu-Ni (15 mA/Cm²).



Cu-Ni (25 mA/Cm²).

Figure IV-8 : Les images de mesure des épaisseurs des revêtements Cu-Ni (bain II) par imagej.

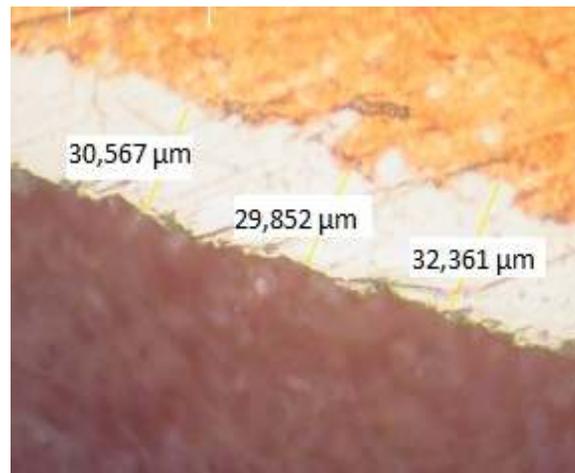


Figure IV-9 : Les images de mesure des épaisseurs de revêtement Ni pur par imagej.

IV-6 : Métallographie :

Après les préparations métallographiques les échantillons ont été observés par microscopie optique à différents grossissements : x100, x200, x 500 et x1000.

Le cuivre étant difficile à polir on a obtenu des échantillons avec beaucoup de rayures. A partir des micrographies nous avons observé :

IV-6-1 : Pour le métal de base :

- La micrographie du métal de base, après attaque chimique dans un réactif composé d'acide nitrique dilué est présenté sur figure (IV-10), on voit bien les grains qui présentent une légère orientation, signe d'un écrouissage.

IV-6-2 : pour le revêtement Cu-Ni (bain I) : forte composition en nickel.

- Tous les revêtements paraissent sous forme d'une couche en claire.
- Les revêtements Cu-Ni (10 mA/Cm²) et Cu-Ni (50 mA/Cm²) sont plus réguliers que le Cu-Ni (30 mA/Cm²).

IV-6-3 : Revêtement Cu-Ni (bain II) : faible composition en nickel.

- L'épaisseur augmente avec la densité de courant.
- Le revêtement Cu-Ni (15 mA/Cm²) est plus régulier que les autres revêtements Cu-Ni (25 mA/Cm²) et Cu-Ni (25 mA/Cm²).

- Les revêtements Cu-Ni (25 mA/Cm^2) et Cu-Ni (35 mA/Cm^2) présentent une hétérogénéité beaucoup plus marquée que le revêtement Cu-Ni (15 mA/Cm^2).

IV-6-4 : Revêtement de nickel pur :

- Le revêtement Ni (18°C) sont plus homogène et beaucoup plus régulier que le revêtement Ni (38°C).



Figure IV-10: la microstructure de cuivre.

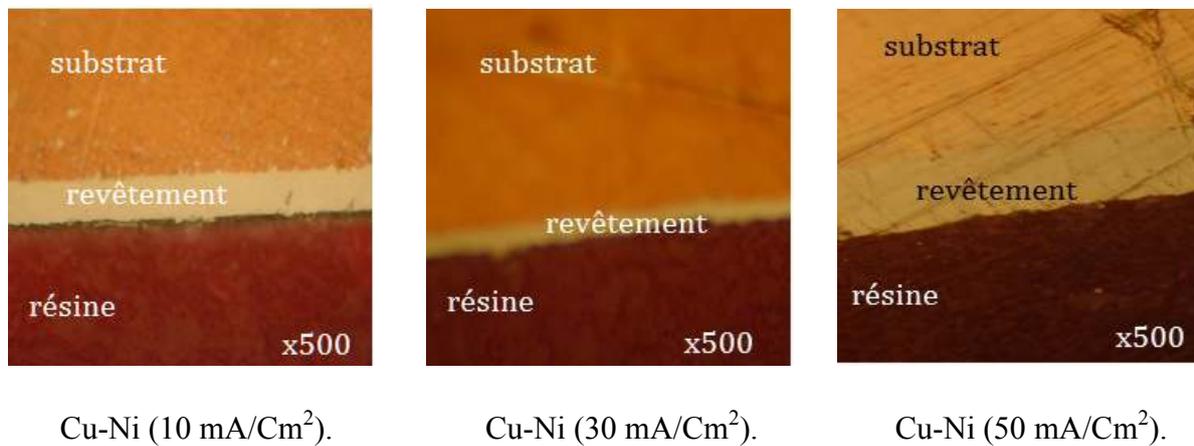
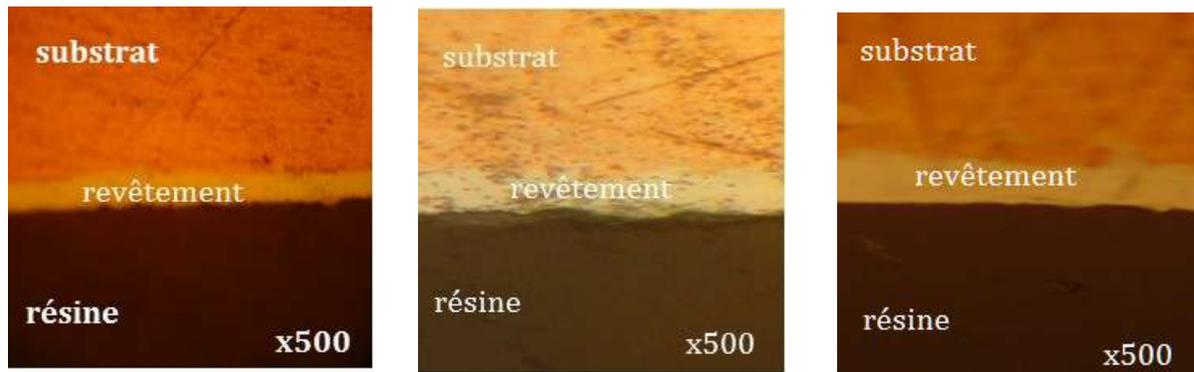


Figure IV-11 : les microstructures des revêtements Cu-Ni (bain I).



Cu-Ni (15 mA/Cm²).

Cu-Ni (25 mA/Cm²).

Cu-Ni (35 mA/Cm²).

Figure IV-12: les microstructures des revêtements Cu-Ni (bain II).

