

PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

6.1

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU DEPOT ELECTROLYTIQUE  
DES ALLIAGES FER-NICKEL

*par*

*Jean VALIGNAT*

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble

Rapport CEA-R-3454

1968

Fa

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

C.E.N. SACLAY B.P. n°2, 91-GIF-sur-YVETTE - France

CEA-R-3454 - VALIGNAT Jean

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU DEPOT ELECTROLYTIQUE  
DES ALLIAGES FER-NICKEL

Sommaire. - En employant une méthode coulométrique par dissolution anodique intensiostatique, nous avons étudié le dépôt potentiostatique du nickel, du fer et des alliages fer-nickel.

Nous avons pu montrer que le minimum de la courbe  $I = f(t)$  enregistrée au cours du dépôt est dû probablement au blocage momentané de la surface par l'hydrogène et que la syncrystallisation du fer et du nickel est responsable de l'anomalie du dépôt simultané de ces deux éléments.

1968

63 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

---

CEA-R-3454 - VALIGNAT Jean

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE ELECTRODEPOSITION OF IRON-NICKEL ALLOYS

Summary. - Using a coulometric technique based upon the anodic intensiostatic dissolution, we studied the potentiostatic deposition of nickel, iron and nickel iron alloys.

We have shown that the minimum of the curve  $I = f(t)$  (deposition current versus time) is probably due to the transitory blocking of the surface by hydrogen and that the syncrystallisation of nickel and iron is responsible for the anomalous codeposition of these two elements.

1968

63 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

A partir de 1968, les rapports CEA sont classés selon les catégories qui figurent dans le plan de classification ci-dessous et peuvent être obtenus soit en collections complètes, soit en collections partielles d'après ces catégories.

Ceux de nos correspondants qui reçoivent systématiquement nos rapports à titre d'échange, et qui sont intéressés par cette diffusion sélective, sont priés de se reporter à la lettre circulaire CENS/DOC/67/4690 du 20 décembre 1967 que nous leur avons adressée, et qui précise les conditions de diffusion.

A cette occasion nous rappelons que les rapports CEA sont également vendus au numéro par la Direction de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, Paris 7<sup>e</sup>.

## PLAN DE CLASSIFICATION

- |   |  |
|---|--|
| <p><b>1. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ISOTOPES ET DES RAYONNEMENTS</b></p>  | <p><b>8. PHYSIQUE</b></p> <p>8. 1 Accélérateurs<br/>8. 2 Electricité, électronique, détection des rayonnements<br/>8. 3 Physique des plasmas<br/>8. 4 Physique des états condensés de la matière<br/>8. 5 Physique corpusculaire à haute énergie<br/>8. 6 Physique nucléaire<br/>8. 7 Electronique quantique, lasers</p> |
| <p><b>2. BIOLOGIE ET MEDECINE</b></p> <p>2. 1 Biologie générale<br/>2. 2 Indicateurs nucléaires en biologie<br/>2. 3 Médecine du travail<br/>2. 4 Radiobiologie et Radioagronomie<br/>2. 5 Utilisation des techniques nucléaires en médecine</p>      | <p><b>9. PHYSIQUE THEORIQUE ET MATHÉMATIQUES</b></p>   |
| <p><b>3. CHIMIE</b></p> <p>3. 1 Chimie générale<br/>3. 2 Chimie analytique<br/>3. 3 Procédés de séparation<br/>3. 4 Radiochimie</p>   | <p><b>10. PROTECTION ET CONTRÔLE DES RAYONNEMENTS. TRAITEMENT DES EFFLUENTS</b></p> <p>10. 1 Protection sanitaire<br/>10. 2 Contrôle des rayonnements<br/>10. 3 Traitement des effluents</p>   |
| <p><b>4. ETUDES DU DOMAINE DE L'ESPACE</b></p>  | <p><b>11. SÉPARATION DES ISOTOPES</b></p>  |
| <p><b>5. GEOPHYSIQUE, GEOLOGIE, MINÉRALOGIE ET MÉTÉOROLOGIE</b></p>   | <p><b>12. TECHNIQUES</b></p> <p>12. 1 Mécanique des fluides - Techniques du vide<br/>12. 2 Techniques des températures extrêmes<br/>12. 3 Mécanique et outillage</p>   |
| <p><b>6. MÉTAUX, CÉRAMIQUES ET AUTRES MATÉRIAUX</b></p> <p>6. 1 Fabrication, propriétés et structure des matériaux<br/>6. 2 Effets des rayonnements sur les matériaux<br/>6. 3 Corrosion</p>  | <p><b>13. UTILISATION ET DÉVELOPPEMENT DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE</b></p> <p>13. 1 Centres d'études nucléaires, laboratoires et usines<br/>13. 2 Études économiques, programmes<br/>13. 3 Divers (documentation, administration, législation, etc...)</p>   |
| <p><b>7. NEUTRONIQUE, PHYSIQUE ET TECHNOLOGIE DES RÉACTEURS</b></p> <p>7. 1 Neutronique et physique des réacteurs<br/>7. 2 Refroidissement, protection, contrôle et sécurité<br/>7. 3 Matériaux de structure et éléments classiques des réacteurs</p> |  |

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2 200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII<sup>e</sup>.

The C.E.A. reports starting with n° 2 200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII<sup>e</sup>.

N° d'ordre  
866

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

### LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean VALIGNAT

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU DÉPÔT ÉLECTROLYTIQUE  
DES ALLIAGES FER-NICKEL

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 décembre 1967, devant la Commission d'Examen

MM. E. BONNIER      Président

J. BESSON  
G. CAUQUIS  
J. GUITTON      } Examineurs

à mes parents

à ma femme

A Monsieur le Professeur BESSON  
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure  
d'Electrochimie et d'Electrometallurgie

Le travail qui fait l'objet de ce mémoire, a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur BESSON, dans le Laboratoire de recherches de la Société Industrielle Bull General Electric, situé au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

J'exprime ici ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur BESSON pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant de diriger ce travail et pour l'intérêt qu'il y a porté. Par ses conseils avertis il m'a fait profiter en maintes occasions de sa longue expérience.

Monsieur le Professeur BONNIER, Doyen de la Faculté des Sciences de Grenoble, a bien voulu s'intéresser à mon travail et me fait l'honneur de présider la commission d'examen. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

Monsieur le Professeur CAUQUIS a eu l'obligeance de me proposer un second sujet de thèse et à cette occasion m'a ouvert largement les portes de son laboratoire; Je l'en remercie vivement.

A Messieurs GUITTON de la Faculté des Sciences et GIRARD Chef du laboratoire qui m'ont aidé tout au long de ce travail tant sur le plan moral que sur le plan scientifique, j'adresse mes remerciements les plus sincères.

Par l'intermédiaire de Monsieur FEISSEL, puis de Monsieur GALLET Chef de la division Recherches Matériaux, son successeur, je voudrais remercier la Société Industrielle Bull General Electric pour l'aide matérielle qui m'a permis d'entreprendre et de mener à bien ce travail.

En la personne de Monsieur CORDELLE Chef du Service Electronique et de Monsieur GRUNBERG son adjoint, je tiens à remercier le Commissariat à l'Energie Atomique dont j'ai pu bénéficier de l'infrastructure et plus particulièrement du service d'analyse.

Que tous mes camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de mon amicale sympathie pour l'aide efficace qu'ils m'ont apportée et pour l'ambiance agréable qu'ils ont su créer.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION .....	5
CHAPITRE I - TECHNIQUES EMPLOYEES POUR L'ETUDE DU DEPOT DES FILMS METALLIQUES MINCES .....	7
1 - Méthode utilisée .....	8
1.1. - Dépôt d'un métal seul .....	8
1.2. - Dépôt d'un alliage . . . . .	10
2 - Appareillage .....	10
2.1. - Description des cellules d'électrolyse .....	10
2.1.1. - Cas des dépôts sur or .....	10
2.1.2. - Cas des dépôts sur mercure .....	12
2.2. - Montage électrique .....	15
2.2.1. - Alimentation .....	15
2.2.2. - Ensemble de mesure .....	16
2.2.3. - Ensemble de commutation .....	17
3 - Déroulement des manipulations .....	18
3.1. - Préparation des électrolytes .....	18
3.2. - Traitement de l'électrode d'or .....	20
3.3. - Dépôts, dissolutions et dosages du nickel .....	21
4 - Exploitation des résultats .....	22
CHAPITRE II - ETUDE DU DEPOT DU NICKEL .....	23
1 - Dépôt du nickel sur or .....	23
1.1. - Etude qualitative de la courbe $I = f(t)$ .....	23
1.1.1. - Existence du minimum .....	23
1.1.2. - Evolution du minimum avec la tension cathodique et le pH .....	24
1.1.3. - Mise en évidence du rôle de l'hydrogène .....	25
1.2. - Etude quantitative de la courbe $I = f(t)$ .....	28
2 - Dépôt du nickel sur mercure .....	30
3 - Conclusions .....	32

CHAPITRE III - ETUDE DU DEPOT DES ALLIAGES FER - NICKEL ..... 33

1 - Dépôt sur or ..... 33

1.1. - Mise en évidence de l'anomalie de composition ..... 33

1.1.1. - Courbes  $I = f(t)$  ..... 33

1.1.2. - Courbes  $Q' = f(t)$  ..... 35

1.1.3. - Courbes  $Q - Q' = f(t)$  ..... 35

1.1.4. - Paliers de dissolution ..... 36

1.2. - Influence de la tension cathodique à pH 2,5 ..... 38

1.2.1. - Au voisinage de -900 mV/ecs ..... 38

1.2.2. - Dépôts obtenus avec l'électrolyte (C) pour des tensions plus positives ..... 41

1.3. - Influence du pH pour  $e_c = -900$  mV/ecs ..... 42

1.4. - Influence de la concentration en ions  $Fe^{2+}$  dans l'électrolyte ..... 46

1.5. - Conclusions ..... 47

2 - Dépôts sur mercure ..... 47

2.1. - Dépôts sans dégagement d'hydrogène ..... 48

2.2. - Dépôts avec dégagement d'hydrogène ..... 49

3 - Discussion des résultats ..... 50

RESUME ET CONCLUSION GENERALE ..... 53

INTRODUCTION

Les premières études des alliages électrolytiques renfermant des éléments de la famille du fer ont eu pour but d'améliorer les propriétés physiques des revêtements. C'est ainsi que du cobalt a été ajouté aux dépôts de nickel pour augmenter le brillant et la résistance à la corrosion <sup>(1)</sup>. On s'est aussi intéressé très tôt aux dépôts de fer-nickel, car on pensait que les tensions internes des dépôts de nickel, ainsi que les piqûres étaient dues à la présence d'une certaine quantité de fer provenant des anodes solubles <sup>(2) (3) (4)</sup>.

