



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

**BADJI MOKHTAR -ANNABA
UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
ANNABA**

**جامعة باجي مختار
- عنابة -**

Faculté des Sciences

Année : 2021

Département de CHIMIE

THÈSE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de doctorat en Sciences

**Etude des propriétés structurales et
électrochimiques des alliages Zinc-Nickel
électrodéposés sous champ magnétique**

Option

Electrochimie

Par

M^{lle} Naima BENACHOUR

DIRECTEUR DE THÈSE : Mme. Sabiha CHOUCANE Prof U.B.M. ANNABA

Devant le jury

PRESIDENTE : Mme. Hayette SAIFI Prof U.B.M. ANNABA

EXAMINATEUR : Mr. Abed Mohamed AFFOUN Prof U. 8 Mai 1945-GUELMA

EXAMINATEUR : M^{me}. Yamina BERREDJEM Prof U. SOUK AHRAS

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été réalisé au laboratoire de Recherche en LISM, Reims. A travers ces quelques lignes, je voudrais évoquer tous ceux qui, par leurs conseils, par leur Compétence, ont contribué au bon déroulement de cette thèse.

En premier, je voudrais remercier ma famille en particulier ma mère pour tout le soutien apporté pendant ces années et jusqu'ici. En second, je remercie tous ceux qui m'ont aidé pour arriver à bien achever cette thèse et que j'ai peut-être oublié de mentionner ci dessous.

*Mes remerciements s'adressent aussi tout d'abord à ma directrice de thèse Professeure **Sabiha CHOUCANE**, elle m'a donné toutes les chances nécessaires pour mener à bien ce travail. Son optimisme contagieux m'a été très précieux tout au long de ce travail.*

*Je remercie également Monsieur le Professeur **Jean-paul CHOPART** le directeur du laboratoire LISM pour son accueil, ainsi que ses qualités scientifiques et humaines qui m'ont beaucoup aidées. Je tiens aussi à témoigner de la disponibilité de docteur **Florica LAZARD** et docteur **Samuel KREQUY** ingénieurs au laboratoire LISM.*

*Mes vifs remerciements s'adressent également à Mr **Abed Mohamed Affoun**, Professeur à l'Université de Guelma et Mme **Yamina BERREDJEM** Professeure à l'université de Souk Ahras pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail de thèse.*

*Je suis très reconnaissant à Mme **Hayette SAIFI**, Professeure à l'université de Université Badji Mokhtar-Annaba, d'avoir accepter de présider le jury de soutenance et juger mon travail. Qu'elle accepte aussi mes respects.*

*Mes remerciements sont adressés également au Professeure **Chahrazed BENHAMIDECHÉ** pour ses conseils scientifiques.*

Liste des abréviations

B	Induction magnétique
cm	Centimètre
DRX	Diffraction des rayons X
EDAX	Microanalyse X
EDXS	Spectroscopie Dispersive en Energie
\vec{F}_L	Force de Lorentz
i	Densité de courant
E0	Potentiel standard
Eeq	Potentiel d'équilibre
E	Potentiel appliqué
mA	Milli Ampère
MHD	Magnétohydrodynamique
MEB	Microscope électronique à balayage
nm	Nanomètre
ne⁻	Nombre d'électrons échangés
Ni	Nickel
µm	Micromètre
Ox	Oxydant
PIH	plan interne de HELMOTZ
PEH	plan externe de HELMOTZ
Red	Réducteur
s	seconde
T	Tesla
Zn	Zin

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 Mécanisme de transfert de charge.....	12
Figure I.2. Distribution des espèces à l'interface-solide électrolyte, représentation du modèle de Gouy-Chapman-Stern	13
Figure I.3. Détermination expérimentale des constantes cinétiques j° et α en utilisant la relation de Tafel	18
Figure I.4. Modèle de la couche de Nernst en régime de diffusion convective. Profil des concentrations dans le cas d'une réaction d'oxydation.....	19
Figure I.5. Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.....	20
Figure I.6. Les différentes étapes caractérisant un transfert de charge	27
Figure I.7. Courbes théoriques de nucléation 3D selon le modèle proposé par Scharifker et Hills: pour une nucléation: a) Instantanée, b) Progressive	28
Figure I.8 Modes de croissance, 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve), 3D (mécanisme de Volmer Weber).....	29
Figure I.9. Courbes de polarisation des codépôts de Zn-Ni dans différentes solutions.....	32
Figure I.10 Volume inter-cristallin total en fonction de la taille des grains en supposant une épaisseur de grain de 1 nm.....	36
Figure II.1 Représentation d'une charge électrique dans un champ magnétique.....	46
Figure II.2 Expérience de R. Aogaki	48
Figure II.3 Champ magnétique parallèle à une électrode de travail verticale.....	51
Figure II.4. Champ magnétique perpendiculaire à l'électrode de travail verticale.....	55
Figure II.5. Mouvements convectifs à la cathode, visualisés à l'aide de particules traceurs.....	59
Figure III.1. Courbe chronopotentiométrique obtenue à densité de courant-20mA/cm ²	67
Figure III.2. Principe de fonctionnement du MEB	70
Figure III.3. Photographie du MEB utilisé.....	71
Figure III.4. Diffraction d'une onde incidente par une famille de plans atomiques d'un cristal.....	72
Figure III.5. <i>Diffractomètre des rayons X (BRUKER D8 Advance)</i>	73
Figure III.6. Schéma du dispositif de d'électrodéposition sous induction magnétique.....	75

Figure. III.7. Photographie du montage d'électrodéposition et la cellule électrochimique en appliquant un champ magnétique.....	76
Figure III.8 Photographie du substrat après déposition.....	77
Figure III.9 Diffractogramme du substrat en acier inoxydable.....	77
Figure III.10 Diffractogramme du substrat en cuivre.....	78
Figure IV.1 Courbes chropotentiométriques de l'électrodéposition Zn-Ni sous champ B^\perp , En absence de NH_4Cl , $i=-20mA/cm^2$	82
Figure IV.2 Les diffractogrammes correspondants à l'électrodéposition du Zinc-Nickel sous différentes intensités de champ magnétique perpendiculaire en absence de NH_4Cl ; $i=-20mA/cm^2$	85
Figure IV.3 Images MEB des codépôts Zn-Ni obtenus à $i=-20mA/cm^2$, en absence de NH_4Cl et sous induction B^\perp	86
Figure IV.4 Courbes chropotentiométriques de l'électrodéposition Zn-Ni Sous B^\perp , en présence de NH_4Cl (1M)	88
Figure IV.5. Les diffractogrammes correspondants à l'électrodéposition du Zinc-Nickel sous différentes intensités de champ magnétique perpendiculaire et en présence de NH_4Cl (1M) .	91
Figure IV.6. Images MEB des codépôts Zn-Ni obtenus à $i= -20mA/cm^2$, $NH_4Cl=1M$, sous induction B^\perp	92
Figure IV. 7. Variation de Ni% en fonction du champ magnétique en absence et en présence de NH_4Cl (1M) ; $i=-20mA/cm^2$	94
Figure IV.8 Courbes chropotentiométriques en présence et en absence de B^\perp , $i= -20mA/cm^2$; $[NH_4Cl]=4M$	96
Figure IV.9 Diffractogrammes en présence et en absence de B^\perp , $i=-20mA/cm^2$; $[NH_4Cl]=4M$	98
Figure IV.10 Images MEB des codépôts Zn-Ni obtenus à $-20mA/cm^2$; $NH_4Cl =4M$	100
Figure IV.11 Courbes chropotentiométriques en absence et en présence de B^\perp ; $i= 40mA/cm^2$; $NH_4Cl=1M$	102
Fig. IV.12 Images MEB et Mesures EDX obtenues sur les dépôts élaborés dans un bain chlorure $[NH_4Cl]=1M$; $i= -40mA/cm^2$	104
Figure. IV.13 Images MEB et mesures EDX obtenues sur les dépôts élaborés en absence de NH_4Cl ; $i= 40mA/cm^2$	106
Figure IV.14. Variation de Ni% en fonction du champ magnétique en absence et en présence de NH_4Cl (1M) ; $i=-40mA/cm^2$	107

Figure IV.15 Diffractogrammes des alliages Zn-Ni ; $I=-40\text{mA/cm}^2$. a) En absence de NH_4Cl ; b) $\text{NH}_4\text{Cl}=1\text{M}$	108
Figure IV.16. Courbes chropotentiométriques de l'électrodéposition de Zn-Ni sur un substrat en cuivre, en absence de NH_4Cl	110
Figure IV.17 Diffractogrammes de l'électrodéposition du Zinc-Nickel sous intensités de champ magnétique ; en absence de NH_4Cl sur un substrat en cuivre.....	111
Figure IV.18. Courbes chropotentiométriques de l'électrodéposition de Zn-Ni sur un substrat en cuivre, en présence de NH_4Cl (1M)	112
Figure IV.19. Diffractogrammes correspondants à l'électrodéposition du zinc-nickel sous différentes intensités de champ magnétique en présence de $\text{NH}_4\text{Cl}=1\text{M}$ sur un substrat en cuivre.....	114
Figure IV. 20 Images MEB ; [a (0T), b(1T)en absence de NH_4Cl],[c(0T),d(1T) présence de NH_4Cl (1M).....	115
Figure IV.21. Suivi chronopotentiométrique durant le processus de l'électrodéposition du système Zn-Ni	121
Figure. IV.22 Diffractogrammes correspondants aux dépôts de Zn-Ni à :a(B=0T) ;b(0.5T) ; c(1T) et aux températures 30 ,40,50,60 et 70°C.....	123
Figure. IV.23. Surface et morphologie des dépôts électrodeposés en cas étudiés B=0T ; B=0,5T et B=1T.....	126
Figure IV.24. Evolution de la composition du dépôt Zn-Ni en fonction des températures étudiées dans les trois cas.....	127

Table des matières

Introduction générale	9
------------------------------------	---

Chapitre I Aspect électrochimique de l'électrodéposition

I.1 Introduction.....	12
I.1 Systèmes électrochimiques.....	12
I.2 Interface solide-électrolyte.....	13
I.3 Courant dans un électrolyte.....	16
I.4 Transport de matière	18
I.5 Aspect théorique de l'électrodéposition.....	20
I.6 Déposition en surtension.....	22
I.7 Orientations des électrodes et convection naturelle.....	24
I.8 Processus.....	26
I.9 Alliages Zinc–Nickel.....	29
I.10 Taille de grain.....	35
I.11 Texture cristallographique	36

Chapitre II Magnétohydrodynamique

II.1. Introduction	43
II.2 Les matériaux magnétiques	43
II.3.a Effet d'un champ électrique sur une charge électrique.....	44
II.3.b Effet d'un champ d'induction magnétique sur une particule chargée en mouvement..	45
II.3.c. Création d'un champ d'induction magnétique	46
II.4. Action du champ magnétique en électrochimie	47
II.4.1 Effets d'un champ magnétique sur l'électrodéposition	49
II.5. Orientations des électrodes et la convection magnétohydrodynamique.....	51
II.5.a. Champ magnétique parallèle à l'électrode de travail verticale	51

II.5.b. Champ magnétique perpendiculaire à l'électrode de travail	55
II.6. Interaction température-champ magnétique	58
II.7 Mouvements convectifs.....	58
Conclusion	59

Chapitre III Techniques, méthodes et conditions expérimentales

III.1 Introduction.....	65
III.2 Méthodes électrochimiques.....	65
III.2.a Chronopotentiométrie.....	65
III.2.b Chronoampérométrie.....	67
III.2.c. Voltampérométrie cyclique.....	68
III.3. Méthodes de caractérisation.....	69
III.3.a. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	69
III.3.b. Spectroscopie Dispersive en Energie (EDXS).....	71
III.3.c. Diffraction des rayons X (DRX).....	71
III.4 Conditions expérimentales	73
III.4.a. Le bain électrolytique	74
III.4.a.i. Chlorure d'ammonium	74
III.4.a.ii. L'acide borique	74
III.5 Dispositif expérimental	75
III.6. Substrat	76
Conclusion	78

Chapitre IV Résultats et discussions

Première partie : Effet combiné du champ magnétique avec les chlorures d'ammonium

IV.1 Introduction	81
IV.2 Etude électrochimique des dépôts Zn-Ni en absence de chlorure d'ammonium.....	82
IV.2.a Caractérisation microstructurale.....	84
IV.2.b Caractérisation morphologique	86
IV.3 Etude électrochimique des dépôts Zn-Ni à $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 1\text{M}$ à différentes valeurs de B....	88

IV.3.a. Analyse par DRX.....	91
IV.3.b. Morphologie	92
IV.4 Les mesures EDX.....	94
IV.5 Etude électrochimique en présence de NH ₄ Cl à 4M.....	95
IV.5.a Caractérisation cristallographique et chimique	97
IV.6 Effets croisés de l'application d'un champ magnétique B et de la densité de courant appliquée.....	101
IV.6.a En présence de NH ₄ Cl.....	102
IV.6.a.i Morphologies et compositions chimiques	104
IV.6.b. En absence de NH ₄ Cl.....	105
IV.6.b.i Morphologies et compositions chimiques.....	106
IV.6.c Caractérisations par DRX.....	108
IV.7 Etude sur un substrat en cuivre (-20mA/cm ²).....	109
IV.7 .a En absence de NH ₄ Cl.....	109
IV.7.a.1 Caractérisation cristallographique	111
IV.7.b En présence de NH ₄ Cl (1M).....	112
IV.7.b.1 Caractérisation cristallographique.....	113
IV.7.c Aspects morphologiques et compositions chimiques.....	114
Conclusion	116

2^{eme} partie Synergie température champ- magnétique

IV .8 L'effet de la température	120
IV.8.1 Processus d'électrodéposition.....	120
IV.8.2. Caractérisation structurale.....	123
IV.8.3. L'aspect morphologique.....	125
IV.8.4 La composition chimique	127
Conclusion	128
Conclusion générale	130

Introduction générale

L'électrodéposition des revêtements en alliage zinc-nickel ont attiré de grands intérêts du fait que ces derniers possèdent une excellente résistance à la corrosion, une meilleure ductibilité et une moindre fragilisation d'hydrogène [1-2]. Bien que ces alliages ont été largement utilisés dans l'automobile, l'aviation, la navigation, le bâtiment et l'électronique, le mécanisme de dépôt n'est toujours pas clair en raison de la complexité du processus de codéposition.

L'électrodéposition des alliages zinc-nickel avec des caractéristiques spécifiques a fait l'objet de nombreuses études, en jouant sur les différentes conditions d'élaborations (densité de courant, additifs, bain électrolytique, température.....etc). Récemment quelques recherches ont exploité l'interaction courant-champ magnétique pour avoir des alliages avec de bonnes propriétés mécaniques et électrochimiques. Plusieurs recherches antérieures, ont cerné les effets d'un champ magnétique sur l'électrodéposition. Ces effets peuvent être divisés en trois catégories: des effets sur le transport dans la solution électrolytique, des effets sur la cinétique de transfert de charge et des effets sur le dépôt.

Un effet connu de longue date sur le transport dans la solution électrolytique est l'effet magnétohydrodynamique (MHD). On désigne ainsi les mouvements convectifs induits sous champ magnétique par la force volumique de Lorentz, localement orthogonale à la densité de courant j et à l'induction B . L'effet MHD global est engendré par des micros rouleaux de convection appelés micro MHD dues à des forces de Lorentz locales [3]. Cette force magnétohydrodynamique peut produire une convection tangentielle à l'électrode qui peut réduire la couche de diffusion et donc induire des variations importantes des courants limites de diffusion. Une variation en $B^{1/3}$ a été rapportée [4], mais aussi des variations différentes.

L'application d'un champ magnétique sur une cellule électrochimique permet de générer des convections résultant de l'effet des forces qui peuvent être d'origine électromagnétique (force de Lorentz) et/ou magnétique (paramagnétique) selon la nature des ions. L'intensité de ces convections évolue en fonction de l'orientation des champs électriques par rapport aux champs magnétiques imposés, et des concentrations des espèces ioniques dans la solution [5]. L'un des objectifs d'utilisation du champ magnétique est l'amélioration de la qualité des dépôts. De ce fait la morphologie obtenue a fait l'objet de beaucoup études. En magnétohydrodynamique classique, l'application d'une force électromagnétique rend les dépôts plus épais et plus uniformes [6]. Dans leurs travaux, J .P.Chopart et al [7], thèses de O. Devos [8]], ils comparent les dépôts obtenus avec et sans champ B de plusieurs matériaux.

Ce travail prolonge les travaux menés depuis plusieurs années au laboratoire sur l'utilisation du champ magnétique en électrochimie. S'il est bien admis que le champ magnétique est un paramètre intéressant pour l'étude des processus interfaciaux, de nombreuses questions restent en suspens. Il nous a également permis de proposer une nouvelle interaction champ-température. De la discussion des résultats expérimentaux issus des analyses (électrochimiques, DRX, MEB, EDX) pour le système électrochimique Zn-Ni, nous avons essayé de dégager de nouvelles possibilités offertes par l'utilisation du champ magnétique perpendiculaire ainsi que son mode d'action dans les réactions électrochimiques.

Ce manuscrit renferme quatre chapitres. La première partie illustre des connaissances bibliographiques. Celle-ci comprendra notamment quelques généralités sur l'électrodéposition et sur les alliages zinc-nickel et met également en évidence les connaissances actuelles sur le champ magnétique et son effet sur la microstructure de ces alliages. L'étude bibliographique est composée de deux chapitres :

Le premier est une brève revue bibliographique sur l'électrodéposition et l'étude du système électrochimique Zn-Ni. Le second, portant sur l'étude magnétohydrodynamique et consacré aux différentes orientations de l'électrode.

Le troisième chapitre se rapporte sur les conditions expérimentales ; après avoir présenté les principales conditions, nous reviendrons sur les différentes techniques expérimentales qui utilisées pour caractérisation morphologique et structurale des alliages Zn-Ni obtenus.

Le quatrième comporte deux parties, la première consacrée à l'effet combiné du champ et de NH_4Cl . Notant que dans tous les cas étudiés le champ est modéré ($0 \leq B \leq 1$ T) et appliqué perpendiculairement à la surface de l'électrode. Une discussion des modifications électrochimiques et structurales des dépôts engendrés par le champ magnétique et des interprétations proposées des résultats sont suivent.

Dans la deuxième partie, on s'oriente vers l'étude de la synergie température-champ magnétique ainsi que les résultats de leur caractérisation par les différentes techniques présentées dans l'analyse des dépôts électrolytiques dans le chapitre III.

Nous concluons notre travail par une synthèse des résultats fondamentaux sur l'importance du champ magnétique perpendiculaire vis-à-vis des processus électrochimiques et de la modification des compositions d'alliages Zn-Ni.

Chapitre I : Etude bibliographique

➤ *Aspect électrochimique de*

l'électrodéposition

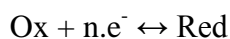
I.1. Introduction

Les matériaux électrodéposés sont devenus ces dernières années une alternative prometteuse d'amélioration des propriétés physico-chimiques des matériaux pour des applications très diverses qui vont du secteur de l'industrie électrotechnique vers l'aéronautique, l'armement, l'automobile et l'énergie. Depuis 1977, l'électrodéposition apporte son savoir dans le traitement de surface électrolytique et chimique des métaux au service des clients dans ces secteurs aussi exigeants. L'électrodéposition des revêtements du type zinc-nickel est une voie qui offre des opportunités intéressantes [9, 10, 11]. Le présent chapitre est consacré à l'étude bibliographique relative à notre thème de recherche. Deux parties essentielles sont développées. Dans la première partie, nous décrivons quelques généralités sur l'électrochimie et l'électrodéposition. Par la suite, un état de l'art sur l'étude des alliages Zn-Ni en général sera présenté.

I.1. Systèmes électrochimiques

Dans tous processus électrochimiques, plusieurs types de phénomènes sont associés à un transfert de charge électrique aux interfaces (Figure I.1) formées par la mise en contact d'électrodes (conducteurs électroniques) et d'un électrolyte (conduction ionique). Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique appelé l'oxydoréduction.

Ces réactions d'oxydo-réduction obéissent au schéma réactionnel suivant :



Le potentiel d'équilibre de la solution est défini par la loi de Nernst :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}} \quad (\text{I-1})$$

Avec E_0 constante appelée potentiel standard apparent (thermodynamique) caractéristique du système électrochimique considéré, F constante de Faraday ($9,65 \cdot 10^4$ C/mol), n nombre d'électrons échangés, R constante des gaz parfaits ($8,31$ J/K/mol), T température absolue (K), C_{Ox} et C_{Red} les concentrations des espèces Ox et Red en solution.

Le potentiel d'équilibre n'est mesurable que pour un courant I nul.

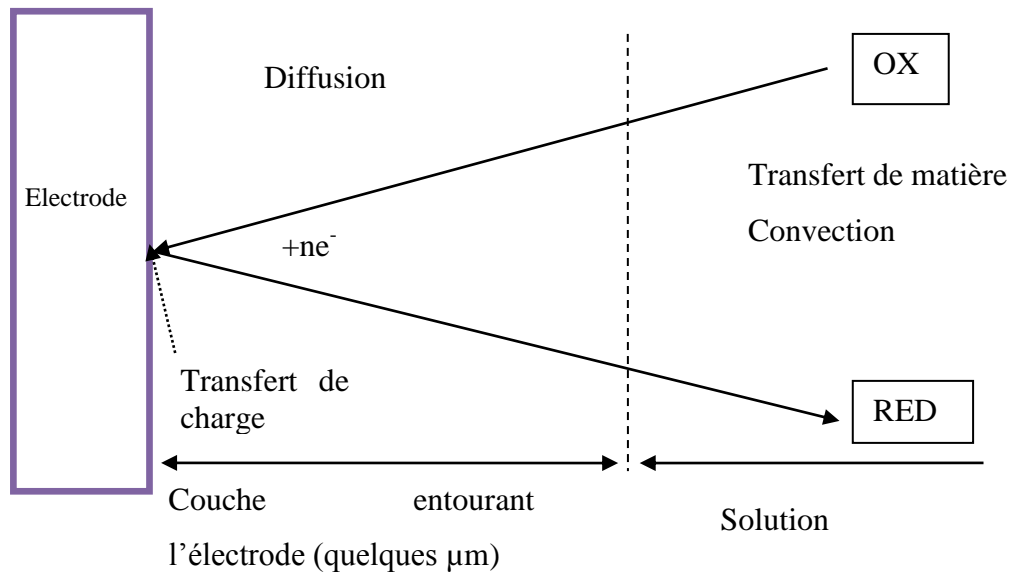


Figure I.1. Mécanisme de transfert de charge.

I.2. Interface solide-électrolyte

En raison de la dimension finie des ions et des molécules de solvant dans une solution électrolytique, il apparaît une différence entre les zones de charge d'espace d'un système solide-électrolyte. Ainsi, dans un système à électrode idéalement bloquante, la zone de charge d'espace est constituée de plusieurs couches de structures différentes qui définissent la double couche électrique de HELMOLTZ [12,13]. La capacité de cette double couche électrique est une fonction du potentiel du système. La figure I.2 simplifie la distribution des espèces pour une électrode chargée négativement. Le modèle de GOUY-CHAPMAN-STERN [12-13] décrit la distribution du potentiel dans la couche diffuse.

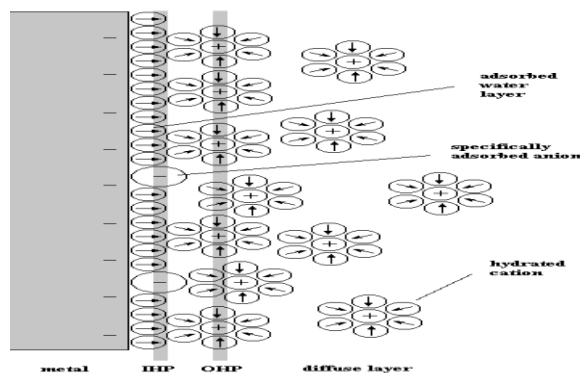


Figure I.2. Distribution des espèces à l'interface-solide électrolyte, représentation du modèle de Gouy-Chapman-Stern [12,13].

Ce modèle envisage trois régions : La première région, au voisinage du solide est appelée couche interne. Elle est constituée des molécules d'eau et certaines espèces (ions ou molécules) dont on dit qu'elles sont spécifiquement adsorbées. Cette région s'étend jusqu'au lieu des centres électriques des ions particulièrement adsorbés appelé plan interne d'HELMOTZ (PIH). Dans la littérature, cette couche interne est appelée couche de HELMOTZ. L'orientation des dipôles dépend de la charge de l'électrode [13-14]. STERN a amélioré ce modèle qui prit en considération la taille des ions solvatés et en considérant que ceux-ci ne pouvaient s'approcher de la surface que jusqu'au plan interne d'HELMOTZ (PIH). La deuxième couche appelée couche de Stern est attribué aux ions solvatés. Cette région s'étend de la distance de contact entre les ions adsorbés et les ions solvatés jusqu'au centre des ions solvatés. Le centre de ces ions, le plus proche de la surface du solide est appelé plan externe de HELMOTZ (PEH) [13,14]. La chute de potentiel entre l'électrode et la solution dans ce cas est linéaire et l'interface est équivalente à un condensateur plan parallèle.

Une troisième région qui s'étend du plan externe de HELMOTZ jusqu'au sein de l'électrolyte est appelée couche diffuse. Cette couche, comporte les ions non particulièrement adsorbés. L'extension de cette couche est lié au potentiel et de la concentration en ions de l'électrolyte. Selon ce modèle, il a été montré que le champ électrique était constant et que le potentiel variait linéairement dans la couche compacte. La capacité de ce système est donc équivalente à la mise en série de la capacité de la couche diffuse et de la capacité de la couche compacte.

La relation entre le potentiel électrique $\phi(x)$ à une distance x du plan PEH et la densité de charge d'espace $\rho(x)$ est donc :

Pour un électrolyte symétrique, dans lequel les ions ont une charge de valeur absolue q :

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0} \quad (I - 2)$$

Où ϵ_r est la permittivité de l'eau et ϵ_0 celle du vide.

La distribution des ions dans la double couche sous l'action du potentiel et de l'agitation thermique est décrite par la statistique de Boltzmann :

$$C_i(x) = C_{i0} \cdot \exp - \frac{q_i \varphi_0(x)}{KT} \quad (I - 3)$$

Où C_i et q_i sont respectivement la concentration et la charge de l'ion i .

La densité de charge est :

$$\rho(x) = \sum_i C_i \cdot q_i = \sum_i C_{i0} \cdot q_i \cdot \exp - \frac{q_i \varphi_0(x)}{KT} \quad (I - 4)$$

La combinaison des équations (I-2) et (I-4) conduit à l'équation Poisson-Boltzmann :

$$\frac{dx^2 \varphi(x)}{dx^2} = - \frac{1}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0} \sum_i C_{i0} \cdot q_i \cdot \exp - \frac{q_i \varphi_0(x)}{KT} \quad (I - 5)$$

Pour un électrolyte symétrique, dans lequel les ions ont une charge de valeur absolue q

$$q^+ = -q^- = q$$

$$C^+ = C^- = C$$

Il est possible d'intégrer l'équation (I-5) avec comme conditions aux limites :

$$\text{À } x = 0 \quad , \quad \varphi_0(x) = \varphi_0 d$$

$$\varphi_0(x) = 0 \text{ et } \frac{d\varphi_0}{dx} \rightarrow 0 \quad \text{à } x \rightarrow \infty$$

La solution de l'équation (I-5) est alors donnée par :

$$\frac{d\varphi_0(x)}{dx} = - \frac{8KTC}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0} \cdot \sinh \left(\frac{\varphi_0 d}{2KT} \right) \quad (I - 6)$$

En utilisant la loi de Gauss, on obtient la charge de la couche diffuse :

$$\sigma_d = (-8\epsilon_r \cdot \epsilon_0 KTC)^{1/2} \cdot \sinh \left(\frac{\varphi_0 d}{2KT} \right) \quad (I - 7)$$

Il est maintenant possible de calculer la capacité différentielle C_d de la couche diffuse en différenciant l'équation précédente :

$$C_d = \frac{d\sigma d}{d\varphi_0 d} = \left(\frac{2 \cdot q^2 \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot C}{k \cdot T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \cosh \frac{q \cdot \varphi_0 d}{2 \cdot K \cdot T} \quad (I - 8)$$

Cette capacité diffuse, qui dépend de la concentration passe par un minimum. C_d croît rapidement de part et d'autre de ce minimum. Stern, en pris en considération la taille finie des ions, et de la raison qu'ils ne peuvent approcher la surface qu'à une distance finie, a montré que la capacité est pratiquement constituée de deux composantes montées en série :

- Une capacité indépendante du potentiel correspondant à la capacité des charges portées par le plan externe d'Helmholtz.
- Une capacité en forme de V correspondant à la capacité de la charge réellement diffuse.

I.3. Courant dans un électrolyte

Après avoir expliqué les expressions générales à partir desquelles le courant est calculé, nous donnons la relation de Butler-Volmer qui est reprise dans tous les traités de l'électrochimie. Cette relation tient compte des constantes de vitesse, de transfert de charge et de l'activité faradique.

En résumé, en nous plaçant dans le cas de nos expériences, nous rappelons les simplifications permettant de dégager la relation de Tafel et à l'expression de la résistance de transfert de charge. Dans le cas général, pour tout système $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$, les réactions électrochimiques reliant les nombres de mole N_{ox} ou N_{red} produites ou consommées aux électrodes à la charge électrique totale Q transférée à travers l'interface électrode/solution sont données par la loi de Faraday.

$$N_{ox} = N_{red} = \frac{Q}{nF} \quad (I - 9)$$

Le courant électrique I qui traverse l'interface électrochimique dépend de la vitesse du processus. Ces deux grandeurs sont reliées par l'expression classique suivante :

$$\frac{I}{nFA} = \frac{J}{nF} = K_a \cdot C^*_{red} - K_c \cdot C^*_{ox} \quad (I - 10)$$

Avec $A(\text{cm}^2)$ aire de l'électrode, $I(\text{A})$ intensité du courant, $j(\text{A}/\text{cm}^2)$ densité du courant, K_a et K_c (cm/s) constantes de vitesse caractéristiques du processus d'oxydation et de réduction, C^*_{ox} et C^*_{red} sont les concentrations respectives de Ox et red à la surface de l'électrode. En tenant compte de :

- Les vitesses de transferts de charges, K_a et K_c (ce sont les constantes de vitesses qui obéissent à la loi d'activation d'Arrhenius ;
- L'activité Faradique ;
- L'application d'une surtension $\eta = E - E_{\text{eq}}$;

On abouti à la relation de Butler- Volmer :

$$j = j^\circ \cdot \left[\left(\frac{C^*_{\text{red}}}{C^{\text{sol}}_{\text{red}}} \exp \frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F}{RT} \eta \right) - \left(\frac{C^*_{\text{ox}}}{C^{\text{sol}}_{\text{ox}}} \exp \frac{-\alpha \cdot n \cdot F}{RT} \eta \right) \right] \quad (I - 11)$$

Avec, j° la densité de courant d'échange à l'équilibre et α le coefficient de transfert de charge. Lorsque le courant d'électrolyte est faible ou que la solution est très saturée de telle sorte que l'on puisse considérer les concentrations constantes dans toute la cellule électrochimique, la relation de Butler-Volmer se simplifie et devient :

$$j = j^\circ \cdot \left[\left(\exp \frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F}{RT} \eta \right) - \left(\exp \frac{-\alpha \cdot n \cdot F}{RT} \eta \right) \right] \quad (I - 12)$$

La relation de Tafel est déduite de cette expression lorsque la surtension η appliquée au système est relativement élevée :

$$\log(j_a) = \log(j^\circ) + \frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F}{RT} \eta \quad (I - 13)$$

Et

$$\log(-j_c) = \log(j^\circ) - \frac{\alpha \cdot n \cdot F}{RT} \eta \quad (I - 14)$$

Avec respectivement, j_a et j_c les densités de courant d'oxydation et de réduction.

Ces expressions sont intéressantes d'un point de vue expérimental car elles permettent de déterminer les constantes j° , k° et α comme le montre la *figure I.3*.

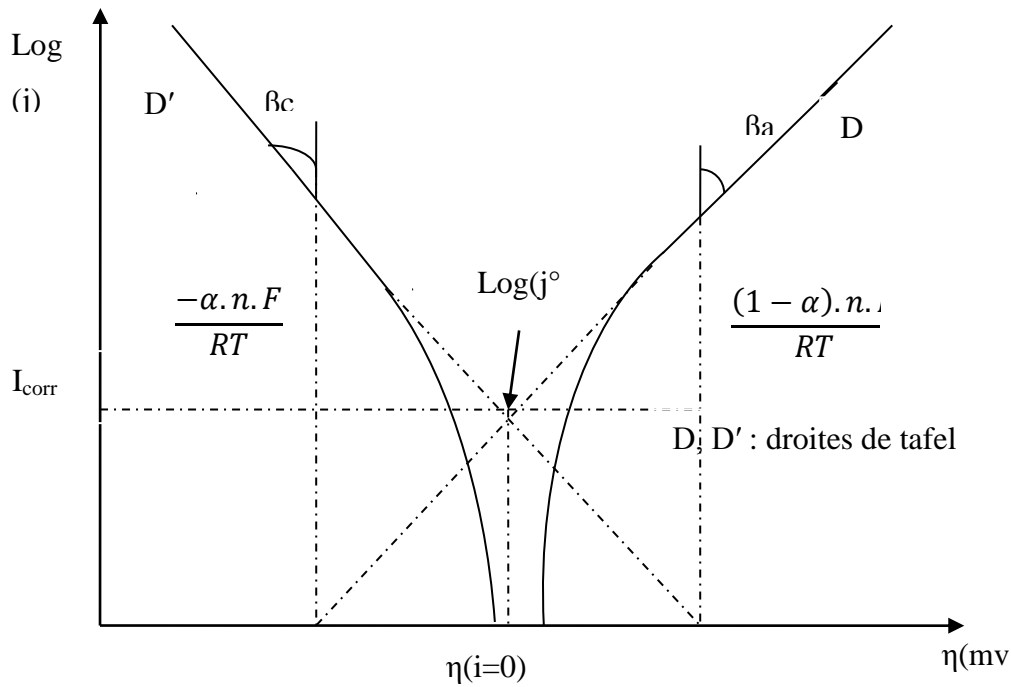


Figure I.3. Détermination expérimentale des constantes cinétiques j° et α en utilisant la relation de Tafel [15].

I.4. Transport de matière

Dans un électrolyte (conducteur ionique), le courant est transporté par les ions (principalement phénomène de migration). Les ions positifs s'écoulent selon le sens conventionnel du courant, les ions négatifs en sens inverse.

Le flux d'une espèce « i », J_i , est une grandeur vectorielle qui s'exprime en fonction du gradient de potentiel électrochimique et de la vitesse d'écoulement du liquide. Par convention, l'axe des x est orienté de la surface de l'électrode vers le cœur de la solution, de sorte qu'un flux se dirigeant vers l'électrode sera compté négativement.

$$J_i = -D_i \nabla C_i + \frac{z_i F}{RT} D_i C_i E_y + C_i v \quad (I - 15)$$

Avec :

D_i : Coefficient de diffusion de l'espèce i

C_i : Concentration en espèces i

z_i : Charge de l'espèce i

v : Vitesse du fluide

$-D_i \nabla C_i$: Flux de diffusion de l'espèce i résultant d'un gradient de concentration.

$\frac{z_i F}{RT} D_i C_i E_y$: Flux de migration de l'espèce i résultant d'un gradient de potentiel

$C_i v$: Flux de convection de l'espèce i résultant d'un mouvement de solution

En présence d'un excès d'électrolyte indifférent, le terme de migration est négligeable pour une solution diluée en espèces électroactives.

$$J_i = -D_i \nabla C_i + C_i v \quad (\text{I-16})$$

- La diffusion : c'est le mouvement des espèces électroactives provoqué par un gradient de concentration créé à la suite d'oxydo-réduction des espèces à la surface de l'électrode ;
- La migration : c'est le mouvement des espèces chargées provoqué par un gradient de potentiel appliqué à l'électrode ;
- La convection : c'est le mouvement des espèces en solution provoqué par des forces mécaniques (exemple : électrode tournante)

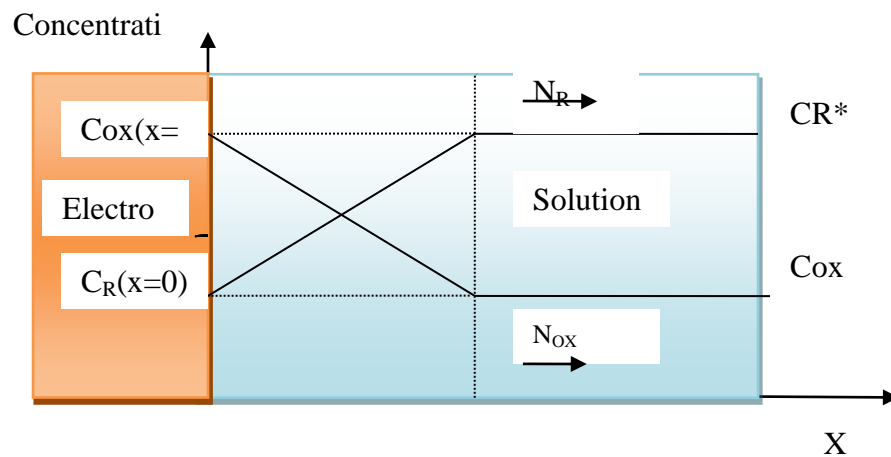


Figure I.4. Modèle de la couche de Nernst en régime de diffusion convective. Profil des concentrations dans le cas d'une réaction d'oxydation [15].

I.5. Aspect théorique de l'électrodéposition

I.5.a Aspects généraux

L'électrodéposition est une méthode permettant de réduire les espèces présentes en électrolyte afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe (*figure I.5*), présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est considéré comme cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexants, des additifs, des chlorures...etc.

Le générateur permet de générer un courant qui circule entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre.

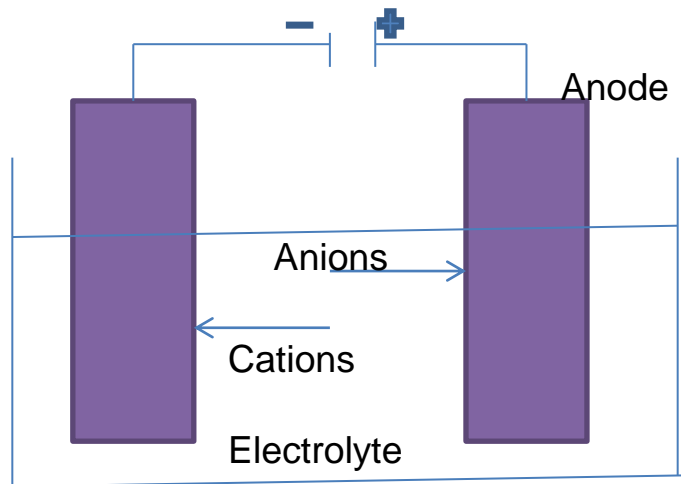
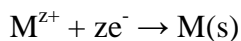


Figure I.5. Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.

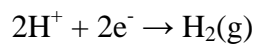
Au niveau de l'électrode de travail (cathode) se produit la réduction de l'ion métallique suivant la demi-réaction :



Pour que cette réaction de réduction soit active, le potentiel de l'électrode de travail est atténué par rapport à sa valeur d'équilibre. La surtension (η) correspond à la différence entre le potentiel appliqué E à l'électrode et son potentiel d'équilibre E_{eq} . Elle dépend de différents facteurs tels que la nature de l'électrolyte, la densité de courant cathodique et le métal déposé [16, 17,18].

La vitesse de formation du dépôt est liée directement de la densité de courant qui traverse la cellule qui est fonction de la surtension. 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.

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

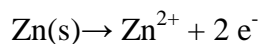


C'est le cas par exemple pour le zinc, le cuivre, le nickel, ... Ce phénomène implique qu'une partie du courant appliqué est consommée par cette réaction. Les conséquences de ce dégagement de dihydrogène sont la formation de pores dans le revêtement, une diminution du rendement cathodique, une augmentation du pH pouvant engendrer la précipitation d'hydroxydes métalliques, une fragilisation du revêtement, un changement des propriétés mécaniques, ..., [19,20]. En général, il est souhaitable de se placer à des surtensions suffisamment faibles afin de limiter l'influence de cette réaction.