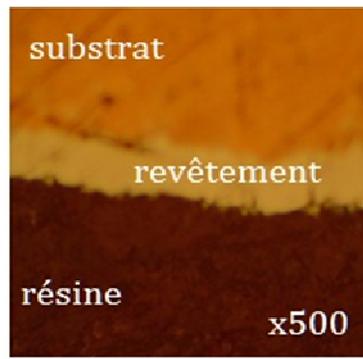


Figure IV-13 : La microstructure de revêtement Ni pur.

IV-7 : Les tests de perte en masse :

Les résultats de perte en masse par unité de surface $\Delta m/S$ ($\Delta m = m_0 - m_f$) après immersion des échantillons dans une solution de KOH 1M sont donnés dans le tableau suivant :

$\Delta m/S$ (g/Cm ²)						
Temps (Jours)	1 Jour	2 Jours	3 Jours	4 Jours	5 Jours	6 Jours
Echantillons						
Les revêtements Cu-Ni (bain I) fort composition en nickel.						
Cu-Ni (10mA/Cm ²)	-0.0042	-0.1097	-0.0098	-0.0142	0.0288	0.0611
Cu-Ni (30mA/Cm ²)	-0.0080	-0.0131	-0.0175	-0.0118	0.0218	0.0141
Cu-Ni (50mA/Cm ²)	-0.0038	-0.0026	-0.0052	-0.0098	0.0174	0.094
Les revêtements Cu-Ni (bain II) faible composition en nickel.						
Cu-Ni (15mA/Cm ²)	0.008	0.7346	1.0018	0.9023	-0.8377	1.242
Cu-Ni (25mA/Cm ²)	0.0068	-0.0135	0.5724	0.0136	0.0006	0.3796
Cu-Ni (35mA/Cm ²)	0.0037	0.0063	0.4772	0.0527	0.8463	-0.9526
Les revêtements de Ni pur.						
Ni (18°C)	0.0048	0.0627	0.0115	0.1220	-0.24	1.6056

Tableau IV-3 : Les résultats de perte en masse des revêtements dans une solution KOH 1M.

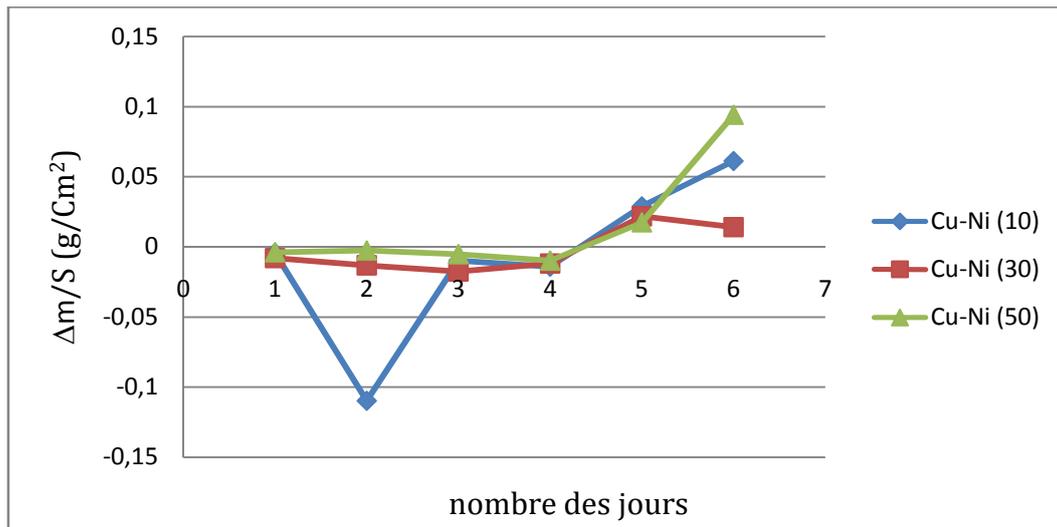


Figure IV-14 : Graphique des résultats de perte en masse des revêtements Cu-Ni (bain I) dans une solution KOH 1M.

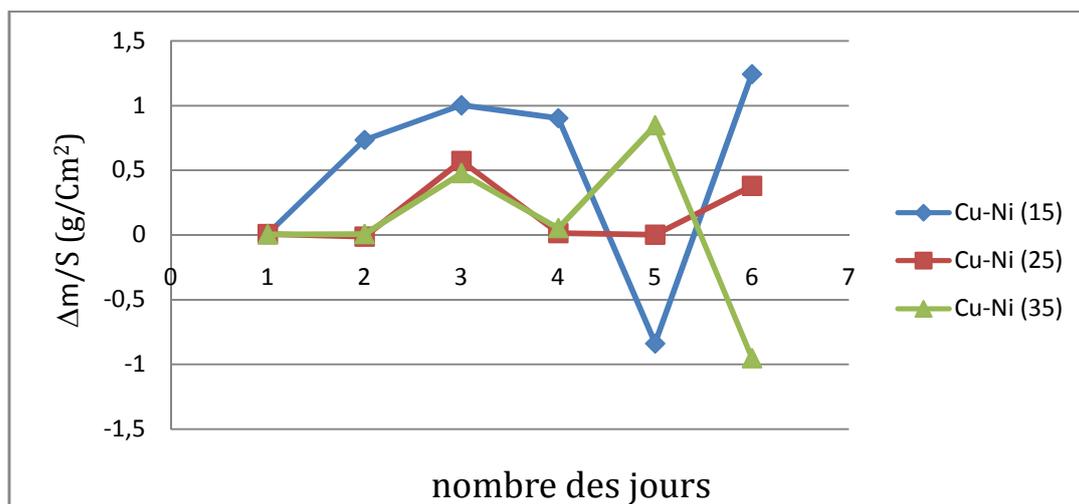


Figure IV-15 : Graphique des résultats de perte en masse des revêtements Cu-Ni (bain II) dans une solution KOH 1M.