Les premiers auteurs qui se sont intéressés aux propriétés magnétiques de tels dépôts sont certainement BURNS et WARNER <sup>(5)</sup>, GLASSTONE et ses collaborateurs <sup>(6) à (10)</sup>, WOLF <sup>(11) (12) (13)</sup>; ces recherches ont pris récemment une importance considérable. En effet, pour réaliser des éléments de mémoire rapide dans les calculateurs de grande capacité, on est conduit à remplacer les tores de ferrite par des couches minces de matériau magnétique.

Pour des raisons technologiques, les propriétés magnétiques de ces dépôts ne doivent pas être sensibles aux contraintes mécaniques extérieures. L'alliage le plus utilisé répondant à ces exigences est le "permalloy" ou alliage fer-nickel renfermant 17% de fer.

L'électrolyse n'est pas la seule technique permettant de réaliser ces dépôts dont l'épaisseur doit être de l'ordre de quelques centaines d'Angströms. Ils peuvent aussi être élaborés par évaporation sous vide, décomposition chimique en phase gazeuse, pulvérisation cathodique ou dépôt chimique. Cependant, l'électrolyse semble présenter certains avantages et nous nous sommes proposés d'étudier dans ce travail les problèmes posés par le dépôt électrolytique de ces films.

Le but à atteindre est l'obtention d'une couche ne présentant aucun gradient de composition; or, bien que sa tension d'équilibre soit plus négative que celle du nickel, le fer a tendance à se déposer préférentiellement dans l'alliage. Dans la pratique, pour obtenir l'alliage 83-17 <sup>(x)</sup>, on utilise surtout deux sortes d'électrolytes :

- Soit un électrolyte pauvre en fer tel que celui de WOLF,

(x) - Dans ce qui suit, nous appellerons alliage 83-17, l'alliage à 83% de Ni et 17% de Fe.



- Soit, et c'est le cas dans notre laboratoire, un électrolyte dont la composition est celle de l'alliage à déposer, mais contenant en outre de la thiourée<sup>(14)</sup>.

Le premier de ces bains, trop pauvre en fer et par conséquent trop sensible aux phénomènes de diffusion en phase liquide, ne permet pas de supprimer le gradient de concentration ni même de le limiter à une épaisseur assez faible.

Le second donne des résultats nettement meilleurs mais, malgré cette amélioration, il reste encore un gradient de composition dans les premières couches déposées, ce qui influe dans une large mesure sur les propriétés magnétiques des dépôts.

Pour parfaire la technique de fabrication, il est donc apparu nécessaire de mieux comprendre le mécanisme anormal du dépôt simultané du fer et du nickel et plus particulièrement au cours de la formation des premières couches.

Dans ce but nous avons mis au point une méthode de dosage rapide du fer et du nickel dans les dépôts de couches minces (quantité déposée inférieure à  $400 \mu g$ ), et étudié l'influence de différents paramètres (pH et tension cathodique) sur la composition de ces dépôts. Pour rendre compte des résultats obtenus, diverses hypothèses sont proposées et, dans certains cas, soumises à une vérification expérimentale.

Au total, ce travail comprendra trois chapitres :

- I - Techniques employées pour l'étude du dépôt des films métalliques minces.
- II - Etude du dépôt du nickel.
- III - Etude du dépôt des alliages fer-nickel.

## CHAPITRE I

### TECHNIQUES EMPLOYEES POUR L'ETUDE DU DEPOT DES FILMS METALLIQUES MINCES

Lorsque sur une même électrode plusieurs réactions simultanées se produisent, et c'est le cas au cours du dépôt des éléments de la famille du fer (un dégagement d'hydrogène accompagne toujours le dépôt métallique), le courant qui traverse la cellule d'électrolyse est la somme des courants partiels relatifs aux différentes réactions.

Pour comprendre le mécanisme de la décharge, il faut pouvoir comparer la vitesse de ces réactions, donc connaître leurs courants partiels. Ceux-ci ne pouvant pas se mesurer directement, une méthode d'analyse doit être employée pour leur détermination.

Le choix de la méthode d'analyse est déterminé par la quantité de matière dont on peut disposer. Dans les cas étudiés ici, l'épaisseur moyenne théorique<sup>(x)</sup> du dépôt électrolytique, soit de métaux purs, soit d'alliages (fer et nickel) est inférieure ou égale à  $500 \text{ \AA}$ . Comme la surface utile de la cathode mesure  $8,3 \text{ cm}^2$ , la masse métallique totale est au maximum de  $370 \mu g$ .

Les principales méthodes pouvant convenir à l'analyse de tels dépôts se divisent en deux groupes : méthodes non destructives et méthodes destructives.

Le premier groupe est surtout représenté par la fluorescence X dont la précision aurait pu être acceptable pour des dépôts de  $500 \text{ \AA}$  mais est insuffisante pour l'analyse des dépôts dont l'épaisseur est inférieure à  $200 \text{ \AA}$ .

Les méthodes destructives sont plus nombreuses.

Après mise en solution dans le milieu approprié, il est possible d'utiliser soit l'analyse spectrophotométrique, soit l'analyse par absorption atomique, soit enfin l'analyse polarographique. L'inconvénient de ces méthodes est leur lenteur due en partie à la nécessité d'une mise en solution préalable. Pour cette raison nous avons employé, aussi souvent que possible, une méthode électrochimique, destructive elle aussi, mais plus rapide.

---

(x) - On appellera épaisseur moyenne théorique, l'épaisseur calculée à partir de la masse du dépôt et en prenant comme densité celle du matériau massif.

1 - Méthode utilisée

La méthode utilisée présente quelques différences suivant que l'on étudie le dépôt d'un métal seul ou celui d'un alliage.

1.1. - Dépôt d'un métal seul

Comme nous l'avons déjà signalé, le dépôt du fer ou du nickel s'accompagne toujours d'un dégagement d'hydrogène et nous devons déterminer les quantités respectives des deux éléments formés.

On y parvient de la façon suivante :

Dans un premier temps, nous réalisons un dépôt cathodique potentiostatique de durée  $t$ , qui correspond à une quantité totale d'électricité  $Q$  préalablement choisie. Au moment où cette valeur est atteinte, le courant est inversé automatiquement dans la cellule d'électrolyse et nous dissolvons anodiquement, de manière intensiostatique, le dépôt. La courbe représentant les variations de la tension de l'électrode de travail en fonction du temps présente deux parties au cours de la dissolution.

Le schéma a de la figure 1 explique ces variations. Le courant  $I$  étant imposé, tant qu'il reste du dépôt l'électrode prend la tension constante <sup>(x)</sup>  $e_1$  (tension de dissolution du métal sous courant  $I$ ). Dès qu'il ne reste plus de métal à dissoudre, l'électrode prend la tension  $e_2$  qui correspond à un dégagement d'oxygène.

Pour éviter ce dégagement d'oxygène sur l'électrode, le courant est automatiquement coupé, au moment du saut de tension (la valeur de coupure choisie est de + 150 mV/ecs, valeur voisine de la tension à l'abandon de l'or).

Les variations de la tension et du courant sont représentées dans le schéma b (figure 1). La quantité d'électricité  $Q$  correspond à l'ensemble métal + hydrogène.

La quantité d'électricité  $Q'_M$  mise en jeu au cours de la dissolution correspond uniquement à la masse de métal déposé, dans la mesure où il n'y a pas de réactions secondaires, ce qui est le cas ici, comme le montre l'expérience suivante :

<sup>(x)</sup> En réalité la tension augmente légèrement de façon régulière car il y a un enrichissement en ions métalliques devant l'électrode. Ceci se traduit par une légère translation de la courbe 1 (figure 1. a) vers des tensions positives.

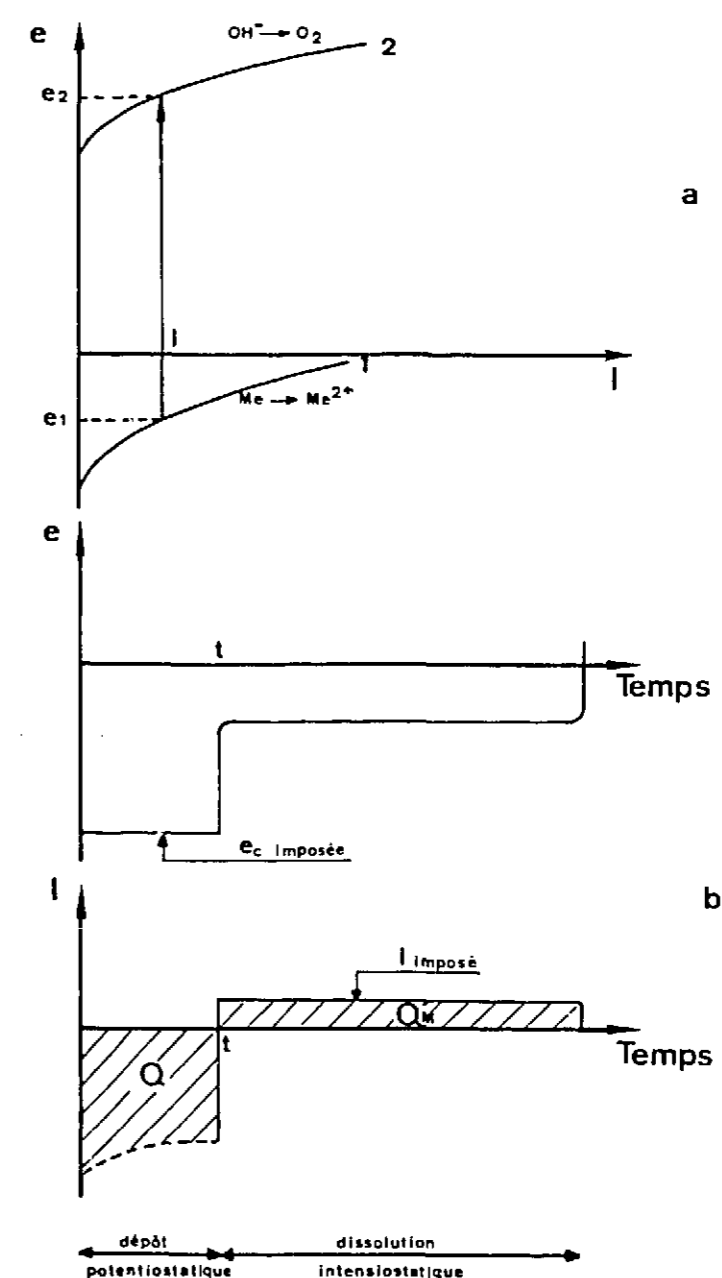


Fig. 1 - Représentation schématique du courant et de la tension au cours d'un cycle. (dépôt - dissolution anodique)

Après avoir fixé une quantité d'électricité  $Q$ , nous avons préparé des dépôts dans des conditions identiques mais nous les avons dissous de manière différente, les uns anodiquement suivant la méthode exposée précédemment, les autres chimiquement après leur préparation. Les résultats donnés dans le deuxième cas par l'analyse spectrophotométrique des solutions, diffèrent de moins de 3% de ceux de l'analyse coulométrique par dissolution anodique.