Sur la contre-électrode (anode), une réaction d'oxydation a lieu, à titre d'exemple, l'oxydation de l'eau, une autre réaction suivant le milieu ou l'oxydation du métal constituant la contre-électrode. Dans le cas d'une contre-électrode en nickel, l'oxydation de cette dernière conduit à la libération d'ions métalliques (équations I-17) en solution permettant ainsi d'éviter l'appauvrissement de la solution en cations métalliques au cours du temps :



(I-17)



Différents paramètres peuvent influencer les caractéristiques des dépôts. Ces paramètres sont généralement classés suivant deux catégories : les conditions initiales qui sont imposées par l'expérimentateur et les conditions dites temporelles qui dépendent de l'évolution du système. La contribution de ces paramètres est complexe et dépend du système électrochimique étudié.

La densité de courant affecte fortement la composition, la structure et la morphologie des couches électrodéposés. En changeant la vitesse de dépôt, la taille et la distribution des cristallites peuvent être modifiées [16]. L'emploi d'additifs peut contribuer à l'amélioration de la qualité du dépôt ou bien faciliter l'élaboration de celui-ci. Il existe plusieurs types d'additifs : affineurs-brillanteurs, agents mouillants, agents nivelants, ... Cependant l'ajout d'additifs peut s'avérer gênant si la vitesse de désorption de ceux-ci est lente par rapport à la vitesse de croissance du film. La pureté des sels utilisés pour la formation du bain d'électrolyte, la pureté de la contre-électrode (montage utilisant une anode soluble), une mauvaise préparation du substrat, ou un abaissement des qualités du bain d'électrolyse [21] sont susceptibles d'incorporer des impuretés au sein de la couche électrodéposée. Ces impuretés (métalliques et organiques [21]) sont à l'origine de la dégradation et la fragilisation du dépôt.

I.6. Dépôt en surtension

De nombreuses réactions électrochimiques ne se produisent pas nécessairement lorsqu'elles sont thermodynamiquement possibles, mais exigent une énergie supplémentaire qu'on doit apporter au système pour compenser la lenteur de transfert de charge afin d'obtenir une valeur donnée du courant, cette énergie est appelée, *surtension*. Cette surtension est définie comme la différence entre le potentiel « E » d'électrode permettant le dépôt du métal et celui de Nernst, $E_{Me^{Z+}/Me}$, des couples redox, Me^{Z+}/Me correspondants.

Nous pouvons donc écrire l'expression de la surtension η comme suite :

$$\eta = E - E_{Me^{Z+}/Me} \quad (I-18)$$

Ainsi, pour déclencher le passage, d'un courant déterminé, il est indispensable de fournir à l'électrode une surtension déterminée dont l'importance soit adaptée à celle des forces qui l'exigent.

I.6.a Surtension de diffusion

L'écart du potentiel, est appelé surtension de diffusion, η_d d'une électrode parcourue par un courant par rapport au potentiel d'équilibre. Cet écart est dû au caractère cinétique (lent) du transport de matière. Autrement dit, la η_d apparaît lorsqu'il y a un gradient de concentration

des ions métalliques entre la surface métallique et le bain, ceci conduit à un gradient de potentiel qui s'établit à travers la couche de diffusion de *Gouy-Chapman* qui se forme du côté de la solution. De ce fait, la surtension de diffusion, est dite aussi de concentration. Si les autres étapes de la réaction à l'électrode s'effectuent d'une façon réversible ou à des vitesses inégales supérieures à celle du stade de transport, la totalité de la variation du potentiel d'électrode due au passage du courant peut être identifiée à la surtension de diffusion.

I.6.b. Surtension de transfert de charges (ou d'activation)

Comme son nom l'indique, la surtension de transfert de charge, apparaît lors du transfert de charge (TC) pendant le processus d'électrodéposition.

Ainsi on peut se faire une idée de la surtension de transfert en assimilant le processus à l'électrode à une réaction chimique. Comme toute réaction chimique elle a une énergie d'activation et, par suite, elle s'effectue avec une vitesse réactionnelle déterminée. Dans l'ensemble cette vitesse est d'autant plus faible que l'énergie d'activation est plus élevée.

De plus, tant que la réaction à l'électrode, peut habituellement être inversée, il faut considérer deux réactions dans le sens inverse l'une à l'autre. Chacune d'elles a sa propre énergie d'activation et sa propre constante de vitesse. A l'équilibre, les deux réactions s'effectuent à vitesses égales et il n'y a donc aucune transformation chimique globale. La réaction chimique à l'électrode s'accompagne d'un transfert de charge électrique de la phase solution à la phase solide, d'où le nom de surtension de phase qui a été proposée par *Gorbachev*. Il traduit exactement la nature du phénomène en question. Ce passage de cations métalliques à travers la couche de Helmholtz est accompagné d'une variation de l'énergie libre, ΔG , et nécessite une activation électrique (une surtension), cette dernière est déterminée par la constante de vitesse, k , de la réaction électrochimique, donnée par l'équation *d'Arrhenius*:

$$k = A \exp(-\Delta G / k_B T) \quad (\text{I-19})$$

Avec :

T : température en Kelvin ; k_B : constante de Boltzman.

A est appelée facteur de fréquence et traduit la fréquence de collisions efficaces entre les molécules des réactifs.

Cette loi d'Arrhenius montre que la constante de vitesse, k , sera d'autant plus élevée (et la réaction d'autant plus rapide) que l'énergie d'activation sera plus faible devant l'énergie d'agitation thermique. Elle est une fonction croissante de la température.

I.6.c Surtension de cristallisation

La décharge des cations métalliques à l'intérieur du réseau cristallin de l'électrode peut subir un retard éventuel, d'où l'incorporation des atomes correspondants dans une position appropriée dans le réseau cristallin organisé de l'électrode peut se faire selon un processus lent qui déclencherait une surtension dite « surtension de cristallisation ».

En réalité, pour que les amas formés les adatoms adsorbés et condensés à la surface de l'électrode, puissent se cristalliser, il faut que le potentiel d'électrode soit raisonnablement cathodique. Les conditions de sursaturation où la concentration en adatoms, $[M_{ad}]$, doit excéder leur concentration dans les conditions thermodynamiques. La surtension de cristallisation est donnée en fonction de la sursaturation, $[M_{ad}] / [M_{ad}]_{eq}$, par la relation:

$$\eta_c = - RT / ZF \ln [M_{ad}] / [M_{ad}]_{eq} \quad (I-20)$$

I.7. Orientations des électrodes et convection naturelle

I.7.a. Cas des électrodes verticales

Sous l'effet de la variation de la densité volumique, la solution est mise en mouvement. La variation volumique est déterminée par l'équation suivante:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \sum_i \beta_i \Delta C_i \quad (I-21)$$

D'où, la densité obtenue :

$$\rho = \rho_0 \left[1 + \sum_i \beta_i (C_i - C_{i,\infty}) \right] \quad (I - 22)$$

Dans laquelle les notations adoptées sont les suivantes :

β_i : Coefficient de densification de matière,

$C_{i,\infty}$: Concentration initiale des espèces électro-actives,

C_i : Concentration des espèces électro-actives,

ρ_0 : Densité volumique initiale.

ρ : Densité volumique de la solution à concentration différente après réaction électrochimique, sous l'effet de cette variation volumique et des convections forcées.

Sous l'effet des réactions électrochimiques, sur une des électrodes (la cathode cas d'électrodéposition de Zinc et le Nickel) la densité volumique est plus grande que celle du bain, tandis que pour anode, la densité est plus faible. Quelque soit le couple étudié et le comportement des électrodes, le fluide le plus lourd a tendance à descendre, et le plus léger à monter. Cette différence de densité entraîne la solution dans un mouvement de recirculation [22,23].

Dans le cas d'un procédé similaire de diffusion convection, *C.W. Tobias et al.* [24] proposent une loi exprimant la proportionnalité du courant limite avec la vitesse dans la solution. *A. B. Babajide et T. Z. Fahidy et al.* [22] ont envisagé la modélisation numérique de ce cas de figure où la convection naturelle est responsable de l'écoulement de recirculation.

F. Alavyoon et al. [25,26] ont réalisé des études numériques et expérimentales de ce même cas avec une visualisation des profils de concentration durant le processus électrochimique.

En convections mixtes, *C.F. Oduoza et al.* [27] proposent une analyse du taux de transfert en fonction des nombres adimensionnels. Récemment, dans le même contexte, *S. Kawai et al.* [28] ont révélé une étude expérimentale de visualisation des profils de concentrations dans une cavité rectangulaire (même configuration : électrodes verticales), ils ont validé ces constatations par une analyse numérique détaillée sur les écoulements possibles dans ce cas avec l'aspect non stationnaire de la convection naturelle.

I.7.b. Cas des électrodes horizontales

Il est possible de déterminer les variations de la densité volumique pour des électrodes horizontales, mais on ne peut généraliser les possibilités de mouvement de la solution, car ces variations dépendent fortement de : (i) mode de fonctionnement et position de l'électrode de travail (i.e., cathodique ou anodique, électrode face vers le haut ou vers le bas). (ii) au système électrochimique (i.e., coefficient de densification de matière de chaque élément). Il paraît donc nécessaire pour faire cette quantification d'utiliser les variables adimensionnelles.

Si l'électrode de travail est dans les conditions correspondant à la limite diffusionnelle, les variations de concentration en espèces actives entre l'anode et la cathode peuvent générer un mouvement de recirculation dans la solution, comme elles peuvent générer simplement de la stratification. Dans ce cas, la concentration des espèces actives est plus élevée en bas de la cellule au voisinage de l'électrode inférieure.

F. R. McLarnon et al. [29] ont présenté une étude de visualisation des profils de concentration correspondant à ces cas de figure pour les deux positionnements de l'électrode de travail (i.e., face vers le haut ou face vers le bas). Récemment, avec les mêmes configurations, *A. D. Davydov et al.* [30,23] ont fait une étude détaillée dans laquelle ils analysent tous les cas possibles. Une présentation du développement de l'écoulement entre les électrodes en fonction du temps est également proposée; mouvement de recirculation dans la solution.

I.8. Processus

I.8.a. Electrocrystallisation

Dans le cas d'une électrode solide composée d'un métal (cathode), la polarisation de celle-ci nécessite la réduction des espèces électroactives (ions métalliques) en solution et le métal se dépose sur la cathode: c'est l'électrocrystallisation. Il est d'usage de décrire ce transport de matière par le biais de trois processus simples (la diffusion, la migration, la convection).

Dans le cas général, l'étude des processus électrochimiques à l'électrode est effectuée en présence d'un très large excès d'électrolyte support dans le but de minimiser l'effet de la migration des espèces électroactives en solution. En effet, deux types de phénomènes sont à considérer :

- La diffusion naturelle pure (cas où l'électrode et la solution sont immobiles).
- La diffusion convective stationnaire (par exemple rotation d'une électrode disque plan à vitesse constante).

La diffusion linéaire à une électrode plane est considérée comme le modèle le plus simple. Dans cette situation, il est supposé que l'électrode est parfaitement plane et de dimensions infinies. Ainsi, la variation de la concentration ne peut avoir lieu que perpendiculairement à la surface de l'électrode. Les gradients de concentration des espèces dissoutes, du fait de la réaction électrochimique, diminuent à mesure que l'on s'éloigne de la surface de l'électrode. On retrouve la solution pratiquement homogène à une certaine distance x de l'électrode (à condition que le volume du compartiment de cellule contenant la solution soit suffisamment

vaste pour cela). La couche limitée d'épaisseur σ autour de l'électrode dans laquelle se sont créés les gradients de concentration, et par suite les flux de diffusion, est dénommée couche de diffusion.

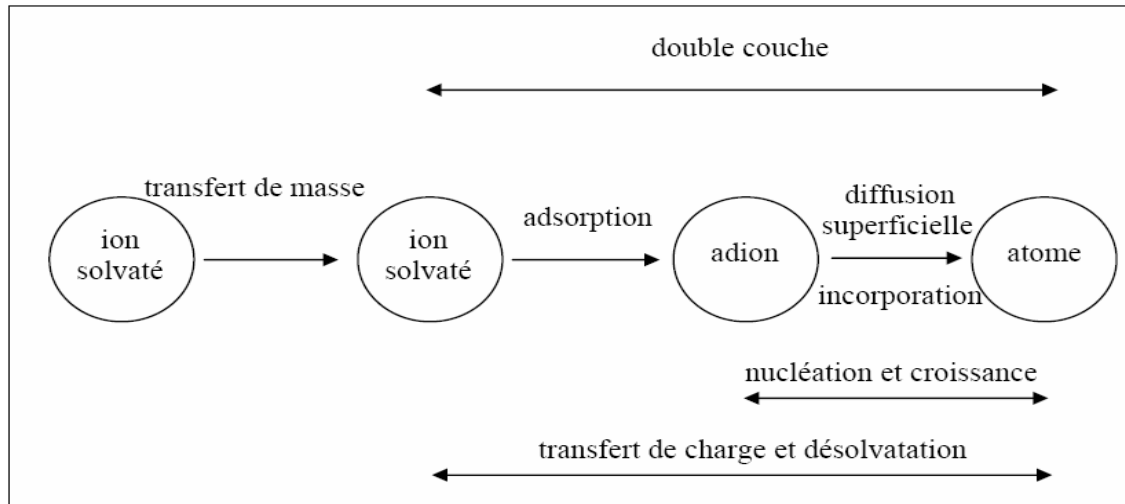


Figure I.6. Les différentes étapes caractérisant un transfert de charge [23].

I.8.b. Nucléation

Dans le cas de l'électrodéposition de couches minces concernant la croissance d'une multicouche polynucléaire, il existe deux modèles de nucléation: la nucléation bidimensionnelle (2D) et la nucléation tridimensionnelle (3D). Pour chaque modèle de nucléation, deux types de nucléation peuvent être distingués :

- La nucléation instantanée : dans ce type de nucléation, tous les sites de réaction à la surface du substrat sont activés simultanément et le nombre de nucléi est saturé dans les premiers instants de déposition.
- La nucléation progressive : pour ce type de nucléation, le nombre de nucléi formés à la surface n'est pas à saturation et de nouveaux nucléi apparaissent progressivement tout au long de la déposition.

Bewick, Fleischmann et Thirsk. [31] ont montré qu'il est possible de déterminer le type de nucléation intervenant dans une électrodéposition multicouche polynucléaire grâce aux courbes chronoampérométriques, dans le cas d'un modèle de nucléation bidimensionnelle.

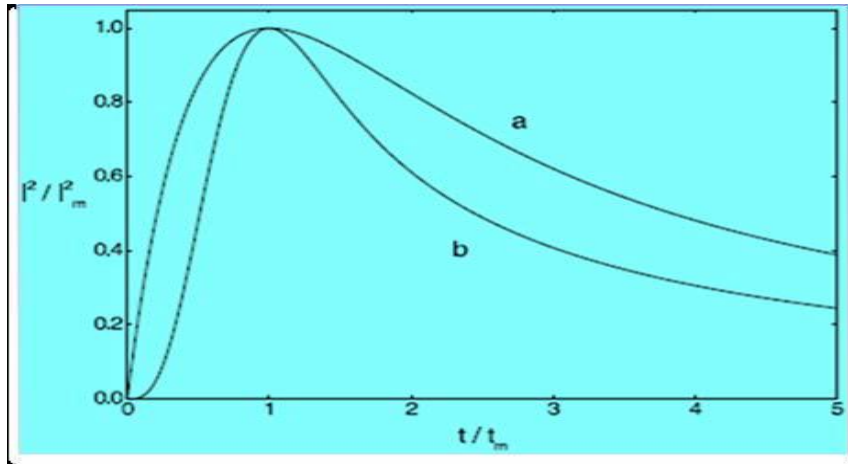


Figure I.7. Courbes théoriques de nucléation 3D selon le modèle proposé par Scharifker et Hills: pour une nucléation: a) Instantanée, b) Progressive [32].

I.8.c. Modes de croissance

La nucléation et la croissance sont les étapes les plus importantes dans le processus de l'électrodéposition des métaux. Néanmoins la compétition entre la croissance et la nucléation détermine la granulométrie du métal déposé. L'apparence générale et la structure du dépôt est déterminée par la forme de croissance du cristal [33].

La première étape de la formation d'une nouvelle phase sur un substrat différent est admise généralement par le processus de nucléation et croissance tridimensionnelle (3D) et généralement par les réactions d'adsorption et la formation des systèmes à faible dimensionnalité: localisée préférentiellement à des surfaces inhomogènes des substrats [34].

Ainsi, les modes de croissance ont été classés en trois catégories :

I.8.c.i. Mode de croissance 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve) :

Dans ce mode de croissance, le dépôt s'étalera sur toute la surface du substrat, chaque couche est entièrement complétée avant que la couche suivante commence à se former. Cette croissance 2D a lieu lorsque l'énergie d'adsorption du métal sur le substrat est supérieure à l'énergie de cohésion du métal [35]. Ce type de croissance se rencontre généralement dans le cas où le métal et le substrat sont de même nature chimique, (Fig. I.8. a).

I.8.c. ii. Mode de croissance 3D (mécanisme de Volmer-Weber) :

Dans ce cas, le dépôt ne s'étalera pas sur toute la surface du substrat et une croissance tridimensionnelle se développera. La couverture complète de la surface du substrat nécessite le dépôt de plusieurs plans atomiques. Ceci a lieu lorsque l'énergie de surface (d'adsorption) des atomes métalliques sur le substrat inférieure à l'énergie de surface (de cohésion) du métal. Ce mode de croissance peut être exploité pour réaliser des nanostructures, (*Figure. I. 8. b*).

I.8.c.iii. Mode de croissance 2D suivie d'une croissance 3D (mécanisme de Stranski-Krastanov) :

Dans ce cas, le premier plan atomique recouvre la surface du substrat selon un processus 2D, la croissance des couches suivante se poursuit sous forme d'îlots [36].

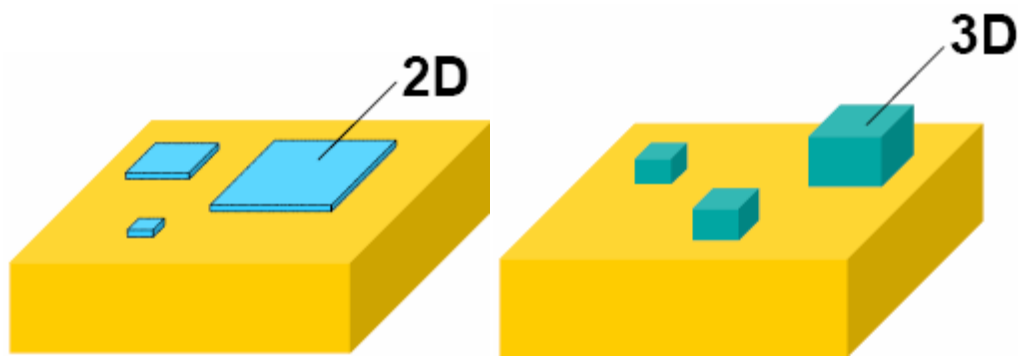


Figure I.8. Modes de croissance, 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve), 3D (mécanisme de Volmer-Weber) [37].

I.9. Alliages Zinc–Nickel

I.9.a Influence des paramètres d'électrodéposition

Les revêtements de zinc-nickel sont élaborés par électrodéposition et leurs caractéristiques dépendent fortement des conditions opératoires : nature du bain d'électrolyse (acide ou alcalin), température, densité de courant, agitation, etc. En ce qui concerne les dépôts, les bains acides permettent d'obtenir des teneurs en nickel plus élevées (de 6 à 30% en poids) qu'en bains alcalins (de 5 à 10 %) [38].

Du point de vue morphologique, une augmentation de la densité de courant tend à affiner les grains, et l'ajout d'additifs organiques permet d'obtenir des couches très uniformes. La microstructure est affectée par le pourcentage de nickel et la nature du bain [27]. Ainsi, après électrodéposition dans des bains acides à base de chlorures, les dépôts contenant moins de 3 % de nickel ont une structure similaire à celle du zinc pur. Au-delà de 8 % de nickel, les dépôts sont compacts, homogènes et constituent de microcristallites pyramidales. Entre ces deux teneurs, la morphologie est hétérogène. A partir de bains acides à base de sulfates, la structure pyramidale n'est pas observée, les cristaux obtenus ont une forme plus nodulaire [39].

L'analyse structurale des ces revêtements zinc-nickel a souvent été effectuée, en première approche, en se référant au diagramme d'équilibre de phases. Les réserves émises par les spécialistes (électrochimistes et métallurgistes) se sont révélées exactes puisque, par la suite, des travaux dont les résultats ont été publiés mettent en évidence des différences attendues [40].

Le tableau I.1 regroupe les principales observations réalisées par différents auteurs. La phase γ , de structure cubique centrée, correspond, selon les auteurs, soit à $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$, soit à $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$. La phase δ est mal définie ; elle pourrait résulter d'une distorsion du réseau de la phase γ et plusieurs compositions ont été proposées: NiZn_8 , $\text{Ni}_2\text{Zn}_{13}$ ou $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$.

La présence de la phase δ est difficile à détecter par les techniques d'analyses classiques de diffraction des rayons X [41].

Elle peut néanmoins être mise en évidence par la technique de diffraction des rayons X rasants et apparaîtrait alors sous la forme de précipités sphériques (1 à 2 nm de diamètre) situés le long des grains colonnaires de la phase γ [42]. Cette microstructure de type colonnaire est observée par plusieurs auteurs [38, 43,44], les colonnes de cristallites pouvant être de formes pyramidales [40].

Giridhar et Van Ooij. [45] ont mis en évidence l'influence de la teneur en nickel sur cette orientation préférentielle des cristallites de la phase γ . Pour une teneur de 3,5 % en poids de nickel, la distribution est irrégulière. Elle devient plus homogène quand la teneur augmente en

raison d'une orientation préférentielle des cristallites. Celle-ci correspond, à partir de 11,5 % en poids de nickel, aux directions des plans (330) et (441).

Tableau I.1. Structures cristallographiques des alliages Zn-Ni

Ref	Nature des bains électrolytiques	Teneur en Nickel (% pds)	Structures	Morphologie
[11, 38,39]	Chlorures	< 3 De 3 à 7 De 7 à 30	η (Zn pur) $\eta + \gamma$ γ	-Fines cristallites ou nodules irréguliers -Structure colonnaire, dépôts compacts et homogènes -Microcristallites pyramidales
[42,43]	Sulfates	<5 η γ ou $\gamma + \delta$		-Fine précipitation de δ dans des grains -colonnaires γ + forme extérieure nodulaire

I.9.b. La morphologie du dépôt

Les revêtements électrodéposés peuvent conduire à des morphologies de surface très différentes, pyramides, fibre, nodules, La morphologie de surface peut être influencée par un certain nombre de facteurs :

La concentration des composés dans le bain joue un rôle primordial sur la morphologie des dépôts, d'après *Belowska-Lehman et al.* [46], l'augmentation du rapport $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ cause des inhibitions progressives de l'électrodéposition de l'alliage. La quantité de nickel dans le dépôt augmente simultanément avec l'augmentation du rapport $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ ce qui mène à des changements importants sur la morphologie du dépôt.

Chassaing et Wiart. [47], trouvent que les courbes de polarisation dans un électrolyte chloruré tendent vers les potentiels les plus négatifs quand le rapport $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ varie de 0 à 0,3. Pour les solutions sulfatées, les courbes de polarisation, dans un électrolyte où le rapport $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$

varie de 0 à 2 ne présentent pas le même résultat. La composition de l'électrolyte n'influe que sur la partie normale de la codéposition et n'a pas d'effet sur la codéposition anormale [48].

F.Elkhatabi et al. [49], ont montré que dans un bain de chlorure d'ammonium, pour des faibles potentiels (densités de courant), trois zones de potentiels sont définies et caractérisent chacune les dépôts obtenus dans ces conditions (*Figure I.9*). La zone des potentiels les plus positifs, là où le dépôt augmente à faible densité de courant ne contient pratiquement que du nickel. Pour les potentiels plus négatifs la phase α est observée, accompagnée par un dégagement d'hydrogène et en dernier la zone trois qui est considérée comme le domaine de la phase γ qui correspond à la densité maximale de courant des courbes de polarisation. Cette phase est responsable du changement brusque de la composition du co-dépôt et du rendement de courant mais ne coïncide pas essentiellement avec la transition de la codéposition normale à l'anormale [46].

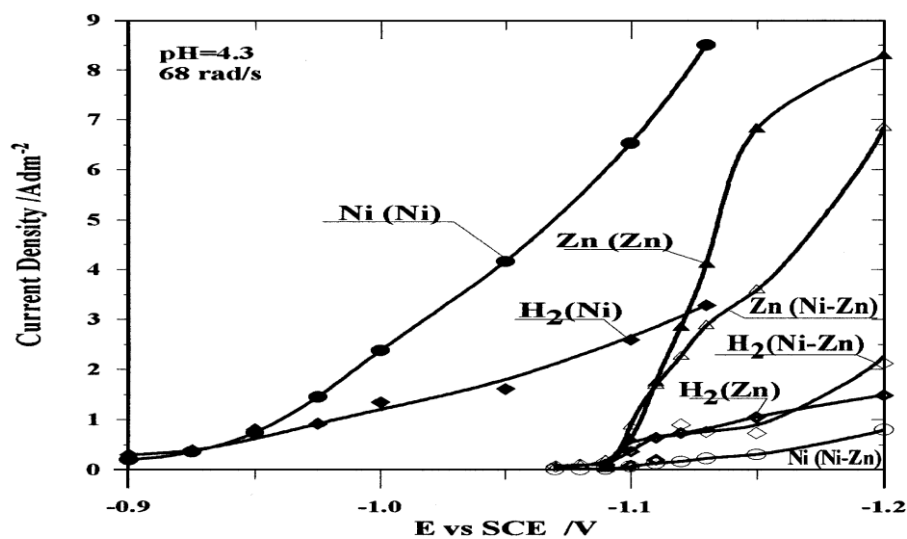


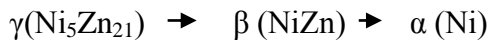
Figure I.9. Courbes de polarisation des codépôts de Zn-Ni dans différentes solutions [46].

I.9.c. Applications anti-corrosives

Les avantages en termes de résistance à la corrosion des revêtements Zn-Ni, par rapport à ceux en zinc pur, ont été largement rapportés dans la littérature. On s'accorde sur le fait que

les revêtements Zn-Ni ont, sans conteste, une bonne tenue à la corrosion avec un avantage certain pour le Zn-Ni 12-15 %. Dans cet intervalle de teneur, seule la phase γ existe.

Pour des teneurs supérieures à 15 %, les codépôts deviennent plus nobles que le substrat en acier suite à un processus de dézincification [50, 51,52]. Ce processus s'accompagne d'un changement structural progressif du revêtement se traduisant par l'apparition des phases β et α selon :



Dans ces conditions, on peut observer, soit un renforcement de la couche protectrice suite au ralentissement de la dissolution par la formation d'une couche plus noble, soit une accélération de la corrosion en raison de l'existence de pile galvanique provoquant la corrosion du substrat avec formation de piqûres.

D'une façon générale, l'addition de 12-15 % de nickel dans les dépôts de zinc entraîne une diminution de la vitesse de corrosion généralisée de ces derniers. Malheureusement, elle conduit aussi à une corrosion localisée, sous forme de piqûration, dont la cause principale est l'existence de pores et de fissures générés lors de l'électrodéposition. Des mesures de potentiels libres et de résistances de polarisation après 48 h d'immersion dans une solution aérée de NaCl à 30 g.L⁻¹ de pH = 6,5-7 ont montré que les revêtements élaborés [53,54] :

– A partir de bains acides, préalablement dégazés, sont fissurés.

La fissuration est d'autant plus importante que la teneur en nickel est élevée (teneur obtenue aux faibles densités de courant d'élaboration) ;

– A partir de bains alcalins sont peu fissurés. Les fissures sont dispersées pour les faibles teneurs en nickel (faibles densités de courant d'élaboration) et concentrées localement aux fortes teneurs.

La tenue à la corrosion des revêtements Zn-Ni est variable selon :

Le milieu environnant, notamment son pH et sa nature

La nature des produits de corrosion et de leur tenue dans le temps qui est fonction de leur solubilité [55].

En effet, à composition constante, l'épaisseur du revêtement zinc-nickel renforce la protection contre la corrosion [56].

L'addition de nickel à des concentrations de 7 et 14 % en masse dans les revêtements à base de zinc est bénéfique pour leur tenue à la corrosion généralisée dans les atmosphères naturelles même fortement corrosives. Par contre, elle est néfaste en ce qui concerne la corrosion localisée. Elle génère un phénomène de piqûration, notamment pour les teneurs élevées, d'autant plus prononcé et rapide que l'atmosphère est plus corrosive.

En revanche, dans les atmosphères artificielles chlorurées, la résistance à la corrosion, aussi bien généralisée que localisée, de ces revêtements est très bonne [57,58].

I.9.d. Applications catalytiques (l'électrocatalyseur à base de Nickel)

Les électrodes poreuses constituées de nickel possédant une très grande surface [59,60] sont utilisées comme matériau d'électrocatalyse d'hydrogène. Elles sont obtenues à partir d'un dépôt de nickel pur attaqué chimiquement en surface, ou à l'aide d'un alliage de NiAl ou NiZn lixivié.

La lixiviation sélective de l'aluminium ou du zinc dans un milieu alcalin produit un nickel poreux que l'on appelle nickel de Raney". Il existe plusieurs matériaux poreux dits de Raney, pouvant servir d'électrode, et tous sont obtenus selon la même méthode. La fabrication du nickel de Raney, et son utilisation pour l'électrolyse de l'eau existe depuis les années 50 ; encore aujourd'hui de telles électrodes sont toujours fonctionnelles pour la production d'hydrogène.

De nombreuses recherches ont été entreprises pour fabriquer des électrodes encore plus performantes pour le dégagement d'hydrogène en milieu alcalin, en utilisant des alliages de NiZn. Bien que ces recherches aient démontré de bonnes performances dans certains cas, le nickel de Raney s'avère encore aujourd'hui le matériau de choix employé comme électrolyseur. Il apparaît donc important de pouvoir fabriquer ce type de nickel de la façon la plus économique possible, tout en optimisant son rendement. La fabrication de cette électrode à partir d'un alliage de NiZn électrodéposé puis lixivié peut constituer un point de départ pour optimiser les performances électrocatalytiques du matériau.

I.10. Taille de grain

Ce paramètre microstructural peut être obtenu à l'aide de plusieurs techniques. A titre d'exemple, la diffraction des rayons X permet d'accéder à la taille de grain après une analyse utilisant l'équation de *Scherrer*. L'utilisation de la microscopie électronique en transmission est aussi un outil adapté pour obtenir la taille de grain. Néanmoins cette technique présente les inconvénients d'être une analyse très locale et nécessite une mise en œuvre assez longue pour obtenir une statistique représentative de l'échantillon. Certains auteurs se basent alors sur des observations réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB), mais l'attribution des structures observées à des grains n'est pas toujours justifiée comme le montre *la figure I.10*.

En général, il est considéré que la taille des grains est contrôlée par les processus de germination/croissance en d'autres termes par la surtension imposée et par le degré d'inhibition [61]. L'utilisation d'une surtension élevée permettrait d'obtenir des dépôts de surface lisses, et permet d'affiner la taille de grain en augmentant la vitesse de germination. Néanmoins d'après *Watanabe* [19], l'augmentation de la densité de courant engendre des dépôts plus lisses, sans que ce ne soit attribuable à une diminution de la taille de grain. Celui-ci a mis en relation les tailles des grains obtenues dans divers dépôts métalliques purs (à une épaisseur de 5 μm) et le point de fusion du métal. La température peut également jouer un rôle important sur la taille de grain [62] puisque de façon générale les facteurs qui favorisent la diffusion superficielle vont conduire à une augmentation de la taille de grain.

Si la prise en compte des phénomènes d'inhibition permet de rendre compte de façon qualitative des différences de microstructure, l'approche « électrochimique » utilisée jusqu'à présent est insuffisante pour contrôler la microstructure des films. Une approche plus « métallurgique », pourrait permettre de mieux expliquer les différences microstructurales.

D'après plusieurs auteurs, il apparaît clairement que les métaux à hauts points de fusion présentent une taille de grains faible, ce qui serait le cas du nickel ($T_f = 1453^\circ\text{C}$, taille de grain d'environ 0,5 μm), indépendamment des conditions d'élaboration [63]. Lorsque les adatoms se forment, leur température s'élève sous l'influence du champ électrique imposé. Ensuite, ces adatoms subiraient un procédé de refroidissement rapide juste après le procédé de décharge, tout en diffusant à la surface du film. Les métaux de point de fusion élevé tendraient à se refroidir plus rapidement que ceux qui ont des points de fusion moins élevés, réduisant la

distance de diffusion des adatoms, ce qui engendrerait des tailles de grains plus faibles. La taille de grain serait également liée à l'incorporation d'atomes étrangers et en particulier les éléments légers : bore, carbone, phosphore, azote et soufre or la composition des revêtements formés est rarement analysée.

Ces différents éléments sont susceptibles d'affecter la microstructure et les propriétés.

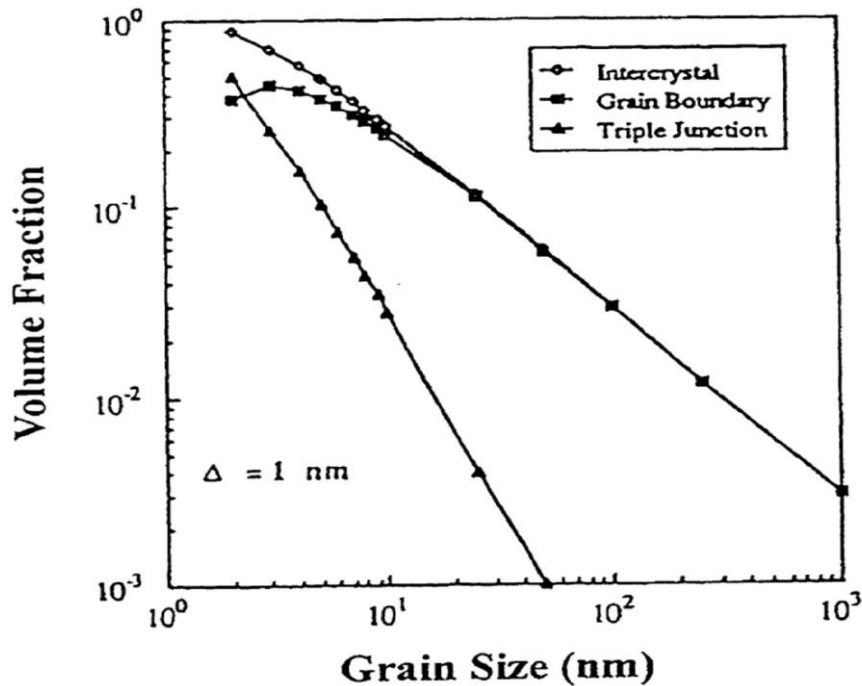


Figure 1.10. Volume inter-cristallin total en fonction de la taille des grains en supposant une épaisseur de grain de 1 nm [64, 65].

I.11. Texture cristallographique

Les films électrodeposés, quelle que soit leurs catégorie microstructurale, présentent le plus souvent une orientation cristallographique préférentielle [18]. Dans plusieurs cas, les grains sont orientés de façon à ce qu'une direction particulière [hkl] soit approximativement parallèle à la direction des lignes de courant ; on parle alors de texture de fibre. Lors de la formation du dépôt, une texture initiale peut être observée ainsi qu'une texture de croissance. La texture initiale s'étend sur une épaisseur d'environ $1\mu\text{m}$ et est fortement influencée par le substrat. La texture de croissance est influencée par les paramètres d'électrodéposition [66].

La texture cristallographique résulte d'une compétition entre plusieurs germes ou plus probablement d'une croissance compétitive de quelques grains au détriment des autres [18,57], en raison d'une différence de vitesse de croissance selon certains plans cristallographiques. Ces différences de croissance peuvent s'expliquer par des considérations thermodynamiques. Les plans denses présentent des vitesses de croissance plus faibles [67]. La présence de certaines espèces inhibitrices peut modifier de façon différente les vitesses de croissance de certains plans et conduire en fonction des conditions d'électrolyse à différents mécanismes de croissance pouvant se traduire par des microstructures et des textures différentes. D'après Merchant [68], les revêtements texturés montrent une combinaison de grains plus fins et plus grossiers. Les grains grossiers sont orientés et présentent peu de défauts. Les grains fins sont orientés aléatoirement et présentent de grands défauts. La présence de différentes textures implique donc des mécanismes de croissance différents.

Conclusion

Dans ce chapitre, Nous avons commencé par la présentation de l'aspect électrochimique qui nous a permis de présenter l'aspect théorique de l'électrodéposition et les différentes étapes élémentaires dans la réduction du métal sur le substrat. Nous avons résumé les principales propriétés de l'alliage Zn-Ni et son intérêt. De même, nous avons présenté les aspects théoriques relatifs à l'électrocristallisation des métaux ou alliages métalliques, qui nous permettent par la suite de mieux comprendre le mode de croissance ou de nucléation du système Zn-Ni.

REFERENCES

- [1] D.E. Hall, Electrodeposited zinc–nickel alloy coatings – a review, *Plating and Surface Finishing* 70 (1983) 59.
- [2] A. Conde, M.A. Arenas, J.J. de Damborenea, Electrodeposition of Zn–Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel, *Corrosion Science* 53 (2011) 1489.
- [3] Aogaki .R. *Transfert Mater Res. Society. Jpn* /25, 59. (2000).
- [4] Aogaki R., Fueki K., and Mukaibo T., *Denki Kagaku* 43 /504. (1975).

- [5] A. Nouri and A. Alemany. Etude de l'influence des forces magnétiques sur l'hydrodynamique et le transfert de matière en électrochimie. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG (2008).
- [6] J. P. Chopart, A. Olivier, E. Merienne, J. Amblard et O. Aaboubi, *Electrochem. Solid Stat. Lett.*, 1 (1998).
- [7] Chopart J. P., Devos O., Aaboubi O., Merienne E., Olivier. A, in *Fluid Mechanics and its Applications*, Vol 51 (Eds. Alemany A., Marty P., Thibault J.P.), p 181. Kluwer (1999).
- [8] O. Devos and A. Olivier. *Contribution to the study of metal electrodeposition under magnetic field: stationary and dynamic analyses* . Thèse de doctorat(1997).
- [9] D. Marchandise, J.M. Cuntz : Revêtements de substitution du Cd pour la protection des aciers. *Surfaces*, n°232, p. 24-29. (1992).
- [10] K. R. Baldwin, M.J. Robinson, C.J.E. Smith : *Corrosion rate measurements of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings*. *Corrosion Science*, vol. 36. n°7, p. 1115-1131. (1994).
- [11] L. Felloni, R. Fratesi, E. Quadrini, G. Roventi : Electrodeposition of Zn Ni alloys from chloride solution. *Journal of applied electrochemistry*, vol. 17, p. 574-582. (1987).
- [12] L.Bousse, N.F.de Rooij, P.Bergveld .Operation of Chemically Sensitive Field-Effect Sensor as a function of the Insulator-Electrolyte Interface. *IEEE Trans.Electron Devices* ED-30, Pages 1263-1270. (1983).
- [13] Ali Amari .Etude de la réponse au pH de structures micro électroniques a membranes de nitrure de silicium fabriqué par LPCVD., Thèse de doctorat de l'UPS de Toulouse, (1984).
- [14] A.J.Bard, L.R.Faulkner“Electrochimie, principes, méthodes et application”, Masson, (1983).
- [15] F. Bedioui .Voltampérométrie. Théorie et mise en œuvre expérimentale, technique de l'ingénieur, réf :P 2126.
- [8] J-C. Puipe, *Theory and Practice of Pulse Plating*, American Electroplaters and Surface Finishers Society ,1-243. (1986)
- [16] P. Costa, *Nanomatériaux -Structure et élaboration-*, Techniques de l'Ingénieur M4026 (2001).
- [17] E. Chassaing, *Alliages électrodéposés*, *Techniques de l'Ingénieur* M1620. (2006).
- [18] J. Amblard, *Electrocristallisation -Aspects fondamentaux-*, Techniques de l'Ingénieur D906. (1976).
- [19] T. Watanabe, *Nano-plating-Microstructure Control theory of plated film and Data base*

of Plated film Microstructure, Elsevier ,697 p. **(2004)**.