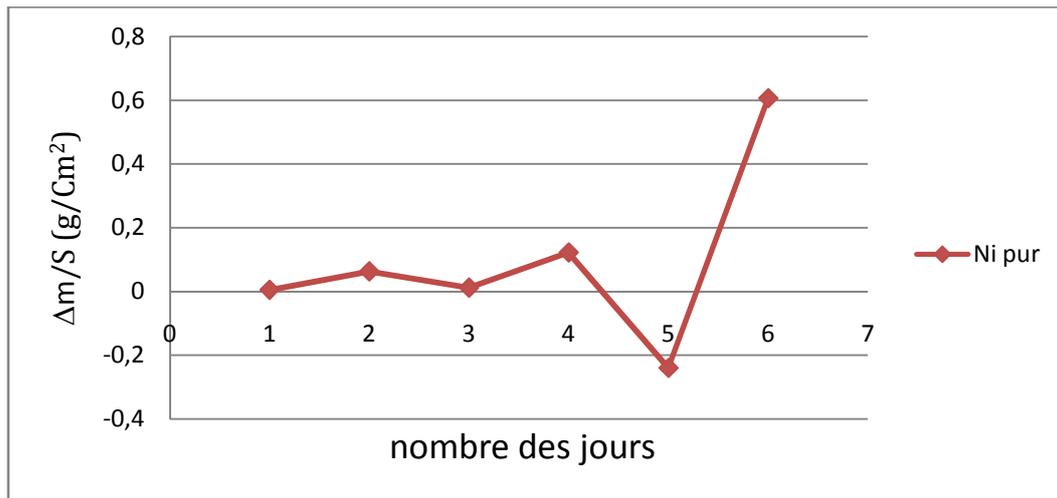


Figure IV-16: Graphique des résultats de perte en masse du revêtement (Ni pur) dans une solution KOH 1M.

IV-7-1 : Les revêtements Cu-Ni (bain I) : forte composition en nickel.

Les courbes de la figure (IV-14) représentent la perte en masse par unité de surface en fonction du temps d'immersion. On constate que :

- Globalement il ya d'abord augmentation les premiers jours, puis une diminution de la masse pour ces revêtements.
- A partir du cinquième jour, on constate une perte de masse visible sur la courbe ($\Delta m > 0$).

L'augmentation de la masse peut être due :

- Soit à : une formation d'une couche passive qui s'est déposée sur la surface,
- Soit aux produits de corrosion insolubles formés à la surface.

La diminution de la masse est probablement due à la destruction de la couche passive et (ou) à la corrosion.

La plus petite variation de la masse observée est pour l'échantillon Cu-Ni (50 mA/Cm²).

IV-7-2 : Les revêtements Cu-Ni (bain II) : faible composition en nickel et Ni pur.

Les courbes des figures (IV-15, IV-16) représentent la perte en masse par unité de surface en fonction du temps d'immersion. On constate que :

- Globalement dès le début il y'a une perte de masse qui indique corrosion des échantillons.
- L'échantillon Cu-Ni (25 mA/Cm²) possède la plus faible variation de la masse relativement aux autres.

❖ Conclusion :

D'après les essais de perte en masse les échantillons du Cu-Ni bain I (forte composition en nickel) présentent une meilleure tenue dans la solution de (KOH) 1M, les revêtements Cu-Ni issus du bain I présentent une meilleur tenue à la corrosion que le Ni pur.

IV-8 : Résultat des mesures de microduretés:

Tous les résultats de mesures de microdureté des échantillons Cu-Ni et Ni électrodéposés sont représentés dans le tableau suivant :

Echantillon	Substrat		Interface	Revêtement Ni pur		La charge appliquée (g)
	HV (1)	HV (2)	HV (3)	HV (4)	HV (5)	
micro-dureté	92.3	98.9	101.2	236.8	296.7	25

Tableau IV-4: Les résultats de mesure micro-dureté de substrat-Interface-Revêtement Ni pur.

micro-dureté	HV (1)	HV (2)	HV (3)	HV (moy)	La charge appliquée (g)
Echantillon					
Les revêtements Cu-Ni (bain I forte composition en nickel)					
Cu-Ni (10mA/Cm ²)	358.9	314	308.9	327.26	10
Cu-Ni (30mA/Cm ²)	275.7	304.7	289.7	290.03	10
Cu-Ni (50mA/Cm ²)	327.3	254.3	268	283.2	25
Les revêtements Cu-Ni (bain II faible composition en nickel)					
Cu-Ni (15mA/Cm ²)	289.7	306.4	314	303.36	25
Cu-Ni (25mA/Cm ²)	174.7	135.4	160.4	156.83	10
Cu-Ni (35mA/Cm ²)	260.1	289.7	247.9	265.9	25
Les revêtements de Ni pur.					
Ni (18°C)	180.7	296.7	236.8	238.06	25
Le métal de base cuivre					
Cu	98.9	110.3	92.3	100.5	25

Tableau IV-5 : Les résultats de microdureté.

D'après les résultats (les tableaux (IV-4, IV-5) nous avons fait les constatations suivantes:

- La microdureté des alliages est supérieure à celle du Ni pur.
- On a une augmentation progressive de la dureté du substrat jusqu'au revêtement, figure (IV-23).
- La microdureté augmente quand la densité de courant diminue particulièrement pour le bain I.

- La microdureté la plus importante correspond à 10 mA/Cm², ceci peut être expliqué par la différence de microstructure, comme le montre les images effectuées au MEB figure (IV-17, IV-18, IV-19). On remarque une morphologie nodulaire très fine pour le Cu-Ni (10 mA/Cm²) contrairement au Cu-Ni (50 mA/Cm²).
- La grande différence de microdureté entre les points d'un même revêtement est due aux hétérogénéités du dépôt comme le montre les images effectuées au MEB figure (IV-20).
- la microdureté de substrat (cuivre) est importante par rapport au cuivre recuit ce qui est caractéristique d'un écrouissage.

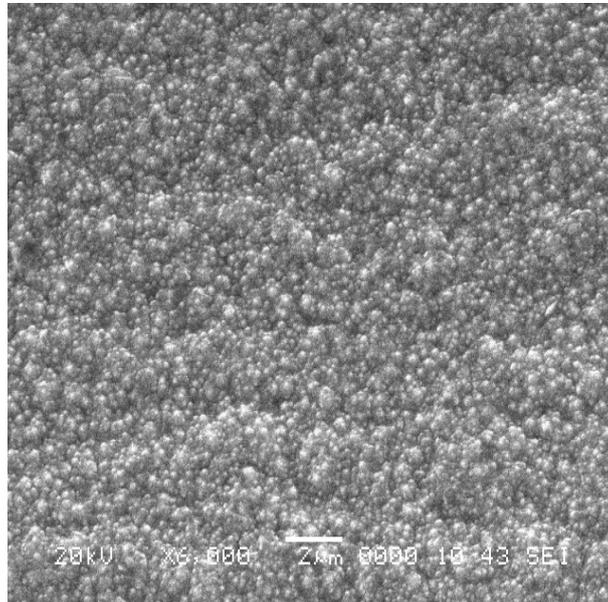


Figure IV-17: Image au MEB Cu-Ni (10 mA/Cm²).