En résumé, dans le cas d'un métal seul, l'analyse rapide (par coulométrie au cours de la dissolution anodique) de la quantité déposée est possible avec une bonne précision même pour des dépôts dont l'épaisseur moyenne est de l'ordre de 30 Å. La différence entre  $Q$  et  $Q'_M$  correspond à la quantité d'hydrogène adsorbé et dégagé.

### 1.2 - Dépôt d'un alliage

Le problème de l'étude du dépôt d'un alliage binaire est plus complexe car il faut déterminer la quantité des deux éléments métalliques déposés ainsi que la quantité d'hydrogène formé. La méthode coulométrique de dissolution anodique intensiostatique, décrite au paragraphe 1.1., reste applicable à la détermination de la masse métallique totale; en effet, les alliages fer-nickel se dissolvent anodiquement de la même manière qu'un métal pur. On observe, en fonction du temps, un palier de tension suivi d'une augmentation brusque marquant la fin de la dissolution. Dans une première expérience du même type que celle décrite au paragraphe 1.1., nous obtenons donc  $Q'_{M_1 + M_2}$  qui correspond à la masse métallique totale. La différence  $Q - Q'_{M_1 + M_2}$  correspond à l'hydrogène.

Une deuxième expérience est nécessaire pour connaître séparément  $Q'_{M_1}$  et  $Q'_{M_2}$ . Pour cela, nous réalisons un dépôt identique à celui qui a servi à déterminer la masse totale et nous le dissolvons chimiquement dans une solution d'acide sulfurique concentrée et chaude. Dans cette solution, nous dosons ultérieurement, par polarographie, l'un des deux éléments métalliques. L'autre est déterminé par différence avec la masse totale. Dans ces conditions, la méthode est plus longue mais elle reste toutefois plus rapide que l'analyse classique des deux éléments métalliques.

### 2 - Appareillage

Le montage utilisé comprend deux ensembles distincts : les cellules d'électrolyse et l'appareillage électronique.

#### 2.1. - Description des cellules d'électrolyse

Dans cette étude nous avons surtout utilisé une cellule permettant de réaliser des dépôts et dissolutions sur une électrode plane en or, comme c'est le cas dans la technique pratique de préparation d'une mémoire plane. En outre, pour confirmer certaines hypothèses, nous avons été conduits à travailler sur une cathode de mercure. Les deux cellules employées sont décrites brièvement ici :

##### 2.1.1. - Cas des dépôts sur or

La cellule (Figure 2), construite en plexiglas, se compose de deux parties principales : le corps et le couvercle. Le corps est formé de deux parallélépipèdes allongés A et B

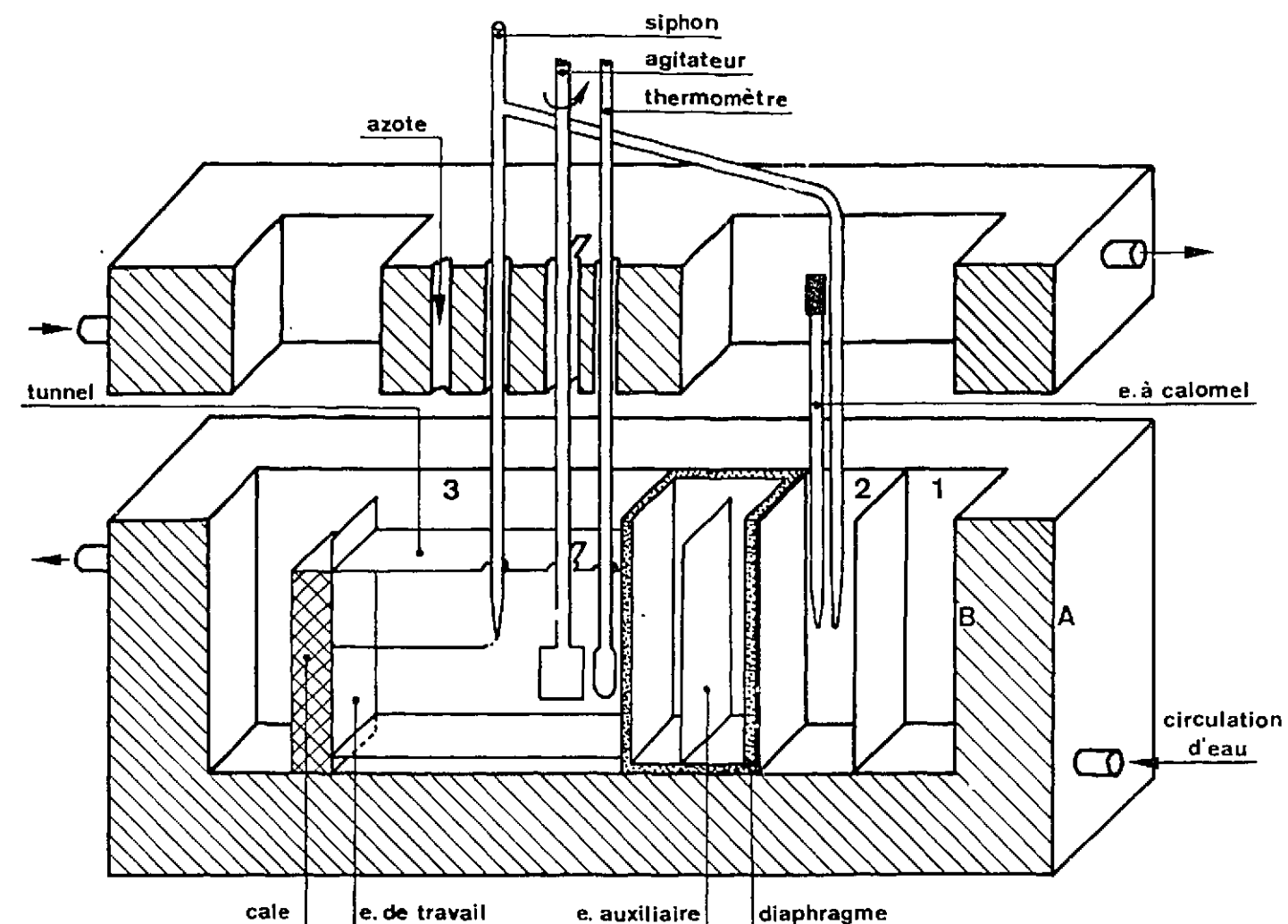


Fig. 2 - Cellule d'électrolyse utilisée pour les dépôts sur or.

ayant leur face supérieure au même niveau. L'espace compris entre A et B constitue une chemise étanche où circule de l'eau à température constante (28°C) provenant d'un ultrathermostat COLORA.

Le parallélépipède intérieur est divisé en trois par des cloisons verticales; les deux premiers compartiments 1 et 2 remplis d'électrolyte servent, l'un au rinçage de l'électrode avant chaque manipulation, l'autre à la mesure de la tension de l'électrode étudiée. Le troisième, 3, beaucoup plus grand que les deux autres, constitue la cellule d'électrolyse proprement dite. A l'une de ses extrémités se trouve un diaphragme <sup>(x)</sup> rempli d'une solution ayant les mêmes caractéristiques que l'électrolyte (conductivité et pH) mais exempte de sels métalliques

(x) - Les diaphragmes ont été construits en ABS (silicate d'alumine 45%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) par la Société HALDENWANGER de Berlin.

réductibles. Dans les 3/4 de la partie restante du compartiment 3 vient s'insérer un tunnel rempli d'électrolyte jusqu'à sa partie supérieure. Contre sa face verticale opposée à celle du diaphragme, l'électrode de travail est plaquée à l'aide d'une cale actionnée de l'extérieur par un piston et un ressort. L'emploi d'un tunnel présente les avantages suivants :

- il délimite de manière précise et reproductible la surface utile de l'électrode de travail (8,3 cm<sup>2</sup>).

- il supprime le dépôt dans les zones perturbées, c'est-à-dire dans le ménisque formé à la surface libre de l'électrolyte et sur les arêtes de l'électrode.

- enfin, il canalise les lignes de courant venant de la contre-électrode, de même surface utile que celle de l'électrode de travail, ce qui impose une répartition uniforme de la densité de courant.

La face supérieure du tunnel est percée de trois trous permettant de plonger dans l'électrolyte, un thermomètre de précision, un agitateur escamotable au moment du passage du courant, et un siphon. Ce dernier, très effilé, ne perturbe pas la répartition uniforme des lignes de courant, et permet une mesure de tension sans chute ohmique.

Pour améliorer encore la régulation de température, le corps de la cellule est surmonté d'un couvercle creux maintenu, par circulation d'eau, à la même température que la chemise. Les écarts de température de l'électrolyte sont dans ces conditions inférieurs à 0,1°C.

Le couvercle sert aussi à maintenir une atmosphère d'azote au-dessus de l'électrolyte et à fixer le dispositif de réglage de l'extrémité du siphon.

### 2.1.2. - Cas des dépôts sur mercure

La cellule utilisée pour les dépôts sur mercure est de conception beaucoup plus simple (figure 3).