[20] P. Benaben, F. Durut, Nickelage électrolytique –Caractéristiques-, Techniques de l'Ingénieur.

[21] A. B. Babajide, T. Z. Fahidy, A model of natural convection: application to the dynamics of electrolysis, *Chemical Engineering Science*, 26 /969. **(1971)**.

[22] D. A. Bograchev, A. D. Davydov, Non steady state natural convection in a model electrochemical system with vertical and horizontal plane electrodes, *Russian Journal of Electrochemistry*, 39 ,1082. M1610. **(2003)**.

[23] C. W. Tobias, M. Eisenberg, R. Wilke, Diffusion and convection in electrolysis: theoretical review, *Electrochem. Ionic. Crystals*, 99, No.12, 359C .**(1952)**.

[24] F. Alavyoon, Unsteady natural convection and mass transfer in copper electrolysis with a supporting electrolyte, *Electrochimica Acta*, 37 /333. **(1992)**.

[25] A. Eklund, F. Alavyoon, R.I. Karlsson, Theoretical and experimental studies of free convection and stratification of electrolyte in a refining cell-II. Influence of the supporting electrolyte , *Electrochimica Acta*, 37 /695. **(1992)**.

[26] C.F. Oduoza, A.A. Wragg, M.A. Patrick, *Mixed convection mass transfer studies of opposing and aiding flow in parallel plate electrochemical flow cell*, J. Applied Electrochemistry 28 /697. **(1998)**.

[27] S. Kawai, K. Nishikawa, Y. Fukunaka, S. Kida, Numerical simulation of transient natural convection induced by electrochemical reactions confined between vertical plane Cu electrodes, *Electrochimica Acta* 53 /257. **(2007)**.

[28] F. R. McLarnon, R.H. Muller, C. W. Tobias, *Interferometric study of combined forced and natural convection*, J. Electrochem. Soc. 129 /2202. **(1982)**.

[29] A. P. Grigin, A. D. Davydov, Limiting current of electrochemical deposition of copper from copper sulfate and sulfuric acid solution on a vertical electrode under condition of natural convection, J. Electroanalytical Chemistry 493 /15. **(2000)**.

[30] J. Bockris, B. E. Conway, *Electrochim. Acta* 3 / 340. **(1961)**.

[31] A. Bewick, Fleischmann, H.R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.* 58 /2200. **(1962)**.

[32] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta* 28 /879. **(1983)**.

[33] N. V. Myung, D. Y. Park, M. Schwartz, K. Nobe, H. Yang, C.-K. Yang and J. W. Judy Sixth International Symposium on Magnetic Materials, Processes and Devices, Proc. Electrochem. Soc. PV 2000-29, **(2000)**.

[34] E. Gomez et al. / *Journal of Electroanalytical Chemistry* 517, 109 – 116, **(2001)**.

- [35] L. N. MENDOME, « Surfaces nanostructurees de nickel électrodéposé sur divers substrats de dépôt : étude de la croissance d'interface et des caractéristiques magnétiques », Thèse de doctorat, l'université de Reims Champagne-Ardenne (2007).
- [36] L. Felloni, R. Fratesi, E. Quadrini, G. Roventi : *Electrodeposition of Zn Ni alloys from chloride solution. Journal of applied electrochemistry* , vol. 17, p. 574-582. (1987).
- [37] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta* 28 /879. (1983).
- [38] C.R. Shastry : Influence of structure, composition and surface morphology on coating adhesion and painted corrosion performance of Zn Ni alloy coated sheet steels. *SAE transactions*, vol. 100 n°5, p. 1253-1265. (1991).
- [39] L. Felloni, R. Fratesi, G. Roventi : *On the electrodeposition of Zn Ni alloys. Associazione Italiana di Metallurgia, Proc. of XXII Int. Met. Congress, Bologna*, p. 687-699. (1988).
- [40] A.R. Marder : Microstructural characterisation of zinc coatings. *Technical university of Denmark SCR. Metall*, vol. 23 n°8, p. 1387-1390. (1989).
- [41] S. Swathirajan : Potentiodynamic and galvanostatic stripping methods for characterization of alloy electrodeposition process and product. *J. of the Electrochemistry Society*, vol. 133 n°4, p. 671-680. (1986).
- [42] Y.L. Chen, D.D. Snyder : Microstructural investigation of electroplated Zn Ni coatings on cold rolled steel. *The Minerals, Metals & Materials society*, p. 95-107. oct (1990).
- [43] K. Kondo : Morphology and microstructure of electrodeposited Zn Ni binary alloys. *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, vol. 77 n°7, p. 886-891. july (1991).
- [44] P.L. Hansen, C.Q. Jessen : The microstructure of electrodeposited Zn-Ni coatings. *Scripta metallurgica*, vol. 23, n°8, p. 1387-1390. (1989).
- [45] J. Giridhar, W.J. Van Ooij : Study of ZnNi and ZnCo coatings electrodeposited on steel strips. *Surface and Coatings Technology*, vol. 52, p. 17-30. (1992).
- [46] E. Belowska-Lehman, P. Ozga, Z. Swiatek, C. Lupi, *Surf. Coat. Techn.* 151/444. (2002).
- [47] E. Chassaing, R. Wiart, *Electrochim. Acta.* 37 /545. (1992).
- [48] S. Chouchane, *Electrodéposition d'alliages Zn-Ni : effets d'un champ magnétique sur leurs compositions et propriétés*, Thèse Université de Reims, URCA(2008).
- [49] F. Elkhatabi, M. Benballa, M. Sarret, C. Müller, *Electrochim. Acta.* 44 /1645. (1999).
- [50] N.Gage et D.AWright– *Proc. Asia Pacific Interfinish, Singapore*, p. 65, 19-22. ,(1990).
- [51] L.Fedrizzi ,L.Ciachi , P.L.Bonora , R.Fratezsi et G. Roventi– *J. Applied Electrochem.*, 22, p. 247 (1992).

- [52] L.Feloni , R.Fratzi , G.Roventi et L.Fedrizzi– Intern. Corr. Congres., Italy, 2, p. 365 (1990).
- [53] Ddepetris-Wery (M.) et H.F Ayedi *Electrozingage*. [M 1 600] (2007).
- [54] M.Gavrila , J.P Millet , H.Mazille, D Marchandise et J.M. Cuntz . Surf. Coat. Technol., 123, p. 164 (2000).
- [55] S.A Watson. Proc. Inst. Met. Fin. Tech. Conf., Torquay, p. 61, 24-26 avr. (1991).
- [56] M.Gavrila . Thèse de l'INSA Lyon (1996).
- [57] E Crauzas . Thèse de l'Université de Franche-Comté (2003).
- [58] Nguyen huy (D.). Thèse de l'Université de Lille I (2005).
- [59] Pletcher *Del Electrocatalysis : Present and Future*, J. of Applied Electrochem, no. 14, (1984).
- [60] Bocris J.O.M., Reddy A.K.N., *Modern Electrochemistry*, vol. 2, ed. Plenum Rosetta, (1977).
- [61] P. W. Atkins- Chimie Physique 6ème Edition, De Boeck 1015 p. (1999).
- [62] R. Winand, Electrodeposition of metals and alloys- new results and perspectives, *Electrochimica Acta* 39 /1091-1105. (1994).
- [63] H. Natter, R. Hempelmann, Tailor-made nanomaterials designed by electrochemical methods, *Electrochimica Acta* 49 /51-61. (2003).
- [64] Palumbo, G., S.J. Thorpe, and K.T. Aust, *On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials*. Scripta Metallurgica Et Materialia, 24(7): p. 1347-1350. (1990).
- [65] Palumbo, G., U. Erb, and K.T. Aust, *triple line disclination effects on the mechanical - behavior of materials*. Scripta Metallurgica Et Materialia, 24(12): p. 2347-2350. (1990).
- [66] V. M. Kozlov, L. P. Bicelli, Texture formation of electrodeposited fcc metals, *Materials Chemistry and Physics* 77 /289-293. (2002).
- [67] C. Bergenstorf Nielsen, A. Horsewell, on texture formation of nickel electrodeposits, *Journal of Applied Electrochemistry* 27 /839-845. (1997).
- [68] H. D. Merchant, Defect Structure, Morphology and properties of deposits, Defect structure of electrodeposits, The Minerals, Metals and Materials Society 431, p. 1-159. (1995).

Chapitre II Etude bibliographique

➤ Magnétohydrodynamique

II.1. Introduction

Le champ magnétique B offre un large domaine d'application en génie des procédés, comme en métallurgie ainsi que dans le domaine de l'électrolyse [69,70]. Il est utilisé dans le transport des métaux liquides, il peut être mis à profit pour assurer la propulsion [71], pour confiner un plasma et pour d'autres usages. L'application d'un champ B sur une cellule électrochimique permet de générer des convections sous l'effet des forces qui peuvent être d'origine électromagnétique (force de Lorentz). L'intensité de ces convections évolue en fonction de l'orientation relative des champs électriques et magnétique imposés, et des concentrations des espèces ioniques dans l'électrolyte. D'autre part, des observations expérimentales ont révélé une action possible du champ magnétique sur la cinétique du transfert à l'électrode et une modification des propriétés physiques de la solution, comme la viscosité, la conductivité électrique et la constante diélectrique de l'électrolyte.

II.2. Les matériaux magnétiques

Le magnétisme d'un matériau est porté par chacun de ses atomes. Dans ces atomes, les électrons sont les principaux responsables de l'apparition d'un moment magnétique. Le moment magnétique du noyau étant de trois ordres de grandeur plus faible. Chaque électron gravitant autour du noyau peut être vu comme une boucle de courant induisant un moment magnétique.

De même que pour le moment orbital, la somme des spins d'électrons donne un moment magnétique de spin \vec{S} . La somme du moment magnétique orbital et du moment magnétique de spin donne le moment magnétique $\vec{\mu}$ porté par l'atome. Cette somme dépend du remplissage de chaque sous-couche, régi par les règles de Hund et de Pauli. Il faut noter que les sous-couches pleines ($J=0$) ne participent pas au magnétisme car dans ce cas tous les moments magnétiques se compensent. Dans le cas où des sous-couches ne sont pas remplies, l'atome est magnétique. C'est le cas pour 79 éléments purs. Un matériau constitué d'atomes magnétiques n'est cependant pas forcément magnétique.

En effet, les moments portés par chaque atome au sein de la matière peuvent être ordonnés (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, ferrimagnétisme...) ou désordonnés (paramagnétisme). Cet ordre dépend de l'énergie d'interaction entre deux moments :

$$E = -J_{ij} \vec{\mu}_i \quad (II - 1)$$

Lorsque cette énergie de couplage est supérieure à l'énergie d'agitation thermique, le matériau est ordonné et donc magnétique. Il est ferromagnétique tels que (FeCo, FeNi), si la constante de couplage J_{ij} est positive, et antiferromagnétique ou ferrimagnétique si elle est négative.

Il existe deux types de matériaux ferromagnétiques distincts : les matériaux dont le magnétisme provient d'atomes possédant un moment magnétique produit par des électrons localisés, comme c'est le cas pour les électrons 4f des terres rares, et les matériaux dont le magnétisme provient d'électrons délocalisés, comme c'est le cas pour les métaux.

II.3.a Effet d'un champ électrique sur une charge électrique

Dans un champ électrique E une particule de charge q subit la force

$$\vec{F} = q\vec{E} \quad (II - 2)$$

Si on suppose E uniforme et indépendant du temps, la particule est uniformément accélérée. Une particule chargée positionnée dans un champ électrique dispose une énergie potentielle pour son interaction avec le champ.

Le potentiel électrique $U(r)$ en un point r est défini comme l'énergie potentielle électrique $E_{potel}(r)$ par unité de charge placée en ce point:

$$U(\vec{r}) = \frac{E_{potel}(\vec{r})}{q} \quad (II - 3)$$

L'énergie totale d'une particule de masse m se déplaçant à la vitesse v dans un champ électrique est alors donnée par:

$$E_{tot}(\vec{r}, \vec{v}) = E_{cin}(\vec{v}) = E_{pot}(\vec{r}) = \frac{1}{2}m\vec{v}^2 + qU(\vec{r}) \quad (II - 4)$$

Lorsque la particule se déplace d'un point P_1 où le potentiel vaut U_1 en un point P_2 de potentiel U_2 .

II.3.b Effet d'un champ d'induction magnétique sur une particule chargée en mouvement

Dans un champ d'induction magnétique uniforme B , une particule de charge électrique q et de vitesse v subit une force appelée *force de Lorentz*, donnée par :

$$\vec{F}_{em} = q \cdot \vec{v} \times \vec{B} \quad (II - 5)$$

Soulignons que \vec{F}_{em} est perpendiculaire à \vec{B} et à \vec{v} . Cette dernière particularité implique que la force électromagnétique ne fournit aucun travail. L'énergie cinétique d'une particule chargée dans un champ d'induction magnétique ne change donc pas et sa vitesse est constante en grandeur, mais généralement pas en direction.

Lorsque la vitesse v est beaucoup plus petite que la vitesse de la lumière, la masse de la particule peut être considérée comme constante et on utilise la deuxième loi de Newton pour écrire l'équation du mouvement:

$$m\vec{a} = q \vec{v} \times \vec{B} \quad (II - 6)$$

Si la vitesse v est perpendiculaire à \vec{B} , on peut montrer, en résolvant (II-6) que la particule se meut dans le plan perpendiculaire \vec{B} en suivant une trajectoire circulaire de rayon R . La force de Lorentz est, dans ce cas, une force centripète (toujours dirigée radialement vers le centre du cercle) d'intensité:

$$|\vec{F}_{em}| = qvB \quad (II - 7)$$

Où v et B sont les normes des vecteurs \vec{v} et \vec{B} .

On sait que pour un mouvement circulaire uniforme, existe les relations suivantes entre la vitesse tangentielle v , la vitesse angulaire ω et l'accélération centripète a ?:

(II-7), (II-8) et (II-9), on obtient:

$$v = \omega R \quad (II - 8)$$

$$a = \omega^2 \cdot R = \frac{v^2}{R} \quad (II - 9)$$

En combinant les équations

$$m \frac{v^2}{R} = qvB \quad (II - 10)$$

Lorsque la vitesse v de la particule chargée n'est pas perpendiculaire au champ d'induction magnétique B , la trajectoire de la particule est une hélice. En effet, la force de Lorentz ne modifiant pas la composante de v parallèle à B , une translation à vitesse constante dans la direction du champ d'induction s'ajoute au mouvement circulaire uniforme, engendrant une trajectoire hélicoïdale.

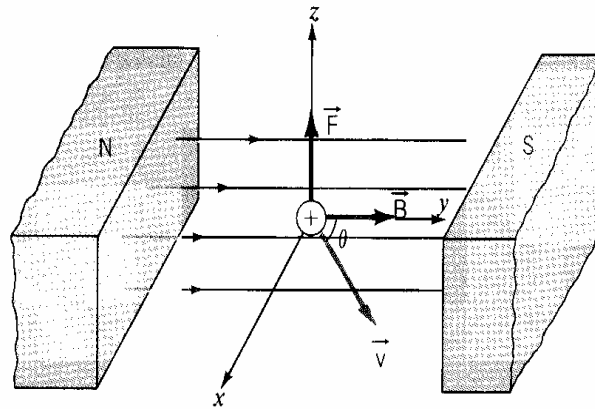


Figure II.1. Représentation d'une charge électroscopique dans un champ magnétique.

II.3.c. Création d'un champ d'induction magnétique

Le champ d'induction magnétique B est généré par un courant électrique. Afin d'obtenir un champ relativement intense, on utilise des bobines ou solénoïdes formés d'un grand nombre de spires de fil parcourues par un même courant.

On appelle bobine de Helmholtz l'ensemble de deux solénoïdes circulaires plats montés en série et disposés de sorte que leurs axes soient confondus et que la distance entre leurs centres respectifs $C1$ et $C2$ soit égale au rayon des bobines. Cette disposition a l'intérêt d'assurer une bonne homogénéité du champ B au voisinage du point O situé à mi-distance entre $C1$ et $C2$.

Lorsque les spires sont parcourues par un courant d'intensité i , le champ magnétique $d\vec{B}$ mesuré en un point O et produit par un élément dx de bobine est donné par la relation de Biot et Savart:

$$d\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} i \frac{d\vec{x} \times \vec{r}}{r^3} \quad (II - 11)$$

Dans cette expression, \vec{r} est le vecteur issu de l'élément considéré de la bobine et aboutissant en O, r est la norme du vecteur \vec{r} . Enfin, la constante μ_0 , appelée *constante d'induction*, a une valeur de :

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \cdot V \cdot s \cdot m^{-1} \quad (II - 12)$$

Le champ d'induction magnétique total \vec{B} créé en un point O par les spires s'obtient en sommant les inductions partielles $d\vec{B}$ produites par tous les éléments de conducteur \vec{x} .

II.4. Action du champ magnétique en électrochimie

Les premières investigations faites sur les effets du champ magnétique en électrochimie, ont été menées par *Aogaki* [4,72] et *Fahidy*. [73]. Il s'est établi que l'application du champ magnétique sur une cellule électrochimique peut provoquer plusieurs modifications en particulier :

- A l'interface électrode/solution [4].
- Sur le transport de matière en solution [74].
- Sur la structure et la qualité des dépôts [75].

La présence du champ magnétique permet de créer des convections sous l'influence des forces qui peuvent être d'origine électromagnétique (force de Lorentz) ou magnétiques (paramagnétique) selon la nature des espèces électroactives présentes dans la solution. L'intensité de ces forces mises en jeu est liée à la direction du champ magnétique par rapport à l'orientation de l'électrode de travail. Deux types de configuration sont essentiels à examiner quand le champ appliqué est uniforme et l'électrode de travail est verticale.

- B parallèle ($B//$) à l'électrode

- B perpendiculaires ($B \perp$) à l'électrode

Pour le système électrochimique régi par le transport de matière, l'action du champ magnétique conduit à une augmentation des courants limites. Plusieurs chercheurs ont proposé des expressions empiriques sous la forme de relations entre la densité de courant limite j_L , le champ magnétique B et la concentration C^* de l'espèce électroactive.

Les expressions souvent proposées sont sous la forme suivante :

$$J_L = kC^{*a} \cdot B^b \quad (II - 13)$$

C^* est la concentration en solution de l'espèce électroactive. Les valeurs a , b et k sont des constantes spécifiques à chaque configuration du champ B, aux types de cellule électrochimique et des électrodes utilisés [4,73].

Récemment la relation (II.13) a été obtenue théoriquement par *Aaboubi et al.* [75] à partir de l'équation de Navier-Stokes en présence de la force de Lorentz pour le mouvement de fluide en utilisant la méthode de décomposition d'Adomian (ADM) et la transformation d'ADM, pour un champ magnétique parallèle à l'électrode.

On exposera dans les paragraphes suivants les différentes expressions formulées dans la littérature sur le champ magnétique dans l'électrodéposition ainsi que l'évolution du courant limite de diffusion en fonction des différents paramètres (B , C^* , . . .), selon les deux cas de configuration du champ magnétique.

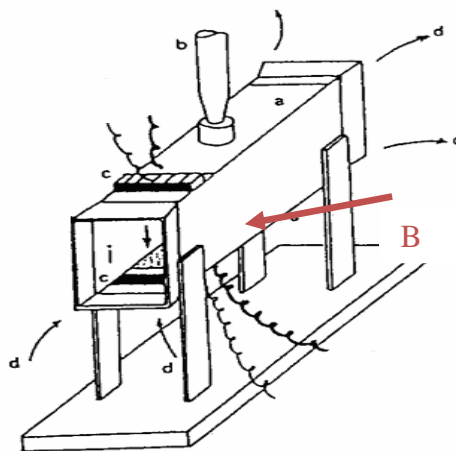


Figure II.2. Expérience de R. Aogaki et al. [4,72]

II.4.1 Effets d'un champ magnétique sur l'électrodéposition

De nombreux travaux antérieurs ont étudié les effets d'un champ magnétique sur l'électrodéposition. Ces effets peuvent être divisés en trois catégories: des effets sur le transport dans la solution électrolytique, des effets sur la cinétique de transfert de charge et des effets sur le dépôt.

Un effet connu de longue date sur le transport dans la solution électrolytique est l'effet magnétohydrodynamique (MHD). On désigne ainsi les mouvements convectifs induits sous champ magnétique par la force volumique de Lorentz, $\vec{F}_{LB} = \vec{j} \times \vec{B}$, localement orthogonale à la densité de courant \vec{j} et à l'induction \vec{B} . Selon *Aogaki* [4], l'effet MHD global serait engendré par des micros rouleaux de convection appelés micro MHD (environ 10 μm) dues à des forces de Lorentz locales. Cette force magnétohydrodynamique peut produire une convection tangentielle à l'électrode qui pourrait réduire la couche de diffusion et donc induire des variations importantes des courants limites de diffusion. Une variation en $B^{1/3}$ a été rapportée [76]. Une force magnéto-électrocinétique susceptible d'expliquer l'existence d'écoulements parallèles à la surface de l'électrode a été proposée assez récemment [7]. Cette force est [77] :

$$F = \lambda \rho(y) E_y B_z = \lambda \varepsilon_0 \frac{dE_y}{dy} E_y B_z \quad (II - 14)$$

Où λ est une grandeur caractéristique de la solution qui dépend en particulier de la mobilité des ions (le plan de l'électrode est parallèle au plan xz). Cette force agit dans la couche de diffusion et met la solution en mouvement tangentiel, en augmentant le courant. Cette convection tangentielle a donné lieu à une interprétation alternative des variations des courants limites de diffusion avec le champ [7]. Il a été démontré par les mêmes auteurs que cet effet de champ magnétique est équivalent à l'effet d'un champ électrique tangentiel appliqué en l'absence du champ magnétique [77,78], avec une augmentation du courant limite de diffusion en racine cubique du champ électrique appliqué.

Selon certains auteurs [79,80], la force magnétique générée par l'existence des gradients de concentration des ions paramagnétiques doit également être prise en compte. Son expression est comme suite:

$$\vec{F}_{\vec{v}c} = \frac{X_m B^2}{2\mu_0} \vec{\nabla}C \quad (II - 15)$$

Où X_m est la susceptibilité molaire, C est la concentration et μ_0 est la perméabilité du vide, cette force n'existe que pour des solutions électrolytiques contenant des ions paramagnétiques tels que Fe^{2+} , Ni^{2+} , etc. En fait, cette force n'agit vraiment que dans une zone où les forces associées à la migration et à la diffusion sont au moins de six ordres de grandeur plus grande. Elle semble en ce sens très peu pertinent sauf dans des situations très spécifiques où elle a été étudiée.

Dans les cas des dépôts magnétiques une force magnétique est engendrée par les gradients de champ magnétique $\vec{\nabla}B$ induits par l'électrode ferromagnétique [81, 82]. Cette force s'écrit:

$$\vec{F}_{\vec{\nabla}B} = C \frac{X_m \vec{\nabla}B}{\mu_0} \quad (II - 16)$$

A l'évidence cette force existe également dans le cas des gradients de champs externes comme au sein des "magnétique mangles".

Pour les effets d'un champ magnétique sur la cinétique de transfert de charge, les résultats sont assez controversés car il est difficile de discerner entre les vrais effets sur la cinétique et des effets auxiliaires. Des effets sur le potentiel d'équilibre ont été rapportés dans le cas des électrodes ferromagnétiques [80,83]. Une expérience utilisant des électrodes spécifiques mettant à profit l'effet MHD pour mesurer le taux de transfert de charge semble avoir montré non seulement une décroissance de ce taux mais aussi un effet d'hystérésis dans la variation de ce taux sous champ magnétique. Après un certain nombre de travaux et de diverses méthodes d'investigation (utilisation de radiotraceurs [83], mesures électrochimiques stationnaires et dynamiques [84,80,85], le consensus général est de dire que le champ magnétique n'influence pas la cinétique de transfert de charge et que les effets rapportés dans

la littérature sont dus soit à la modification de la surface réelle de l'électrode soit à un transport indirect non contrôlé.

Pour ce qui est des dépôts, des différents effets peuvent survenir lors de l'application d'un champ magnétique, susceptible de varier leur rugosité, leur brillance, leur texture,.... Des changements de morphologie sont également observés. Ils ont été interprétés comme résultant des biais dans le transport cathodique associés aux mouvements convectifs induits par le champ magnétique [82,85]. Des recherches réalisées sur des dépôts de Ni, Pb, Zn et Cu, concernant l'influence d'un champ magnétique sur la structure cristalline ont donné des résultats peu concluants [77].

Une recherche sur des forces attendues à l'application d'un champ magnétique dans le cas de l'électrodéposition a été faite par Hinds et al. [80] qui ont montré que des effets non négligeables sont attendus seulement en relation avec les mouvements convectifs en solution. Une synthèse des effets d'induction magnétique sur les dépôts a été faite par Fahidy [86].

II.5. Orientations des électrodes et la convection magnétohydrodynamique

II.5.a. Champ magnétique parallèle à l'électrode de travail verticale

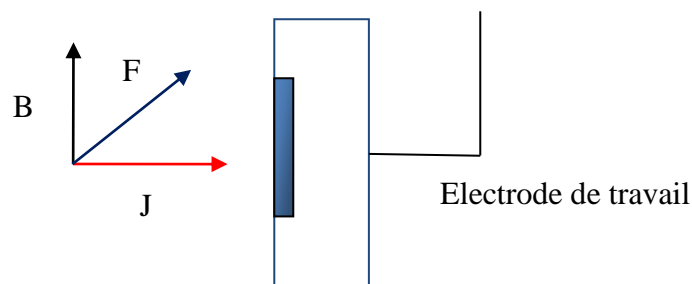


Figure II.3. Champ magnétique parallèle à une électrode de travail verticale

Généralement, les courants augmentent lorsque le champ magnétique est appliqué sur l'ensemble de la cellule électrochimique [87,88]. Cette augmentation est importante lorsque ce dernier est parallèle à la surface de l'électrode de travail (*figure II.3*) [89].

Dans ce cas de figure, les courants à l'électrode de travail sont perpendiculaires au champ magnétique, il en résulte une force de Lorentz engendrée par le couplage du champ magnétique et du courant électrique, suivant la relation :

$$\vec{F}_L = \vec{j} \times \vec{B} \quad (II - 17)$$

Aogaki et al. [4, 72], ont étudié et quantifié l'effet convectif d'un champ magnétique appliqué parallèlement à la surface de l'électrode. L'évolution du courant limite en fonction du champ magnétique B et de la concentration en espèces électroactive C^* , a été analysée. Ils montrent que la convection engendre des courants limites proportionnels à $B^{1/3}$ et $C^{*4/3}$. Pour interpréter les résultats, une résolution de l'équation de Navier-Stockes a été proposée.

Fahidy et al. [90], ont montré que l'augmentation des courants limites sous champ magnétique est due à la force de Lorentz. Ils évoquent également une réduction de l'épaisseur de la couche de diffusion en ajoutant que l'augmentation de la vitesse de transport de masse est liée à des phénomènes qui ont lieu au voisinage de l'électrode de travail.

Olivier et al. [91], retrouvent l'expression $j_L \propto B^{1/3} C^{*4/3}$ pour les fortes concentrations en espèces et dans le cas d'une cathode disque avec un champ magnétique parallèle à la surface. Ces constatations ont été validées par une analyse numérique fine, dans la même configuration que celle de la cellule d'*Aogaki* par *Ngo Boum et al.* [92], puis par une étude expérimentale réalisée par *Alemanly et Chopart* [93].

Pour un cylindre tournant, *Mollet et Dumargue* [94] proposent un modèle mathématique basé sur les équations de Navier-Stockes dans le cas d'un écoulement laminaire parallèle à la surface de l'électrode, et montrent que le courant limite de diffusion s'exprime comme suite :

$$i_L = nFD^{2/3}C^*\alpha^{1/2}d^{2/5} \quad (II - 18)$$

Avec :

N : le nombre d'électrons transférés

C^* : la concentration de l'espèce électroactive ($mol.cm^{-3}$)

F : la constante de faraday (C/mol)

D : le coefficient de diffusion (cm^2s^{-1})

d : le diamètre de l'électrode de disque (cm)

α : le gradient de vitesse ($m.s^{-1}$)

En présence de champ magnétique et avec une démarche similaire, *Aaboubi*. [95], montre que α est proportionnel au champ magnétique et à la concentration de l'espèce électroactive selon la relation :

$$\alpha = kBC^* \quad (II - 19)$$

k est la constante de proportionnalité déterminée expérimentalement. En remplaçant α par son expression dans l'équation (II-19) il obtient une relation de proportionnalité entre i_L et $B^{1/3}$.

$$i_L = nFD^{2/3}C^{*4/3} k^{1/3}B^{1/3} d^{5/3} \quad (II - 20)$$

Dans les mêmes travaux, *Aaboubi*. [95] a vérifié l'expression (II.19) pour les différentes variables B , C^* et d dans le cas d'un système de ferri-ferrocyanure de potassium avec une électrode de platine horizontale.

Avec le même système électrochimique, *Devos* [96] montre que l'emploi de petits aimants permanents, qui imposent un champ magnétique localisé au voisinage de l'électrode de travail, engendre une convection forcée entraînant une augmentation des courants limites. Quand le champ magnétique impose un régime convectif suffisant, le courant limite i_L est proportionnel à $B^{1/3}C^{*4/3}$. *Leventis et al.* [97, 98], sont arrivés à une relation semi-empirique où le courant limite est donné par :

$$i_L = 4.31. 10^2 n^{3/2} F. A^{-1/4} B^{1/3} D v^{-1/4} C^{*4/3} \quad (II - 21)$$

Où :

A : la surface de l'électrode.

v : la viscosité cinématique du système.

L'importance de cette équation est de montrer que la densité de courant limite est proportionnelle au nombre d'électrons impliqués dans le processus électrochimique à la puissance 3/2 [98]. *Aogaki et al.* [4] et *Fricoteaux et al.* [99], ont aussi montré que $i_L / n^{4/3}$. Ces expressions précédentes sont valables pour une certaines intensités de champ magnétique, lorsque la convection imposée par le champ est suffisamment supérieure à la convection naturelle.

Une interprétation microscopique développée par *J.P.Chopart.* [100], a permis de mieux comprendre l'origine de l'écoulement créé par le champ magnétique et d'expliquer certains phénomènes ne pouvant pas relever de la force de Lorentz. L'écoulement résulte également d'une force magnéto-électrocinétique tangentielle à la surface de l'électrode et qui prend naissance dans la couche diffuse. La présence simultanée d'un champ magnétique et d'une charge électrique volumique dans la couche diffuse provoque une convection localisée à l'interface électrode/solution par effet magnéto-électrocinétique.

Mohanta et Fahidy. [101] montrent, dans le cas de l'écoulement dans un canal ouvert, que le courant limite est influencé à la fois par la convection naturelle et la convection forcée. *Chopart et al.* [100,102] ont repris la démarche de *Dumargue et al.* [94] et ont constaté l'utilité d'analyse du courant limite en utilisant la relation suivante qui tient compte de la convection naturelle.

$$i_L = 0.678nFD^{\frac{2}{3}}C^* \alpha^{\frac{1}{3}} d^{\frac{5}{3}} \left(1 + \frac{u}{B}\right) \quad (II - 22)$$

Où u est une constante qui dépend des composantes normale et tangentielle de la vitesse du fluide. Le terme (u/B) est dû à la convection naturelle, et devient négligeable lorsque B est important.

II.5.b. Champ magnétique perpendiculaire à l'électrode de travail

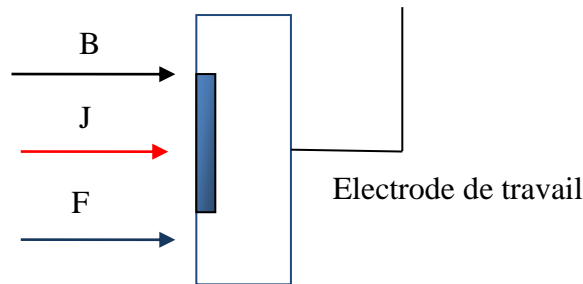


Figure II.4. Champ magnétique perpendiculaire à l'électrode de travail verticale.

Dans ce cas, le champ magnétique et les lignes du courant se trouvent tous deux perpendiculaires à la surface de l'électrode (*Figure II.4*). Dans cette configuration, aucune augmentation de courant limite générée par la force de Lorentz n'est prévue puisque le produit $J \times B$ est nul. Or les travaux de thèse de *L. Rabah*. [103], montrent une augmentation de courant limite pour les espèces paramagnétiques, générée par un gradient de la susceptibilité paramagnétique des ions. L'expression générale de cette force est donnée par l'expression suivante [103, 104] :

$$F_{\text{magnétique}} = \frac{XM}{2\mu^0} B^2 \nabla C + \frac{X}{\mu^0} CB \nabla B \quad (II - 23)$$

μ^0 : perméabilité du vide

X : susceptibilité magnétique

X_M : susceptibilité magnétique molaire

∇C : Gradient de concentration

∇B : Gradient du champ magnétique

Le premier terme de cette force correspond à la force paramagnétique noté F_p , qui agit sur l'élément de volume contenant un gradient de concentration d'espèces paramagnétiques. Le deuxième terme est une force qui est due au gradient du champ magnétique, notée F_B . Elle est non homogène et peut influencer suffisamment le transport des espèces actives paramagnétiques et diamagnétiques. Pour un champ magnétique homogène, ce terme est nul.

La force F_p a également été étudiée par *O'Brien et Santhanam*. [105], et d'autres chercheurs [106-107] pour différents systèmes électrochimiques et des cellules de différentes géométries. Cette force de gradient a une courte portée et démarre ainsi au voisinage de l'électrode.

Pour confirmer l'existence de cette force, *L. Rabah et al.* [103], utilisent respectivement des ions diamagnétique (Cu^+) et paramagnétique (Cu^{2+}). Les auteurs ne constatent, aucune augmentation de courant avec B lors du dépôt des espèces diamagnétiques. Par contre, pour les systèmes paramagnétiques, ils montrent que le champ magnétique permet d'obtenir un régime hydrodynamique contrôlé et que, pour des amplitudes de champ magnétique suffisantes, le courant limite stationnaire est proportionnel à $B^{2/3}$. Ils vérifient pour différentes concentrations des espèces électroactives que le courant limite de diffusion peut s'exprimer suivant la relation II-24:

$$i_L = i_{L(0)} + pnFD^{2/3}C^{4/3}B^{2/3}d^{5/3} \quad (II - 24)$$

Où p est une constante qui dépend de divers paramètres tels que la susceptibilité magnétique molaire et la viscosité cinématique. $i_{L(0)}$, correspond au courant limite de diffusion en absence de champ magnétique lorsque le régime hydrodynamique est uniquement sous le contrôle de la convection naturelle.

L'existence et la représentation mathématique de la force paramagnétique font l'objet d'une polémique, car certains chercheurs nient l'existence de la force paramagnétique et attribuent les effets observés du champ à des phénomènes parasites engendrés par des effets de bords, d'origine MHD.

L'effet de bord se manifeste en absence et en présence de champ magnétique (B^\perp et $B//$). Dans le cas où le champ magnétique est perpendiculaire à l'électrode de travail, certains auteurs [102] expliquent que les lignes de courant ne sont pas parfaitement perpendiculaires à l'électrode sur les bords. Il se crée alors sur les bords un angle entre une composante du courant et le champ magnétique, ce qui crée l'apparition d'une force de Lorentz à la circonférence de l'électrode de travail. Certains chercheurs [108, 109] pensent que ce phénomène est responsable des augmentations du courant limite observées. Dans le cas des

alliages Zn-Ni, un champ perpendiculaire élevé favorise la présence du Zn et provoque des changements dans l'orientation cristallographique [110].

II.6. Interaction température-champ magnétique

Lorsqu'un champ magnétique est perpendiculaire à la surface de l'électrode, la densité du courant limite de diffusion j_L peut s'exprimer par la relation suivante [75, 103, 104] :

$$i_L = pnFD^{2/3}C^{*4/3}B^{2/3}d^{5/3} \quad (II - 25)$$

Où p est une constante de proportionnalité. Cette relation est valable lorsque la convection naturelle est négligeable devant la convection magnétohydrodynamique (MHD).

À température constante et en absence du champ magnétique, le système est soumis à la convection naturelle (force gravitationnelle) pour une électrode placée verticalement.

Généralement, le coefficient de diffusion s'exprime par une fonction exponentielle de la température [103] sous la forme :

$$D = D_0 e^{-Ea/RT} \quad (II - 26)$$

D est l'énergie d'activation du processus de diffusion, D_0 est le facteur pré-exponentiel et R est la constante des gaz parfait. Compte tenu de la première loi de Fick et de l'approximation de Nernst de la couche de diffusion, la densité du courant peut s'exprimer par la relation suivante :

$$j = nFC * k_m \quad (II - 27)$$

Où k_m est le coefficient de transport de matière et C^* est la concentration au sein de la solution. Comme il a été établi que la réaction d'électropolymérisation de l'aniline est une réaction du second ordre et que l'évolution du courant d'électrolyse varie en C^{*2} [87, 90], on peut alors exprimer la densité du courant de diffusion sous la forme :

$$j = nFC^{*2}k'_m \quad (II - 28)$$

Où k'_m est le coefficient de transport de masse équivalent qui peut être calculé à partir de la valeur expérimentale du courant de diffusion et peut être également exprimé sous la forme de l'équation d'Arrhenius suivante :

$$k'_m = \frac{j}{nFC^*2} = k_0 e^{-w/RT} \quad (II - 29)$$

Où W est l'énergie d'activation équivalente et k_0 est le facteur de fréquence ou préexponentiel qui représente le courant de diffusion à une température infiniment grande.

Les résultats trouvés par Ali. Omar [111] montrent que la force magnétique conduit à une augmentation de la valeur de W et k_0 lorsque B varie de 0 à 1 T.

II.7 Mouvements convectifs

Les mouvements de la solution ont été considérés un certain temps comme négligeables. Bruinsma et al. [112] ont montré qu'un mouvement de convection peut être induit par le champ électrique mais ce mouvement doit être faible (du fait que le fluide est poussé contre la cathode et ne peut pas s'échapper). L'agrégat est loin d'être une cathode compacte, Fleury et al ont montré, en modélisant l'agrégat comme un peigne et en considérant qu'une branche permet au fluide de passer, que des rouleaux convectifs apparaissent au bout des branches. Ces rouleaux ont été observés expérimentalement dans le cas des croissances de type DBM ou DLA pour des croissances de cuivre ou zinc [113] [114]. Ces rouleaux ont même été considérés comme responsables de l'apparition des ramifications des branches dans les morphologies de type DBM [115]. Dans le cas des croissances dendritiques de zinc de tels rouleaux ne sont pas observés en général et ceci est attribué au caractère différent de ces croissances. Un aspect intéressant à noter est que dès que les rouleaux sont observés, des branches sont également observées et il est difficile de dire si ce sont les branches qui organisent les rouleaux ou l'inverse.

Des branches peuvent être détruites par les rouleaux quand les courants sont forts [116].

Les mouvements déterminés par la convection naturelle ou gravitationnelle ont été également un sujet d'études théoriques et expérimentales. Dans la littérature, la solution est moins concentrée à la cathode et plus concentrée à l'anode, par rapport au reste de la cellule. Des

courants ascendants se développent à la cathode et descendants à l'anode (la solution moins concentrée étant moins lourde va monter sous l'action de la gravité, un raisonnement similaire est fait pour la solution plus concentrée).