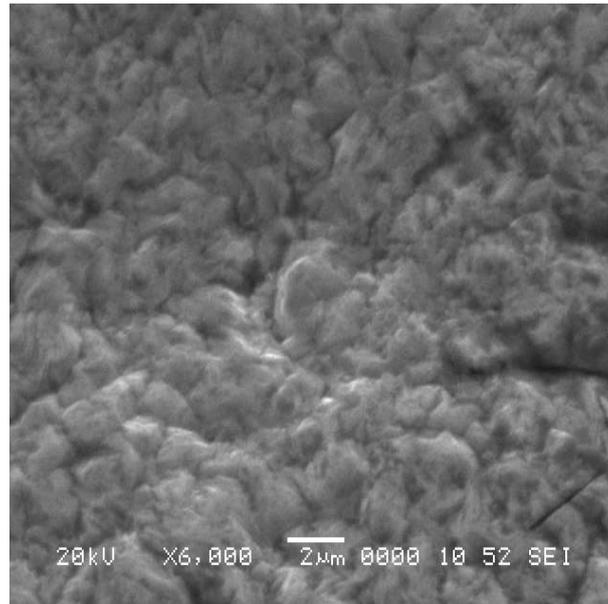


Figure IV-18: Image au MEB Cu-Ni (30mA/Cm²).

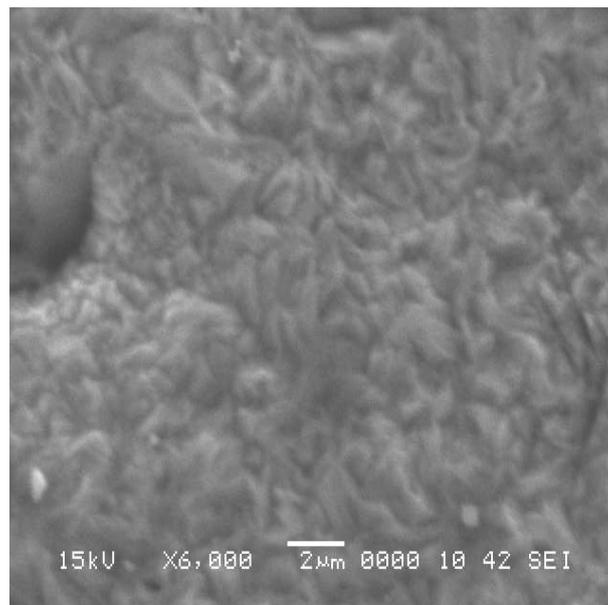


Figure IV-19: Image au MEB Cu-Ni (50 mA/Cm²).

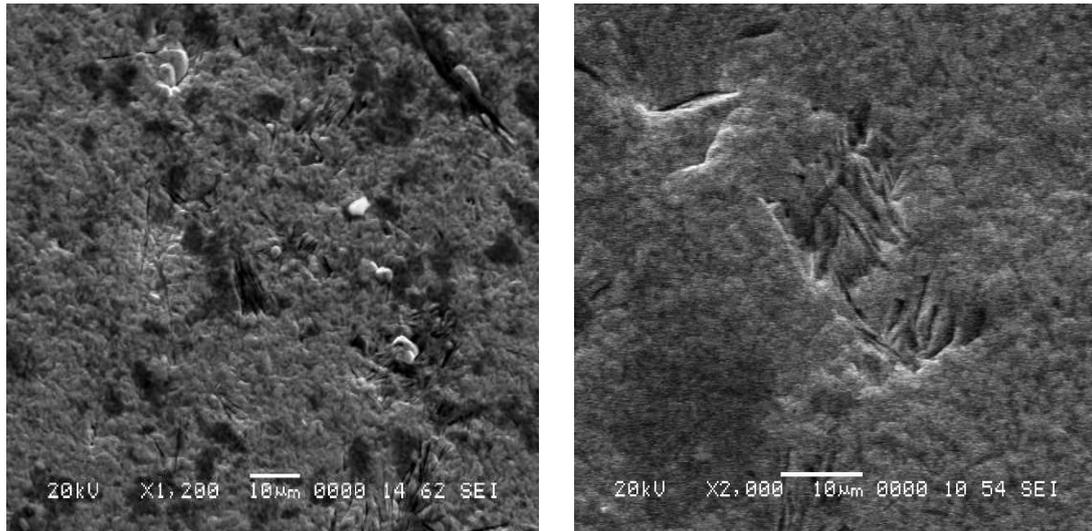


Figure IV-20: image du MEB du dépôt Cu-Ni Bain I.

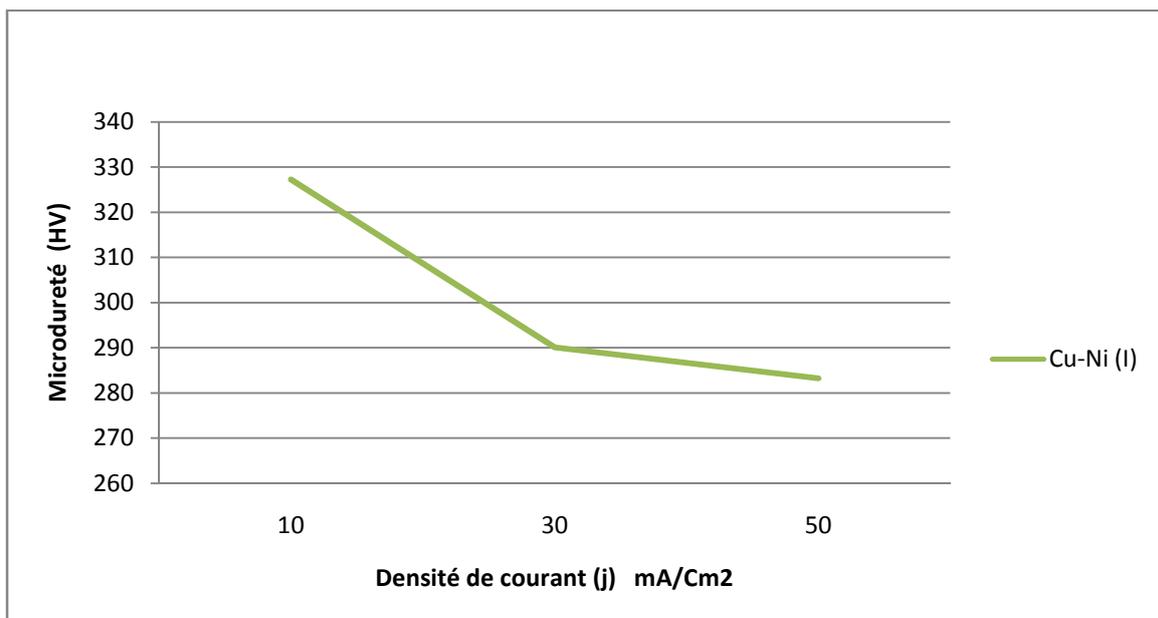


Figure IV-21 : graphique de micro-dureté de revêtement Cu-Ni (bain I).