Le principe de fonctionnement (figure 4) est le suivant : les robinets R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> étant fermés, la cellule est remplie d'électrolyte à l'aide de R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> jusqu'à ce que le niveau atteigne le point a. R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont alors fermés puis la réserve de mercure est mise en communication avec la cellule par l'intermédiaire de R<sub>5</sub>. R<sub>5</sub> est fermé lorsque le niveau est en b. R<sub>4</sub> est alors ouvert pour faire couler, par un tube capillaire, le trop plein de mercure. Cette manœuvre permet d'obtenir une surface de mercure toujours identique à elle-même. R<sub>4</sub> étant fer-

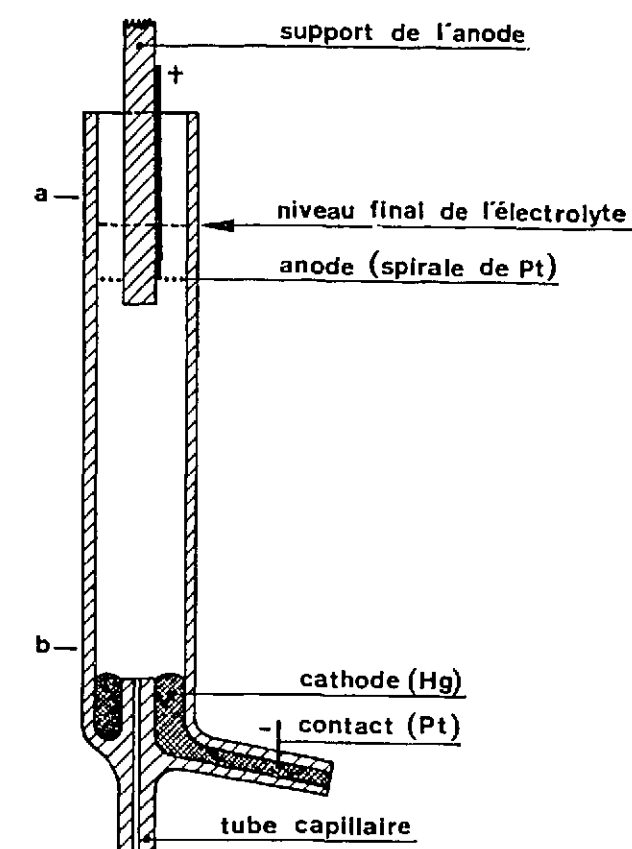


Fig. 3 - Cellule d'électrolyse en verre utilisée pour les dépôts sur mercure.

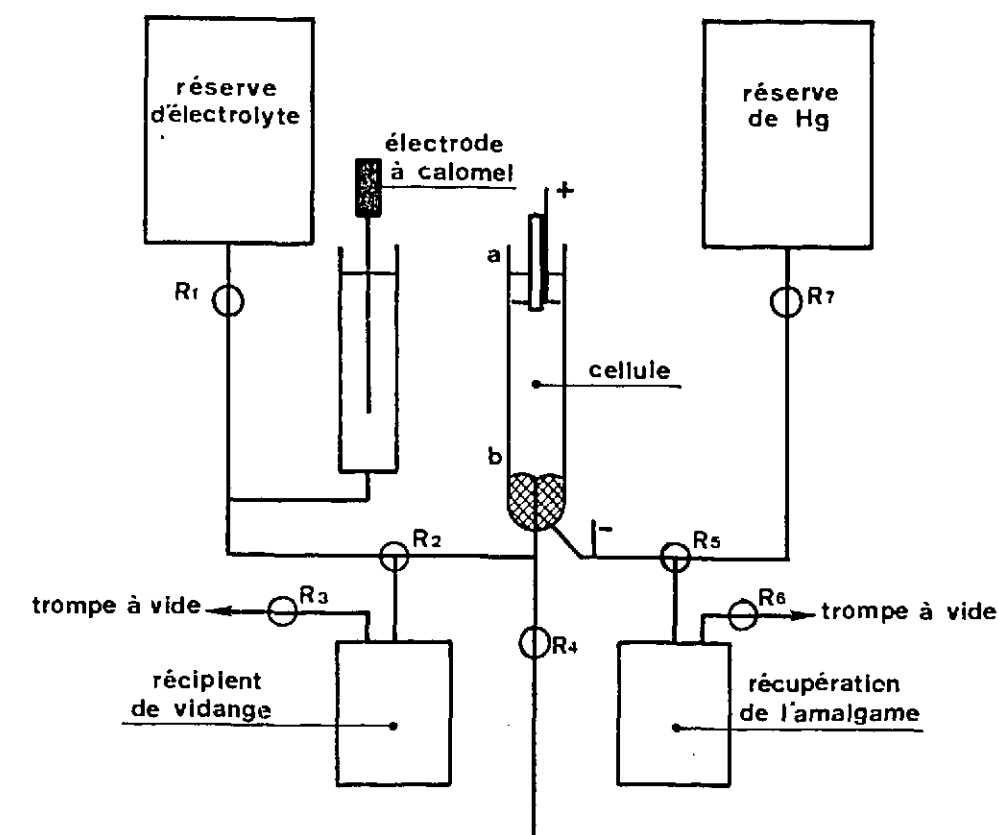


Fig. 4 - Schéma d'ensemble du dispositif utilisé pour le dépôt sur mercure

mé, on ouvre  $R_2$  pour mettre en communication la cellule et le vase dans lequel plonge l'électrode à calomel (x).

Le dosage du métal dissous dans le mercure pose un problème différent de celui du dépôt sur or. Dans ce cas en effet, la méthode de coulométrie intensiostatique par dissolution anodique n'est pas applicable, sans doute par suite de l'oxydation de mercure.

La difficulté principale de ce dosage consiste donc à récupérer la totalité de l'amalgame formé sans entraîner la plus petite trace d'électrolyte (on verra que 1 goutte d'électrolyte contient une quantité de nickel nettement supérieure à celle dissoute dans le mercure).

On opère alors de la façon suivante : après passage du courant, l'électrolyte est aspiré dans le récipient de vidange. L'amalgame est ensuite lavé à l'eau distillée puis aspiré à son tour dans le récipient de récupération où il est encore rincé abondamment. L'expérience montre que dans le cas du fer et du nickel, l'amalgame n'est pas décomposé par ce lavage à l'eau.

Il est ensuite décomposé par une solution d'acide sulfurique. On dose alors le métal dans cette solution, le nickel généralement par polarographie, le fer par absorption atomique.

Pour contrôler ce mode opératoire, nous avons fait des électrolyses correspondant à une quantité d'électricité de 500 mC et pour une tension telle qu'il n'y ait pas de dégagement d'hydrogène (-1200 mV/ecs). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

N°	Quantité de nickel dans le mercure ( $\mu$ g)		Ni moyen ( $\mu$ g)	Ni théorique ( $\mu$ g)
	1er essai	2ème essai		
1	155	150	150 $\pm$ 5	152
2	150	155		
3	145	145		

TABLEAU I

(x) - Le principe de la prise de tension cathodique par un orifice situé au centre d'une électrode est inspiré des travaux de PIONTELLI (15).

La concordance des valeurs figurant dans les deux dernières colonnes montre que, à condition de faire la moyenne de plusieurs résultats d'expériences identiques, la précision est suffisante pour notre étude.

## 2.2. - Montage électrique

Le montage électrique représenté schématiquement figure 5, comprend trois parties: l'alimentation, l'ensemble de mesure et l'ensemble de commutation.

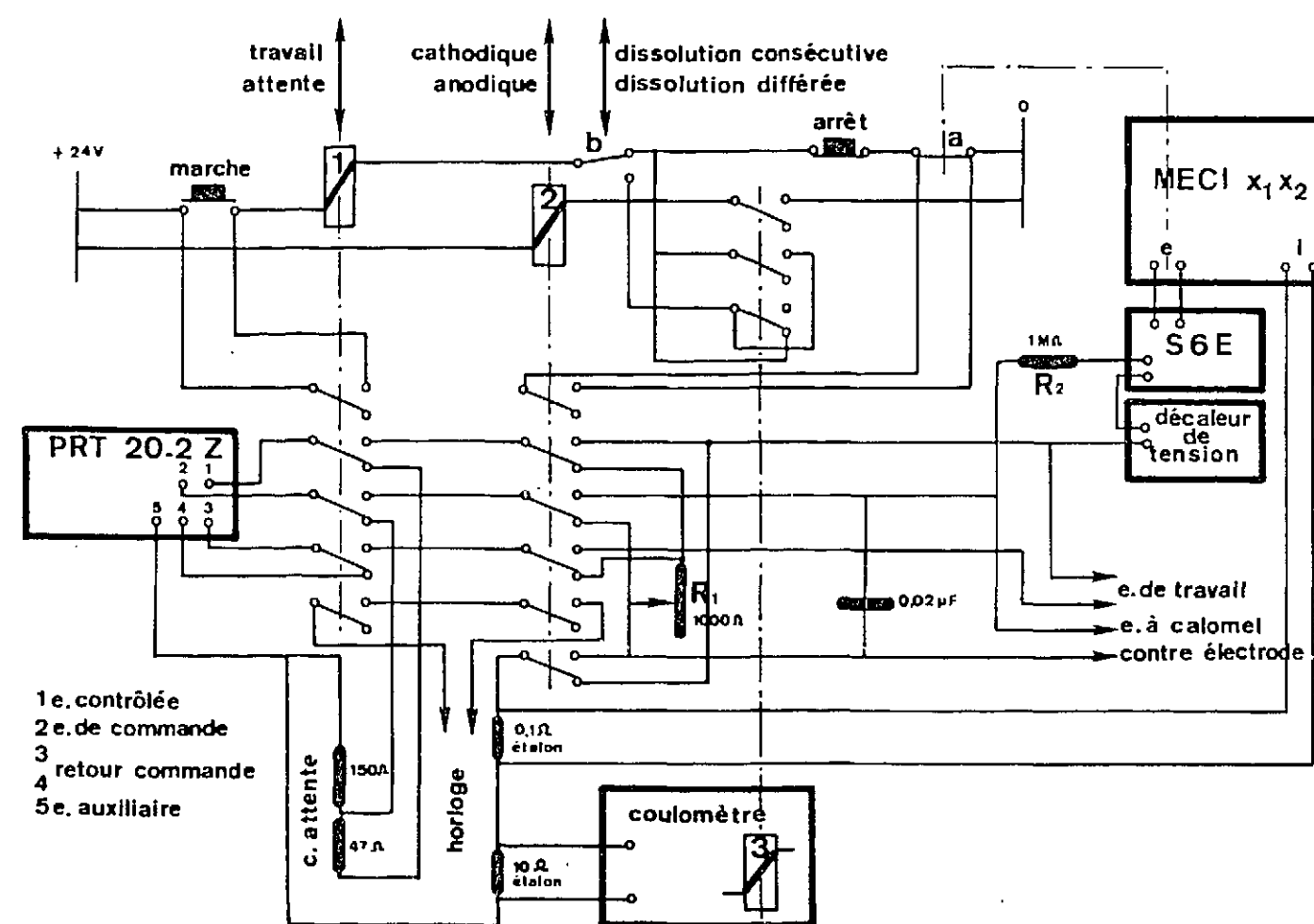


Fig. 5 - Montage électrique

### 2.2.1. - Alimentation

On utilise comme alimentation un potentiostat TACUSSEL à réponse rapide (PRT 20, 2. Z à zérostat). Il fonctionne au cours du dépôt en potentiostat et au cours de la dissolution en intensiostat. Dans les deux cas toutefois, la tension affichée est toujours la même et le cou-

rant de dissolution est réglé à l'aide de la résistance variable  $R_1$ . Pour le bon fonctionnement du potentiostat (pour éviter les oscillations), nous avons été conduits à intercaler un condensateur entre la contre-électrode et l'électrode de référence ainsi qu'une résistance de forte valeur,  $R_2$ , entre l'électrode de référence et le millivoltmètre électronique.