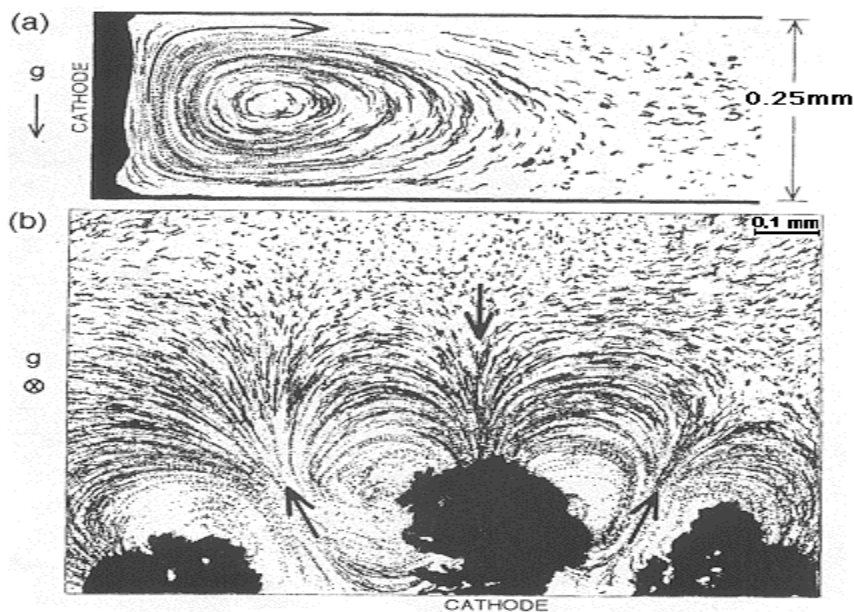


Figure II.5. *Mouvements convectifs à la cathode, visualisés à l'aide de particules traceurs (1-3m); a) mouvement perpendiculaire au plan de croissance engendré par la convection naturelle, b) mouvement dans le plan de croissance engendré par l'électroconvection [114].*

Conclusion

D'après cette partie le champ magnétique affecte considérablement les processus électrochimiques. Cependant, les relations empiriques entre le taux de transfert de matière et le champ magnétique ne peuvent pas être généralisées, chaque auteur ayant utilisé des conditions expérimentales différentes.

Les études faites jusqu'à maintenant montrent qu'il n'y a pas de modèle théorique totalement convaincant et généraliste pour expliquer les phénomènes dus aux champs magnétiques en électrochimie.

REFERENCES

- [69] Ph. Mathon, A. Nouri, Magnetic control of electrochemical processes, *Fundamental and Applied MHD Conference*, 15th Riga and 6th Pamir. Latvia, Juin (2005).
- [70] A. Nouri, Ph. Mathon, A. Alemany, J.-P. Chopart, V. Sobolik, Influence of the magnetic forces on the electrochemical processes, 7th pamir International Conference on Fundamental and Applied MHD, Presqu'île de Giens - France, September (2008).
- [71] Ph. Mathon, A. Nouri, A. Alemany, J.-P. Chopart, V. Sobolik, Electro-chemical processes controlled by high magnetic fields: application to MHD sea water propulsion, 7th pamir International Conference on Fundamental and Applied MHD, Presqu'île de Giens - France, September (2008).
- [72] R. Aogaki, K. Fueki, and T. Mukaibo. Diffusion process in viscous-flow of electrolyte solution in magnetohydrodynamic pump electrodes. 44(2) :89–94, (1976).
- [73] T.Z. Fahidy. Magneto-electrolysis. *Journal of applied electrochemistry*, 13(5):553–563,(1983).
- [74] T.Z. Fahidy. Characteristics of surfaces produced via magneto-electrolytic deposition. *Progress in surface science*, 68(4) :155–188, (2001).
- [75] O. Aaboubi, A. Hadjaj, and A-Y. Ali Omar. Application of adomian method for the magnetic field effects on mass transport at vertical cylindrical electrode. *Electrochimica Acta*, 184 :276–284, (2015).
- [76] Aogaki R., Fueki K., and Mukaibo T., *Denki Kagaku* 43/504. (1975).
- [77] K.Msellak , "Electrodéposition métallique sous contrôle MHD: Caractérisation physique et électrochimique" Thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne (2003) .
- [78] Olivier A., Chopart J.P., Merienne E., Aaboubi O, Amblard J., *Models. Chem.* 137/213. (2000).
- [79] O'Brien R.N., Santhanan K.S.V., *J. Appl. Electrochem.* 27/573. (1997).
- [80] Waskaas M., Kharkats Y.I., *J. Phys. Chem. B* 103 /4876. (1999).
- [81] Hinds G., Spada F.E., Coey J.M.D., Ni Mhiocháin T. R., and Lyons M.E.G., *J.Phys. Chem. B* 105 /948. (2001).
- [82] Hinds G., Fernando M., Rhen F., and Coey J.M.D., *IEEE Transactions on Magnetics*, 38 /3216. (2002).
- [83] Fricoteaux P., Olivier A., and Delmas R., *J. Electrochemistry. Society.* 139 /1096. (1992).

- [84] Chopart J.P., Douglade J., Fricoteaux P., and Olivier A., *Electrochim. Acta.* 36/459. (1991).
- [85] Devos O., Aaboobi O., Chopart JP., Olivier A, Gabrielli C, Tribollet B., *J. Phys.Chem.* A 104 /1544. (2000).
- [86] Fahidy T.Z., *Progress in Surface Sciences* 68 /155. (2001).
- [87] A.J. Bard, L. R. Faulkner, R. Robert, and D. Bauer. *Electrochimie : principes, méthodes et applications.* Masson, (1983).
- [88] A. Benabdellah, H. Iikiti, H. Belarbi, B. Fettouhi, A.A. Amer, and M. Hatti. Effects of the synthesis temperature on electrical properties of polyaniline and their electrochemical characteristics onto silver cavity microelectrode ag/c-em. *Int. J. Electrochem. Sci,* 6 :1747–1759, (2011).
- [89] L-T. Cai, S-B. Yao, and S-M. Zhou. Effects of the magnetic field on the polyaniline film studied by in situ conductivity measurements and x-ray diffraction. *Journal of Electroanalytical Chemistry,* 421(1): 45–48, (1997).
- [90] T.Z. Fahidy. The statistical indeterminacy of the magnetic field effect on electrolytic mass transport. *Electrochimica Acta,* 35(6): 929–932, (1990).
- [91] A. Olivier, J-P. Chopart, J. Douglade, and C. Gabrielli. *Investigation of magnetic effects on mass transport at the electrode/electrolyte interface by impedance techniques.* *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry,* 217(2) :443–452, (1987).
- [92] G.B. Ngo. Boum and A. Alemany. Numerical simulations of electrochemical mass transfer in electromagnetically forced channel flows. *Electrochimica Acta,* 44(11) :1749–1760, (1999).
- [93] A. Alemany and J-P. Chopart. An outline of magneto-electrochemistry. In *Magnetohydrodynamics,* pages 391–407. Springer, (2007).
- [94] L. Mollet, P. Dumargue, M. Daguene, and D. Bodiote. *Calcul du flux limite de diffusion sur une microélectrode de section circulaire- équivalence avec une électrode de section rectangulaire. Vérification expérimentale dans le cas du disque tournant en régime laminaire.* *Electrochimica Acta,* 19(12) :841–844, (1974).
- [95] O. Aaboubi and A. Olivier. Etude de l'influence du champ magnétique sur les phénomènes de transport de masse en électrochimie : impédance magnétohydrodynamique. PhD thesis, (1991).
- [96] O. Devos and A. Olivier. Contribution a l'étude de l'électrodéposition métallique sous champ magnetique : analyses stationnaires et dynamiques. PhD thesis, (1997).

- [97] N. Leventis, A. Dass, and N. Chandrasekaran. Mass transfer effects on the electropolymerization current efficiency of 3-methylthiophene in the magnetic field. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(6) :727–735, (2007).
- [98] N. Leventis and X. Gao. Nd-fe-b permanent magnet electrodes. theoretical evaluation and experimental demonstration of the paramagnetic body forces. *Journal of the American Chemical Society*, 124(6) :1079–1088,(2002).
- [99] P. Fricoteaux, B. Jonvel, and J-P. Chopart. Magnetic effect during copper electrodeposition: Diffusion process considerations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(35):9459–9464, (2003).
- [100] J-P. Chopart and A. Olivier. Approche microscopique des processus interfaciaux à une électrode sous contrôle magnétoélectrochimique. PhD thesis, (1998).
- [101] S. Mohanta and T.Z. Fahidy. Mass transfer in cylindrical magneto-electrolytic cells. *Electrochimica Acta*, 21(2) :149–152, (1976).
- [102] J-P. Chopart, O. Aaboubi, E. Merienne, A. Olivier, and J. Amblard. Mhd-control on limiting faradaic currents. *Energy conversion and management*, 43(3) :365–371, (2002).
- [103] K.L. Rabah and J-P. Chopart. Convection par gradient de susceptibilité magnétique.Effets sur l'électrodéposition du cuivre et de l'alliage cobalt-fer. PhD thesis, Reims, (2007).
- [104] A. Nouri and A. Alemany. Etude de l'influence des forces magnétiques sur l'hydrodynamique et le transfert de matière en électrochimie. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, (2008).
- [105] R.N. O'brien and K.S.V. Santhanam. Magnetic field assisted convection in an electrolyte of nonuniform magnetic susceptibility. *Journal of applied electrochemistry*, 27(5) :573–578, (1997).
- [106] M. Waskaas and Y.I. Kharkats. Magnetoconvection phenomena : a mechanism for influence of magnetic fields on electrochemical processes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(23) :4876–4883, (1999).
- [107] A. Bund, S. Koehler, H.H. Kuehnlein, and W. Plieth. Magnetic field effects in electrochemical reactions. *Electrochimica Acta*, 49(1) :147–152,(2003).
- [108] S.R. Ragsdale, K.M. Grant, and H.S. White. Electrochemically generated magnetic forces. enhanced transport of a paramagnetic redox species in large, nonuniform magnetic fields. *Journal of the American Chemical Society*, 120(51) :13461–13468, (1998).
- [109] K.M. Grant, J.W. Hemmert, and H.S. White. Magnetic field driven convective transport at inlaid disk microelectrodes : The dependence of flow patterns on electrode

radius. *Journal of Electroanalytical chemistry*, 500(1) :95–99, (2001).

[110] A. Levesque, S. Chouchane, J. Douglade, R. Rehamnia, J.-P. Chopart. / *Applied Surface Science* 255 /8048–8053. (2009).

[111] A-Y Ali Omar., "Elaboration et modélisation de la cinétique d'électropolymerisation de polymères conducteurs sous champ magnétique" Thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne (2016).

[112] Bruinsma R., Alexander S., *J. Chem. Phys.* 92 /3074. (1990).

[113] Fleury, V., J.H. Kaufman and D.B. Hibbert, *Phys. Rev.* 48E /383. (1993).

[114] Huth, J.M., H.L. Swinney, W.D. McCormick, A. Kuhn and F. Argoul, *Phys. Rev.E* 51/3444. (1995).

[115] Fleury, V., J.N. Chazalviel, and M. Rosso, *Phys. Rev.* 48E/ 1279. (1993)

[116] Fleury, V., J.H. Kaufman and D.B. Hibbert, *Nature* 367 / 435. (1994).

Chapitre III
Techniques, méthodes et conditions
expérimentales

III.1. Introduction

Dans cette partie, nous allons décrire la méthodologie utilisée pour l'élaboration des revêtements Zn-Ni et la caractérisation de ceux-ci. Ainsi que les dispositifs expérimentaux de caractérisation des dépôts réalisés lors de cette étude et la mise en place des paramètres d'électrodéposition (bain, densité de courant, température et substrat) qui ont une grande influence sur l'alliage électrodéposé et sa répartition sur le substrat.

III.2. Méthodes électrochimiques

L'étude des phénomènes électrochimiques, par le nombre important de paramètres qui entrent en jeu, n'est pas facile à acquérir. Une bonne démarche scientifique consiste à maintenir constant certains d'entre eux ou à les faire varier selon des lois simples (linéaires, sinusoïdales, etc...). Des lois de comportement également simples peuvent être établies. Leur simplicité, toute relative, facilite la confrontation à l'expérience et son interprétation.

Dans le domaine de l'électrodéposition, les méthodes électriques d'étude sont fondées sur cette démarche. Citons en quelques-unes :

- La *chronoampérométrie*, un potentiel constant E est imposé à une électrode. L'intensité du courant I qui traverse la cellule est mesurée en fonction du temps (d'où le nom chronoampérométrie donné à cette technique).
- La *chronocoulométrie* procède de la mesure de la quantité d'électricité au lieu de l'intensité du courant.
- La *chronopotentiométrie à courant constant* est une méthode d'étude des systèmes électrochimiques qui consiste à imposer à un système électrochimique un courant constant I et à mesurer l'évolution temporelle du potentiel $E = f(t)$ d'une des électrodes (d'où le nom de chronopotentiométrie).

III.2.a. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est utilisée pour étudier le processus initial de déposition.

Les variations du potentiel résultent des modifications de l'électrode et de l'électrolyte à l'interface qui sont dues au passage du courant. Elles seront soit brutales par exemple dans le cas de la disparition complète d'une couche d'un réactant situé sur l'électrode, soit plus lentes

et plus régulières par exemple lors de l'appauvrissement d'un des réactants dissous. Dans ce dernier cas, l'absence de régime stationnaire est requise: en effet, si l'apport de réactant par agitation ou par migration depuis l'autre électrode est suffisant, on peut atteindre un régime dans lequel les concentrations des espèces dissoutes sont maintenues à une valeur constante et en conséquence, le potentiel devient indépendant du temps.

Quelles informations peut-on tirer des courbes potentiel-temps? Tout d'abord il apparaît, en régime non stationnaire une ou plusieurs transitions successives. Celles ci interviennent chaque fois que l'activité d'un réactant devient nulle à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Le temps écoulé depuis que le courant est imposé, ou depuis la précédente transition est appelé temps de transition.

De plus, la forme de la courbe $E(t)$ apporte également des informations soit sur le processus électrochimique lui-même soit sur des phénomènes comme la chute ohmique, des réactions parasites, etc...En ce qui concerne le processus électrochimique lui-même, la forme de la courbe $E(t)$ est liée à la vitesse de transfert des électrons à l'électrode. Si ce dernier est très rapide par rapport aux phénomènes diffusionnels ou chimiques, le système peut être considéré comme étant à l'équilibre et le potentiel obéit à la loi de Nernst. Ses variations ne sont dues qu'aux variations d'activité des réactants et des produits en fonction du temps et il ne sera pas possible d'obtenir d'informations sur les constantes cinétiques du transfert.

Il est possible de mesurer le temps de charge de la double couche par exploitation des courbes chronopotentiométriques, une chute brutale du potentiel étant observée lors de la charge puis une stabilisation de la valeur du potentiel au temps t_{charge} . En revanche, la décharge n'est pas décelable sur les courbes $E = f(t)$, rendant difficile la détermination de sa valeur. Différents travaux réalisés en mode pulsé ont cependant montré qu'une estimation du temps de décharge $t_{\text{décharge}}$ de la double couche est réalisable [117]. Ainsi, il existe une relation entre les temps de charge t_{charge} , de décharge $t_{\text{décharge}}$ et le rapport J_c/J_0 où J_c représente la densité de courant appliquée durant la synthèse et J_0 le courant d'échange du système électrochimique envisagé. Suivant cette relation, l'écart entre t_{charge} et $t_{\text{décharge}}$ sera différent suivant la valeur de J_c/J_0 . Deux cas particuliers sont à distinguer :

Lorsque $J_c/J_0 = 1$, t_{charge} et $t_{\text{décharge}}$ ont la même durée

Lorsque $J_c/J_0 \ll 1$, $t_{\text{décharge}}$ est sept fois plus grand que t_{charge} :

$$t_{\text{décharge}} = 7t_{\text{charge}}$$

Ainsi, le temps de décharge sera au maximum sept fois plus grand que le temps de charge.

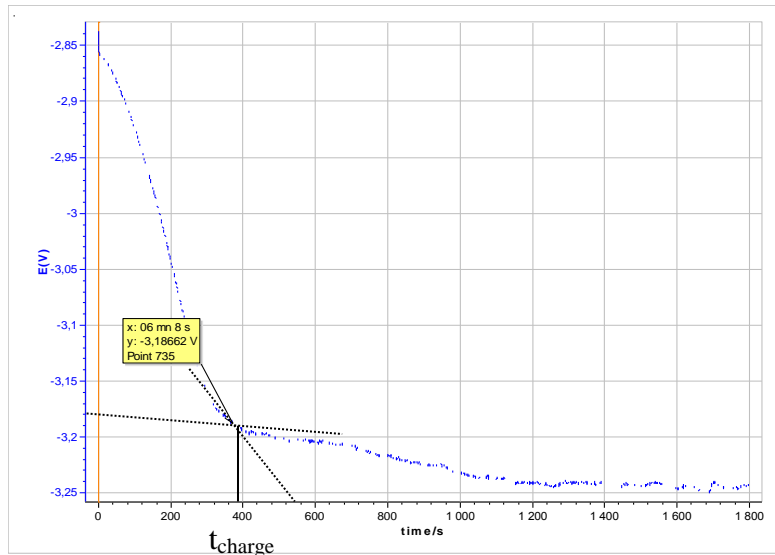


Figure.III.1. Courbe chronopotentiométrique obtenue à densité de courant 20mA/cm^2 .

Les temps de charge de la double couche t_{charge} obtenues suivant la densité de courant appliquée sont déterminés à partir des courbes (*Figure III.1*). Pour cela, les tangentes sont tracées, l'intersection de celles-ci correspondant à t_{charge} .

III.2.b Chronoampérométrie

En régime de diffusion naturelle pure, la variation continue du potentiel d'électrode rend complexe l'interprétation des réponses $j = f(t)$. Il apparaît donc plus simple d'opérer en fixant l'une des deux grandeurs, soit le potentiel E , soit l'intensité de la densité de courant j . Dans le premier cas, à potentiel fixe, la variation $j = f(t)$ de la densité de courant conduit à la mise en oeuvre de la technique appelée chronoampérométrie. Ainsi, lorsque la surtension η est suffisamment élevée, ($j = f(t)$ s'exprime de manière simple selon la relation dite de *Cottrell* :

$$j(t) = \frac{ZF D_{\text{red}} C_{\text{red}}^{\text{sol}}}{(\pi D_{\text{red}} t)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{III} - 1)$$

Où :

C_{red} : La concentration de l'espèce réduite

F : La constante de Faraday (96 485,3415 *s.A / mol*)

D_{red} : Représente le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (réductrice)

La relation de *Cottrell* comprend le terme $(\pi Dt)^{1/2}$, qui a les dimensions d'une longueur: c'est l'épaisseur σ de la couche de diffusion qui croît avec le temps.

III.2.c. Voltampérométrie cyclique

Le principe de la voltampérométrie cyclique est basé sur le fait qu'immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel (en régime de diffusion pure), un balayage de retour au potentiel initial est effectué (en général à la même vitesse) afin de décrire un cycle de potentiel. La courbe « retour » est obtenu en inversant le sens de balayage du potentiel à un instant t_λ , soit pour un potentiel d'inversion E_λ . Le courant i dans le circuit est mesuré soit en continu, soit à des temps précis. Ce courant correspondant au transfert électronique permettant la réduction des ions métalliques à la surface de l'électrode (cathode) est principalement la somme de deux courants distincts : le courant faradique, I_f , et le courant capacitif, I_c :

$$I = I_f + I_c$$

Le courant faradique I_f résulte des réactions d'oxydo-réduction des éléments à analyser à l'interface électrode/solution et est donc la composante importante pour l'analyse quantitative des composés tests. Le courant faradique peut être influencé par les vitesses de différents processus, en particulier :

- la vitesse de transfert de masse de l'espèce oxydée électroactive du sein de la solution vers l'électrode (et vice-versa pour une espèce réduite)
- la vitesse de transfert d'électrons à l'interface électrode/solution
- la vitesse des réactions chimiques qui précède ou qui suit le transfert d'électrons.

La vitesse du flux de courant faradique sera déterminée par le processus le plus lent. D'autre part, il est important de considérer les vitesses relatives de ces différents processus par rapport à la vitesse à laquelle le système est perturbé expérimentalement (vitesse de balayage de $E = f(t)$). Ainsi, le courant I est fonction non seulement du potentiel E , mais également du temps t .

Le courant capacitif I_c est dû à la charge du condensateur représenté par l'interface entre la couche de la surface de l'électrode et la couche de la solution adjacente. Le courant capacitif dépend de la surface de l'électrode, de la vitesse du changement du potentiel avec le temps et de la composition du milieu, mais non de la concentration du composé analysé. Les courbes $I = f(E)$ (voltampérogrammes) sont les courbes représentant le courant faradique en fonction du potentiel de polarisation de l'électrode. Pour décrire un voltampérogramme, on effectue alors un balayage de potentiel en modifiant progressivement la tension contrôlée par le potentiostat, au moyen d'un système de pilotage automatique (générateur de signaux).

III.3 Méthodes de caractérisation

III.3.a. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'étude de la morphologie permet de mettre en évidence l'état de surface des échantillons. Les observations de surface ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'interaction rayonnement/matière [118,119] (*figure III.2*). L'échantillon à observer est placé sous vide (10^{-4} et 10^{-5} Pa) sous un faisceau d'électrons qui le balaye. Sous l'impact des électrons, il émet en réponse plusieurs types de rayonnements correspondant à plusieurs phénomènes :

-Les électrons secondaires sont les électrons du faisceau incident qui ont une pénétration très faible. Ils sont transformés en signal électrique servant à moduler le faisceau d'un tube d'oscilloscope (ou de télévision) dont le balayage est synchronisé avec le faisceau incident. L'image est retransmise point par point et ne devient complète qu'après une période de balayage. L'image obtenue est celle de la surface en relief de l'échantillon, jusqu'à des échelles très petites (grossissement possible jusqu'à 10^{+5} fois).

-Les électrons rétrodiffusés sont les électrons du faisceau incident qui ressortent après un court parcours dans l'échantillon. Leur énergie est fonction de la densité atomique de l'échantillon : l'image reconstituée comme pour les électrons secondaires donne alors une idée de la répartition des masses atomiques dans l'échantillon.

-Les photons X sont des radiations caractéristiques émises par les atomes constituant l'échantillon. Les photons X présentent un spectre énergétique composé d'un spectre continu et d'un spectre de raies caractéristiques des éléments de l'échantillon placé sous le faisceau.

L'épaisseur de la zone d'émission de photons X sous l'impact du faisceau est d'environ 1 μm .

Le système de détection, placé près de la zone d'impact, donne un signal proportionnel à l'énergie du photon X détecté. Ce signal, amplifié et digitalisé, est appliqué à l'entrée d'un analyseur multicanaux [120].

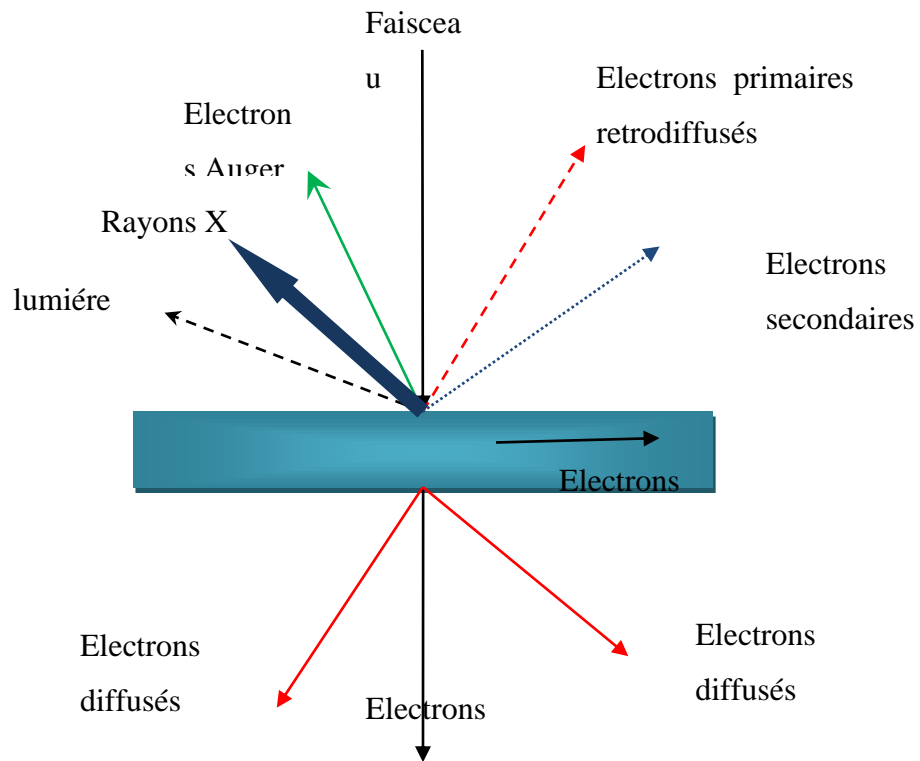


Figure III.2. Principe de fonctionnement du MEB (Interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon).

Dans cette étude, le MEB utilisé est un microscope électronique à balayage de marque JEOL (JSM 6460 LV) (Figure III.3), équipé d'un système de microanalyse X se composant d'un spectromètre à dispersion d'énergie de marque EDAX associé à un système d'acquisition. Ce microscope se compose d'un canon à électron, d'un système de focalisation (colonne), d'un système de balayage ainsi que d'un système de détection. Dans le cas du JSM6460-LV, le canon à électron est composé d'un filament de tungstène qui, une fois chauffé sous vide, libère des électrons par effet thermoélectronique.



Figure III.3. Photographie du MEB utilisé.

III.3.b Spectroscopie Dispersive en Energie (EDXS)

Le détecteur EDXS est constitué d'une diode (monocristal de silicium dopé au lithium) qui reçoit l'intégralité du spectre de rayons X. Un analyseur multicanaux classe le nombre d'occurrences (information quantitative) de chaque niveau d'énergie reçue (information qualitative) et reconstitue le spectre d'émission de l'échantillon.

Pour la microanalyse X (EDXS) un détecteur à semi-conducteur Silicium-Lithium est utilisé. Il présente l'avantage d'un faible encombrement et d'une utilisation relativement simple. Il est refroidi à l'azote liquide et possède une fenêtre ultrafine permettant de détecter les éléments légers tels que l'oxygène.

III.3.c. Diffraction des rayons X (DRX)

Dans cette étude, la technique DRX a été utilisée pour la détection de phase cristallographiques. Lorsqu'un rayonnement incident de longueur d'onde fixée rencontre un matériau cristallin, la périodicité des positions atomiques engendre des interférences alternativement constructives et destructives des ondes renvoyées par chacun des atomes (*Figure III.3*).

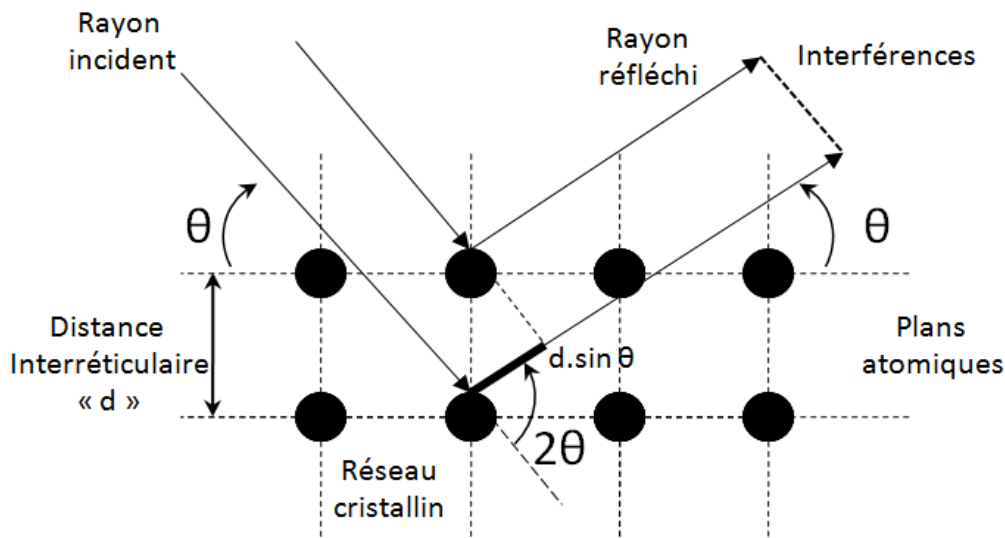


Figure.III.4. Diffraction d'une onde incidente par une famille de plans atomiques d'un cristal.

Le résultat équivaut à des réflexions de l'onde incidente sur chacune des familles (h, k, l) de plans cristallins lorsque la condition exprimée par la loi de Bragg [121] est satisfaite :

$2d\sin\theta = n\lambda$

$$\sin \theta = n\lambda \quad (\text{III-2})$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident, θ l'angle d'incidence, d la distance des plans (h, k, l) et n, un nombre entier. Pour chaque angle 2θ , une intensité est mesurée par le détecteur, ce qui donne un diagramme $I = f(2\theta)$ appelé diffractogramme, qui sert à la détermination des différentes phases existantes.

Suite à l'acquisition par le laboratoire d'un nouvel appareil, toutes les analyses ont été réalisées sur un appareil BRUKER D8 Advance équipé d'un détecteur Lynxeyes et utilisant la radiation K 1 du cuivre (0,15405 nm), présenté ci-dessous (figure III.5).

Les alliages électrodéposés sont placés directement avec leur substrat (acier inoxydable ou cuivre) sur le porte échantillon.

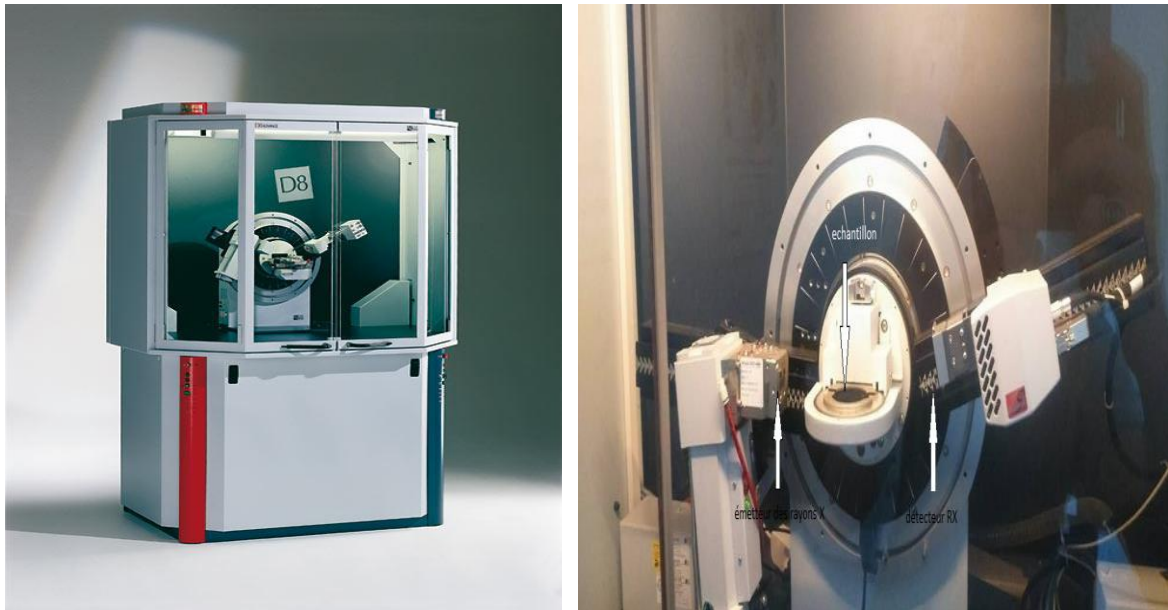


Figure III.5. *Diffractomètre des rayons X (BRUKER D8 Advance).*

III.4 Conditions expérimentales

Pour caractériser le processus électrochimique du dépôt du système Zn-Ni, Les travaux expérimentaux effectués sont particulièrement dédiés à l'évolution des potentiels en fonction du champ magnétique. Dans ce chapitre et pour toutes les expériences réalisées, les électrodes sont placées en position verticale et perpendiculaire aux lignes de champ (*figure III.6*). Ainsi, les courbes chronopotentiométriques sont en fonction de l'intensité du champ magnétique B .

Bien qu'en aboutissant à des résultats semblables, les interprétations et les justifications données sont souvent différentes. Cette divergence est due aux conditions et paramètres spécifiques qui rentrent en jeu dans chaque série d'expérience, tels que :

- L'intensité du champ appliqué,
- La densité de courant,
- La composition et les concentrations des solutions,
- L'électrolyte support et la nature du processus réactif,
- Les propriétés physiques des solutions utilisées comme la conductivité électrique,
- La nature des substrats,
- La température.

Dans cette étude, le temps de dépôt est maintenu constant à 30 minutes pour chaque expérience. On applique une induction magnétique homogène perpendiculaire au champ électrique défini entre les deux électrodes.

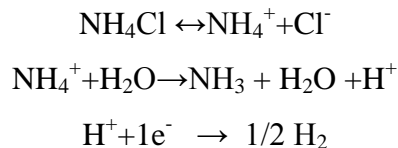
III.4.a. Le bain électrolytique

Pour notre étude expérimentale, nous avons choisi un bain à base de chlorures dont la composition est: ZnCl_2 (1,8M), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,1M), l'acide borique H_3BO_3 (0,1M) et NH_4Cl (1M,4M).

III.4.a.i. Chlorure d'ammonium

L'effet de NH_4Cl sur le mécanisme de l'électrodéposition et de la morphologie des dépôts est étudié dans les mêmes conditions à deux concentrations (1 M, 4M), nous avons effectué une analyse en présence et en absence du chlorure d'ammonium.

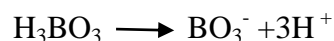
Il est connu que NH_4Cl peut provoquer une diminution de pH résultante de la décharge de NH_4Cl :



III.4.a.ii. L'acide borique

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

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



L'acide borique est connu pour ses bonnes propriétés tampon est également inhibitrice de la réaction de dégagement d'hydrogène [122,123]. L'ajout de H_3BO_3 régularise le pH au voisinage de la surface de l'électrode, et inhibe également la formation des espèces hydroxydes. Il peut aussi avoir un rôle catalytique en diminuant la surtension de déposition du

nickel [124]. Dans notre cas, on a choisi une concentration de 0,1M et le pH de la solution est de l'ordre 4,86.

III.5. Dispositif expérimental

C'est un montage électrochimique classique à deux électrodes avec :

- Une électrode de travail de surface 1cm^2
- Une contre électrode est une grille ou un fil torsadé en platine de grande surface.

Les deux électrodes sont reliées à un galvanostat PGP 201 modèle Voltalab 21 piloté par un logiciel de travail (Voltmaster 4) de chez *Radiometer Analytical*.

La cellule électrochimique est placée dans l'entrefer d'un électroaimant (DRUSLH EAM20G) qui permet de délivrer un champ magnétique d'amplitude jusqu'à 1,1T ; le montage expérimental est schématisé sur la *figure III.6*.

➤ Temperature

La température est un paramètre important pour un contrôle efficace du processus de déposition. Le bain électrolytique peut généralement être formulé et fonctionner de manière satisfaisante à une température donnée dans une gamme relativement large, de 20°C à 80°C [125, 126,127]. Dans notre étude la gamme choisie est de 30 à 70°C .

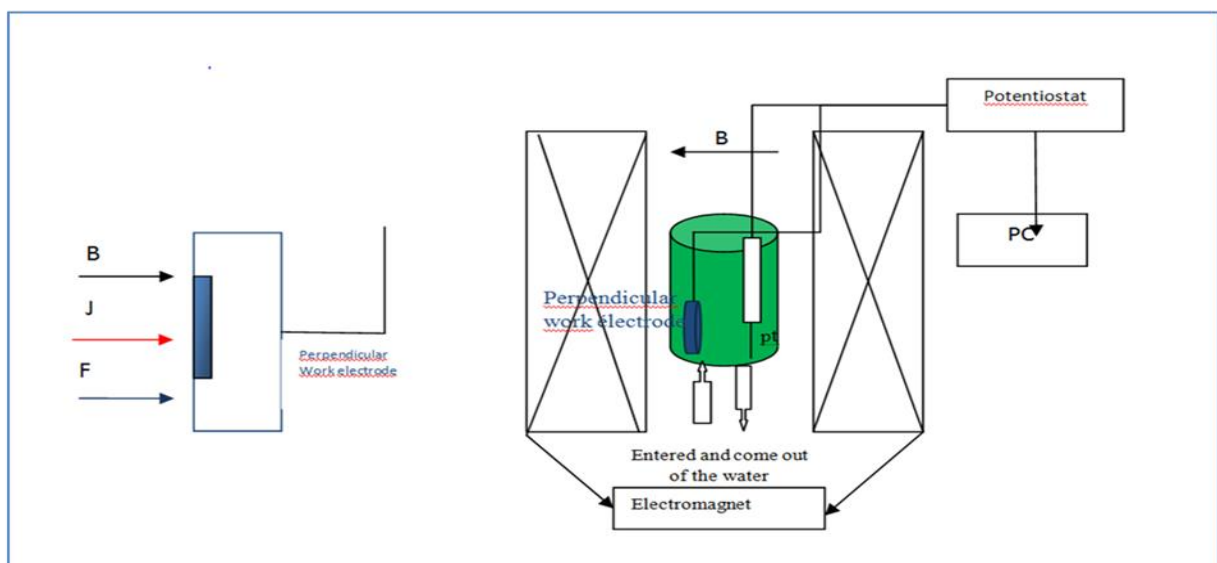


Figure III.6. Schéma du dispositif de d'électrodéposition sous induction magnétique.



Figure. III.7. Photographie du montage d'électrodeposition et la cellule électrochimique en appliquant un champ magnétique.

III.6. Substrat

Les substrats choisis sont l'acier inoxydable et le cuivre. Ce sont des plaques de surface 1cm^2 enrobées dans la résine inerte (*figure III.8*). Pour obtenir une bonne reproductibilité des expériences ; la surface de l'électrode est polie avant chaque dépôt en respectant les étapes suivantes : Polissage de la surface au papier verre p # 1200 jusqu'à # 4000 puis polissage à l'aide d'un feutre ESCIL avec une suspension d'alumine dont la taille du grain est de $1\ \mu\text{m}$, et enfin Lavage à l'eau distillée.

Il est probable que le substrat considéré a une influence sur le dépôt relative par interaction directe avec la couche Zn-Ni en formation. Dans ce contexte une série d'essai est effectuée sur un deuxième substrat en cuivre.



Figure III.8. Photographie du substrat après déposition.

Caractéristiques

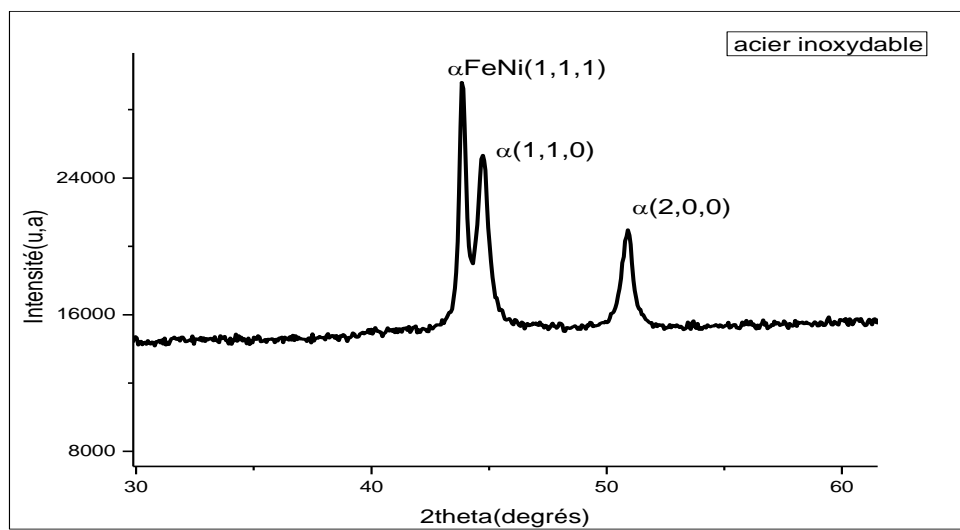


Figure.III.9. Diffractogramme du substrat en acier inoxydable.