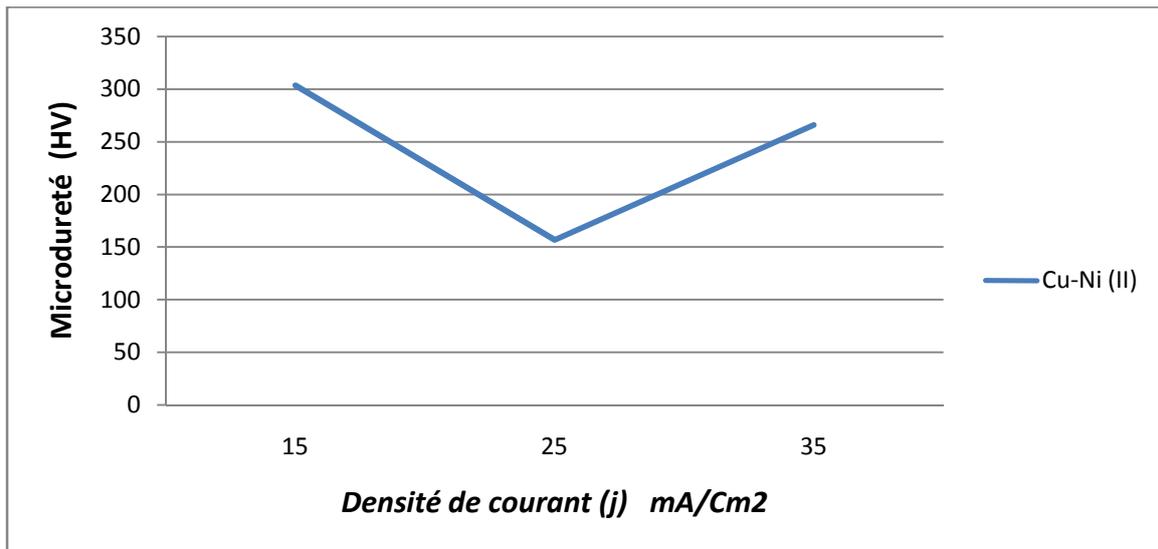


Figure IV-22 : graphique de micro-dureté de revêtement Cu-Ni (bain II).

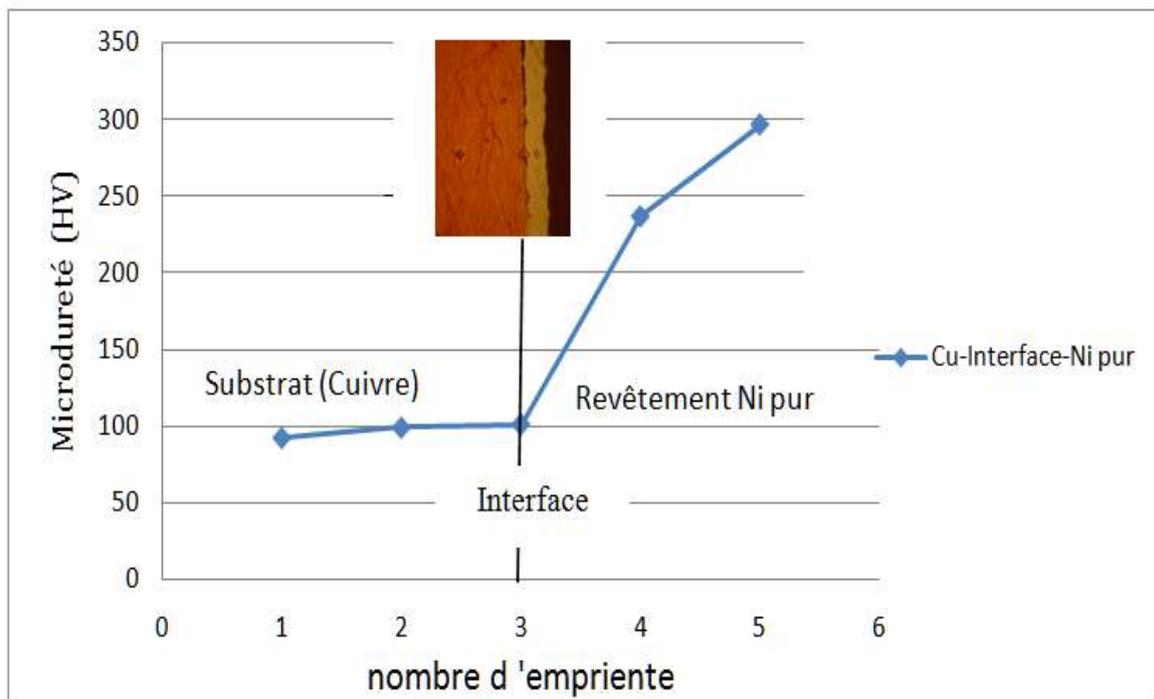


Figure IV-23 : graphique de micro-dureté Substrat(Cu)-Interface- revêtement Ni pur.

IV-9 : Etude des revêtements par diffraction des rayons x :

Trois échantillons issus du bain I (forte concentration en Nickel) ont été étudiés par la méthode du diffractomètre, en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre. Le domaine d'angles balayés est de 5° (et 10° pour Cu-Ni (30 mA/Cm^2), à 88° avec un pas de $0,05^\circ$.