### 2.2.2. - Ensemble de mesure

Quatre grandeurs importantes sont mesurées ici :

- la tension de l'électrode de travail
- le courant total d'électrolyse
- la quantité d'électricité traversant la cellule aussi bien pendant le dépôt que pendant la dissolution
- la durée de dépôt.

La tension de l'électrode de travail par rapport à une électrode à calomel saturé, est mesurée à l'aide d'un millivoltmètre électronique (TACUSSEL S 6 E) à grande impédance d'entrée. La sortie du millivoltmètre est reliée par un pont d'adaptation à l'une des deux voies de l'enregistreur (MECI  $X_1 X_2$ ). Ce montage permet d'enregistrer la tension en bénéficiant de la forte impédance d'entrée du millivoltmètre. Le décaleur de tension, construit au laboratoire, permet de déplacer arbitrairement le zéro de potentiel pour bénéficier au mieux des caractéristiques des divers éléments du montage.

Le courant traversant la cellule est enregistré sur l'autre voie de l'enregistreur. Comme celui-ci est potentiométrique, on mesure en fait la tension aux bornes d'une résistance étalon placée dans le circuit de la contre-électrode.

Le coulomètre à présélection <sup>(x)</sup> permet une mesure précise des quantités d'électricité traversant la cellule.

<sup>(x)</sup> - Le coulomètre à présélection construit au laboratoire (note technique EL/HY à paraître) fonctionne de la façon suivante : la tension prise aux bornes d'une résistance étalon placée dans le circuit de la contre-électrode est appliquée à l'entrée d'un convertisseur tension-fréquence qui fournit des impulsions dont la fréquence est proportionnelle à la tension d'entrée.

Il est construit de telle façon que, lorsque la valeur mesurée atteint la valeur  $Q$  affichée, le relais 3 bascule mais le comptage continue tant que du courant traverse la cellule, comme c'est le cas quand le dépôt est suivi d'une dissolution anodique.

La durée du dépôt est mesurée par une horloge électronique au 1/100 s (fréquence-mètre ROCHAR A 1360 B).

### 2.2.3. - Ensemble de commutation

L'ensemble de commutation est destiné à automatiser le plus possible le montage électrique afin de rendre reproductibles les conditions opératoires. Son fonctionnement est le suivant :

Le relais <sup>(x)</sup> 1 permet de relier le potentiostat  
- soit, lorsqu'il est en position repos, à un circuit résistant symbolisant la cellule d'électrolyse (afin de faire débiter, en permanence, une certaine puissance au potentiostat),

---

(suite renvoi de la page 16)

Ces impulsions sont ensuite mises en forme puis comptées par des décades. Les caractéristiques principales sont les suivantes :

- Précision meilleure que 1%
- Absence d'organes mécaniques, ce qui permet d'intégrer des variations très rapides

- Gammes d'intégration étendues ( $10^4$ ). Dans cette étude nous avons employé la gamme allant de  $100 \mu A$  à  $1 A$ .

- Sélection de l'unité de la gamme affichée.

Dans notre cas :  $100 \mu C$ ,  $1 mC$ ,  $10mC$  ou  $100 mC$ .

---

<sup>(x)</sup> - Comme on ne trouve pas de relais assez rapides à plus de quatre circuits, chaque relais schématisé ici en représente en fait plusieurs fonctionnant simultanément.

- soit, lorsqu'il est en position travail, aux points milieux des contacts du relais 2. Aux positions travail et repos du relais 2 correspondent respectivement le circuit potentiostatique où l'électrode de travail est cathode et le circuit intensiostatique où cette électrode est anode.

Le relais 1 autoalimenté est mis en position travail par action brève sur le bouton poussoir "marche". Il revient dans la position repos soit manuellement (bouton poussoir "arrêt"), soit automatiquement de deux façons différentes :

- à la fin de la dissolution anodique car le contact repos (a) couplé mécaniquement sur la voie de l'enregistreur mesurant la tension, s'ouvre au moment du saut final de tension,

- ou à la fin du dépôt lorsque l'inverseur (b) est dans la position "dissolution différée".

Le relais 2 (passage cathodique-anodique) est commandé par le relais 3 du coulomètre. Lorsque la quantité d'électricité mesurée est comprise entre 0 et la quantité Q affichée, les relais 2 et 3 sont en position travail; ils passent en position repos lorsque la quantité d'électricité Q est atteinte. Deux cas sont alors à envisager :

- Si l'inverseur (b) est dans la position "dissolution consécutive", la dissolution intensiostatique commence aussitôt.

- Si par contre, l'inverseur (b) est dans la position "dissolution différée", le circuit passe toujours en position dissolution mais simultanément le relais 1 commute le potentiostat sur le circuit d'attente et la dissolution anodique n'a pas lieu. Pour la reprendre éventuellement (par exemple à la suite d'un traitement), il suffit de réappuyer sur le bouton "marche"<sup>(x)</sup>.

### 3 - Déroulement des manipulations

#### 3.1. - Préparation des électrolytes

Nous avons utilisé des électrolytes A, B et C permettant de déposer respectivement du nickel, du fer et de l'alliage fer-nickel, et un électrolyte D, servant d'anolyte au cours du dépôt dans les trois cas.

<sup>(x)</sup> - En effet le circuit de la bobine du relais 1 n'a été interrompu que pendant le temps de basculement du relais 3.

Le tableau II donne la composition de ces électrolytes (les produits employés sont tous RP purs pour analyse).

	A	B	C <sup>(x)</sup>	D
NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	250 g/l (0,9 M)		250 g/l (0,9 M)	
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O		53,3 g/l (0,19 M)	53,3 g/l (0,19 M)	
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	25 g/l (0,4 M)	25 g/l (0,4 M)	25 g/l (0,4 M)	25 g/l (0,4 M)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10 H <sub>2</sub> O	qsp ρ = 24 Ω . cm			
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	qsp pH fixé à la valeur désirée			

TABLEAU II

(x) - On remarquera que l'électrolyte C contient 17% de Fe<sup>2+</sup> et 83% de Ni<sup>2+</sup>.

La préparation de l'électrolyte B nécessite quelques précautions pour éviter la précipitation de Fe(OH)<sub>2</sub>. On part dans tous les cas d'une solution d'acide borique (corps le plus difficilement soluble).

Pour obtenir A on ajoute le sulfate NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O et on complète au volume.

Pour obtenir B on ajoute d'abord une solution d'acide sulfurique pour amener le pH entre 2,5 et 3 et on dissout le sulfate FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O. Avant de compléter au volume on ajoute une quantité déterminée de sulfate de sodium Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O de telle sorte que la résistivité de l'électrolyte soit légèrement supérieure à celle désirée. Cette addition est destinée à ramener la résistivité à une valeur proche de celle des électrolytes A et C pour que les quantités ajoutées finalement, soient du même ordre de grandeur et que les variations de volume consécutives soient négligeables.

Pour obtenir C, on dissout d'abord le sulfate NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O et comme le pH est alors voisin de 2,8, on peut ajouter le sulfate FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O avant d'amener la solution au volume final.

La deuxième phase de l'opération consiste à ajuster le pH et la conductivité. Pour ces mesures, nous utilisons simultanément un pH-mètre (METROHM E 300 B) permettant une lecture à 0,01 unité pH sur la gamme étalée, et un conductimètre (TACUSSEL CD6) dont la précision est de 1%.

Cet ajustement se fait par additions successives d'une solution de  $H_2SO_4$  de plus en plus diluée et de  $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ .

Dans toutes nos expériences, la résistivité a été fixée à  $24 \Omega \cdot cm$  (résistivité de l'électrolyte C à pH 2) et le pH entre 2 et 3,5 (x).

Pendant leur préparation, leur conservation et leur emploi, les électrolytes sont maintenus sous atmosphère d'azote purifié.

### 3.2. - Traitement de l'électrode d'or

L'électrode de travail est une feuille d'or (épaisseur 5/10 mm) de dimensions 2,5 x 7 cm. La surface utile définie avec une bonne précision par le bord intérieur du tunnel, est un rectangle de 1,9 x 4,4 cm ( $8,3 \text{ cm}^2$  de surface utile) situé à la partie inférieure de l'électrode. Le contact est assuré par une pince bien au-dessus de la face supérieure du tunnel. Cette précaution est prise pour éviter qu'un film d'électrolyte ne remonte par capillarité entre le contact et l'or, ce qui fausserait complètement la mesure de tension.

L'électrode d'or est d'abord polie au papier abrasif fin, puis à l'alumine et ensuite dégraissée électrolytiquement.

Ces opérations ne se font qu'une fois, lors de la mise en service d'une électrode.

Un autre traitement par contre doit être effectué avant chaque dépôt. Il a pour but de rendre l'état superficiel de l'électrode toujours identique pour que les courbes  $I = f(t)$  enregistrées lors des dépôts suivants soient comparables. Ce traitement comprend les trois opérations suivantes :

(x) - Pour fixer le pH à 3,5 dans A et C on doit augmenter le pH de départ. Nous employons pour cela une solution de NaOH diluée de préférence à  $NH_4OH$  pour ne pas introduire d'ions étrangers et pour éviter la formation éventuelle de complexes avec l'ion nickel.