Tableau.III.1. Composition chimique du substrat en acier inoxydable.

Eléments	Ni	Cr	Mn	Mo	C	Si	W
composition%	21,15	18,71	1,26	9,00	0,06	0,38	3,07

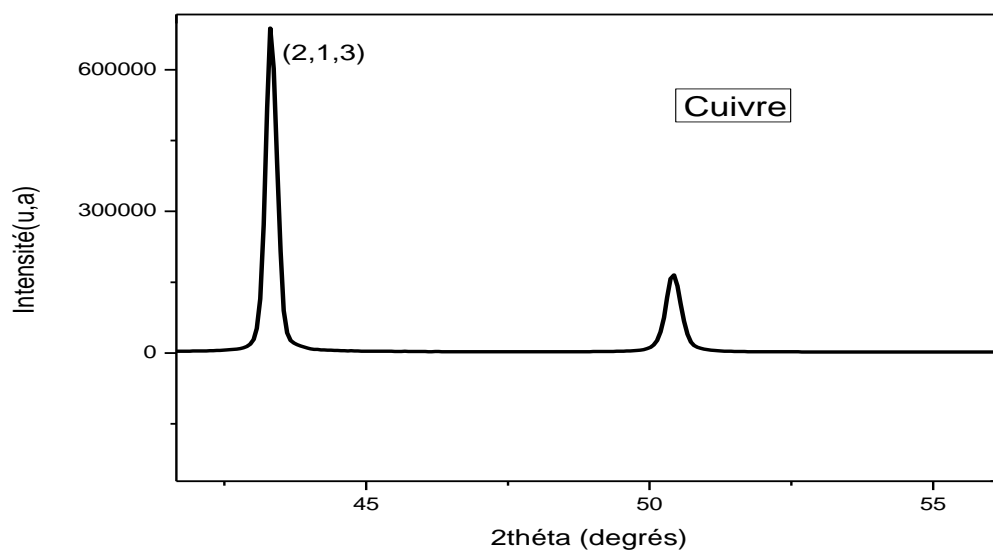


Figure III.10. *Diffractogramme du substrat en cuivre.*

Les substrats nus ont été analysés par DRX ; La figure III.9, représente le diffractogramme du substrat en acier inox qui se compose de phase α suivant des axes de texture(111), (110) et (200).

Sur les DRX obtenu (*figure III.10*), on met en évidence les raies caractéristiques du substrat en cuivre en forte intensité. Ce dernier se texture préférentiellement selon la direction (213). Du point de vue structural, le cuivre est polycristallins de structure cubique à faces centrées (cfc) tout comme le nickel. La structure cfc est constituée de plans compacts (1 1 1).

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation des alliages Zn-Ni. Nous avons notamment décrit de manière détaillée les conditions expérimentales choisies de l'électrodéposition de notre alliage, en vue d'avoir des dépôts avec des caractéristiques spécifiques.

REFERENCES

- [117] J.C. Puipe, F. Leaman, "Theory and practice of pulse plating", American-Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando, FL (1986).
- [118] E. Doehne, D.C. Stulik, Application of the environmental scanning electron microscope to conservation science, *Scanning Microsc.* 4: 275-286.(1990).
- [119] J.A. Smith, Scanning electron microscopy, *Phys. Educ.* 17: 111-114. (1982).
- [120] D.C. Joy, Scanning electron microscopy for materials characterization, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2:465-468. (1997).
- [121] W.L. Bragg, the Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 17: 43-57. (1913).
- [122] E.Tronel-Peyroz et A.Olivier,*Phys.Chem. Hydrodyn.*3: 251. (1982).
- [123] N.Zech ;D.Landolt, *Electrochim.acta* 45:3461. (2000).
- [124]. L. Lacourcelle, *TRAITE DE GALVANOTECHNIQUE*, Galva-conseils ed (1997).
- [125] Zhao F., Franz S., Vincenzo A., Cavallotti P.L., Sansotera M., Navarrini W., *Electrochim. Acta* 56 :9644. (2011).
- [126] Santos J.S., Matos R., Trivinho-Strixino F., Pereira E.C., *Electrochim. Acta* 53 : 644. (2007).
- [127] Sivasubramanian R., Sangaranarayanan M.V., *Mat. Chem. Physics* 103/ 448. (2012).

Chapitre IV. Première partie
*Effet combiné du champ magnétique avec les
chlorures d'ammonium*

IV.1. Introduction

Du point de vue électrochimique, l'électrodéposition de zinc-nickel n'est toujours pas clair car le dépôt de nickel doit précéder le zinc dans la co-déposition de l'alliage de zinc-nickel. La valeur du potentiel d'équilibre du nickel qui est plus positif que celle du zinc. Cependant, il est constaté que l'électrodéposition de zinc est préférentielle dans la plupart des cas. Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer ce phénomène. Le mécanisme, le plus précoce est celui de "l'hydroxyde suppression" dite (HSM) [128]. Dans cette théorie, le dépôt préférentiel du zinc est attribué à l'évolution de l'hydrogène pendant la déposition d'alliages de zinc-nickel, ceci dit, les précipitations d'hydrogène peuvent augmenter le pH à la surface de la cathode et provoquer la formation de $Zn(OH)_2$, qui recouvre la surface cathodique agissant comme une membrane sélective, et inhibe le mouvement de l'ion nickel à partir de l'électrolyte à la surface cathodique ; Sur la base de ce mécanisme, tout paramètre de déposition provoquant l'augmentation du pH de l'électrolyte de zinc-nickel favorisait les dépôts de zinc. Cependant *Fabri Miranda* [129] a observé que la teneur en zinc des revêtements diminué avec l'augmentation du pH de l'électrolyte en alliage de zinc-nickel, ce qui est en opposition à la théorie (HSM). Une autre théorie suppose que le dépôt préférentiel de zinc est dû au dépôt sous-potentiel de zinc sur la surface des métaux du groupe ferreux ; car le potentiel de déposition du zinc sur les surfaces des métaux du groupe ferreux est beaucoup plus élevé que sur les surfaces des autres métaux [130]. Dans ce contexte, on a choisis l'électrolyte support qui peut jouer un rôle important dans l'évolution du pH de bain. Le présent chapitre est consacré à l'étude expérimentale relative à notre thème de recherche. Deux parties essentielles y ont été développées. Dans la première partie, nous avons étudié l'effet des chlorures d'ammonium pour différentes valeurs du champ magnétique, et effectué une analyse électrochimique et microstructurale. Dans un premier temps, on garde les conditions initiales décrites au chapitre III en appliquant l'induction magnétique ; Le pH est maintenu entre 3,6 et 4,8 en présence d'acide borique (0,1M) qui stabilise la concentration en hydrogène.

Les dépôts sont réalisés par chronopotentiométrie en mode galvanostatique dans le but de suivre l'évolution du potentiel de déposition Nickel-Zinc sur un même substrat en acier inoxydable en fonction des conditions d'élaborations. Dans un second temps, on compare l'ensemble des résultats avec ceux obtenus pour un substrat en cuivre. De même, l'ensemble des résultats relatifs à l'influence des conditions expérimentales sur la morphologie et la microstructure pour les variations des concentrations de NH_4Cl , l'augmentation de la densité

de courant appliquée et le changement de substrat sont représentés. La deuxième partie consacrée à l'effet de la température lors de l'électrodéposition des alliages. Cette partie illustre une synergie entre le champ et la température ainsi que l'influence de cette synergie sur la qualité des dépôts obtenus. Dans chaque partie nous présentons l'ensemble des résultats relatifs à l'influence des conditions expérimentales sur la microstructure, la morphologie, et la composition chimique des différents dépôts synthétisés.

IV.2. Etude électrochimique des dépôts Zn-Ni à différentes valeurs de B en absence de chlorure d'ammonium

Dans cette étude, on représente l'effet du champ dans les conditions initiales citées dans le chapitre III.4. Dans un premier temps, on a effectué des essais d'électrodéposition par chronopotentiométrie du Zinc-Nickel sous champ magnétique perpendiculaire à l'électrode de travail pour les amplitudes suivantes : 0,25 ; 0,5 ; 0,75 et 1T. Les différences sont bien distinctes entre les dépôts obtenus pour une densité de courant de -20mA/cm^2 et une température fixée à 30°C et une durée de 30 minutes. Le suivi chronopotentiométrique du processus de formation de Zn-Ni est illustré sur *la figure IV.1*.

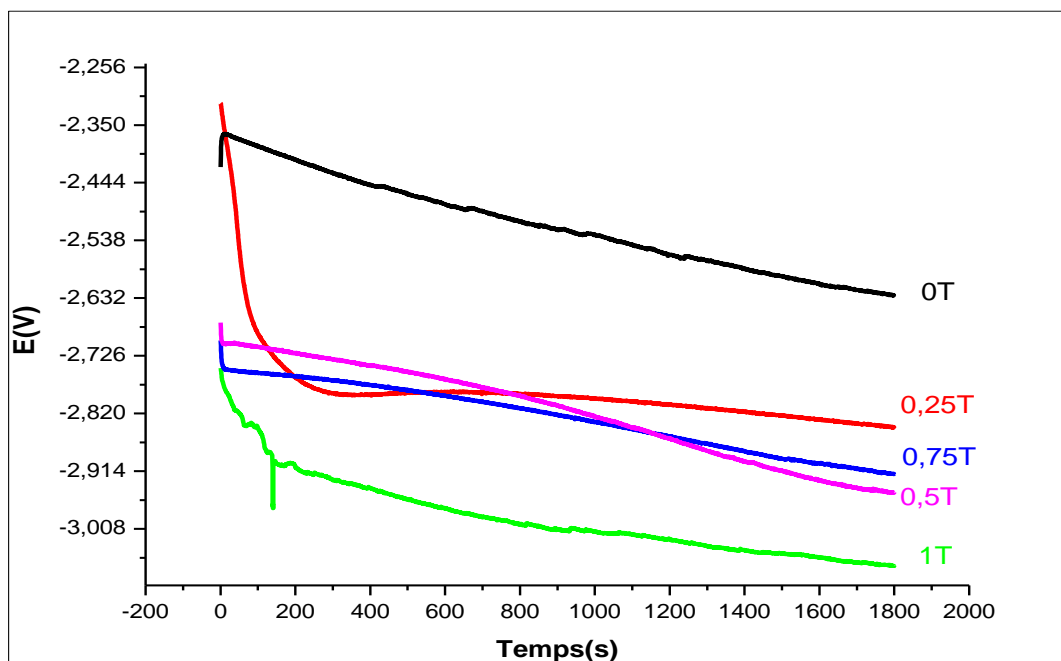


Figure IV.1 Courbes chronopotentiométriques de l'électrodéposition Zn-Ni sous champ B^\perp , En absence de NH_4Cl ; conductivité= $2,11\text{ mS/cm}$; $i = -20\text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 4,86$. Substrat en acier inoxydable.

La *figure IV.1*, montre l'évolution du potentiel en fonction du temps pour l'électrodéposition de Zinc-Nickel sur un substrat en acier inoxydable à différentes inductions magnétique. Depuis l'immersion, le potentiel est autour $-2,45V$. On constate une chute instantanée et le dépôt est obtenu à une surtension de nucléation très faible. Les premières valeurs de potentiel sont liées au potentiel de corrosion du substrat en acier. La deuxième partie de la courbe correspond à une augmentation de la teneur en Zn, due à la formation de nouvelles phases de ZnNi (probablement γ -phase).

À des faibles potentiels, le dépôt de nickel est fortement inhibé par la présence de zinc tandis que le dépôt de zinc est induit par la présence de nickel [129, 131]. L'élargissement des courbes E-t aux temps les plus faibles, montre une forme arrondie qui indique la présence d'un certain processus d'adsorption, probablement lié à l'intermédiaire ($ZnNiad^+$) [132, 47].

L'augmentation d'intensité du champ conduit à des valeurs plus négatives du potentiel du palier, nécessaires pour créer le noyau initial et à la déposition du zinc. D'une façon générale, dans les premiers temps de déposition, une chute du potentiel est observée pour toutes les intensités de B contrairement au cas de l'absence du champ. Cette chute correspond à la charge de la double couche à l'interface électrode-électrolyte. La diminution initiale du potentiel est liée à la chute de potentiel ohmique et à la charge de la capacité de la double couche, mettant en évidence l'initiation du transfert de charge. Le potentiel remonte pour atteindre un palier au temps t_{charge} qui est quasi invariant pour tous les cas étudiés; ce temps correspondant à la fin de la charge de cette double couche. Le palier observé correspond à la formation d'un composé de type Zn_xNi_y .

D'autre part, nous notons un déplacement vers les valeurs cathodiques lors de l'application de B. La différence des potentiels est presque négligeable entre les intensités 0,25 ; 0,5 et 0,75 T. Nous pouvons supposer que ce phénomène est due à une compétition entre les convections naturelle et magnétique. Cependant, à une intensité de champ 1T, une variation notable vers les valeurs cathodiques est observée, nous pouvons estimer que cette amplitude est suffisante pour créer une convection magnétique. De même *O'Brien et al.* [79], présentent une étude sur les profils de concentration en convection mixte naturelle et MHD.

Selon ces résultats, il est clair que les potentiels tendent vers des valeurs plus négatives en fonction du champ. Nous remarquons aussi que le temps d'induction est le même pour toutes les intensités, cela, suppose, que le dépôt prend le même temps d'induction. On peut conclure

qu'avec l'application du champ B , le potentiel cathodique de déposition est proportionnel à l'intensité de B ce qui se traduit par l'effet MHD qui augmente le transfert de masse des ions dans la solution et agit sur les espèces adsorbées à la surface [14]. Cependant dans notre étude, le champ magnétique et les lignes du courant sont perpendiculaires à la surface de l'électrode. Dans cette configuration, aucune augmentation de courant limite générée par la force de Lorentz n'est prévue puisque le produit $J \times B$ est nul, mais selon et *K.L. Rabah et J-P. Chopart*. [103] pour les systèmes paramagnétiques, ils montrent que le champ magnétique permet d'obtenir un régime hydrodynamique contrôlé, pour une amplitude de $B=1T$ de champ magnétique ce qui est confirmé dans notre cas, car Ni^{2+} est paramagnétique est contrôlé par régime hydrodynamique (convection). Toutefois, Zn^{2+} est diamagnétique transporté par diffusion.

Ces résultats indiquent que le processus de dépôt est sous contrôle cinétique entre 0,25 et 1T, et que le potentiel de réduction est amélioré par l'augmentation de l'intensité du champ. Ceci a été expliqué par *A. Bund et al.* [107]. En général, les lignes de courant ne sont pas parfaitement perpendiculaires à l'électrode sur les bords, ce qui crée l'apparition d'une force de Lorentz à la circonférence de l'électrode de travail.

IV.2.a Caractérisation microstructurale

Tous les revêtements élaborés sont analysés par diffraction des rayons X (*figure IV.2*).

Les analyses par diffraction des rayons X des Co-dépôts obtenus en absence de NH_4Cl sous champ perpendiculaire à l'électrode de travail, révèlent :

En absence d'induction magnétique, l'apparition d'un pic $43,25^\circ$ compatible avec la présence de la phase $\beta-NiZn$ est observée. En fait, la distance inter-réticulaire (d) est de l'ordre de $2,090\text{\AA}$, valeur cohérente avec celles de (d) relatives aux plans (101) de la phase $\beta-NiZn$ (structure tétragonale) [133]. On constate également, un autre pic à proximité moins intense $2\theta = 42,9^\circ$ correspond à un mélange de deux phases: η -phase et $Ni_5Zn_{22}(411)$ une solution solide de nickel dans le zinc à faible teneur en Ni, et la phase δ (composé intermétallique $Ni_3Zn_{22}(330)$), alors que la phase δ prédomine dans les dépôts. [134].

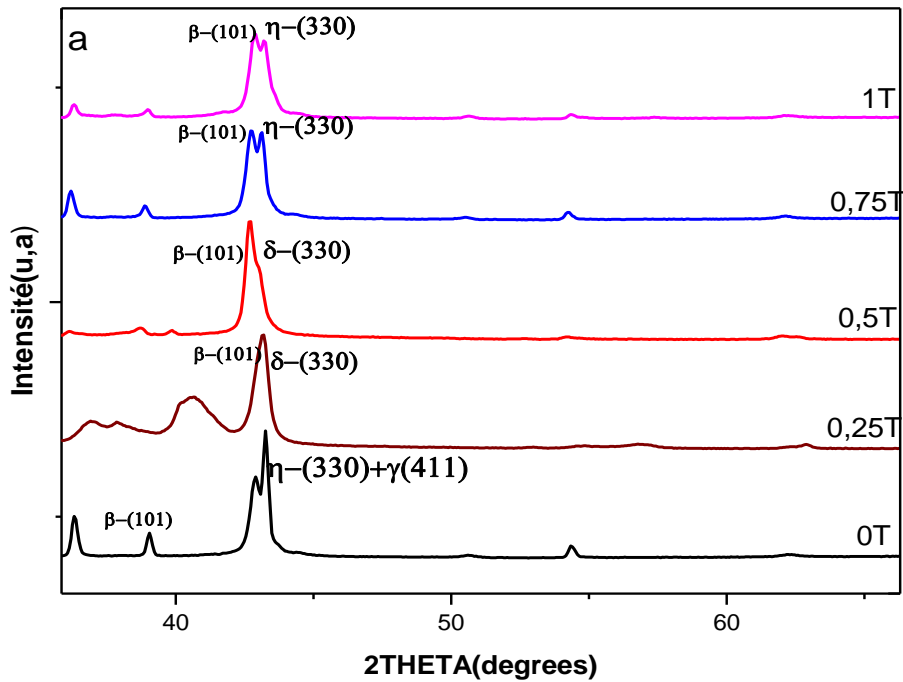


Figure IV.2 Les diffractogrammes correspondants à l'électrodéposition du Zinc-Nickel sous différentes intensités de champ magnétique perpendiculaire en absence de NH_4Cl ; $i = -20 \text{ mA/cm}^2$; $\text{pH} = 4,86$; Substrat en acier inoxydable.

A 0,25T et 0,5T, nous constatons la présence d'un seul pic qui correspond à $\beta\text{-NiZn}$ d'orientation (101). On peut voir aussi un élargissement des pics en diminuant l'intensité du champ ce qui peut être attribué à l'incorporation de Zn dans le dépôt de Ni, conduisant à une diminution de l'intensité et à un élargissement des pics et qui a pour conséquence un rétrécissement de la taille des grains [135]. Avec l'augmentation de la teneur en Zn dans les films, le pic correspond à la phase β (1 0 1), est décalé vers un angle inférieur et s'élargit, alors que le pic pour $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ s'affaiblit et disparaît. Ceci peut être interprété par une substitution de l'atome de Ni par le Zn dans la maille FCC.

On note une phase intermétallique avec la composition nominale $\text{Ni}_5\text{Zn}_{22}$ de structure cubique centrée, cette phase qui disparaît à 0,25 et 0,5 T, et on détecte $\delta\text{-Ni}_3\text{Zn}_{22}$, à 0,75 et 1T avec une intensité légèrement plus faible, en présence de la composition $\beta\text{-NiZn}$ (101).

En général, l'application d'un champ magnétique perpendiculaire $\geq 0,75\text{T}$ favorise la phase $\eta\text{-Ni}_3\text{Zn}_{22}$ (330). Cependant, au-dessous de cette valeur on constate la disparition de cette phase.

Généralement, les résultats révèlent également quelques pics faibles qui correspondent à $\gamma\text{-Ni}_5\text{Zn}_{21}$ et aux phases de zinc pur observées dans le dépôt de l'alliage Zn-Ni.

IV.2.b Caractérisation morphologique

La figure IV.3 ci-dessous, montre les images obtenues par microscope électronique à balayage des dépôts Ni-Zn obtenus pour différentes intensités de B.

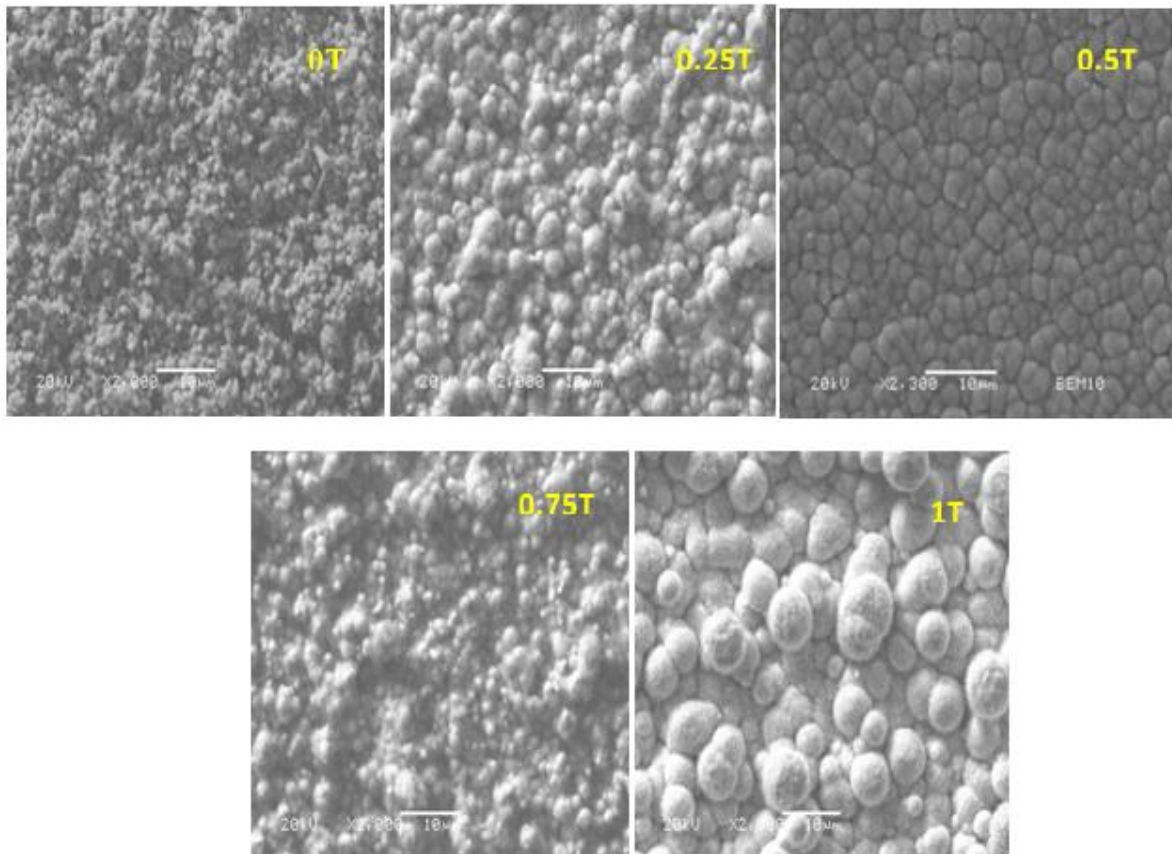


Figure IV.3 Images MEB des codépôts Zn-Ni obtenus à $i = -20 \text{ mA/cm}^2$, en absence de NH_4Cl et sous induction $B \perp = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75$ et 1T

Comme le montrent les images MEB des dépôts Ni-Zn; des agrégations tridimensionnelles sont formées et différentes tailles sont observées. Un grossissement des images plus élevé révèle que l'alliage se compose de nodules.

En absence d'induction magnétique, on peut observer un dépôt uniforme avec des grains fins de zinc-nickel, le dépôt a une morphologie nodulaire fine est compacte. Dans les dépôts préparés à champ faible 0,25T ; des nodules de taille légèrement uniforme sont répartis le long de la surface du substrat. La micrographie à 0,5T révèle un dépôt uniforme avec une

couleur grise foncé à cause du taux de zinc dans le dépôt. En augmentant B à $0,75\text{ T}$; on observe une structure nodulaire sphérique, la forme tridimensionnelle est plus claire et la taille des grains augmente de $10,8\text{ nm}$ en absence d'induction à 21 nm dans le cas de $B=1\text{ T}$. On peut dire qu'à $B=1\text{ T}$, on a tendance à développer une croissance 3D contrôlée par une diffusion mixte naturelle et hydrodynamique selon le modèle de Scharifkeret [37].

Alors que les travaux de *J.P.Chopart et al.* [07], thèses d'O. Devos. [96], et *K. Msellak.* [77], sont plus détaillés et cernent plusieurs cas de matériaux; En faisant varier les paramètres physiques, et les conditions initiales de chaque système redox, ils constatent des résultats analogues. Cependant, ils vérifient que le champ magnétique n'influe pas sur la nucléation elle-même, mais sur la vitesse de croissance des germes et sur la forme de ces germes. D'autre part et Selon *L. Rabah* [103], le champ magnétique perpendiculaire provoque une augmentation apparente de nombre de sites actifs de germination, ceci est en concordance avec notre étude notamment à $B=1\text{ T}$. Ceci peut être expliqué par le fait que le champ magnétique (micro-MHD) influence la nucléation et la transition de la forme 2D à la forme 3D [136].

On peut expliquer ceci, aussi, par la diffusion de surface des ad-atoms vers le cluster affectée par le champ B . Comme les ad-atoms portent une charge, ils sont soumis à une force de Lorentz. En première approximation, le mouvement des ad-atomes peut être décrit comme des trajectoires cyclotroniques bidimensionnelles autour des amas, donnant lieu à un flux d'adatoms en spirale autour du noyau. Ces mouvements sont largement étudiés en physique des plasmas [137].

En conclusion l'application d'un champ magnétique perpendiculaire à la surface induit des variations au niveau de la morphologie des dépôts en particulier la taille des grains dus au gradient de la force paramagnétique.

IV.3. Etude électrochimique des dépôts Zn-Ni à $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 1\text{ M}$ à différentes valeurs de B

Pour augmenter la conductivité de la solution du bain, des sels conducteurs possédant des chlorures et du sulfate sont ajoutés. Certains de ces sels agissent non seulement comme des sels conducteurs mais influencent également la nature du dépôt. Parmi les bains de chlorure usuels pour les dépôts d'alliages Zn-Ni, nous avons ceux des chlorures ou d'acétate d'ammonium. Bien que le rôle du NH_4Cl est de se complexifier avec les chlorures, une

modification du pH interfacial peut se produire, dans ce cas, il n'intervient pas à l'amélioration du dépôt. NH_4Cl joue le rôle d'un tampon du pH.

L'utilisation de sels d'ammonium, comme agent tampon du pH, dans l'électrodéposition du manganèse a déjà été mentionnée dans la littérature [130-138]. Il est révélé que cet additif peut empêcher la précipitation des hydroxydes de manganèse pendant l'électrodéposition lorsque le pH augmente. Mais lorsqu'il est ajouté en petites quantités, le pH diminue (l'effet tampon n'est pas efficace). Quand il est ajouté en excès, l'efficacité actuelle diminue.

Dans notre cas, nous nous intéressons à l'étude de l'influence du chlorure d'ammonium sur l'électrodéposition de Zn-Ni sous différentes intensités de champ magnétique. La même étude (en absence de NH_4Cl) est réalisée en présence de $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 1\text{M}$.

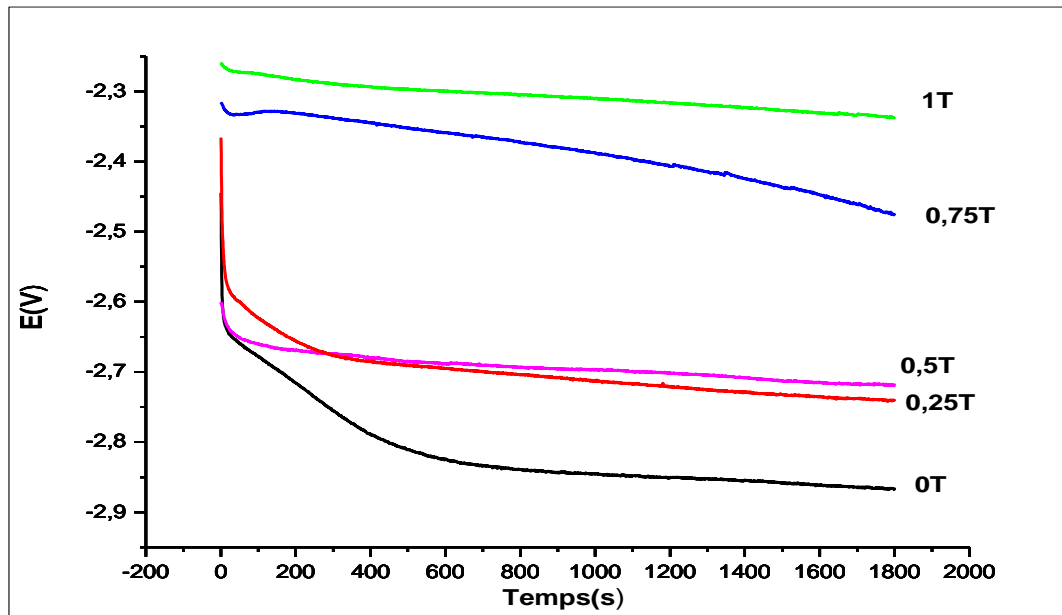


Figure IV.4 Courbes chropotentiométriques de l'électrodéposition Zn-Ni Sous $B \perp$, en présence de $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 1\text{M}$; Conductivité=22.1 mS/cm ; $i = -20\text{mA/cm}^2$, $\text{pH} = 3,73$. Substrat en acier inoxydable.

D'après la figure IV.4, nous constatons que le temps de charge de la double couche diminue avec l'intensité du B appliquée. Des potentiels plus cathodiques sont également obtenus lorsque l'intensité du B est plus faible, et de plus en plus cathodique en absence du champ expliqué par la diffusion naturelle pure.

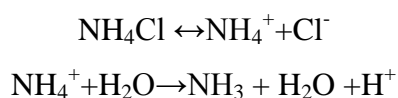
Le potentiel cathodique, tend vers les valeurs positives lorsque le champ magnétique devient important $B=1\text{T}$. On peut supposer que dans ce cas, le champ appliqué lors de la réaction

inhibe le processus de réduction de Zn. Ce qui est expliqué par la diminution de la teneur en zinc dans le dépôt. Les courbes représentant les cas B=0,25 et 0,5T indique qu'il existe une légère différence aux champs faibles, mais à partir de B= 0,75 T la différence est bien marquée. Le déplacement vers des valeurs plus positives montre que l'additif NH₄Cl inhibe le dépôt de Zn et l'incorporation dans le film d'alliage Zn-Ni. Ceci confirme encore que l'additif NH₄Cl inhibe fortement le dépôt de Zn. [139].

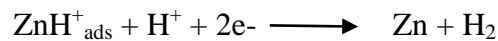
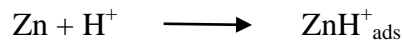
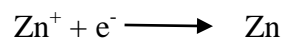
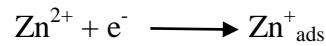
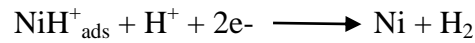
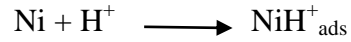
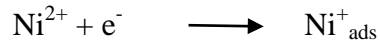
Les résultats obtenus indiquent également que la réduction des ions H⁺ est très sensible à la présence de chlorure d'ammonium dans le bain d'électrolyse. On note en effet, que le potentiel de la décharge des ions H⁺ est déplacée vers des potentiels très cathodiques comparativement aux résultats obtenus en absence de chlorure d'ammonium (*figure IV.1*). Ce décalage de potentiel est très prononcé pour B=0T. D'une autre part, le rendement de l'électrolyse (η) diminue de 20% par rapport en l'absence d'additif; ceci est expliqué par les sites actifs de réduction de Ni²⁺ et Zn²⁺, qui sont partiellement, bloqués par les bulles d'hydrogène.

Selon les résultats obtenus, on peut voir clairement un inversement de l'effet du champ. En absence de ce dernier, une tendance vers des potentiels cathodiques due à la convection naturelle est aperçue tandis que cet effet convectif diminue en fonction de l'augmentation l'intensité de B appliqué notamment à 1T. Le champ magnétique peut inhiber la réaction d'hydrogène sur un dépôt Zn-Ni obtenu [49].

En comparant ces courbes avec celles obtenues en l'absence de NH₄Cl, on peut constater que la cinétique des réactions mise en jeu est moins rapide; Ceci peut être interprété qu'en présence de NH₄Cl une diminution de pH est induite par la décharge de NH₄Cl selon les réactions suivantes :



Par conséquent, on doit tenir compte des réactions secondaires lorsque les ions Zn⁺² se combinent avec l'hydrogène pour former ZnH, de la même manière que les ions Ni se combinent avec l'hydrogène pour former NiH. Ces espèces intermédiaires, formées dans le processus d'adsorption, se décomposent finalement pour former Zn métallique et Ni métallique respectivement. Les réactions électrochimiques qui se produisent sont :



$\text{Ni}_{\text{ads}}^{+}$ et $\text{Zn}_{\text{ads}}^{+}$ qui contiennent le groupe hydroxyle, sont monovalents adsorbés dans des réactions intermédiaires [140].

Ce comportement peut être attribué également à l'amélioration de la conductivité du bain [141]. Avec l'addition de NH_4Cl , la vitesse de réaction diminue, ce qui permet une augmentation simultanée du taux de dégagement d'hydrogène et du dépôt. D'une autre part, *Levesque et al.* [110]. ont conclu que les ions de nickel et de zinc sous champ B ne sont pas contrôlés par le transport de masse et seulement l'évolution de l'hydrogène qui peut être contrôlée par convection.

Cependant nos résultats montrent que le taux de réduction de Ni (II) augmente avec l'augmentation du B, puisque le nombre de sites de germination est proportionnel à B. Ceci nous mène à supposer que la force paramagnétique, dans ce cas, est le moteur de la convection magnétique créée [103]. Également, *Aogaki et al.* [142]. sur une cellule permettant la visualisation, ont mis en évidence l'existence d'un réel transport convectif par un champ de force paramagnétique.

A priori, d'après ces résultats, on peut conclure que dans notre cas, le problème est plus complexe puisque le gradient de concentration, le pH de la solution et les forces convectives naturelles et paramagnétiques sont fortement couplées.

IV.3.a Analyse par DRX

Nous représentons les spectres DRX (*Figure IV.6*) qui montrent l'effet combiné du champ et NH_4Cl .

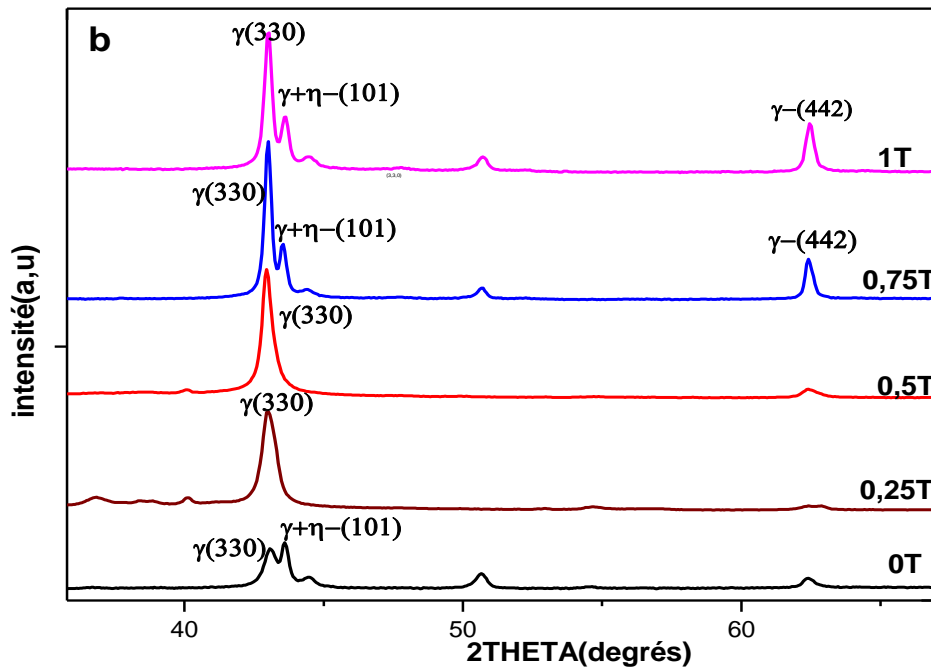


Figure IV.5. Les diffractogrammes correspondants à l'électrodéposition du Zinc-Nickel sous différentes intensités de champ magnétique perpendiculaire et en présence de NH_4Cl (1M) ; $i = -20 \text{ mA/cm}^2$; $\text{pH} = 3,73$.

Les analyses par diffraction des rayons X des co-dépôts en présence de NH_4Cl (1M), révèlent des DRX similaires pour les différentes valeurs du champ magnétique. En absence du champ deux compositions à la réflexion 43° ; $\eta\text{-Ni}_2\text{Zn}_{11}$ (330) structure cubique et $\eta\text{-NiZn}(101)$ structure tétragonale. A la même réflexion, un pic plus intense correspond à une seule composition $\gamma\text{-Ni}_2\text{Zn}_{11}$ cubique (330) à $B=0,25$ et $B=0,5\text{T}$. Pour les cas $B=1\text{T}$ et $0,75\text{T}$ le pic le plus important est à $2\theta=43^\circ$ d'orientation préférentielle (330) correspond la phase $\gamma\text{-Ni}_3\text{Zn}_{22}$ d'une structure tétragonale, avec une présence peu intense d'orientation (101) du $\gamma\text{-NiZn}$ de structure tétragonale. L'élargissement des pics ($B=1\text{T}$ et $0,75\text{T}$) est attribué à la réduction de la taille des grains [135]. On constate aussi l'apparition d'un pic à $62,5^\circ$ qui correspond à $\gamma\text{-Ni}_5\text{Zn}_{21}$ à $B=0,75\text{T}$ et 1T . Les dépôts avec la teneur la plus élevée en Ni consiste principalement la phase γ avec une composition $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ [47]. Dans ce cas, l'augmentation de

l'intensité des pics de la phase γ -Ni₅Zn₂₁ indique une hausse de la teneur en Ni dans le dépôt [143]. *Chouchane et. al* ont montré aussi. [144], que pour un faible pH, le champ magnétique a un effet sur la texture de l'alliage Zn-Ni. Pour un pH plus élevé, la concentration de H⁺ est plus faible avec ou sans le champ magnétique. La composition de la phase de l'alliage n'est pas affectée directement.

La phase γ , dont le rapport Zn-Ni est de 4:1, présente une structure cubique centrée sur le corps. Dans notre étude, tous les échantillons contiennent plus de 10 % en poids de Ni alors que seule la phase γ est observée de manière prédominante.