On rappelle que l'échantillon Cu-Ni (10 mA/Cm²) est obtenu avec une densité de courant de 10mA/cm², Cu-Ni (30 mA/Cm²) est obtenu avec une densité de courant de 30mA/cm², et Cu-Ni (50 mA/Cm²) est obtenu avec une densité de courant de 50mA/cm². Les diffractogrammes, représentés sur les figures (IV-24, IV-25, IV-26), présentent des pics de diffraction caractéristiques d'une structure cristalline. Les valeurs de 2θ (angles de Bragg) et I (intensité diffractée) de chaque pic sont donnés sur le tableau (IV-6). Nous avons analysé ces résultats en comparant les pics obtenus avec ceux de la base de données ICDD. Après identification des phases, nous avons indexé les pics de chaque phase, puis calculé le paramètre de la maille a, de chaque phase en utilisant la formule suivante :

$$a = \frac{\lambda \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta}$$

Avec :

- a : Paramètre de la maille (Å°).
- h,k,l : Indice de Miller des plans cristallographiques.
- θ: angle de Bragg.
- λ : Longueur d'onde du rayon X (λ=1.542Å°).

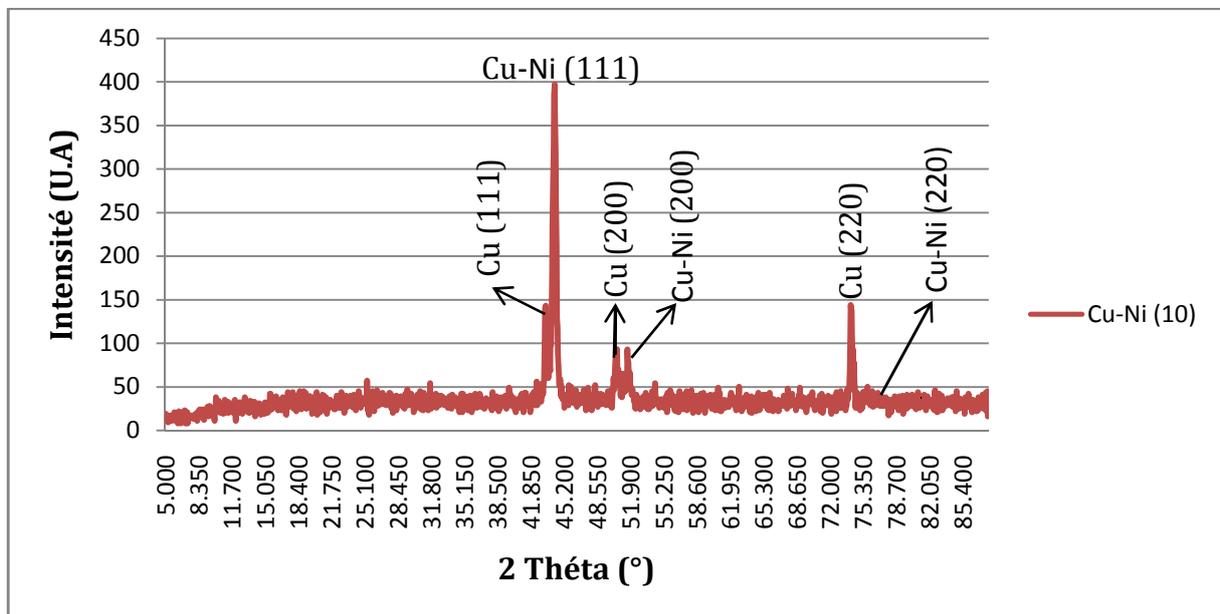


Figure IV-24 : Diffractogramme aux rayons X de revêtement Cu-Ni (10 mA/Cm²).

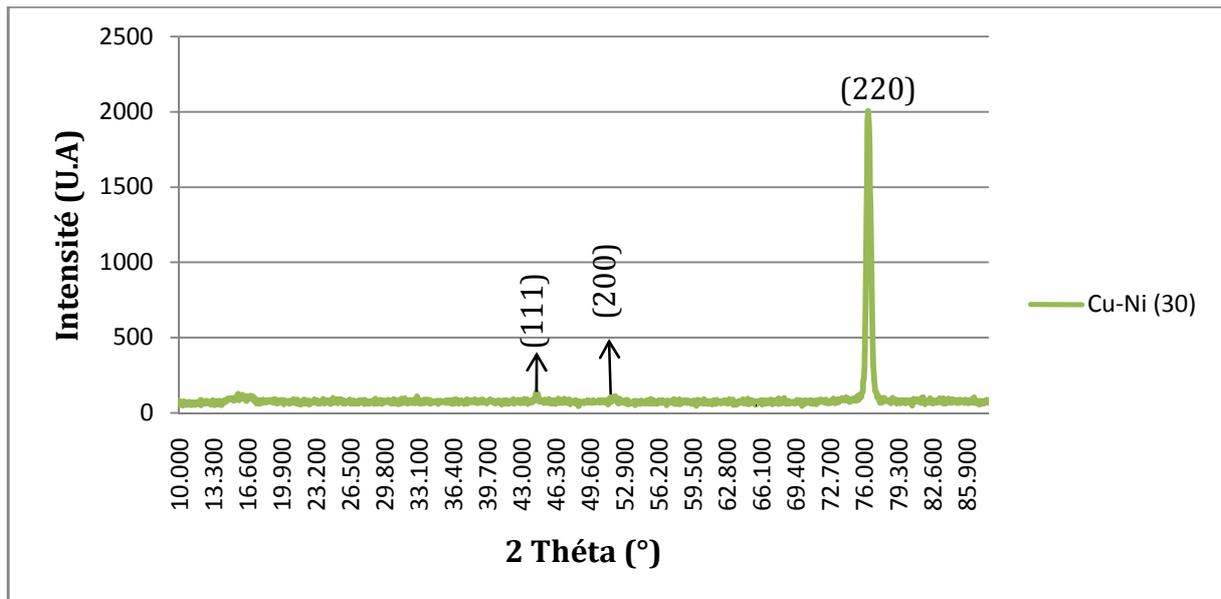


Figure IV-25 : Diffractogramme aux rayons X de revêtement Cu-Ni (30 mA/Cm²).