- immersion de 3 mn dans une solution chaude ( $105^\circ C$ ) de  $H_2SO_4$  (50%) préparée au moment de son utilisation.

- rinçage abondant à l'eau distillée.

- rinçage avec l'électrolyte étudié (ce dernier rinçage s'effectue dans le compartiment I de la cellule d'électrolyse).

L'électrode est ensuite mise en position dans la cellule à l'aide de la cale et du ressort.

Une fois le contact établi, la tension à l'abandon de l'électrode est enregistrée pour vérifier l'efficacité du traitement. En effet, cette tension est liée dans une large mesure à l'état superficiel de l'électrode d'or (quantité de gaz adsorbés, couche d'oxyde ...). Dans notre cas, elle se situe dans une zone s'étendant de +200 à +250 mV/ecs. Il est donc possible d'en conclure que l'électrode possède un état superficiel sensiblement identique d'une manipulation à l'autre.

### 3.3. Dépôts, dissolutions et dosages du nickel

On peut alors, sur l'électrode ainsi préparée, réaliser un dépôt et une dissolution suivant la méthode décrite aux paragraphes 1.1. et 1.2.

Après chaque cycle, on fait subir à l'électrode un nouveau traitement acide.

Dans le cas d'un alliage Fe-Ni, il faut en outre doser par polarographie le nickel contenu dans les solutions résultant de l'attaque chimique des dépôts.

L'électrolyte support utilisé pour ce dosage est une solution molaire de thiocyanate de potassium (16), additionnée de rouge de méthyle comme antimaximum.

Ce milieu présente les avantages suivants :

- il permet de doser le nickel en présence de fer

- comme il est possible de faire des solutions très concentrées de KSCN (11 M), on peut se contenter d'ajouter, à 20 ml de la solution à doser, 2 ml de KSCN 11 M, ce qui ne diminue pratiquement pas la concentration en nickel et recule ainsi la limite de sensibilité de la méthode (la quantité dosable est inférieure à  $15 \mu g$  pour 20 ml de prise d'essai).

- si l'on prend la précaution de faire un étalonnage au cours de chaque série de dosages, la précision est de 3%.



#### 4 - Exploitation des résultats

Après une série d'expériences, pour un électrolyte et une tension cathodique donnés, nous disposons des éléments permettant de tracer, en fonction du temps, les courbes suivantes :

- 1° - la courbe moyenne  $I = f(t)$
- 2° - la courbe  $Q = f(t)$  qui représente la variation de la quantité totale d'électricité
- 3° - la courbe  $Q' = f(t)$  qui représente la quantité d'électricité utilisée pour la formation du dépôt métallique
- 4° - les courbes  $Q'_{M_1} = f(t)$  et  $Q'_{M_2} = f(t)$  qui correspondent au dépôt de chaque métal dans le cas d'un alliage
- 5° - la courbe  $Q - Q' = f(t)$  qui représente la variation de la quantité d'électricité correspondant à l'hydrogène.

Ces courbes permettent déjà de tirer un certain nombre de conclusions mais dans certains cas il est apparu nécessaire de connaître exactement la courbe du courant partiel métallique  $I_M$  en fonction du temps. Pour tracer cette courbe, il suffit de dériver la courbe  $Q'_M = f(t)$  qui est construite point par point.

Il aurait sans doute été possible de représenter analytiquement cette dernière et de construire ensuite sa dérivée, mais nous avons pensé qu'il était préférable d'employer une méthode beaucoup plus simple.

Nous faisons lire la courbe par un enregistreur à suiveur de spot (SEFRAM PDH 7) qui, aux bornes de sa dynamo tachymétrique, fournit une tension proportionnelle à la dérivée de la courbe lue. Cette tension est enregistrée à l'aide d'un autre appareil.

Pour vérifier le bon fonctionnement du système, nous commençons par dériver la courbe  $Q = f(t)$  et nous ajustons les échelles pour retrouver la courbe moyenne  $I = f(t)$ .

Nous pouvons alors obtenir directement la dérivée de la courbe  $Q'$ .

6° - enfin, l'existence des paliers de dissolution permet de déterminer la zone de tension pour laquelle les métaux commencent à se déposer.

## CHAPITRE II

### ETUDE DU DEPOT DU NICKEL

Il a été signalé dans la littérature <sup>(17)</sup> que la courbe  $I=f(t)$  obtenue lors d'un dépôt potentiostatique d'alliage Fe-Ni à partir d'un électrolyte du type "WOLF" sur des fils de cuivre, n'est pas monotone.

Nous avons retrouvé des variations analogues en déposant sur une cathode plane en or, du nickel, du fer et des alliages fer-nickel <sup>(18) (19)</sup>. Aussi, avant d'entreprendre l'étude des alliages, nous avons pensé qu'il était important de bien comprendre le mécanisme du dépôt d'un métal unique et dans ce but nous avons étudié le dépôt du nickel.

#### 1 - Dépôt du nickel sur or

##### 1.1. - Etude qualitative de la courbe $I = f(t)$

##### 1.1.1. - Existence du minimum

Un exemple de courbe  $I = f(t)$  enregistrée pendant le dépôt du nickel sur une cathode d'or est représenté sur la figure 6. On remarque que le courant passe par un minimum prononcé (ABC) avant d'atteindre un régime stationnaire.

Dans la première phase (partie AB de la figure 6), aucun dégagement gazeux n'est visible. Les bulles d'hydrogène se forment, grossissent mais restent fixées sur la cathode. Dans cette première partie, nous avons pu mettre en évidence, à l'aide de la méthode de dissolution anodique, la présence d'un dépôt extrêmement mince de nickel (épaisseur théorique de l'ordre d'une dizaine d'angströms). A partir du point B, le dégagement d'hydrogène commence.

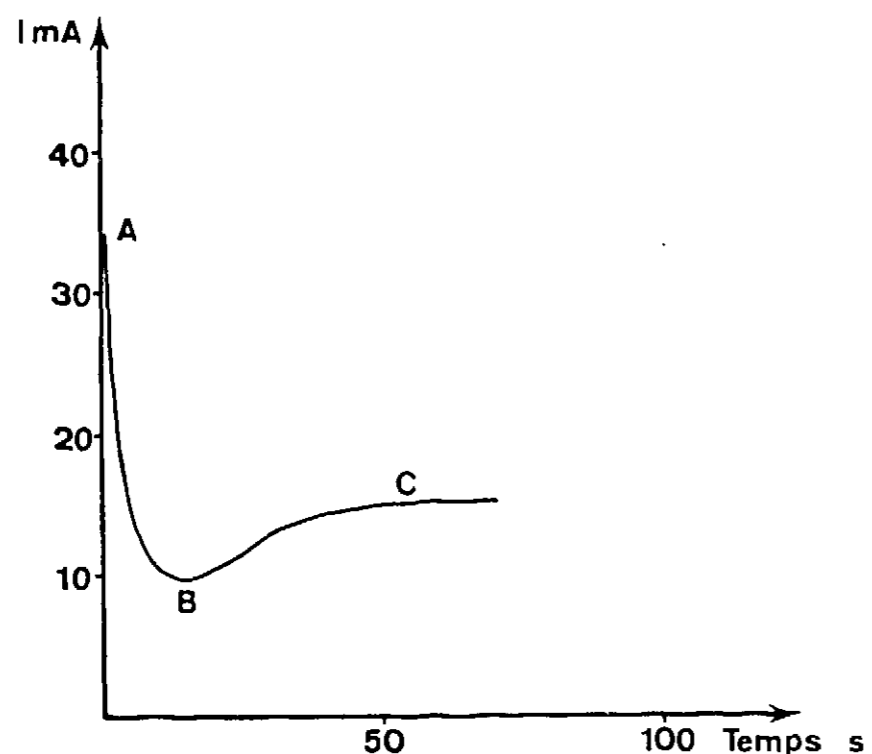


Fig. 6 - Variation, en fonction du temps, du courant total d'électrolyse pour un dépôt potentiostatique de nickel sur or (électrolyte A - pH = 2,5 -  $e_c = -795$  mV/ecs).

1.1.2. - Evolution du minimum avec la tension cathodique et le pH

Si on trace un réseau de courbes analogues pour diverses valeurs de la tension cathodique (figure 7) on s'aperçoit que lorsque cette tension devient de moins en moins négative, l'intensité du minimum diminue tandis que la durée d'électrolyse précédant son apparition augmente.

Pour  $e_c = -675$  mV/ecs le minimum n'est plus visible sur la courbe  $I = f(t)$  mais pour une électrolyse de très longue durée ( $Q = 1000$  mC) on peut encore mettre en évidence la présence de traces de nickel sur la cathode. Par contre, si la même expérience est réalisée pour  $e_c = -600$  mV/ecs, il est impossible de caractériser la présence du nickel. Dans ces conditions, la courbe  $I = f(t)$  ne correspond qu'à la décharge des ions  $H^+$ .

Une variation du pH de l'électrolyte entraîne aussi une modification importante de l'intensité du minimum comme le montre la courbe de la figure 8. Cette dernière courbe suggère que l'existence du minimum est liée à la décharge simultanée de l'hydrogène.