IV.3.b Morphologie

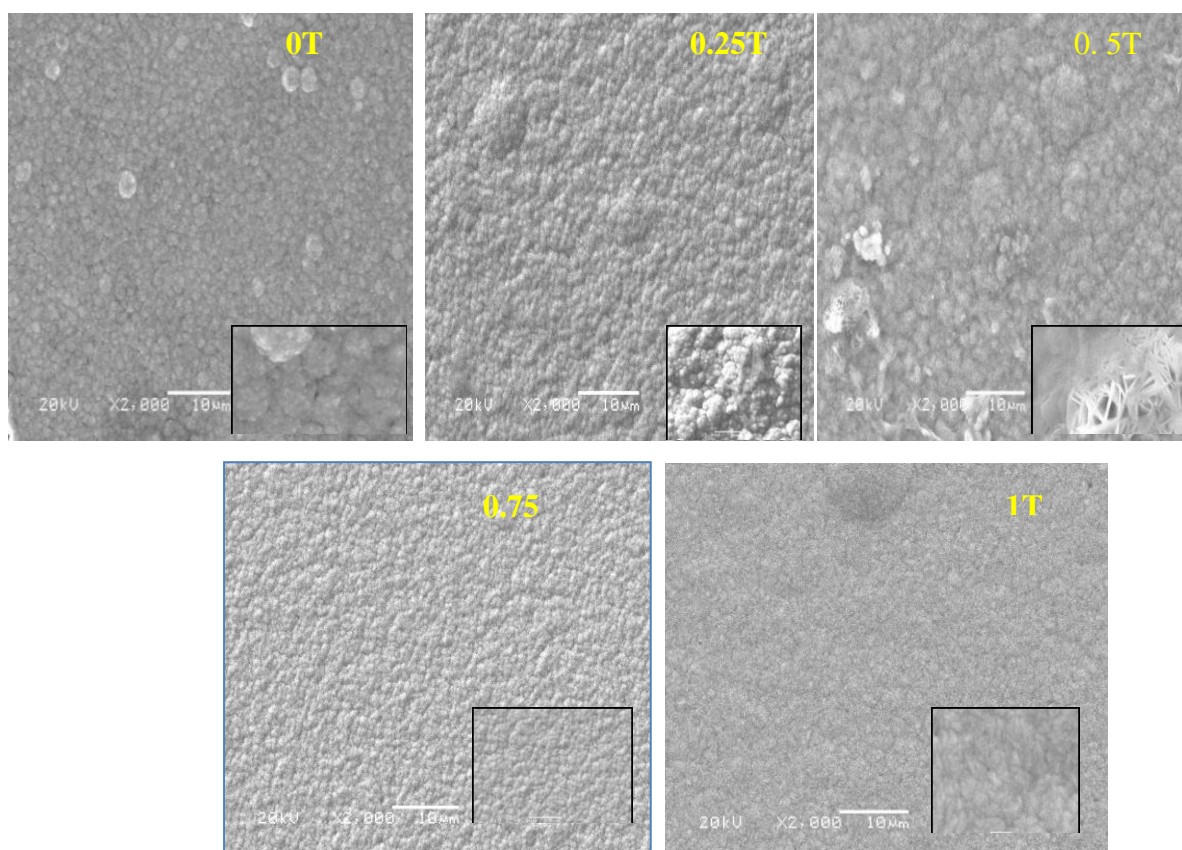


Figure IV.6. Images MEB des dépôts Zn-Ni obtenus à $i = -20 \text{ mA/cm}^2$, $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 1 \text{ M}$, sous induction $B = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 \text{ et } 1 \text{ T}$.

D'après la *figure IV. 6*, nous constatons que les revêtements sont uniformes et ne contiennent pas des fissures, ceci est du probablement à la présence de la phase γ -(Ni₅Zn₂₂), on qui assure une uniformité de la surface. [145]

La comparaison des DRX et des images MEB indique que la morphologie globulaire de l'alliage montrée dans *la figure IV.6* est associée à la déposition de γ -NiZn [134]. Les images récapitulent tous les dépôts observés en MEB, et mettent en évidence l'évolution de la taille des nodules.

La morphologie des dépôts est très affectée en présence de NH_4Cl 1M, car elle est quasi différente à celle obtenue dans l'étude précédente (en absence de NH_4Cl). D'une manière générale, ces images révèlent un aspect morphologique presque similaires pour les différentes intensités de B appliquées sauf dans le cas $B=0,5\text{T}$, le dépôt, présente une croissance dendritique dû au processus d'électrocristallisation contrôlé par le transport de masse.

En effet, sur les différentes micrographies, on voit un dépôt de type granulaire, constitué de petites cristallites dont la taille est relativement de l'ordre de nanomètre.

D'après *G. BARCELO et al.* [146], les additifs sont adsorbés sur la surface de la cathode, donc le processus de dépôt est perturbé. Ceci entraîne une augmentation de la nucléation par rapport à la croissance et les dépôts deviennent plus compacts avec une taille de grain plus fine. Pour la même orientation (330), nous avons pu modifier la taille des nodules de surface. Nous pouvons constater qu'à $B=1\text{T}$ la taille des nodules est la plus faible avec une surface lisse, également une morphologie de surface compacte et uniforme est observée dans le cas de $B=0,75\text{T}$ avec une taille de grain fine. Cependant, la diminution de la taille des nodules est moins marquée pour les faibles intensités de B.

Le chlorure d'ammonium produit des dépôts brillants dans la large plage de densité de courant. Les résultats ci-dessus montrent que le dépôt est à grains fins. Selon *V. Ganesh et al.* [147], le processus d'électrodéposition en présence du champ magnétique appliqué et à une densité de courant de -10 mA/ cm^2 , favorise la nucléation et le processus de croissance.

Au travers de nos résultats expérimentaux, on peut constater que en présence de ce composé sous champ magnétique perpendiculaire on peut avoir des dépôts compacts est uniforme.

-La taille des Cristallites des dépôts est calculée par la formule de Scherrer (*tableau IV.1*):

$$D = \frac{0.9 \times 1,54}{\beta \cos\theta}$$

Tableau IV.1 : Tailles des grains

Taille des Cristallites (Å)	B(T)	0	0,25	0,5	0,75	1T
	Sans NH ₄ Cl		108,21	123,01	106,22	167,44
Avec NH ₄ Cl		193,23	135,31	218,5	167,44	165,65

IV.4 Les mesures EDX

Sur la *figure IV.7*, nous représentons l'évolution de la composition chimique du dépôt en Zn et Ni en fonction du champ appliqué.

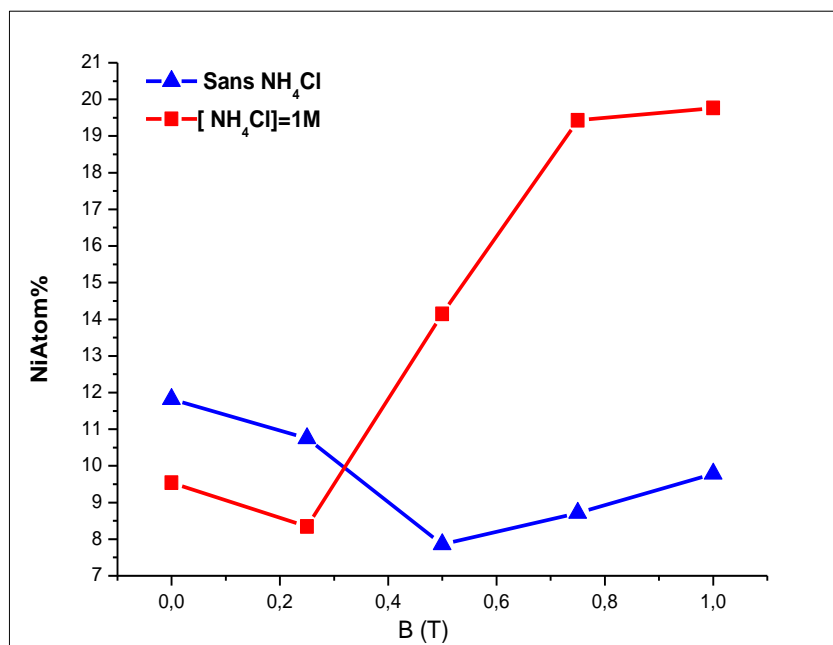


Figure IV. 7. Variation de Ni% en fonction du champ magnétique en absence et en présence de NH₄Cl (1M) ; $i = -20 \text{ mA/cm}^2$.

La composition des phases d'alliages de Zn-Ni dépend fortement de la teneur en nickel. En effet, le système Ni^{2+}/Ni étant lent, généralement considéré comme système non soumis au transfert de masse, alors que le zinc représente un système rapide limité par le transfert de masse. D'après des travaux antérieurs [148, 149,150], le champ magnétique influe sur les procédés contrôlés par le transfert de masse. Cependant dans notre cas, la déposition de Ni est activée par le champ magnétique, en présence de NH_4Cl peut être attribuée à l'effet inhibiteur de dépositions de Zn. F. Miranda et al. [129], confirment aussi que l'électrodéposition de Ni est activée avec l'augmentation du pH de la solution pour le système ZnNi en milieu sulfaté. On constate en absence de NH_4Cl une légère variation aléatoire de la teneur en nickel dans la gamme de 7-11% pour toutes les intensités de B qui peut être attribuée au pH, où le zinc est le moins inhibé par la présence d'espèces adsorbées. En présence de NH_4Cl , la teneur en nickel augmente avec le champ appliqué peut s'expliquer (en considérant toutes les réactions parasites qui interviennent durant le dépôt) par: changement du pH à l'interface, l'évolution de l'hydrogène, formation d'oxydes et d'hydroxydes. On peut noter l'effet de chlorures d'ammonium sur la cinétique d'électrodéposition du Ni^{2+} .

IV.5 Etude électrochimique en présence de NH_4Cl à 4M

Dans cette partie, nous avons électrodéposé Zn-Ni sous champ magnétique avec une concentration de 4M en NH_4Cl dans le but de voir l'influence de la complexation en présence de ces paramètres avec une teneur plus élevée en chlorure d'ammonium.

Pour les différentes méthodes de caractérisation, les dépôts sont obtenus sur une électrode en acier inoxydable en absence et en présence du champ magnétique, en respectant les mêmes protocoles expérimentaux.

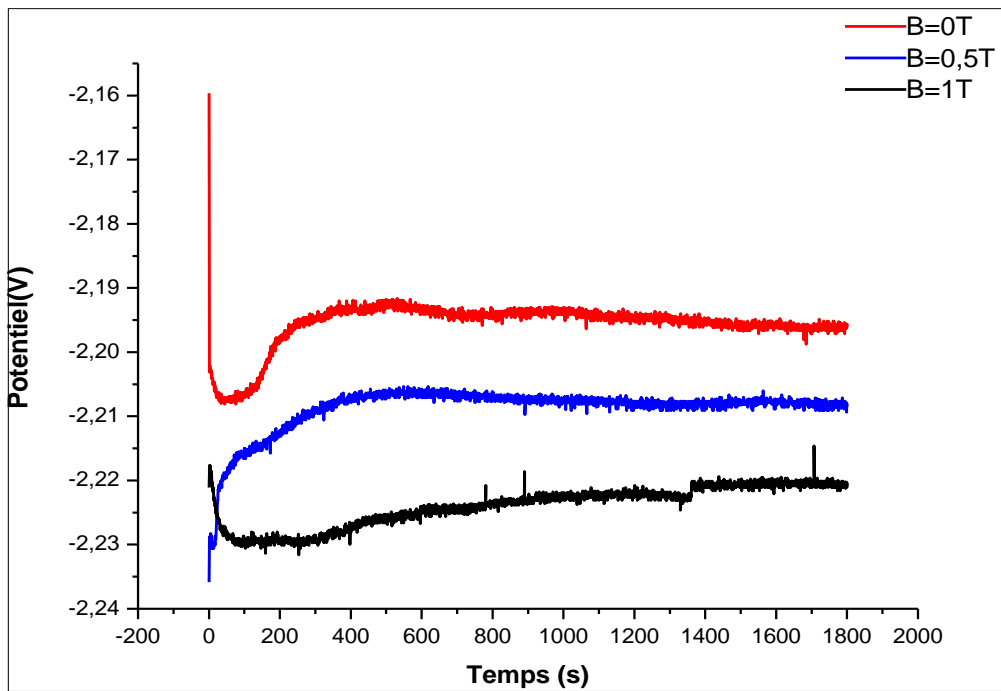


Figure IV.8 Courbes chropotentiométriques en présence et en absence de B^\perp ;
 $i = -20 \text{ mA/cm}^2$; $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 4\text{M}$; $\text{pH} = 3,69$.

La *figure IV.8*, montre l'effet de la composition du bain ainsi que celui du champ appliqué sur l'électrodéposition. Deux paramètres qui influent sur le transfert de matière. Cette étude permet, d'une part, à certifier les expériences antérieures telles que les travaux menés par *F. Elkhatabi et al.* [49], en absence du champ et d'autre part à enrichir les résultats obtenus pour cette concentration de NH_4Cl en présence de B.

Selon la *Figure IV.8*, on constate une évolution du potentiel de la même manière ; le comportement de réduction présente une allure similaire le potentiel s'installe traduisant le transport constant de la matière, uniquement par diffusion. Une augmentation de potentiel cathodique sous $B=1\text{T}$ conduit à une allure particulière. De ce fait, en régime de diffusion convective (hydrodynamique), il existe une couche dite couche de diffusion d'épaisseur constante à l'intérieur de laquelle le transport de matière est contrôlé par la diffusion et la convection.

On peut noter aussi à champ nul une teneur au nickel importante ce qui est en accord avec les travaux de *Chassaing et Wiart* [47], qui observent que la quantité de nickel augmente à pH élevé durant l'électrodéposition de Zn-Ni dans les solutions chlorurées. Ce qui est en contradiction avec le mécanisme de "l'hydroxyde suppression" (HSM).

Dans ce type d'électrolyte, le sel support ; le chlorure d'ammonium, permet non seulement d'augmenter la conductivité de la solution mais aussi de modifier la composition du revêtement suite à un changement des cinétiques respectives de réduction des ions métalliques [151]. Une forte concentration en chlorures totaux dans la solution expérimentale permet d'atténuer et même diminuer sous certaines conditions, le caractère anomal de la déposition du nickel dans les alliages [152,153].

L'augmentation de la concentration en NH_4Cl à 4M conduit à des valeurs plus positives du potentiel du palier, nécessaires pour créer le noyau initial. En raison des considérations cinétiques et thermodynamiques, le zinc se dépose préférentiellement.

Autrement dit, une réduction plus élevée du Zn^{2+} pour une polarisation plus élevée ; ceci est attribué à une réduction plus rapide du H_2O sur le métal ferreux. L'efficacité de la réduction du Nickel est diminuée en fonction du champ, en supposant le courant cathodique appliqué correspond à trois réductions qui peuvent avoir lieu à la cathode, celle des ions hydronium en dihydrogène, celle des ions Zn^{2+} et Ni^{2+} . Cela est prévisible car l'évolution de l'hydrogène est devenue très importante [154].

IV.5.a Caractérisation cristallographique et chimique

Une analyse par diffraction des rayons X est réalisée sur des films électrodéposés dans un bain avec NH_4Cl à 4M. Les structures de phase des revêtements sont analysées par XRD (*figure. IV.9*). Les diffractogrammes aux rayons X vérifient les résultats de l'étude électrochimique en absence du champ magnétique, montrant la présence de la phase γ correspondant à l'orientation préférentielle (411).

Les diffractogrammes correspondants à l'électrodéposition de Zn-Ni réalisée dans un bain fortement chloruré, présente une phase dominante ; dans le cas $B=0\text{T}$, le pic le plus important correspond à $\gamma\text{-(Ni}_5\text{Zn}_{21})$ avec une orientation (411) et structure cubique dont le Nickel est de l'ordre 20,56% atom.

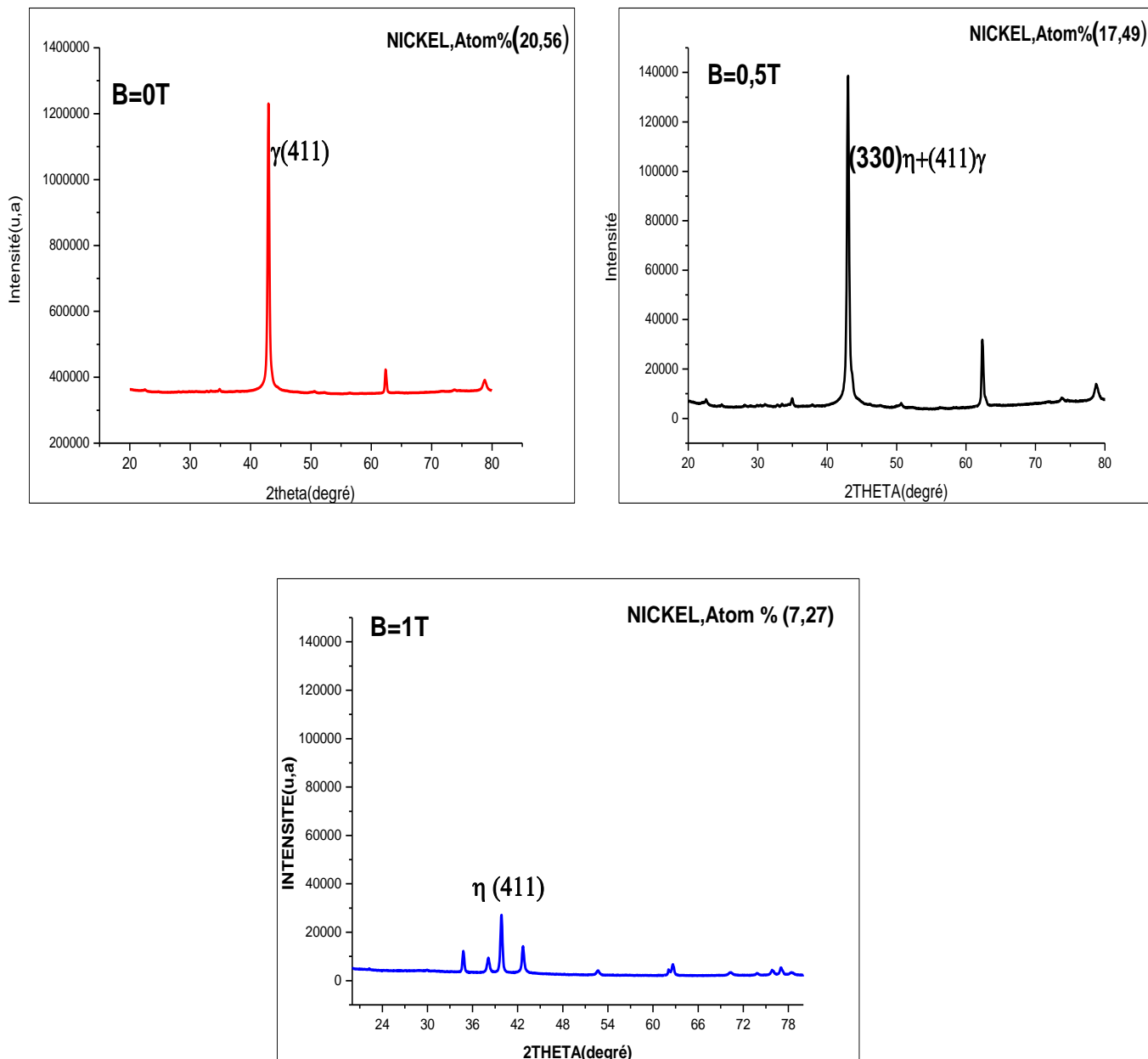


Figure IV.9 Diffractogrammes en présence et en absence de B^\perp , $i=-20\text{mA/cm}^2$;
 $[\text{NH}_4\text{Cl}]=4\text{M}$; $\text{pH}=3,69$.

En appliquant un champ perpendiculaire d'une intensité 0,5T, on constate l'apparition des deux phases à $\eta(\text{Ni}_3\text{Zn}_{22})$ tetragonal + $\gamma(\text{Ni}_5\text{Zn}_{21})$ (330) cubique, dont la teneur en Nickel est de l'ordre 17,49% atom. En présence d'un champ magnétique, la compétition entre les deux modes de croissance cristalline est mise en évidence par la coexistence des deux textures $\langle 411 \rangle$ et $\langle 330 \rangle$ en proportion égale. Le diffractogramme correspond à $B=1\text{T}$ indique un changement brusque où on constate la disparition de la composition $\eta(\text{Ni}_3\text{Zn}_{22})$ ainsi que la phase γ qui est attribuée à la forte diminution de nickel allant jusqu'à 7,27% atom. Dans ce

cas, le mode de croissance du dépôt est influencé par les conditions hydrodynamiques imposées à l'électrode [142]. La diminution de nickel en appliquant une induction de 1T, peut être interprétée par les résultats trouvés par *Amblard et al.* [155] qui montrent, dans le cas des dépôts de nickel, que le pH de la solution ou plus précisément le pH du catholyte (c'est-à-dire de la solution à l'interface électrode/solution) est un paramètre qui influence fortement le mécanisme de formation des textures. En effet, les stabilités des espèces adsorbées telles que H_2 , $Ni(OH)_2$, H_{ads} ou/et $NiOH_{ads}$ dépendent fortement de la valeur du pH localisé à l'électrode.

Le mécanisme d'inhibition de l'électrodéposition du nickel est alors favorisé notamment dans le cas de 1T, ce qui est en accord avec nos résultats. D'une autre part, ce résultat peut être expliqué par l'amélioration de la conductivité du bain et l'évolution de l'hydrogène [142] qui inhibe la réduction de Zn^{2+} . A priori, cette concentration laisse suggérer que les sites actifs de la réduction de zinc sont bloqués partiellement par les bulles d'hydrogène. En d'autre terme, le chlorure d'ammonium perd son caractère tampon à forte concentration ; Ceci est très prononcé à 4M.

Bien que pour les études faites sur les alliages de zinc-nickel, sont généralement associées à la transition entre une codéposition normale et une codéposition anormale, il existe dans la littérature des exemples d'alliages de Zn-Ni et pour lesquels la transition ne coïncide pas avec les bains. Pour les alliages déposés à partir de bains de sulfate [25, 26] ou d'électrolytes contenant du H_3BO_3 [152], la transition s'est produite en fonction du pH du bain. Comme mentionné auparavant, pour les électrolytes, en présence d'ammonium, la transition de l'électrodéposition normale vers l'anormale est également observée pour les différents cas étudiés. Comme l'analyse EDX a indiqué, la présence de certaines espèces contenant de l'oxygène, peut favoriser la phase η riche en zinc.

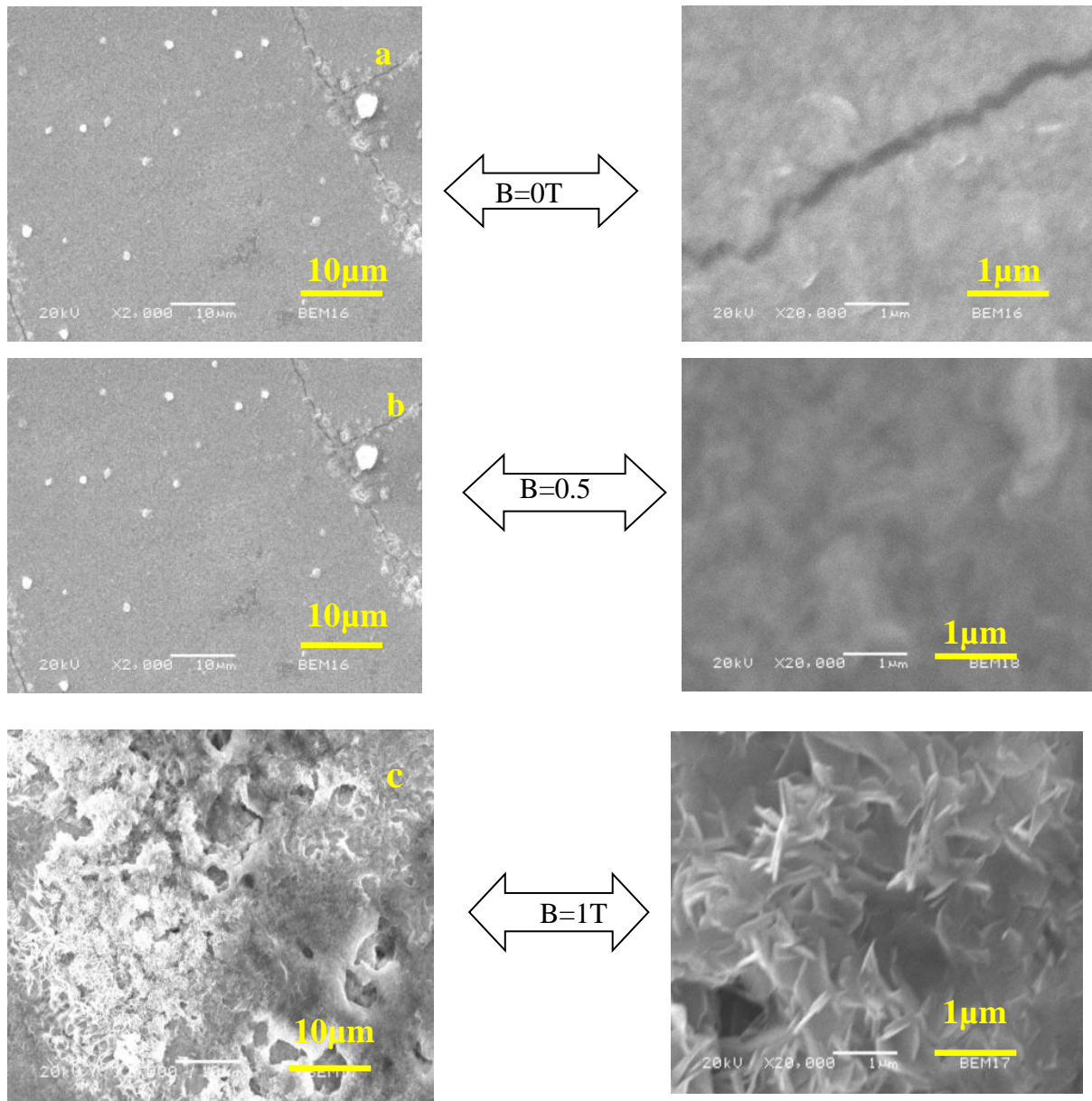


Figure IV.10 Images MEB des codépôts Zn-Ni obtenus à -20mA/cm^2 ; $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 4\text{M}$.

Selon nos résultats expérimentaux, il est confirmé que le NH_4Cl améliore le dépôt de Zn-Ni, mais à plus forte concentration (jusqu'à 4mol/L), l'évolution de l'hydrogène est dominante ce qui est évident dans les images MEB en absence d'induction magnétique ; dont on observe que les dépôts obtenus à NH_4Cl (4M) sont fissurés en absence du champ. La fissuration est d'autant plus importante que la teneur en nickel est élevée [156]. Ces résultats sont relativement en accord avec les observations que nous avons fait, d'une autre part les cracks observés sont lié probablement à la contribution de la réaction de l'évolution de l'hydrogène.

A 0,5T, le dépôt est plus compact et uniforme sans cracks avec une teneur en Nickel de 17,49 %, correspond à la phase γ supposant de bonnes propriétés anti-corrosives. D'après *Ganesan et al.*[157], les dépôts Zn-Ni de 15 à 30% en poids de Ni, augmentent la résistance à la corrosion .

Sous champ plus élevé, $B=1T$; l'alliage Zn-Ni montre une croissance dendritique qui indique un processus d'électrocristallisation contrôlé par transport de masse. On peut voir les agrégats de Zinc clairement. Une explication de la formation de la morphologie dendritique est décrite par *Grier et al.* [158]. Ils proposent un schéma "keystone model" dans lequel les atomes d'hydrogène s'incrustent dans la structure des branches des dendrites.

Dans notre cas, ceci est attribué à l'évolution de l'hydrogène en raison du faible pH utilisé. Cependant, dans l'étude actuelle $[NH_4Cl]=4M$, l'électrolyte est fortement acide ($pH=3,69$). Dans ce contexte *C. Muller et al.* [159], ont trouvé qu'une augmentation du pH (particulièrement au dessus de 3,3) provoque une catalyse significative de déposition de Zn-Ni, en particulier la décharge de Zn (II). D'une autre part, l'effet du pH sur la codéposition de Zn-Ni est lié à la nature du complexe formé. [160].

IV.6 Effets croisés de l'application d'un champ magnétique B et de la densité de courant appliquée.

La densité de courant, est un paramètre expérimental favorable pour révéler l'effet du champ magnétique; car la valeur de la densité de courant agit sur la morphologie et la texture des dépôts.

L'influence du champ magnétique peut apparaitre à des faibles densités de courant. On peut considérer que l'influence de l'induction magnétique est supérieure à celle des champs électriques. La texture de dépôts n'a pas changé en fonction du champ dans le cas $-20mA/cm^2$. Les orientations des dépôts peuvent changer avec la densité de courant. *O'Brien et Santhanam.* [79], ont constaté des effets du champ magnétique, sur la croissance de la couche de diffusion sur les électrodes verticales pendant le dépôt électrolytique. Dans ce contexte, on a augmenté la densité du courant cathodique à $-40mA/cm^2$ dans cette partie d'étude; en utilisant le même électrolyte que celui utilisé à $-20mA/cm^2$.

IV.6.a En présence de NH_4Cl

Nous présentons dans la *figure IV.11*, les résultats obtenus dans le cas de $\text{NH}_4\text{Cl}=1\text{M}$, et une densité de courant $i=-40\text{mA/cm}^2$, pour différentes valeurs du champ magnétique.

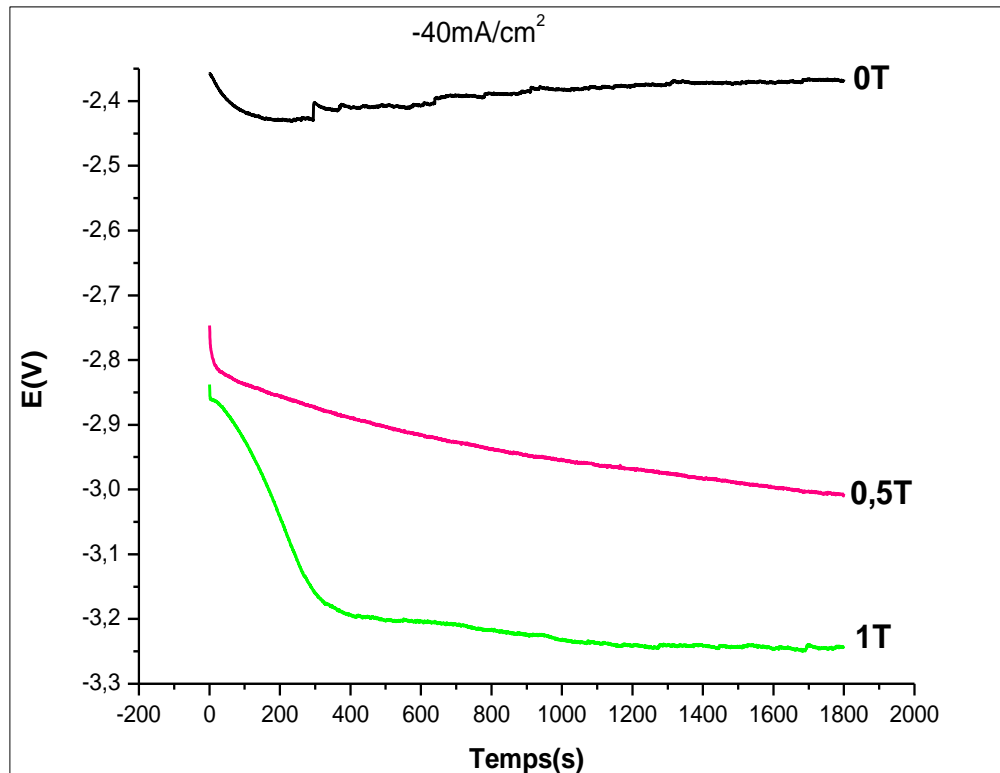


Figure IV.11 Courbes chropentiométriques en absence et en présence de B^\perp ;
 $i=-40\text{mA/cm}^2$; $\text{NH}_4\text{Cl}=1\text{M}$; $\text{pH}=3,73$.

A $i=-40\text{mA/cm}^2$, on constate, en absence du champ, que le potentiel diminue légèrement. Par contre, en présence du champ, pour les deux intensités, la diminution est brusque allant jusqu'à $-3,27\text{V}$, dû à l'augmentation de la cinétique de la réduction des ions Zn^{2+} et Ni^{2+} , relatif à l'effet convectif du champ magnétique [161]. Ce comportement est similaire à celui obtenu à $i=-20\text{mA/cm}^2$ en absence de NH_4Cl .

Les résultats sont trop controversés pour pouvoir donner une interprétation bien définie.

Dans une électrodéposition en mode continu, la double couche se charge au début de la déposition. La charge de double couche nécessite un certain temps qui dépend de la densité

de courant appliquée et des autres paramètres physico-chimiques du système. On suppose que le potentiel d'équilibre entre l'acier inoxydable et l'électrolyte est plus long à atteindre que le potentiel d'équilibre entre le dépôt de Zn-Ni et l'électrolyte. L'absence du signal de charge de la double couche dans le cas de $B=0T$, est simplement interprétée par le fait que le temps de charge étant trop rapide. En effet, le signal correspondant à la double couche disparaît régulièrement, laissant penser à un recouvrement progressif de l'acier inoxydable par une couche de Zn-Ni.

Cependant, dans le cas $B=1T$, on constate que la présence du champ magnétique induit une augmentation du courant d'électrolyse et un déplacement des potentiels cathodiques comme nous l'avons déjà mentionné.

Quand un champ magnétique est appliqué perpendiculairement à l'électrode à une intensité $0,5T$, il n'y a pas de changement visible jusqu'à environ 40s. Mais dans cette configuration, indépendamment de la composition de l'électrolyte, une influence remarquable du champ magnétique est observée dans des temps modérés (250-300 s), dont on observe une augmentation du potentiel cathodique avec B .

Le phénomène devient plus apparent lors de l'électrodéposition à $B =1T$, où le potentiel diminue significativement. Une influence similaire est également observée avec $i = -40mA/cm^2$. En général, on peut dire qu'un champ magnétique appliqué perpendiculairement à la surface de l'électrode pendant l'électrodéposition d'alliages Zn-Ni augmente les potentiels cathodiques.

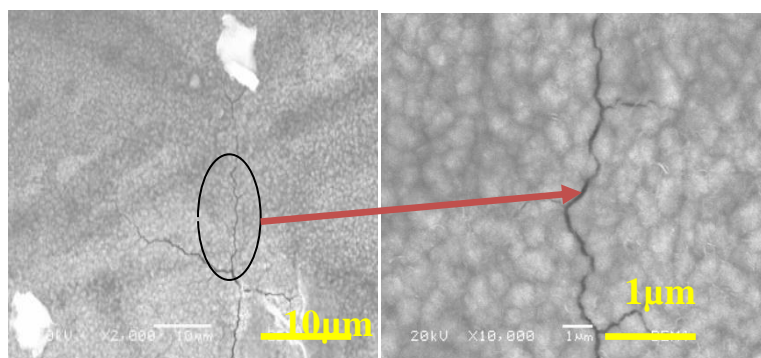
Ceci peut avoir comme explication: le courant de diffusion de zinc-nickel est augmenté avec le champ magnétique. Ainsi, pour les potentiels faibles et moyens, seule l'adsorption d'hydrogène est améliorée et, par conséquent, la proportion de zinc adsorbé diminue. Il en résulte une tendance à augmenter la proportion de nickel dans le dépôt .

La désorption de l'hydrogène de l'électrode peut aussi être prise en considération, en raison d'une force de gradient de champ locale qui agit au voisinage de l'électrode ferromagnétique. Un tel gradient de champ local peut apparaître en raison des champs parasites dans le matériau [162], proche de la bulle d'hydrogène. L'hydrogène est diamagnétique et donc repoussé hors des champs B [163, 164]. Le phénomène devient plus distingué lors de l'électrodéposition à $B =1T$, où le potentiel diminue significativement. Une influence similaire est également trouvée avec $i = -40mA/cm^2$. En général, on peut dire qu'un champ magnétique appliqué perpendiculairement à la surface de l'électrode pendant l'électrodéposition d'alliages Zn-Ni augmente les potentiels cathodiques.

IV.6.a.i Morphologies et compositions chimiques

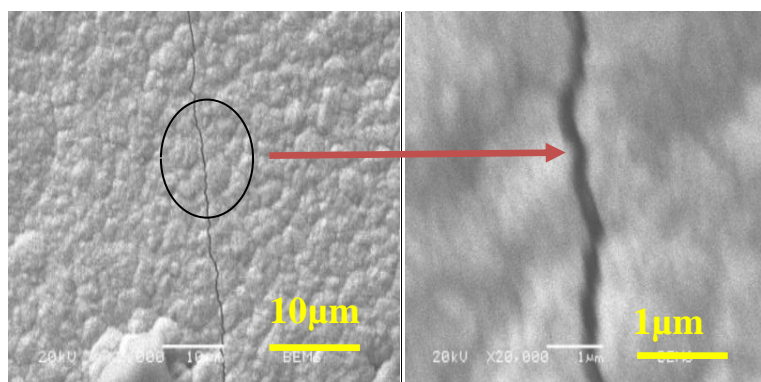
Pour analyser de façon plus précise l'effet du champ magnétique sur la morphologie et la composition chimique, nous avons réalisé des mesures MEB ainsi que l'EDX.

a) B=0T



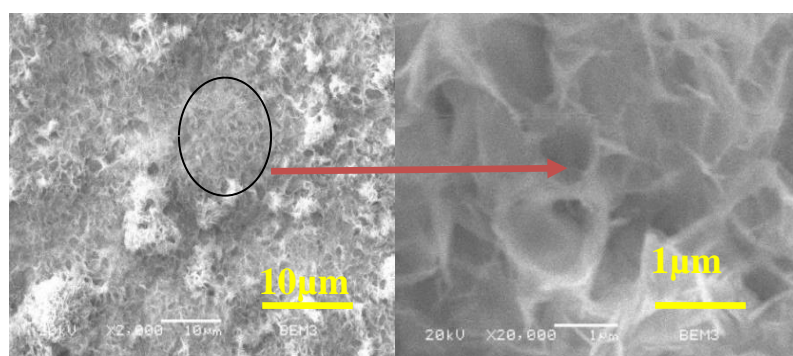
Element	Mass%	At%
Ni	14,57	13,71
Zn	85,25	81,38

b) B=0,5T



Element	Mass%	At%
Ni	13,32	14,61
Zn	86,68	85,39

c) B=1T



Element	Mass%	At%
Ni	15,79	17,27
Zn	84,21	82,73

Figure. IV.12 Images MEB et Mesures EDX obtenues sur les dépôts élaborés dans un bain chloruré $[NH_4Cl]=1M$; $pH = 3,73$; $i = -40mA/cm^2$. a(0T), b(0,5T), c(1T).

Les images MEB (*Figure. IV.12*) correspondent aux dépôts qui sont réalisés pour une densité de courant de $-40 \text{ mA} / \text{cm}^2$. Selon *H. Philipsen et al.* [165], en augmentant le courant cathodique, la densité de nucléation augmente, conduisant à un dépôt plus compact, ce qui est en contradiction avec notre cas.

On peut attribuer les différences morphologiques des films observées par le MEB aux réactions de dégagement d'hydrogène et l'évolution des espèces intermédiaires adsorbées dû à la présence du champ qui diminue les bulles d'hydrogène sur la surface.

En présence de NH_4Cl , on constate l'apparition des cracks à la surface qui est dû probablement à la densité appliquée qui permet des réactions précédentes de la réduction d'hydrogène par convection purement naturelle. Cependant, dans le cas de $B=1\text{T}$, on peut observer la disparition de ces cracks accompagné d'une augmentation de la teneur en nickel dans le dépôt attribué à l'effet de désorption d'hydrogène. *Koza et al.* [166], ont montré que l'effet convectif du champ inhibe la réduction du zinc ; Toutefois, dans le cas de la densité de courant de $-20\text{mA}/\text{cm}^2$, on constate une surface plus homogène (étude précédente).

On remarque, également, un affinement des grains comparativement à $-20\text{mA}/\text{cm}^2$; avec une morphologie quasi nodulaire assez grossière avec des grains relativement homogènes à 0T . La morphologie évolue à 1T , vers un réseau de dendrites. Une augmentation de teneur en Nickel en appliquant une induction de 1T est observée. Le même résultat est trouvé par *Amblard et al.* [167]

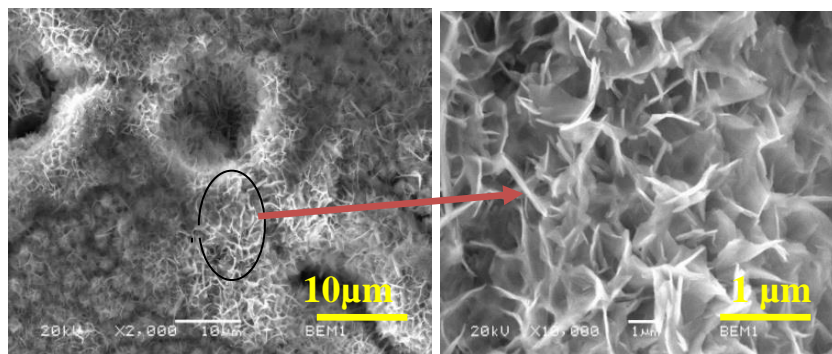
On peut conclure, qu'un champ magnétique ($B= 1\text{T}$) tend à faire disparaître la totalité des cracks.