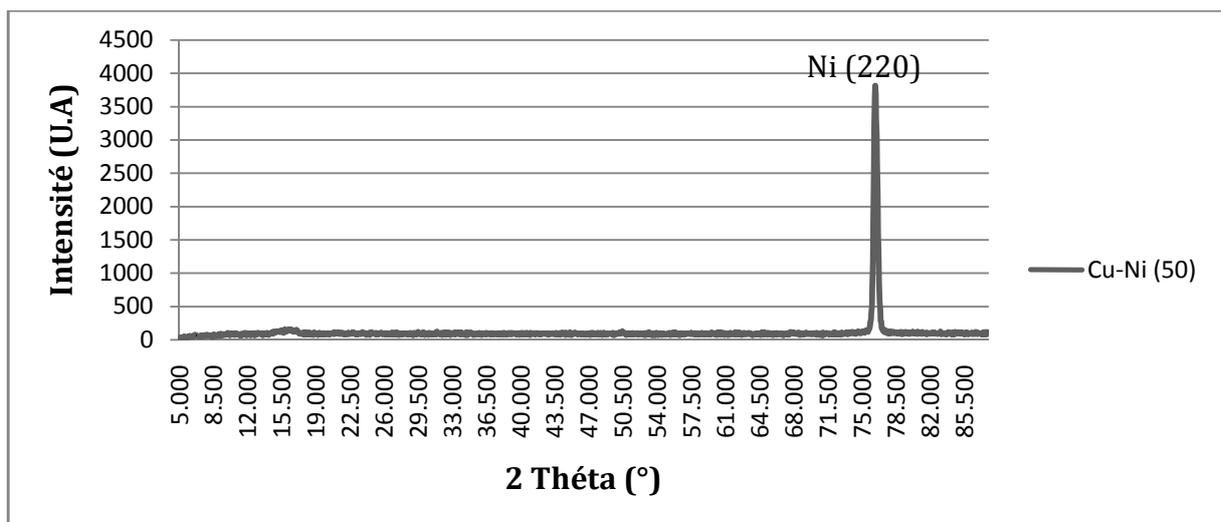


Figure IV-26 : Diffractogramme aux rayons X de revêtement Cu-Ni (50 mA/Cm²).

pics	2 Thêta (°)	Intensité I (U.A)	Plans (h k l)	a (Å°)
Revêtement Cu-Ni (10 mA/Cm²)				
1	43.3	36.020	Cu (111)	3.6196
2	44.25	100	Cu-Ni (111)	3.5456
3	50.4	21.914	Cu (200)	3.6215
4	51.55	23.425	Cu-Ni (200)	3.5461
5	74.15	36.272	Cu (220)	3.6172
6	75,9	12.594	Cu-Ni(220)	3,5460
Revêtement Cu-Ni (30 mA/Cm²)				
1	44.4	6.536	(111)	3.5343
2	51.95	4.940	(200)	3.5207
3	76.4	100	(220)	3.5263
Revêtement Cu-Ni (50 mA/Cm²)				
1	76.4	100	Ni (220)	3.5262

Tableau IV-6: Les résultats de diffraction des rayons x.

2 Thêta (°)	Intensité I (U.A)	Plans (h k l)	a (Å°)
44,508	100	(111)	3,52380
51,847	42	(200)	
76,372	21	(220)	
92,947	20	(311)	
98,449	7	(222)	
121,936	4	(400)	
144,679	14	(331)	
155,666	15	(420)	

Tableau IV-7: Fiche ICDD de nickel.

2 Thêta (°)	Intensité I (U.A)	Plans (h k l)	a (Å°)
43.298	100	(111)	3.61500
50,434	46	(200)	
74,133	20	(220)	
89,934	17	(311)	
95.143	5	(222)	
116,923	3	(400)	
136,514	9	(331)	
144,723	8	(420)	

Tableau IV-8: Fiche ICDD de cuivre.

- Pour l'échantillon Cu-Ni (10 mA/Cm²), on a identifié deux phases cfc, l'une est du cuivre pur avec un paramètre moyen de la maille $a=3,6194 \text{ \AA}$, pour la seconde phase Les pics 3 et 5 sont décalés par rapport aux pics du nickel pur. Le calcul du paramètre de la maille moyen a donné la valeur $a=3,5459 \text{ \AA}$ qui est supérieur au paramètre du nickel pur ($a= 3,5238 \text{ \AA}$), ceci montre qu'il s'agit d'une solution solide Cu-Ni. En effet, Le cuivre et le nickel forment une solution solide de substitution. Etant donné que le rayon atomique du cuivre est plus important que celui du nickel, l'augmentation du nombre d'atomes du cuivre dans la maille entraîne une augmentation du paramètre de la maille.

Les pics du cuivre sont probablement dus au substrat. En effet les rayons X incident sont une profondeur de pénétration supérieure à l'épaisseur du revêtement qui est de $10,5\mu\text{m}$ pour cet échantillon.

- Pour l'échantillon, Cu-Ni (30 mA/Cm²), nous avons identifié les pics d'une phase cfc, très proches du nickel. Le calcul du paramètre de la maille moyen a donné: $a=3,527 \text{ \AA}$, qui est légèrement supérieur au paramètre du nickel pur. On conclut que cet échantillon est très riche en nickel.
- Enfin l'échantillon Cu-Ni (50 mA/Cm²) présente un seul pic, qui coïncide pratiquement avec le plan (220) du nickel. On peut dire qu'il correspond au nickel pur avec une orientation préférentielle suivant la direction (220), vu l'absence des autres pics.

Nous concluons que plus la densité de courant augmente plus la solution solide est riche en nickel, et pour une densité de courant de 50 mA/Cm^2 , c'est pratiquement le nickel pur qui est déposé. Ceci est en accord avec le test de l'attraction magnétique.

Ce travail peut être complété par des analyses chimiques des revêtements.

Conclusion :

Les alliages électrodéposés présentent souvent des propriétés différentes, voire supérieures à celles des métaux dont ils sont issus telles que dureté, résistance à la corrosion ou à l'usure. Une grande variété d'alliages peuvent être obtenus, dont la composition et la microstructure dépendent fortement des conditions opératoires telles que la composition du bain, la densité de courant, la température. Les alliages cuivre-nickel électrodéposés trouvent plusieurs applications intéressantes, notamment dans la fabrication des cathodes pour la production d'hydrogène par électrolyse.

L'objectif du travail présenté dans ce mémoire est la réalisation et la caractérisation des dépôts électrolytiques d'alliage cuivre-nickel à différentes compositions en nickel. Les revêtements obtenus seront comparés au revêtement de nickel pur obtenu également par voie électrolytique.

La procédure de dépôt d'alliage cuivre-nickel a été examinée en particulier par modification de la concentration de sulfate de nickel dans l'électrolyte, et la densité de courant.