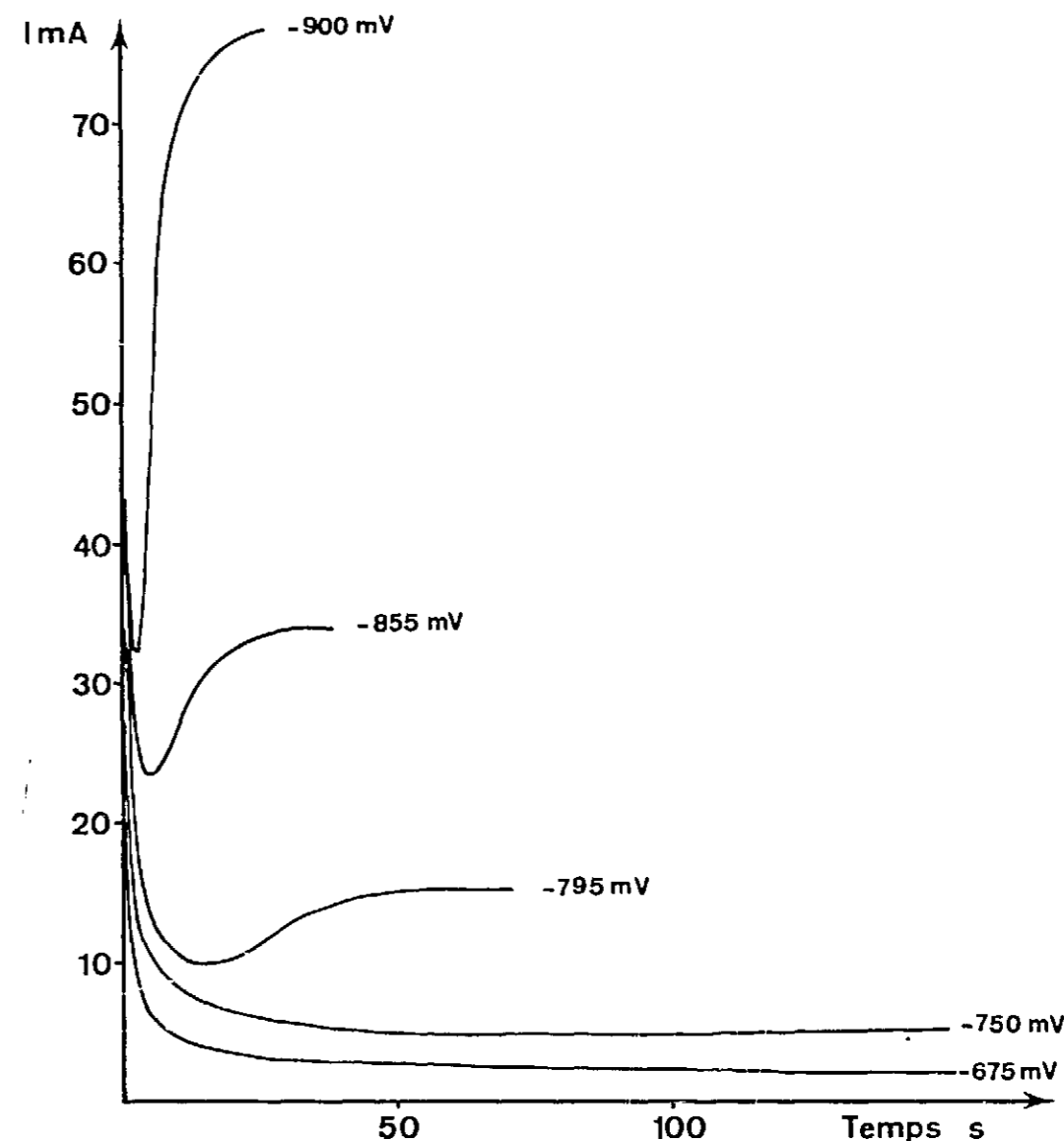


Fig. 7 - Influence de la tension cathodique sur les courbes  $I = f(t)$  (pH = 2,5)

1.1.3. - Mise en évidence du rôle de l'hydrogène

Le rôle de l'hydrogène est mis en évidence par la comparaison des courbes  $I = f(t)$  obtenues en commençant l'électrolyse sur des substrats de natures différentes.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Electrolyte A

pH = 2,5

$e_c = -795$  mV/ecs

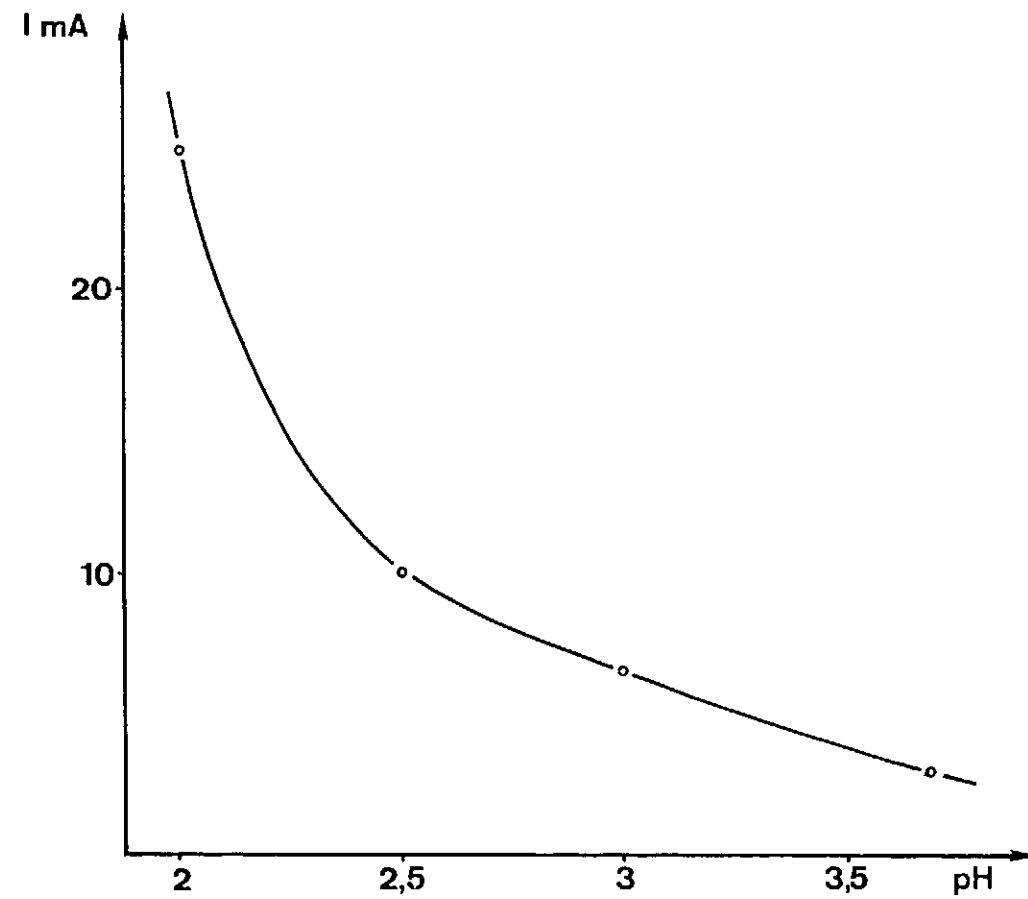


Fig. 8 - Influence du pH sur la valeur de l'intensité du minimum pour  $e_c = -795$  mV/ecs.

Dans un premier temps, nous réalisons un dépôt sur l'électrode d'or ayant subi son traitement habituel. La courbe obtenue (figure 9 a) présente un minimum.

La deuxième partie de l'expérience consiste à réaliser un dépôt dans les mêmes conditions mais en prenant comme cathode une couche de nickel fraîchement préparée, donc renfermant une assez grande quantité d'hydrogène. On opère de la manière suivante :

Un dépôt identique à celui de la figure 9a est d'abord préparé, l'électrolyse étant arrêtée lorsque l'intensité atteint sa valeur stationnaire. Afin d'éliminer un éventuel changement de concentration et de pH devant l'électrode, l'électrolyte est rapidement agité.

L'électrode est alors portée de nouveau à  $-795$  mV/ecs.

Dans ces conditions, la courbe  $I = f(t)$  que l'on obtient (figure 9b) décroît régulièrement.

La dernière partie de l'expérience a pour but de tracer la courbe  $I = f(t)$  que l'on obtient en commençant l'électrolyse sur une électrode de nickel ne contenant pas ou peu d'hydrogène. Au lieu de prendre comme électrode une feuille de nickel, nous avons préféré employer un dépôt identique à celui de la figure 9 a pour que l'état de surface (taille des cristaux et porosité du substrat), soit le même.

Après sa préparation, ce premier dépôt doit donc être dégazé. Divers traitements ont été essayés mais le seul qui ait donné une couche dégazée, ni passive, ni oxydée, est l'immersion pendant plusieurs minutes dans l'eau distillée à l'ébullition. Toutefois, ce traitement n'est pas parfait : en effet, une bande très étroite sur le pourtour du dépôt a été certainement oxydée car elle se dissout anodiquement assez mal.

Le dépôt dégazé est ensuite rincé avec l'électrolyte et mis en place dans une cellule identique à celle qui a servi à son élaboration mais dont le tunnel est de section légèrement inférieure de telle sorte que la zone perturbée soit éliminée. Dans ces conditions, on peut déposer une nouvelle couche de nickel et enregistrer la courbe  $I = f(t)$  correspondante.

Pour comparer cette dernière aux précédentes, il est nécessaire de la transformer par affinité dans le rapport des sections des deux tunnels.

La courbe ainsi obtenue est représentée sur la figure 9c.