IV.6.b. En absence de NH_4Cl

Pour mieux illustrer l'effet des chlorures d'ammonium sur l'électrodéposition du Ni-Zn à $i=-40\text{mA}/\text{cm}^2$, nous avons effectué une expérience en absence de NH_4Cl pour différentes intensités de B .

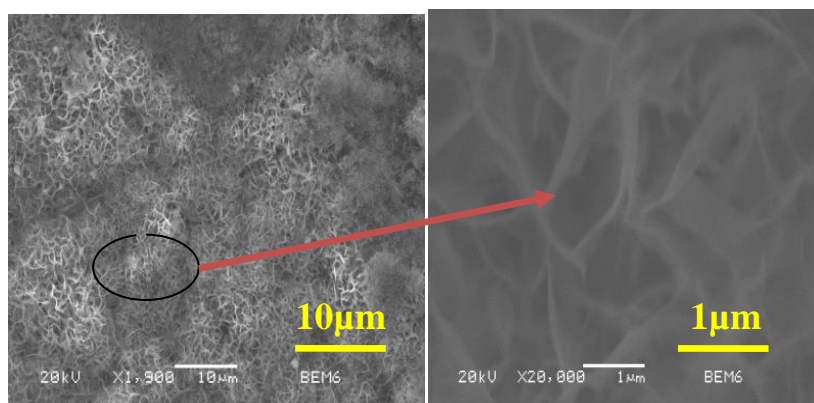
IV.5.b.i Morphologies et compositions chimiques

a) B=0T



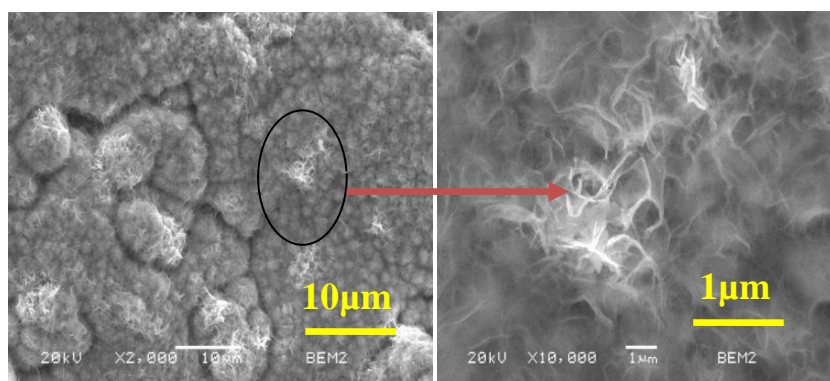
Element	atom%
Ni K	16,42
Zn K	82,72

b) B=0,5T



Element	atom%
Ni K	13,39
Zn K	86,61

c) B=1T



Element	atom%
Ni K	9,70
Zn K	90,12

Figure. IV.13 Images MEB et mesures EDX obtenues sur les dépôts élaborés en absence de NH_4Cl ; $\text{pH} = 4,86$; $i = -40\text{mA/cm}^2$; a (0T), b(0,5T),c(1T).

En absence de NH_4Cl , les images MEB (*figure IV.13*) révèlent un effet analogue. On peut constater une morphologie particulière puisque les dendrites sont plus alignées et leurs diamètres sont moins importants de l'ordre de $0,1\mu\text{m}$ lorsque $B=1\text{T}$ accompagné d'une diminution brusque de la teneur en nickel (*Figure IV.14*). Cela, peut être attribué aux ions H^+ , en se réduisant à l'électrode. Le pH du catholyte augmente, favorisant ainsi la formation à la surface de l'électrode de l'espèce $\text{Ni}(\text{OH})_2$, qui initie la croissance de grains [96]. Lorsque le pH est réduit, les ions H^+ sont augmentés. D'une autre part, quant un flux convectif MHD est imposé à l'électrode, le transport de matière des protons augmente, et la diffusion des ions Zn^{2+} et Ni^{2+} devient naturelle. Seule l'adsorption d'hydrogène est améliorée et, par conséquent, la proportion de nickel adsorbé diminue. De plus, la morphologie évolue nettement avec la densité de courant.

Comparativement à l'étude de la partie 1 ($-20\text{mA}/\text{cm}^2$), selon *Brenner* [128], une augmentation de la densité de courant provoque une diminution de la teneur du métal le plus noble. On peut déduire, que les propriétés du dépôt dépendent fortement de la densité du courant appliquée [139].

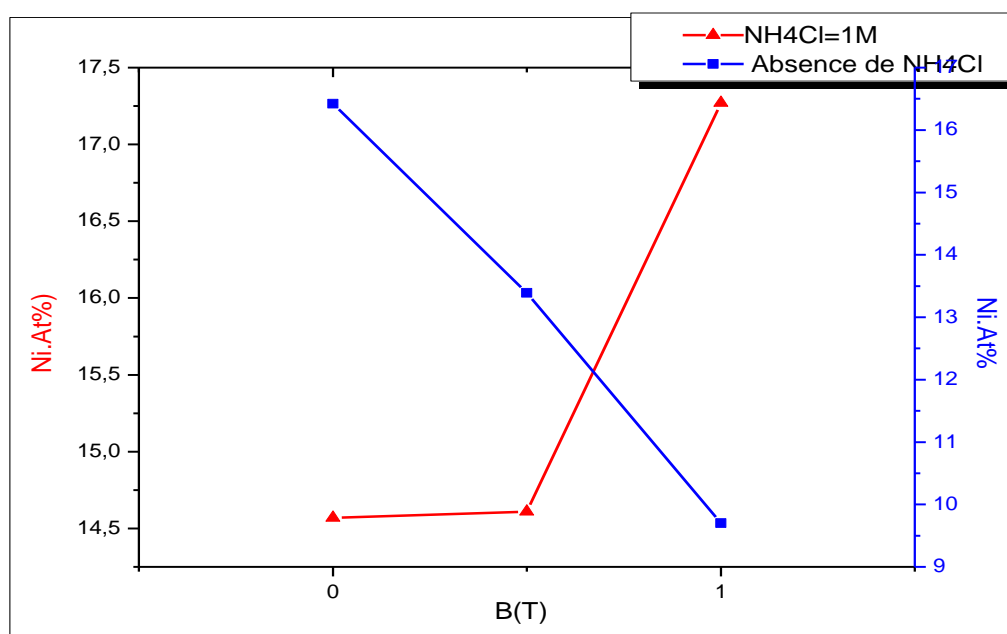


Figure IV.14. Variation de Ni% en fonction du champ magnétique en absence et en présence de NH_4Cl (1M) ; $i=-40\text{mA}/\text{cm}^2$.

IV.6.c Caractérisations par DRX

L'analyse structurale des alliages Zn-Ni électrodéposés, en appliquant, une densité de courant -40mA/cm^2 à différentes intensités de B, en présence et en absence de NH_4Cl , est réalisée par diffraction des rayons X. La figure IV.15 présente les différents spectres obtenus.

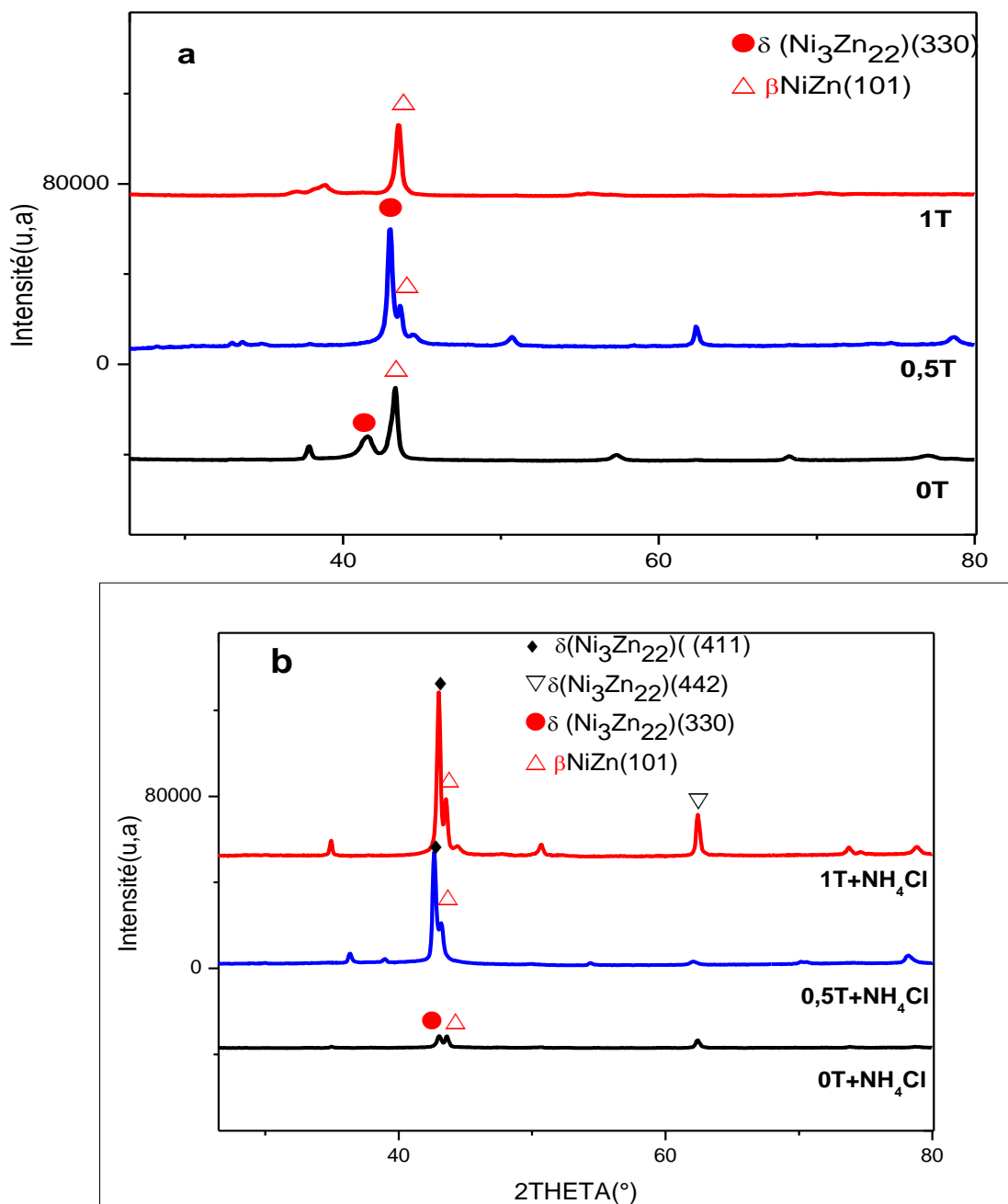


Figure IV.15 Diffractogrammes des alliages Zn-Ni ; $I = -40\text{mA/cm}^2$; $B \perp$
a) En absence de NH_4Cl ; b) $\text{NH}_4\text{Cl} = 1\text{M}$.

La *figure IV.15* représente les diffractogrammes d'alliages Zn-Ni de différentes compositions (de 9 % à 16% de nickel), obtenus à -40mA/cm^2 sous champ magnétique perpendiculaire. On observe la présence des pics caractéristiques de Zn-Ni ; Il est également important de souligner :

L'intensité du pic la plus élevée de la phase $\delta(\text{Ni}_3\text{Zn}_{22})$ correspond aux orientations (330) et (411). Cependant à $B=0\text{T}$, en présence et en absence de NH_4Cl , ces pics sont moins importants due à la taille des cristallites. L'orientation (442) est également observées à $2\theta = 62,3^\circ$ et très prononcé à $B=1\text{T}$ et $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 1\text{M}$. Dans ce cas le nickel dans le dépôt est supérieure à 13%. Ceci, explique la disparition de ce pic lorsque la teneur de nickel est inférieure à 13% pour la même induction, 1T, mais en absence de NH_4Cl .

Les dépôts obtenus à partir des bains avec $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 1\text{M}$ présentent des caractéristiques similaires: Pour $B=0,5\text{T}$ et 1T, la phase δ est observée, avec des orientations préférentielles (411) et (442) à champ 1T. Tandis que les alliages obtenus en absence de B, en présence de NH_4Cl , ont une structure biphasé $\eta(\text{Ni}_3\text{Zn}_{22})(330) + \beta \text{NiZn}(101)$. Cependant, la largeur de ces pics indique que le revêtement est mal cristallisé voir amorphe, avec seulement l'orientation (411).

IV.7 Etude sur un substrat en cuivre (-20mA/cm^2)

L'intérêt de cette étude est de voir l'influence de la nature du substrat sur la conception des dépôts Zn-Ni et le mécanisme d'électrodéposition de ces derniers. Dans ce contexte, nous avons reproduit les mêmes expériences que celle développées au paragraphe (I), sur une électrode de cuivre en appliquant une intensité de courant de -20mA/cm^2 , à différentes inductions magnétiques (0,25 ; 0,75 ; 0,5 ; et 1T), en absence et en présence de chlorure d'ammonium et à une température de 30°C .

IV.7 .a En absence de NH_4Cl

Dans le paragraphe suivant, nous gardons les mêmes conditions de courant et du champ magnétique déjà étudié sur l'acier inoxydable. Une série d'essais en absence de NH_4Cl sur un substrat en cuivre, est élaborée.

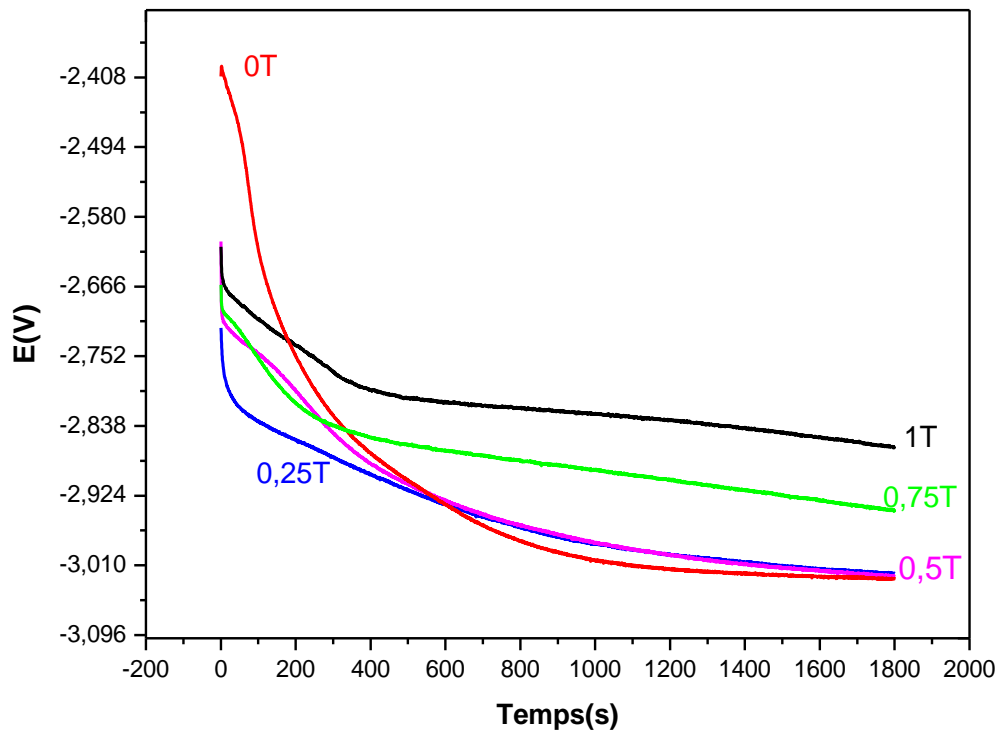


Figure IV.16. Courbes chropotentiométriques de l'électrodéposition de Zn-Ni sur un substrat en cuivre, en absence de NH_4Cl sous B^\perp ; $i = -20 mA/cm^2$.

Généralement l'évolution temporelle du potentiel $E = f(t)$ (figure IV.16) indique une variation régulière en fonction du champ, ceci nous renseigne sur l'effet convective du champ. L'allure de la courbe en absence d'induction magnétique est différente à celles sous champ. On constate qu'à $B=0T$, une chute brutale du potentiel jusqu' à 800s où un palier apparaît. Tandis qu'à $B=0,25$; 0,5 ; 0,75 et 1T le palier commence dès les premières secondes avec un décalage des potentiels vers les valeurs moins cathodiques en fonction du champ appliqué.

Les courbes expérimentales, présentées dans la figure IV.16, révèlent que la nucléation sur un substrat en cuivre est différente à celle sur un acier inoxydable. Pour une même valeur de courant, les courbes obtenues sur cuivre et sur acier inoxydable sont très proches l'une de l'autre, la légère différence observée peut correspondre à une différence de cinétique de réduction suivant la surface de déposition envisagée, la réaction étant plus rapide sur l'acier inoxydable que sur le cuivre .

IV.7.a.1 Caractérisation cristallographique

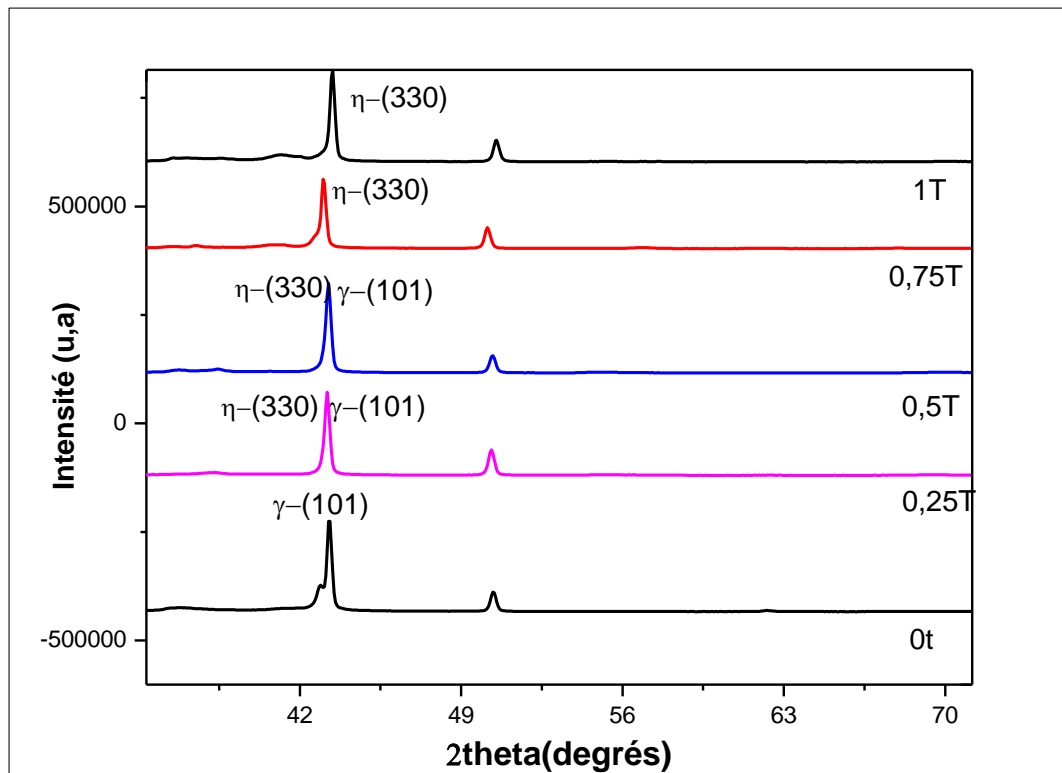


Figure IV.17 Diffractogrames correspondants à l'électrodéposition du Zinc-Nickel sous différentes intensités de champ magnétique ; en absence de NH_4Cl sur un substrat en cuivre.

$$i = -20 \text{ mA/cm}^2$$

La différence observée entre les DRX obtenues sur les deux substrats est évidente. En absence du champ une seule composition apparaît NiZn(101) ; on note l'apparition d'une autre composition de Ni_3Zn_{22} avec une orientation préférentielle suivant la direction (330) en appliquant un champ d'intensités 0,25 et 0,5T. Lorsqu'on augmente la valeur de B à 0,75T et 1T, la disparition de la composition NiZn(101) est aperçue. D'autre part, on peut observer que quelque soit la valeur de B appliquée, l'intensité des pics est proche. Dans ce cas, nous pouvons dire que le champ magnétique n'a pas d'effet sur la taille de grain. On note également une évolution de la texture des couches de zinc-nickel d'une façon similaire.

En effet, les raies (330) sont les raies les plus prononcées pour des intensités de B supérieures à 0,5T; au-delà, les couches de zinc-nickel sur cuivre sont majoritairement texturées (330). La croissance se fait donc suivant deux directions privilégiées puis préférentiellement suivant la

direction $\langle 330 \rangle$. Contrairement en cas d'acier inoxydable où cette composition commence à apparaître à $B=0,5T$. Nous constatons que l'orientation préférentielle du dépôt change en fonction du champ appliqué alors que le système cristallin est toujours du type tétragonal. Dans le cas du cuivre, il peut s'agir d'une modification de la réduction de l'hydrogène libre (modification des sites d'adsorption) et/ou d'un changement de mécanisme responsable de l'évolution de l'efficacité selon la diminution du courant d'efficacité sur le substrat en cuivre.

IV.7.b En présence de NH_4Cl (1M)

Les résultats présentés dans le chapitre 1 mettent bien en évidence l'effet notable du de NH_4Cl sur l'aspect structural et la morphologique. Alors, Pour mieux distinguer cet effet on a réalisé une étude similaire en présence de NH_4Cl sur un substrat en cuivre.

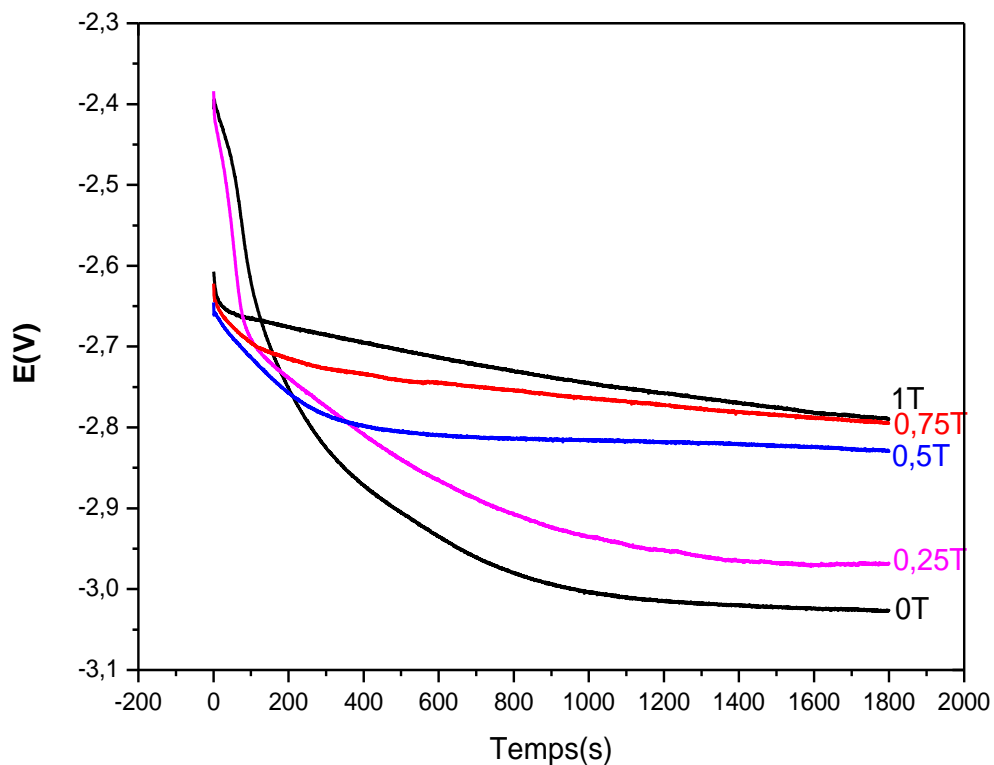


Figure IV.18. Courbes chropotentiométriques de l'électrodéposition de Zn-Ni sur un substrat en cuivre, en présence de $[NH_4Cl]= 1M$; sous B^\perp ; $i=-20mA/cm^2$.

Les courbes révèlent une diminution sensible des potentiels cathodiques de l'alliage en fonction du champ appliqué.

Les résultats des mesures galvanostatiques (*Figure IV.18*) montrent qu'il existe un potentiel très cathodique en absence du champ et à faible intensité 0,25T. Le potentiel se déplace vers des valeurs moins cathodiques lorsqu'on applique un champ plus intense tel que : 0,5 ; 0,75 et 1T. Ceci est probablement dû aux bulles d'hydrogène, bloquant une partie de la surface de l'électrode [168]. Les différences observées entre les courbes obtenues sur le cuivre et sur l'acier inoxydable pour une même densité de courant, on suppose qu'elles sont liées à une différence de cinétique de réaction suivant le substrat envisagé ou à l'apparition de la réduction d'hydrogène. Donc l'étude réalisée sur substrat cuivre a également permis de mettre en évidence une cinétique différente en fonction du champ appliqué. Il est clairement observé que le nickel peut catalyser le dépôt de zinc et que le substrat a ainsi un effet sur le comportement de dépôt de l'alliage Zn-Ni. Le zinc inhibe la déposition du nickel et le substrat a un effet sur ce mécanisme d'alliage. Ce comportement peut être expliqué par une cinétique moins rapide pour la réduction du nickel sur le substrat de cuivre. Dans ce cas, il s'agit d'une modification de la réduction de l'hydrogène libre (modification des sites d'adsorption).

Les résultats trouvés nous mènent à déduire que la nature du substrat influe sur le processus d'électrodéposition ainsi que les dépôts obtenus.

IV.7.b.1 Caractérisation cristallographique

Les spectres de diffractions relatifs aux Zn-Ni révèlent des raies caractéristiques de la structure tétragonale. Nous pouvons observer un pic de diffraction à 43° correspondant aux plans (101) de la structure tétragonale. L'intensité de ces pics montre une évolution significative en fonction de l'intensité du champ appliqué.

Nous avons remarqué également; en présence de NH_4Cl des pics supplémentaires à 50° et 62° attribuées à des structures $\gamma\text{-NiZn}_3(044)$ et $\gamma\text{-Ni}_3\text{Zn}_{22}(442)$ respectivement. $B= 1\text{T}$ on remarque l'apparition d'un pic à 62° qui disparaît pour $B<1\text{T}$. On peut noter aussi, à cette induction 1T le pic principal devient plus large, indiquant structure est microcristalline ou amorphe. Ainsi, les diffractogrammes sont normalisés à partir de l'intensité du pic 43° de la phase $\text{NiZn}(101)$. Nous constatons aussi la disparition du pic (442) pour des intensités de B

inférieur à 1T. On peut déduire que dans le cas du substrat en cuivre, des changements de structure apparaissent avec ou sans champ.

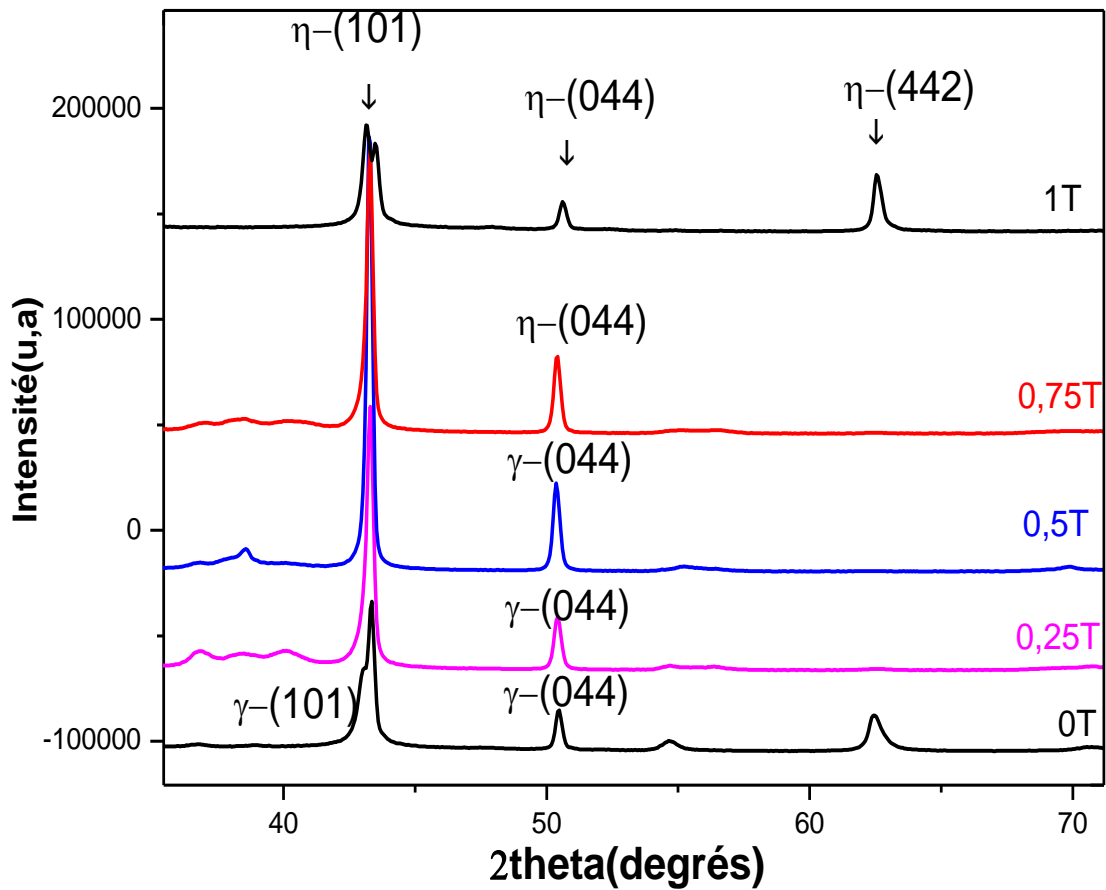
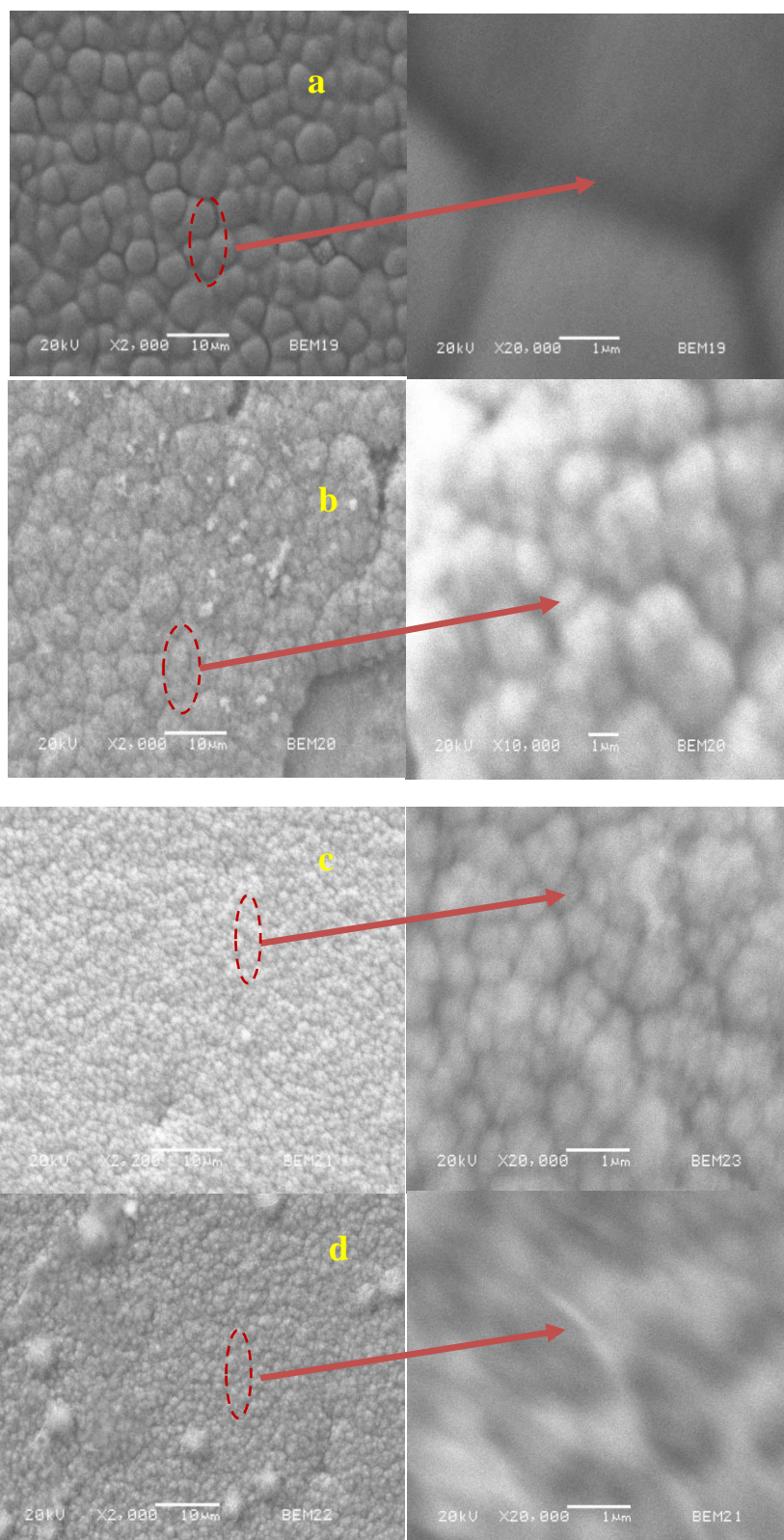


Figure IV.19. Diffractogrames correspondants à l'électrodéposition du zinc-nickel sous différentes intensités de champ magnétique en présence de $\text{NH}_4\text{Cl}=1\text{M}$ sur un substrat en cuivre. $i=-20\text{mA}/\text{cm}^2$.

IV.7.c Aspects morphologiques et compositions chimiques

Pour compléter les résultats trouvés ci-dessus on a réalisé les images MEB couplées par mesure EDX, en absence et en présence de NH_4Cl pour $B=0\text{T}$ et $B=1\text{T}$.



	mass %	At%
Ni K	8.32	9.18
Zn K	91.68	90.82

	mass%	At%
Ni K	6.69	7.98
Zn K	93.31	92.02

	mass %	At%
Ni K	10.20	11.2
		2
Zn K	89.80	88.7
		8

	mass%	At%
Ni K	6.69	8.25
Zn K	90.03	91.74

Figure IV. 20 Images MEB ; [a (OT), b(1T) en absence de NH_4Cl], [c(OT), d(1T) présence de NH_4Cl (1M)].

En utilisant un substrat en cuivre les variations de la composition chimique du nickel ne sont pas importantes, par contre on peut dire qu'il y a une modification notable par rapport au cas de substrat en acier au niveau de la morphologie. Ici l'aspect morphologique est identique en présence de NH_4Cl (à champ nul et à $B=1\text{T}$), aucun effet dû au champ magnétique, ni sur la morphologie ni sur la structure cristalline, n'est observé. Cependant, en absence de NH_4Cl , à l'échelle microscopique un léger finissement de la taille de grains est observé. Les résultats d'EDX ne montrent pas, non plus, de variation notable dans les teneurs en nickel sauf sous champ $B=1\text{T}$. En présence de NH_4Cl , on constate une diminution de nickel. Tandis que, dans le cas de l'acier inoxydable pour une intensité de courant $-20\text{mA}/\text{cm}^2$ on a distingué néanmoins un relief de surface caractéristique d'un mode de croissance 3D et une taille de l'ordre de 10 nm. Ce qui est différent pour un substrat en cuivre dont la taille de grains est de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$ et la surface est caractérisé par un mode de croissance 2D.

Ainsi, on obtient une plus grande proportion de nickel lorsque la quantité d'hydrogène réduite augmente. Ces Résultats, concordent parfaitement avec ceux publiés par *P. Fricoteaux, et al.* [169].

Le pourcentage de nickel est moins important sur l'électrode en cuivre que sur le substrat en acier.

Conclusion

Les caractérisations électrochimiques, morphologiques et structurales présentées nous ont permis de :

-Définir un électrolyte pour la préparation d'un alliage zinc-nickel sou champ perpendiculaire avec de bonnes propriétés physiques, en contrôlant l'intensité de champ appliqué.

-Pour des teneurs supérieures à 15 %, les codépôts deviennent plus nobles que le substrat en acier suite à un processus de dézincification [29].

-En comparant les DRX, il est observé que l'orientation préférentielle des phases γ et η dépendent non seulement du champ magnétique, mais également de la composition du bain et de la densité du courant appliquée. On peut dire que l'application d'un champ perpendiculaire favorise la formation des dépôts Zn-Ni compacts et uniformes à une faible densité de courant ($-20\text{mA}/\text{cm}^2$).

REFERENCES

- [128] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, New York, (1963).
- [129] F.J. Fabri Miranda, O.E. Barcia, O.R. Mattos, *Electrodeposition of Zn–Ni alloys in sulfate electrolytes*. I. Experimental, *Journal of the Electrochemical Society* 144 /3441. (1997).
- [130] S. Swathirajan, *Electrodeposition of zinc–nickel alloy phases and electrochemical stripping studies of the anomalous codeposition of zinc*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 221/ 211. (1987)
- [131] N. Zech, E.J. Poldlaha, *Landolt, J. Electrochemistry Society*. 146 /2886. (1999).
- [132] G. Roventi, R. Fratesi, R.A. della Guardia, G. Barucca, *J. Applied Electrochemistry*. 30/ 173. (2000).
- [133] G. Roventi et al. *Surface & Coatings Technology* 276 /1–7. (2015).
- [134] E. Beltowska-Lehman et al. *Surface and Coatings Technology* 151 –152 / 444–448. (2002).
- [135] H .Y. Yang, et al . *On the electrodeposition of nickel–zinc alloys from a eutectic-based ionic liquid [J]. Electrochimica Acta* , 63:131–138. (2012).
- [136] H. Matsushima et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 615 /191–196. (2008).
- [137] A.B. Mikhailovski, *Nonlinear Phenomena in Plasma Physics and Hydrodynamics*, in: R.Z. Sagdeev (Ed.), Mir Publishers, Moscow, p. 8. (1986).
- [138] J.H. Jacobs, P.E. Churchward, R.G. Knickerbocker, *Eighty-sixth General Meeting, held at Buffalo on October 14th* , p. 383. (1944)
- [139] M.A. Qazi, J. Leja, *J. Electrochemistry. Society*. 118/ 548. (1971)
- [140] S. FASHU, et al/*Trans. Nonferrous Met. Soc.China* 25/2054–2064. (2015).
- [141] Vasilache V, Gutt S, Gutt G, Vasilache T, Filote C, Sandu I. *Studies of hardness for the electrodeposited nickel from Watts baths with addition of polyvinylpyrrolidone (PVP)*. *Rev Roum Chim Buch*; 54: 243-247. (2009).
- [142] R. Aogaki et al, *a new flow type cell by the application of magnetic microfluidic chip*, *J.Solid State Electrochem*, 11:757-762. (2007).
- [143] A. Tozar, I.H. Karahan. *Applied Surface Science* 318 /15–23. (2014).
- [144] S. Chouchane et al. *Surface & Coatings Technology* 201 /6212–6216. (2007).
- [145] S. Cherevko et al. *Electrochemistry Communications* 12 /467–470. (2010).
- [146] G. Barcelo, J. Garcia, M. Sarret, C. Muller *Journal of Applied Electrochemistry*, 24/ 1249-1255. (1994).