Cette étude a mis en évidence les aspects suivants :

- ✓ La composition de nickel dans le dépôt semble augmenter quand la densité de courant augmente ceci est indiqué par le test (qualitatif) de l'attraction magnétique.
- ✓ Les résultats de diffraction des rayons X montrent bien l'apparition d'une solution solide cfc caractéristique des alliages cuivre-nickel, pour la densité de courant de $10\text{mA}/\text{cm}^2$. En ce qui concerne les alliages à grandes densité de courant, les pics de diffraction se déplacent vers les grandes valeurs de θ , correspondant au nickel. Ceci confirme que ces derniers sont plus riches en nickel.
- ✓ Les épaisseurs des revêtements augmentent, en général, quand la densité de courant augment. Ce qui montre que la vitesse de réduction des ions croît avec le courant.
- ✓ Les épaisseurs des revêtements augmentent, en général, lorsque la quantité de sulfate de nickel est importante dans l'électrolyte.
- ✓ la microdureté des alliages Cu-Ni est supérieure à celle du Ni pur.
- ✓ En général, la microdureté des alliages obtenus est plus élevée lorsque la densité de courant est plus faible, on peut conclure que la finesse des grains du dépôt influence plus la dureté que la composition en Nickel.
- ✓ Globalement les revêtements obtenus à partir de bains de à fortes compositions en sulfates de nickel, présentent une meilleure résistance à la corrosion, dans un milieu

alcalin de KOH 1M, que les revêtements issus de bains à faible composition ainsi que les revêtements de nickel pur.

- ✓ Généralement les revêtements électrolytiques d'alliage cuivre-nickel qu'on a obtenu présentent une bonne adhérence, ce qui a été montré par un simple test de quadrillage.

Ce travail nous a permis de comprendre et pratiquer l'électrodéposition d'alliages et d'un métal pur le nickel, et de caractériser les revêtements obtenus par différentes techniques.

Comme perspectives on propose de :

- ✚ Tester le comportement des différents revêtements déposés dans une cellule d'électrolyse pour la production d'hydrogène
- ✚ D'améliorer la caractérisation par d'autres techniques notamment la détermination de la composition chimique des alliages (EDS....).

Référence bibliographiques :

Chapitre I :

[1] : MOHAMED BENAICHA, Thèse, élaboration des couches minces ternaires par voie électrochimique, caractérisation physico-chimique et électrique, Université Ferhat Abbas de Sétif, (2010).

[2] : LEILA RABAH, Thèse, Convection par gradient de susceptibilité magnétique. Effets sur l'électrodéposition du cuivre et de l'alliage cobalt-fer. Université de Reims Champagne-Ardenne, (2007).

[3]: A. G. BARD and L. R. FAULKNER: electrochemical methods, Fundamentals and Applications, 2nd edition, John Wiley & Sons, 2001.

[4]: E. Budevski and al. "Electrochemical Phase Formation and Growth: An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition" Weinheim, Germany: VCH (1996).

[5]: Thèse, étude d'un revêtement d'alliages Ni-Zn élaboré par électrodéposition, école nationale polytechnique, juin 1991.

[6] : HADJI YOUSSEF, Thèse, Etude comparative entre l'anodisation et l'alodisation de l'alliage d'aluminium 7075-T6, Université Saad Dahleb de Blida (2013).

[7] : TRAITEMENTS DE SURFACE de protection et décoration des métaux (aide mémoire technique).

[8] : MARTINE WÉRY, M 1456, décapage chimique des surfaces métalliques (technique de l'ingénieur).

Chapitre II :

[1] : F. Richter: Physikalische Eigenschaften von CuNi₁₀Fe₁ Mn und CuNi₃₀Mn₁ Fe unter besonderer Berücksichtigung des Ausscheidungsverhaltens. Z. Werkstofftechn. 17 (1986), S. 273-280.

[2] : MOHAMED BENAICHA, Thèse, élaboration des couches minces ternaires par voie électrochimique, caractérisation physico-chimique et électrique, Université Ferhat Abbas de Sétif, (2010).

[3] : ÉLISABETH CHASSAING, M1620, Alliages électro-déposés technique de l'ingénieur).

[4]: RODE S, HENNINOT C, VALLIERES C.C, MATLOSC : Complexation chemistry in copper plating from citrate baths. Journal of Electrochemical Society 151, C 405, 2004.

[5]: Electrochemically fabricated NiCu alloy catalysts for hydrogen production in alkaline water Electrolysis. Sang Hyun Ahn a, Hee-Young Park a, international journal of hydrogen energy 38 (2013) 13493-13501.

[6]: Electrodeposition and characterization of Ni–Cu alloys. Desislava Goranova, Georgi Avdeev, Rashko Rashkov , Surface & Coatings Technology 240 (2014) 204–210.

[7]: The stability of hydrogen evolution activity and corrosion behavior of Ni-Cu coatings with long-term electrolysis in alkaline solution. Ramazan Solmaz, Ali Doğaner, Güneş İfeza Kardas*, international journal of hydrogen energy 34 (2009) 2089 – 2094.

[8]: Mechanical Properties and Corrosion Behaviour of Nanostructured Cu-rich CuNi Electrodeposited Films. Aida Varela*, Eva Pellicer, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 1288 – 1302.

[9] : BENABEN P, DURUT F: Nickelage électrolytique : mise en œuvre. Technique de l'ingénieur, MD3, M1611, pp 1-4.

Chapitre III :

[1] : MARTINE WÉRY, M 1456, décapage chimique des surfaces métalliques (technique de l'ingénieur).

[2]: The stability of hydrogen evolution activity and corrosion behavior of Ni-Cu coatings with long-term electrolysis in alkaline solution, international journal of hydrogen energy 34 (2009) 2089 – 2094.

[3]: Electrochemically fabricated Ni-Cu alloy catalysts for hydrogen production in alkaline water electrolysis, international journal of hydrogen energy 38 (2013) 13493 e1 3501.

[4]: YVES BADE, M 1610, Revêtements métalliques par voie électrolytique (technique de l'ingénieur).

[5] : FRIJA MOUNIR, Contrôle non destructif, Institut Supérieur des Systèmes Industriels de Gabès.

[6] : FACI ZOUBIR, Thèse, Etude de revêtement composite obtenue par l'électrodéposition, Université Saad Dahleb de Blida (2013).

[7] : LEVY R, SAURAT M. Revêtements en production industrielle contrôle spécifiques. Technique de l'ingénieur, MD3, M1681, pp1-11.