- [147] V. Ganesh et al. /Applied Surface Science 240/286–295. (2005).
- [148] E. Z. Gak and E. K. Rokhinson, *Elektrokhimiya*, 11/535. (1975).
- [149] C. Iwakura, T. Edamoto et H. Tamura, *Denki Kagaku*, 52 /654. (1984).
- [150] J. Lee, S. R. Ragsdale, X. Gao et H. S. White. *J. Electroanalytical Chemistry*. 422 /169. (1997).
- [151] L.Fedrizzi , L.Ciachi ,P.L. Bonora , R.Fratezi et G.Roventi . *J Applied Electrochemistry*. 22, p. 247 (1992).
- [152]B.Benfeda,N .Benbrahim,A.kadri,E.Chainet,F.Charlot,S.Coindeau,*Electochimic. acta*56(2011)1275.
- [153] Y. Michel Henuset, École Polytechnique De Montréal ; Mémoire Juillet (1998).
- [154] J. Balej, J. Divisek, H. Schmitz, J. Mergel, *J. Appl. Electrochem*. 22 /705. (1992)
- [155] J. Amblard, M. Froment et N. Spyrellis, *Surf. Coat.Techn.* 5 /205. (1977)
- [156] M. Gavrilla , J.P. Millet,H. Mazille , D. Marchandise , M Cuntz– *Surf. Coating. Technology.*, 123, p. 164 (2000).
- [157] P. Ganesan, S.P. Kumaraguru, B.N. Popov, *Surface &Coating Technology*. 201 3658–3669. (2006).
- [158] Grier D. G., Allen K., Goldman R. S., Sander L. M., and Clarke R., *Rev. Lett*. 64 /2152. (1990).
- [159] C. Muller et al. / *Electrochimica Acta* 46 /2811–2817. (2001).
- [160] E.Tronel-Peyroz et A.Olivier,*Phys.Chem.Hydrodynamic*.3/251. (1982).
- [161] Moonjae Kwon, Soo Hyoun Cho, Yuan Tae Kim, Jong-Tae Park, J.M. Park, *Surface & Coating Technology* 288 /163-170. (2016)
- [162] Hany M. ABD EL-LATEEF, Abdel-Rahman El-Sayed, H.S. Mohran, *Transactions of the Nonferrous Metal Society* 25 /2807-2816. (2015)
- [163] A. Krause, M. Uhlemann, A. Gebert, L. Schultz, *Electrochim. Acta* 49 /4127. (2004)
- [164] R.A. Tacke, L.J.J. Janssen, *J. Appl. Electrochem*. 25 (1995) 1.
- [165] H. Philipsen et al. / *Electrochimica Acta* 230 /407–417. (2017)
- [166] J.A. Koza et al. / *Electrochimica Acta* 53 /5344–5353. (2008)
- [167] J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment et G. Maurin, *J. Appl. Electrochemistry* .9 /233. (1979)
- [168] Velichenko AB, Portillo J, Alcobe X, Sarret M, Muller C. *Electrochim Acta*46:407. (2000)
- [169] P. Fricoteaux, C. Rousse. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 612 /9–14. (2008)

Chapitre IV. 2^{eme} partie
Synergie température champ- magnétique

IV .8 L'effet de la température

La température de dépôt est l'un des facteurs les plus importants dans l'électrodéposition des alliages car elle est directement liée à la composition, la structure et les propriétés de ces derniers.[170]. De même, la vitesse de dépôt dépend de ce paramètre (la diffusion de l'ion métallique de l'électrolyte à la cathode est accélérée avec l'augmentation de la température) [171,129]. D'après X. *Qiao et al.*[172] des changements de structure sont induites par la variation de température du dépôt. Ils ont montré que les codépôts normal et anomal des alliages Zn-Ni, peuvent être réalisés lors de la variation de la température pour certaines conditions galvanostatiques.

La présente étude montre l'effet de la température sur l'électrodéposition sous champ magnétique. Le champ B est appliqué perpendiculairement à la surface de l'électrode afin de minimiser les effets MHD.

IV.8.1 Processus d'électrodéposition

Nous avons réalisé des codépôts Zn-Ni, en absence et en présence du champ magnétique, pour deux intensités $B=0,5$ et $1T$ et sur intervalle de température de 30 à $70^{\circ}C$ et étudié la synergie entre ces deux paramètres (*figure IV.21*).

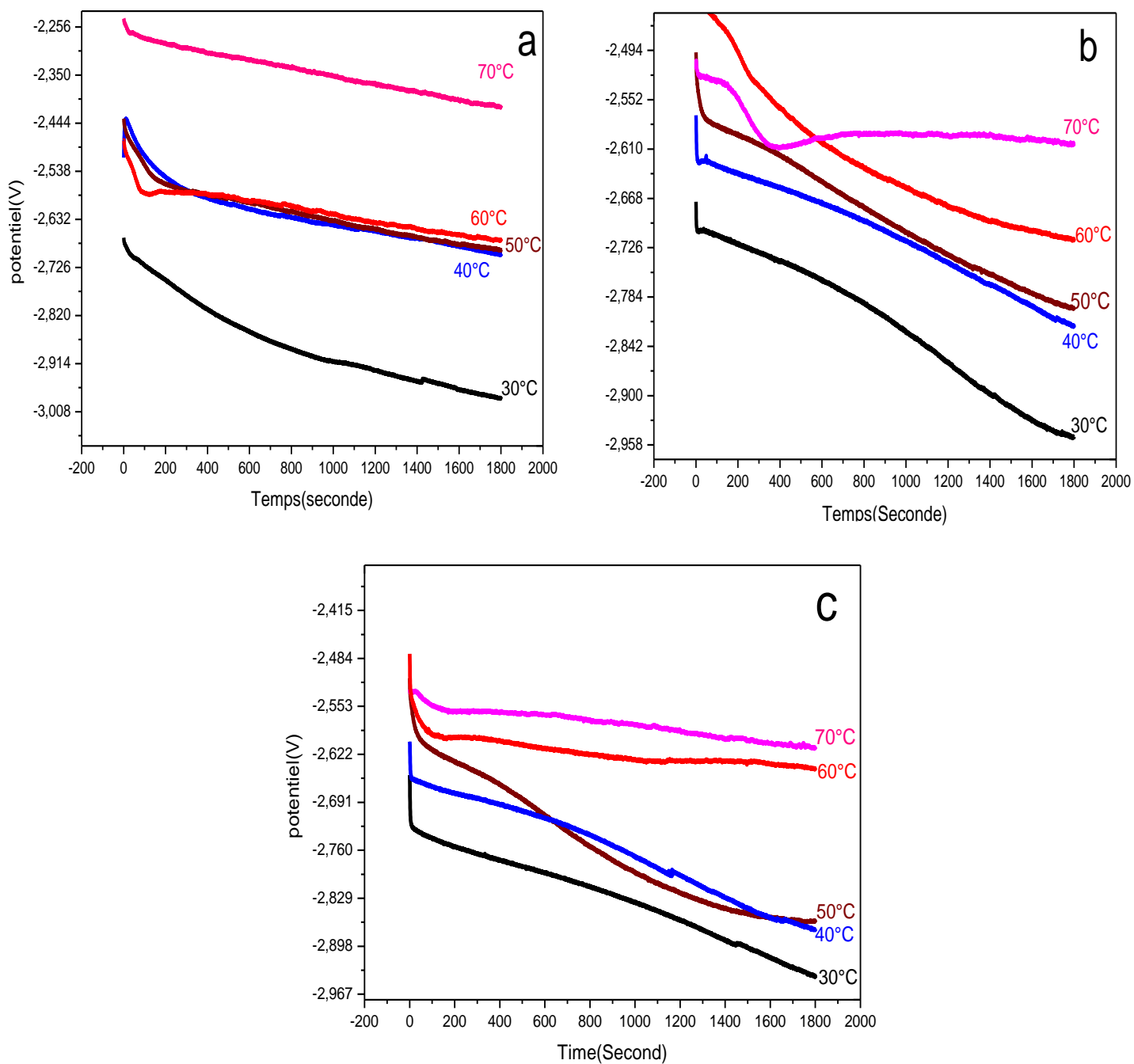


Figure IV.21. Suivi chronopotentiométrique durant le processus de l'électrodeposition du système Zn-Ni : (a) Sans champ ; b (0,5T) ; c (1T) pour les températures 30,40, 50,60 et 70°C.

L'influence de la température de dépôt sous champ magnétique sur le potentiel cathodique est représentée sur la *figure IV. 21*. Dans le cas *21-a*, en absence du champ, on constate une augmentation des potentiels cathodiques en fonction de l'augmentation de la température de dépôt. En augmentant la température de 30 °C à 40 °C, le potentiel cathodique n'a pas de variation significative, de 40°C à 60°C, on observe cependant une augmentation qui devient remarquable à 70°C.

Par conséquent, la différence observée entre les courbes obtenues peut correspondre à une différence de cinétique de réduction suivant la température de déposition envisagée qui accélère la diffusion des ions, la réaction étant plus rapide à 70°C.

X. *Qiao et al.* [172], ont constaté que le rendement du courant pour l'électrodéposition de zinc-nickel diminue lorsque la température du dépôt est supérieure à 40 ° C. Cette diminution de l'efficacité du courant est due à l'amélioration de l'évolution de l'hydrogène. X. *Qiao et al.* [172] ont également confirmé que l'anoblissement du potentiel cathodique est à l'origine de l'augmentation de la teneur en nickel dans les revêtements d'alliages Zinc-Nickel.

En appliquant un champ magnétique perpendiculaire de $B = 0,5T$ (*figure 21.b*), on peut constater qu'il ya une différence de l'évolution des courbes chronopotentiométrique .

On remarque qu'à température de 70°C, une chute brutale du potentiel vers -2,6V qui correspond à la charge de la double couche au début le l'électrodéposition puis un palier qui correspond à la formation de Zn-Ni. Dans ce cas, t_{charge} est plus grand (contrairement à $B=0T$). On peut attribuer ce phénomène à l'effet hydrodynamique due à une convection mixte selon C. *Iwakura et al.* [173,149]. Cela peut également résulter de la variation de la teneur en nickel dans le revêtement. Cependant, on peut supposer que la variation de la teneur en nickel dans le dépôt est liée à la variation du potentiel cathodique [136].

A $B = 1T$, les courbes de *la figure 16.c*, montrent que l'évolution du potentiel cathodique n'est plus la même qu'en absence du champ, dans ce cas, la différence est moins importante entre les températures 30 et 70°C, cela peut être attribuée à une synergie entre l'effet convectif du champ et l'effet diffusionnel de la température. Ce qui est supposé, la cause de l'augmentation de la teneur en nickel dans l'alliage (selon les résultats d'EDX) accompagné d'un dégagement d'hydrogène significatif. Un potentiel cathodique important conduit à une codéposition normale [141]. Ainsi, H. *Matsushima et al.* [136], suggèrent que la vitesse de nucléation ou de dépôt tend à être inhibée par le champ B; Ceci est cohérent avec nos résultats. D'après X. *Qiao et al.* [172], la forte diminution de l'efficacité du courant pour le codépôt de zinc-nickel est observée lorsque la température du dépôt est supérieure à 40 ° C cette diminution de l'efficacité du courant est due à l'évolution de l'hydrogène. Ce qui en

concordance avec nos résultats, cependant cette efficacité augmente avec l'application du champ. X. Qiao *et al* [172], ont également confirmé que de l'élévation de la température de dépôt donne de bons revêtements en alliage de zinc-nickel avec une morphologie compacte.

IV.8.2. Caractérisation structurale

L'identification des phases de ces dépôts est obtenue à partir des diffractogrammes DRX.

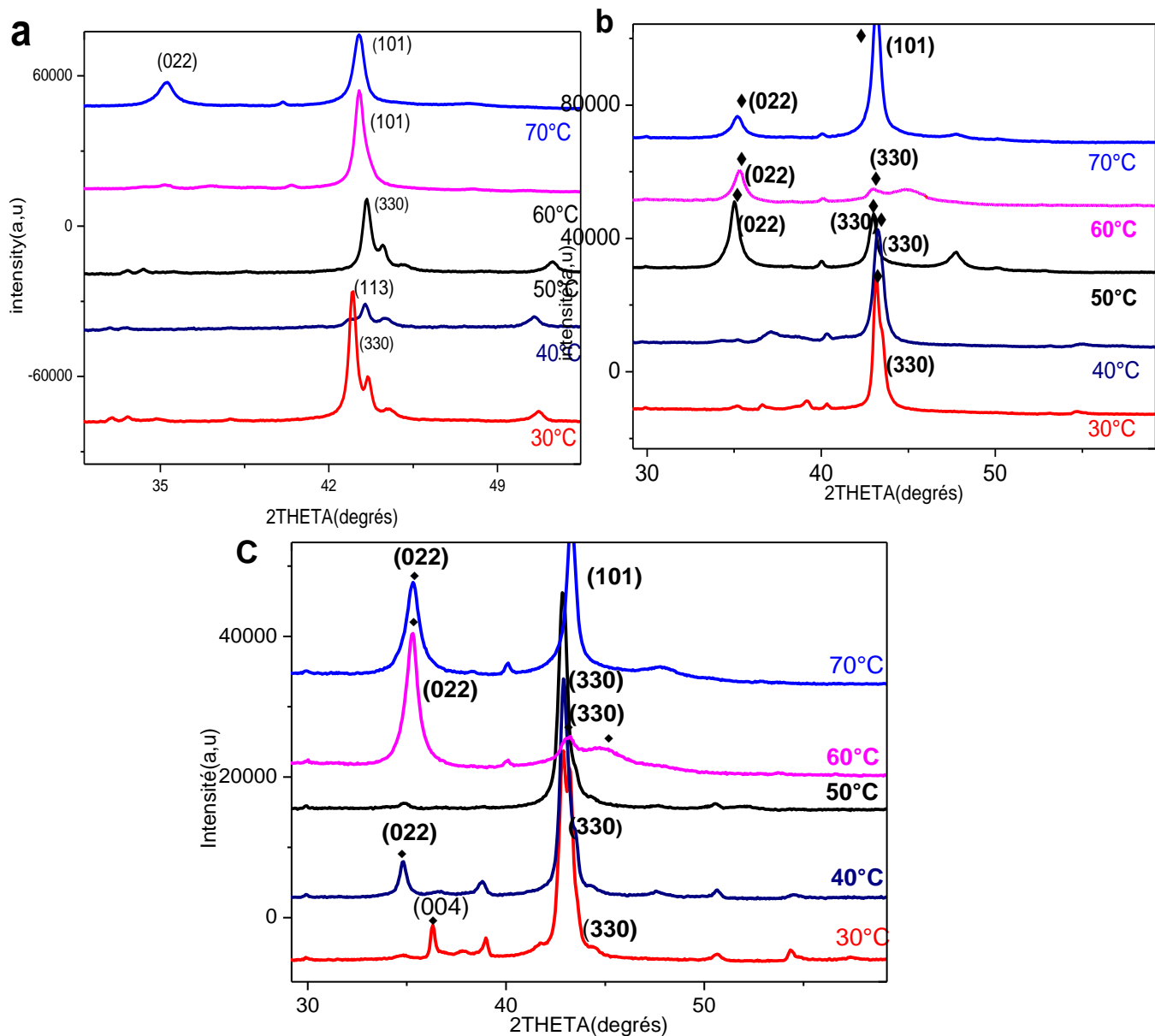


Figure. IV.22 Diffractogrammes correspondants aux dépôts de Zn-Ni à: a(B=0T) ; b(0,5T) ; c(1T) et aux températures 30 ,40,50,60 et 70°C.

En absence du champ magnétique et pour toutes les températures utilisées (40, 50, 60, 70 ° C) (*figure IV.22.a.*). Le diffractogramme correspond à T=30°C, présente un pic à 43° qui révèle la composition γ -Ni₃Zn₂₂ avec une orientation (330). Des changements dans la structure cristalline sont observés dans le dépôt préparé à 40°C ou le pic $2\theta = 43^\circ$ s'élargit avec la phase correspondante γ -Ni₃Zn₂₂ (113). Le même pic s'intensifie également à 50° C. On sait que dans le ZnNi la phase γ - (330) est toujours présent et dépend du revêtement [174].

On observe également pour les températures 60, 70°C, un pic intense près de $2\theta = 43,3^\circ$ correspondant à la phase β -NiZn (101), et l'apparition d'un nouveau pic pour 70°C à $2\theta = 35,3^\circ$ qui correspond à la composition Ni₃Zn₂₂ (022). *S.-P. Gou et al.* [175], ont trouvé la composition β -NiZn dans des alliages contenant environ 50% d'atomes de zinc.

A B=0,5T, les DRX, révèlent la présence de nombreux pics. À 30°C, un pic de 43,3° qui correspond au zinc et la phase γ -Ni₃Zn₂₂ (330).

Le même résultat est clairement observé pour 40°C. Cependant, ce pic est moins intense pour 50 et 60°C. Toutefois, à 60°C, le diagramme de rayons X montre un pic très large, ce qui indique que le dépôt est presque amorphe. La principale différence entre les diffractogrammes de Zn-Ni, est observée sur les dépôts élaborés à 50,60 et 70°C, ou on peut noter l'apparition d'un nouveau pic à $2\theta=35,2^\circ$ qui correspond à la phase α -Ni₃Zn₂₂ (022). À une température de 70°C le pic α -NiZn (101) apparue. *Fratesi et al.* [176], ont observé que lorsque la teneur en nickel de Zn-Ni est supérieure à 50%, la phase γ disparaît.

Généralement, Il y a une disparition de certains pics de diffraction et une diminution de l'intensité d'autres, en fonction des températures étudiées. Les diagrammes de diffraction des dépôts de Zn-Ni obtenus sous un champ plus élevé, B=1T, pour la même plage de température sont représentés sur la *figure IV.22.c.*

Un pic à $2\theta=42,8^\circ$ relatif à la phase γ -Ni₂Zn₁₁ (330), apparait aux températures modérées. Cependant pour une température élevée de 70°C, on constate l'apparition d'un nouveau pic près de $2\theta = 35^\circ$; relatif à la phase α -Ni₃Zn₂₂ (022) ceci est attribué soit à la formation de la phase homogène α -NiZn avec une orientation (101) [173], ou, que cette phase α correspond au substrat à cause de la dissolution du dépôt.

Le champ magnétique favorise toujours l'orientation (101) de la phase de zinc. Il favorise également le zinc et la phase η [177], mais dans notre étude, les alliages Zn-Ni obtenus ont deux phases principales: la phase homogène γ -Ni₃Zn₂₂ avec une orientation (330) et la phase α -Zn-Ni (101) qui apparaît à 70°C en présence et en l'absence du champ. *Alfantazi et al.*

[178], ont observé que la structure en phase α est la seule phase présente dans les revêtements zinc-nickel avec une teneur en nickel de 63%. Nous notons également, que les pics à 43° sont légèrement élargis et intensifiés avec l'augmentation de la température. L'élargissement du pic est attribué à la réduction de la taille du cristal; les pics plus larges caractérisent les plus petites cristallites; cet effet devient visible pour les cristallites de moins de $1\ \mu\text{m}$ de diamètre.

IV.8.3. L'aspect morphologique

Dans notre travail, l'étude réalisée avec la microscopie à balayage montre que la morphologie des dépôts varie avec l'augmentation de la température; en absence du champ, on peut observer une variation presque nulle de la morphologie et de la taille des grains $\approx 1\ \mu\text{m}$. Les images pour les températures 30, 40 et 50°C montrent des grains nodulaires. D'après *M. Kwon*. [179], l'élévation de la température de déposition donne des revêtements avec une morphologie compacte [179].

Dans notre cas, un changement prononcé de la morphologie de la surface accompagné de grains nodulaires et de fissures capillaires est observé au-dessus de 60°C . Les dépôts sont dégradés avec l'apparition de fissures, attribué à l'hydrogène [180]. La structure morphologique des dépôts obtenus à température supérieures à 60°C est différente; on peut observer la disparition de la forme granulaire. *A. Franczak et al.* [181], montrent que pour les hautes températures, le mécanisme de désorption est plus important et conduit à une augmentation de la surface active disponible pour la réaction de dégagement d'hydrogène et aboutit à la formation des ions hydroxyde. Le même résultat est observé pour les alliages obtenu sous $B = 0,5\text{T}$. La température affine les cristallites qui ont une taille de $1,5\ \mu\text{m}$ à 50°C . L'alliage présente une morphologie granulaire et une granulométrie très faible. Les mêmes résultats sont trouvés par *G. Roventi et al.*[182]. A une intensité de $B = 1\text{T}$, à 60 et 70°C , on note une disparition des fissures que l'on peut attribuer à la désorption d'hydrogène provoquée par le champ perpendiculaire [174]. A 30°C , nous avons vu une forme tridimensionnelle; qui indique un processus d'électrocristallisation contrôlé par transport de masse [173]. Cependant, *V.R. Rao et al.* [183], à $B=1\text{T}$, le revêtement obtenu est plus poreux en raison du dégagement excessif d'hydrogène

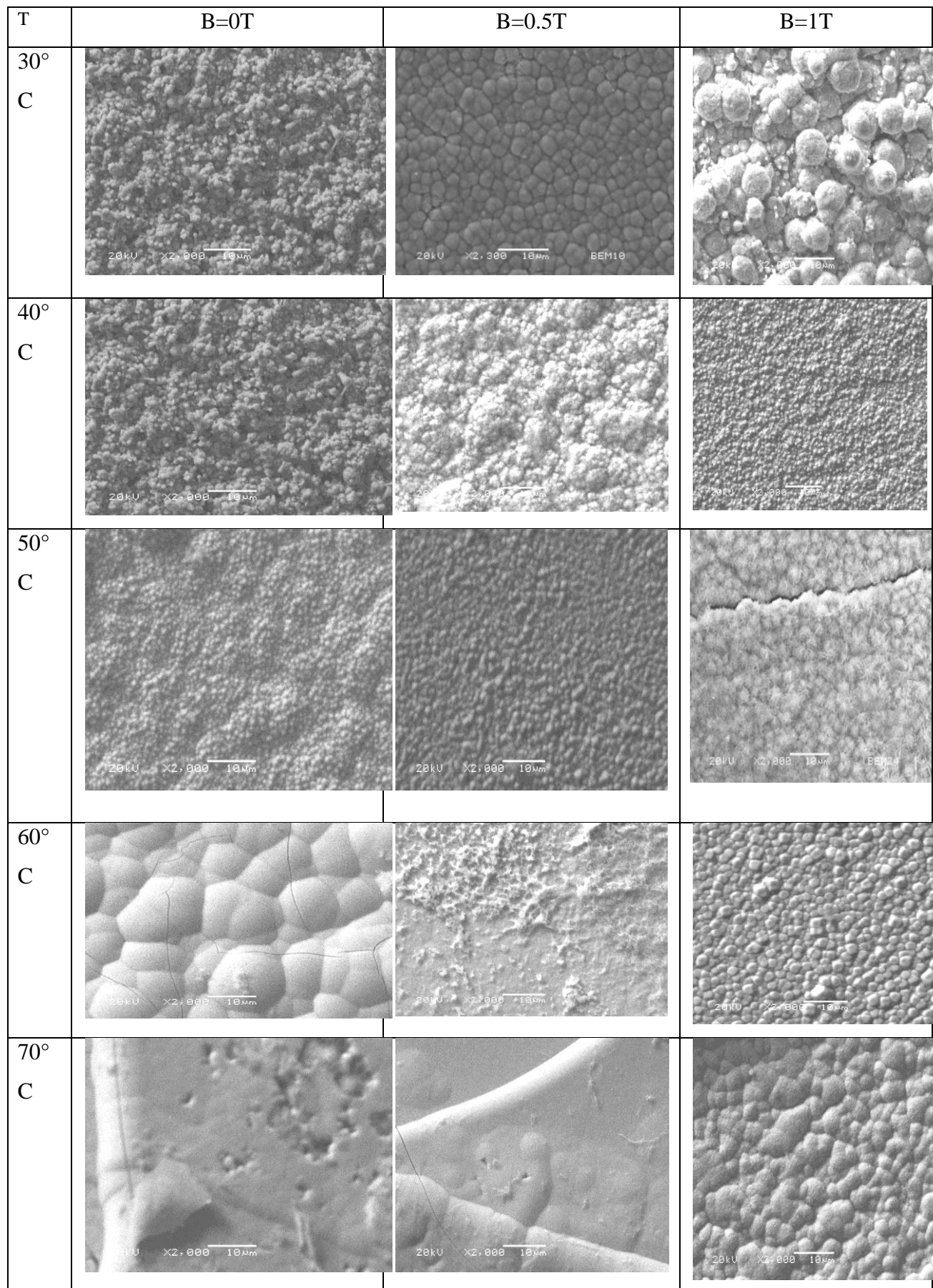


Figure. IV.23. Surface et morphologie des dépôts électrodeposés en cas étudiés
 $B=0T$; $B=0,5T$ et $B=1T$.

IV.8.4 La composition chimique

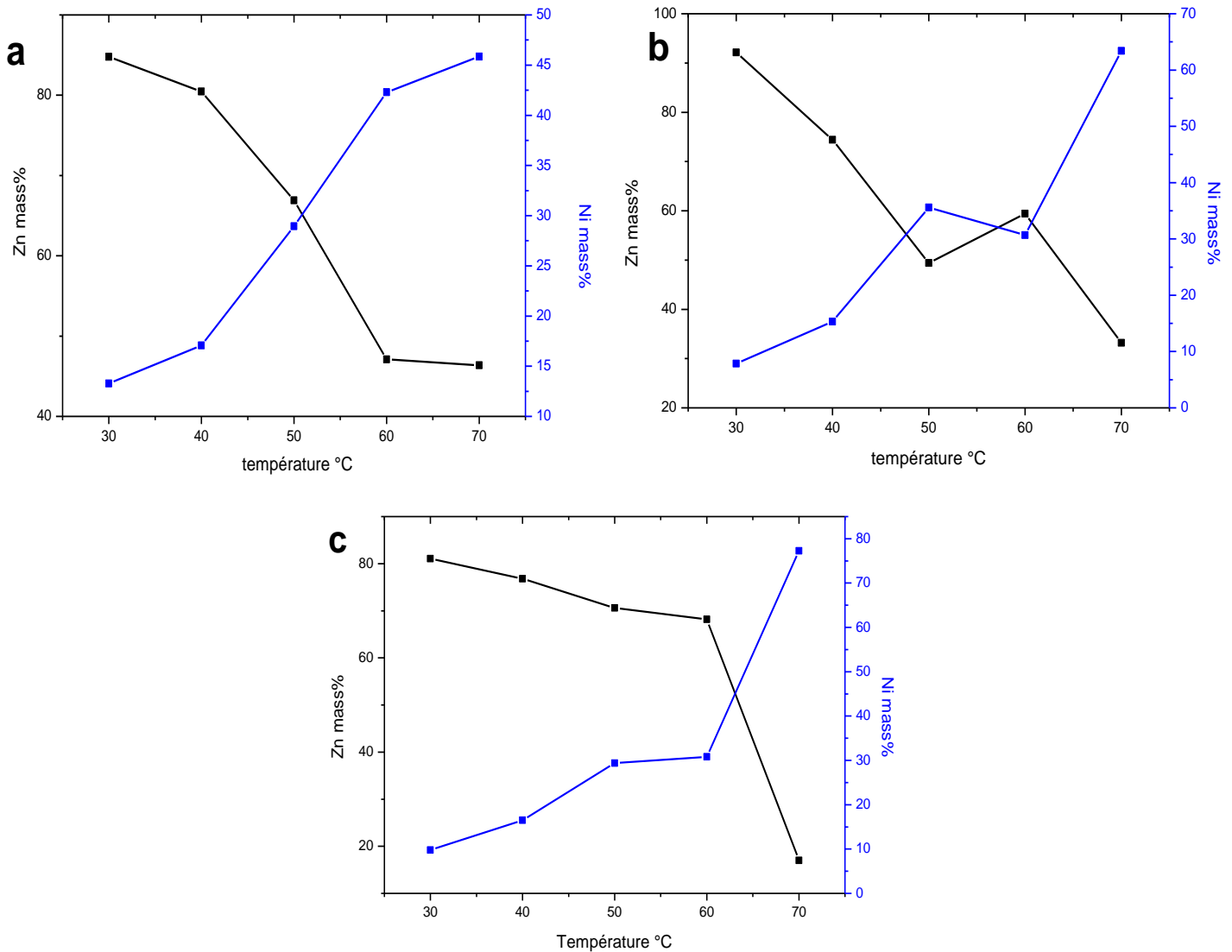


Figure IV.24. Evolution de la composition du dépôt Zn-Ni en fonction des températures étudiées dans les trois cas ; a (0T) ; b(0,5T) ; c(1T). (D'après les mesure EDX)

Dans cette partie, nous étudions la composition chimique des dépôts avec l'analyse EDX. Les résultats sont illustrés sur la figure IV.24 (a, b, c). En absence du champ magnétique (*figure 4a*), nous remarquons l'augmentation du pourcentage de Ni entre 30°C et 50°C. L'augmentation de la température de 30 à 50°C entraîne une diminution significative du pourcentage de Zn dans le dépôt, confirmant que l'augmentation de la température favorise le dépôt de Ni conformément aux travaux de G.

Roventi et al [132]. Cependant, l'évolution de la composition en nickel n'est pas significative entre 60 et 70°C dans notre étude.

La figure. IV.24.b, montre l'effet des deux paramètres ; température et champ $B = 0,5T$. La teneur en nickel augmente de la même manière que sans champ magnétique mais jusqu'à 70°C; un saut de 30,67 à 63,42% en poids en pourcentage entre 60 et 70°C. Cette augmentation apparaît brusquement en appliquant un champ de 1T (*figure. IV.24.c*) jusqu'à 77,29% en poids. Ce résultat vérifie directement que la forte augmentation de la teneur en nickel au-dessus de 60°C est causée par la présence de B. Certains travaux, attribuent ce phénomène à la transition de la codéposition anormale à une normale [141].

Selon les résultats indiqués dans la figure. IV.24, il y a une augmentation de la composition en nickel proportionnelle à l'augmentation de température. La variation de la composition en nickel du revêtement confirme la synergie de l'effet convectif du champ magnétique perpendiculaire et de la température, qui est évident à 70 ° C, notamment sous induction de $B=1T$.

Nous pouvons déduire que la teneur en Ni, en variant la température, a une influence significative sur la morphologie et la granulométrie des dépôts. Ce résultat confirmé par d'autres travaux [184].

Conclusion

Nous avons étudié l'influence de la température en absence et en présence du champ magnétique dans une configuration perpendiculaire sur les caractéristiques des dépôts Zn-Ni. Sur la base des résultats expérimentaux obtenus pour les alliages Zn-Ni, nous pouvons conclure :

- La phase α -Ni Zn est formée dans les dépôts à 70°C.
- L'élargissement de certains pics est attribué à la taille réduite des cristaux.
- Une augmentation de la teneur en nickel apparaît à 70°C et 1T ce qui est expliqué par une synergie entre, champ magnétique convective et température diffusionnelle.

REFERENCES

- [170] H.Y. Lee, S.G. Kim, Characteristics of Ni deposition in an alkaline bath for Zn–Ni alloy deposition on steel plates, *Surface and Coatings Technology* 135 /69. (2000)
- [171] L.C. Li, Y. Zhang, S. Deng, Effect of ammonium on low-temperature electrode-position of Ni–P alloys, *Materials Letters* 57 /3444. (2003).
- [172] X. Qiao et al. Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc–nickel alloy coatings . *Electrochimica Acta* 89 /771– 777. (2013).
- [173] C. Iwakura, T. Edamoto, H. Tamura, effect of relatively weak magnetic fields on electrochemical reactions, *Denki Kagaku*, 9 /596. (1984).
- [174] Zulema A. Mahmud et al. *Procedia Materials Science* 9 /377 – 386. (2015)
- [175] S.-P. Gou, I.-W. Sun. *Electrochimica Acta* 53 /2538–2544. (2008)
- [176] Fratesi R, Roventi G. *Electrodeposition of Zinc-Nickel coatings from a chloride bath containing*. *J Applied Electrochemistry*; 22/657-662. (1992)
- [177] S. Chouchane et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 506 /575–580. (2010)
- [178] A.M. Alfantazi, G. Brehaut, U. Erb, *The effects of substrate material on the microstructure of pulse-plated Zn–Ni alloys*, *Surface and Coatings Technology* 89 (1997) 239.
- [179] M. Kwon et al. / *Surface & Coatings Technology* 288 /163–170. (2016)
- [180] S.S. Abdelrehim, E.E. Fouad, S.M. Abdelwahab, *Electroplating of zinc–nickel binary alloys from acetate baths*, *Electrochimica Acta* 41 /1413. (1996).
- [181] A. Franczak et al. *Applied Surface Science* 258 /8683– 8688. (2012).
- [182] N. Eliaz et al. *Surface & Coatings Technology* 205 /1969–1978. (2010)
- [183] V.R.Rao et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*,345 /48–54. (2013)
- [184] Z. Feng et al. *Surface & Coatings Technology* 270 /47–56. (2015).

Conclusion générale

L'ensemble des résultats de cette thèse montre des effets d'un champ magnétique appliqué sur une électrode lors de l'électrodéposition de revêtements d'alliage zinc-nickel et sur leurs propriétés. L'électrodéposition de cet alliage implique un mécanisme d'adsorption complexe comportant des processus diffusionnels dépendant de la composition du bain, de la densité du courant imposé à l'électrode de travail, de la température du dépôt et de l'amplitude du champ magnétique appliqué sur la cellule électrochimique. Ainsi, l'utilisation du champ magnétique permet de quantifier des variations obtenues en régime hydrodynamique faible.

L'introduction du chlorure d'ammonium dans le bain d'électrolyse a permis non seulement à étudier la cinétique de l'électrodéposition du Ni^{2+} , mais également à combiner cet effet à un champ perpendiculaire. L'étude électrochimique pour deux concentrations en chlorure d'ammonium nous a permis de distinguer deux effets différents, de ce fait les points spécifiques suivants peuvent être relevés :

- Lorsque NH_4Cl est introduit en concentration moyenne (1M), il minimise le dégagement de l'hydrogène en favorisant un dépôt Zn-Ni compact et uniforme, ainsi que la formation de la phase γ - $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ sous induction $B=1\text{T}$ qui indique une augmentation de teneur en Ni dans le dépôt. D'une autre part, affinement de la taille des grains allant jusqu'à une structure nanocristalline sous induction magnétique.
- A forte concentration (4M), le chlorure d'ammonium favorise plutôt l'évolution de l'hydrogène qui provoque la fissuration des dépôts. Cependant sous induction $B=0,5\text{T}$ la qualité du dépôt est améliorée, ainsi que l'apparition des dendrites sous induction $B=1\text{T}$.
- L'effet du NH_4Cl (1M) est devenu nuisible à cause de l'apparition des cracks, en augmentant le courant cathodique à $i=-40\text{mA/cm}^2$.
- L'électrodéposition du Zn-Ni dépend fortement de la nature du substrat. La surface du substrat présente une influence remarquable, sur l'uniformité du dépôt, la structure ainsi que le mécanisme de l'électrodéposition.

- A $i = -40 \text{ mA/cm}^2$; l'effet du NH_4Cl (1M) est devenu nuisible à cause de l'apparition des cracks. Cependant, dans le cas de $B = 1 \text{ T}$, on note la disparition de ces cracks accompagné d'une augmentation de la teneur en nickel dans le dépôt.
- la température permet de mettre en évidence l'effet notable du champ dans l'étude de la cinétique des réactions des réductions. Par conséquent, l'augmentation de la réduction de nickel conduit à une transition entre une codeposition anormale à une codeposition normale avec l'apparition $\alpha\text{-NiZn}$.
- La variation de la composition en nickel confirme la synergie de l'effet convectif du champ magnétique perpendiculaire et de la température qui active la déposition du Ni^{2+} sous induction $B = 1 \text{ T}$.

Résumé

L'emploi des revêtements métalliques nécessite un procédé d'élaboration économiquement intéressant dont ce travail de thèse on fait partie. De ce fait, nous avons retenu une voie électrochimique pour l'élaboration des dépôts Zinc-Nickel sous induction magnétique.

Les dépôts obtenus sous une variété de conditions présentent différentes propriétés (morphologie, structure, composition chimique) chacune de ces propriétés nécessite donc des méthodes d'analyse appropriées, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) couplé par EDXS et la diffraction à rayons X (XRD).

Dans la première partie de cette thèse, des dépôts Zn-Ni sont élaborées sous différentes intensités de champ magnétique perpendiculaire; en absence et en présence de NH_4Cl avec deux concentrations (1 M, 4 M). Une modification du courant d'électrolyse est également étudiée. Les résultats de cette étude ont montré une combinaison du B et de NH_4Cl dans le transport de matière et la réduction du H^+ dans plusieurs cas.

La deuxième partie, est consacrée à l'étude de l'effet de la température combinée à l'effet magnétohydrodynamique sur la structure des dépôts Zn-Ni. Les résultats de cette partie ont révélé que les différences observées au niveau de la composition en nickel, de phases cristallographiques et de la morphologie des films, sont expliquées notamment par la réaction de dégagement d'hydrogène et de l'évolution des espèces intermédiaires adsorbées. L'effet synergétique est significatif à 70°C sous champ 1T dont l'apparition d'une codéposition normale.

Nos résultats fournissent des données expérimentales, permettant une contribution à l'électrodéposition des alliages métalliques sous champ magnétique perpendiculaire, qui peuvent avoir même un intérêt industriel.

MOTS CLES

Champ magnétique perpendiculaire, Zinc–Nickel, Transport de matière, Température, NH_4Cl , Magnétohydrodynamique.

Abstract

The use of metallic coatings requires an economically interesting process of elaboration of which this thesis work is a part. Therefore, we have chosen an electrochemical process for the development of Zinc-Nickel deposits under magnetic induction. The deposits obtained under a number of conditions that show different properties (morphology, structure, chemical composition), each of which requires appropriate analytical methods, such as scanning electron microscopy (SEM) coupled with EDXS and X-ray diffraction (XRD).

In the first part of this thesis, Zn-Ni deposits were developed under different perpendicular magnetic field intensities; in the absence and presence of NH_4Cl with two concentrations (1 M, 4 M). A modification of the electrolysis current was also studied. The results of this study showed a combination of B and NH_4Cl in the matter transport and H^+ reduction in many cases.

The second part is devoted to the study of the effect of temperature combined with the magnetohydrodynamic effect on the Zn-Ni structure. The results obtained revealed that the differences observed in the nickel composition, crystallographic phases and morphology of the films are explained in particular by the hydrogen evolution reaction and the evolution of the adsorbed intermediate species. The synergistic effect is significant at 70°C under 1T field, with the appearance of a normal codeposition.

Our results provide experimental data, allowing a contribution to the electrodeposition of metal alloys under perpendicular magnetic field, which may have even an industrial interest.

KEYWORDS

Perpendicular magnetic field; Zinc-Nickel; Matter transport; Temperature; NH_4Cl ; Magnetohydrodynamics.

الملخص

يتطلب استخدام الطلاءات المعدنية عملية تطوير مثيرة للاهتمام من الناحية الاقتصادية والتي تعتبر هذه الأطروحة جزءاً منها. لذلك ، اخترنا طريقاً كهروكيميائياً لإنتاج لدائن الزنك والنيكل تحت الحث المغناطيسي. تُظهر الترسيبات التي تم الحصول عليها في ظل ظروف مختلفة خصائص مختلفة (البنية ، التركيب و التركيب الكيميائي) ، لذا تتطلب كل خاصية من هذه الخصائص طرقاً تحليلية مناسبة ، مثل المسح المجهر الإلكتروني وانحراف الأشعة السينية.

في الجزء الأول من هذه الأطروحة ، تم تطوير رواسب الزنك والنيكل تحت شدة مجال مغناطيسي متعامد مختلفة ؛ في غياب وفي وجود كلوريد الامونيوم بتركيزين (1 مول ، 4 مول). كما تمت دراسة تعديل تيار التحليل الكهربائي. أظهرت نتائج هذه الدراسة اقتران تركيبة محلول الدراسة بالتأثير المغناطيسي الهيدروديناميكي على بنية رواسب الزنك والنيكل.

كشفت نتائج هذا الجزء أن الاختلافات التي لوحظت في تكوين النيكل والمراحل البلورية ومورفولوجيا الطبقة المترسبة تفسر على وجه الخصوص من خلال تفاعل تطور الهيدروجين وتطور الأنواع الوسيطة. يكون التأثير التآزري مهماً عند 70 درجة درجة مئوية تحت حقل 1تاسلة ، بما في ذلك الترميز نقل المادة وإرجاع الهيدروجين. توفر نتائجنا بيانات تجريبية ، مما يسمح بالمساهمة في إنتاج الطلاء للسبائك المعدنية تحت مجال مغناطيسي عمودي ، والتي قد تكون ذات أهمية صناعية.

الكلمات المفتاحية

المجال المغناطيسي العمودي.الزنك-النيكل.نقل المادة .كلوريد الامونيوم.درجة الحرارة الهيدروديناميك.