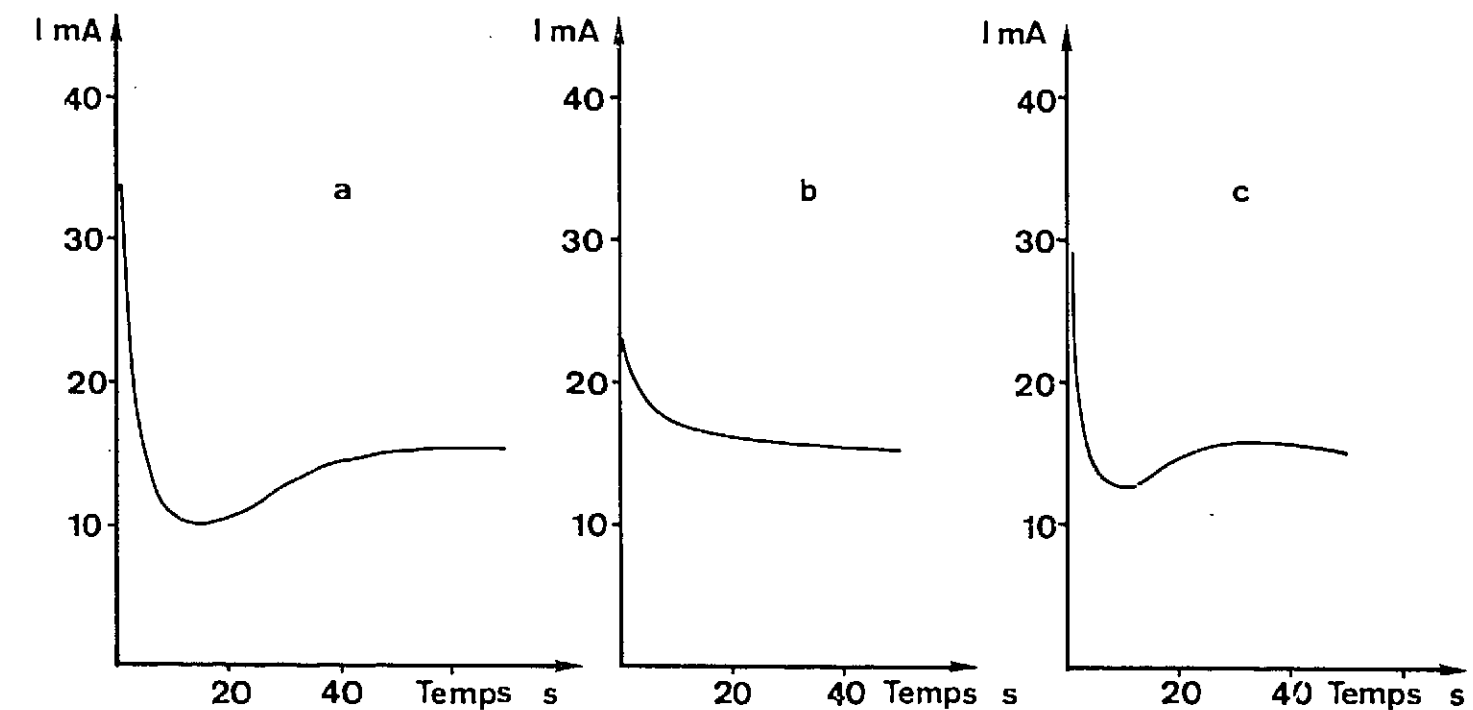


Fig. 9 - Variation en fonction du temps du courant total d'électrolyse pour un dépôt potentiostatique de nickel. (Electrolyte A - pH = 2,5 -  $e_c = 795$  mV/ecs)  
 a dépôt de nickel sur or  
 b dépôt de nickel sur nickel hydrogéné  
 c dépôt de nickel sur nickel dégazé

On remarque à nouveau un minimum.

En résumé, lorsque le dépôt du nickel est accompagné d'un courant partiel  $I_{H_2}$  important (dépôt sur or ou sur nickel dégazé), la courbe  $I = f(t)$  présente un minimum, alors que si l'électrolyse débute sur une couche de nickel déjà hydrogénée, cette courbe est monotone.

Cette expérience, tout en montrant que le minimum est bien lié à la cinétique initiale de formation de l'hydrogène, permet aussi de conclure qu'il n'est dû, ni à une variation de surface géométrique consécutive au dépôt du nickel sur l'or, ni à une modification de la surtension de l'hydrogène lorsque le substrat change progressivement de nature.

1.2. - Etude quantitative de la courbe  $I = f(t)$

Nous venons de voir que l'existence d'un minimum est liée à la cinétique initiale de décharge des ions  $H^+$ . Mais comme la courbe totale  $I = f(t)$  est la somme de deux courbes partielles,  $I_{Ni} = f(t)$  et  $I_{H_2} = f(t)$ , nous ne pouvons rien conclure quant au mécanisme propre de ces deux réactions simultanées.

En effet, un minimum peut très bien résulter de l'addition de deux courbes monotones, l'une croissante, l'autre décroissante, ou de la somme d'une courbe à minimum et d'une courbe monotone (figure 10).

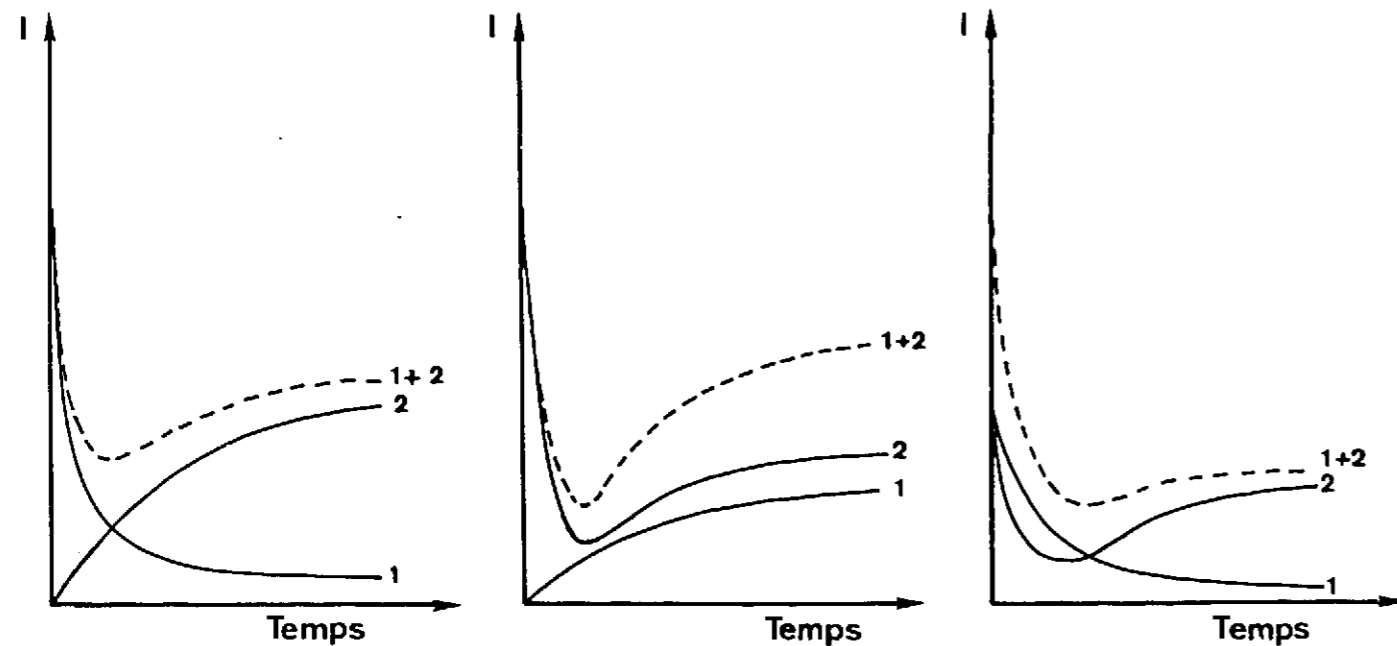


Fig. 10 - Diverses possibilités pour l'obtention d'un minimum sur une courbe résultant de la somme de deux autres

Pour lever cette ambiguïté, nous avons tracé la courbe  $Q'_{Ni} = f(t)$  suivant la technique (dépôt suivi d'une dissolution anodique) décrite précédemment (1.1., chapitre 1).

Cette courbe est représentée sur la figure 11 a.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Electrolyte A

pH = 2,5

$e_c = -795$  mV/ecs

courant de dissolution : 4 mA.

Ces conditions ont été choisies pour les raisons suivantes :

1° -  $e_c = -795$  mV/ecs : Pour cette valeur de la tension, avec l'électrolyte utilisé, le minimum, tout en étant bien marqué, se manifeste au bout d'un temps assez long pour qu'il soit possible d'exploiter la partie décroissante de la courbe.

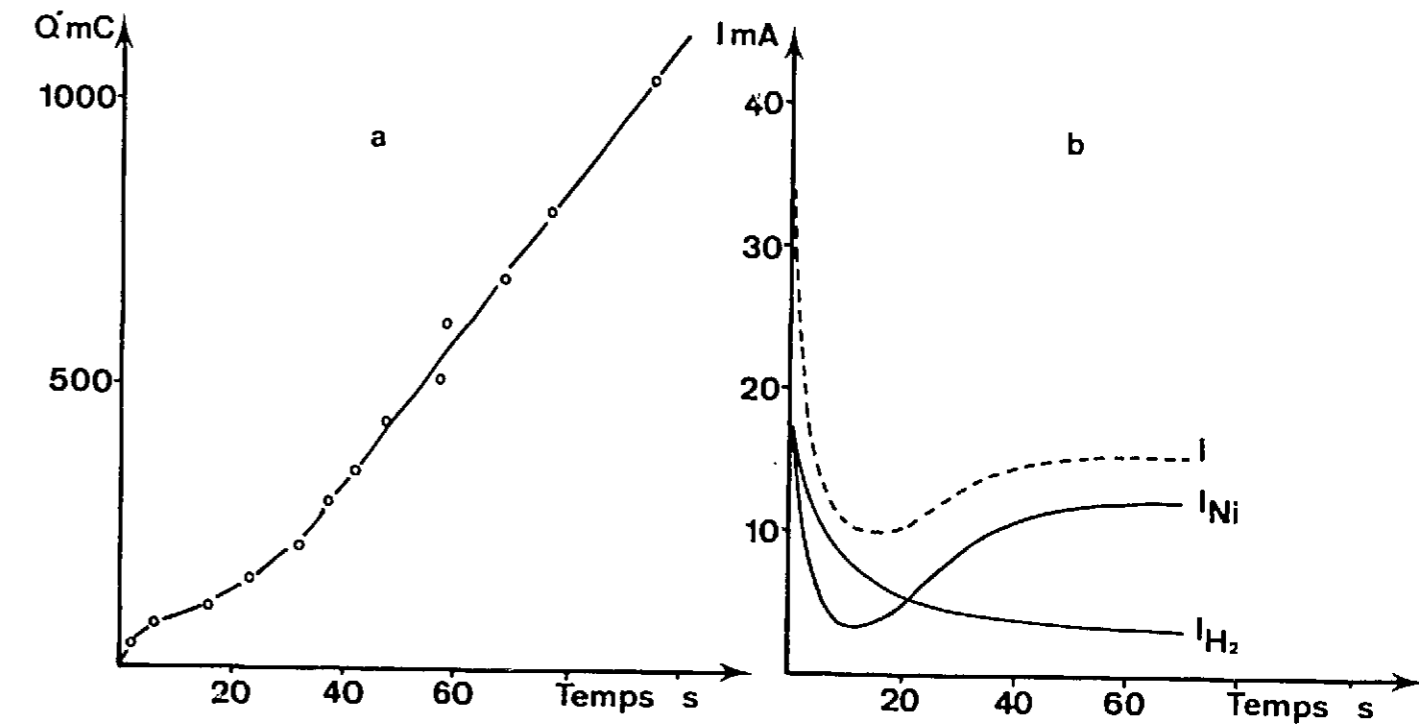


Fig. 11 - Variation en fonction du temps de :

a  $Q'_{Ni}$

b  $I, I_{Ni}$  et  $I_{H_2}$

( $e_c = -795$  mV/ecs - pH = 2,5).

2° - Courant de dissolution 4 mA : Pour cette intensité, la durée du palier de dissolution des couches les plus minces étudiées, est d'une dizaine de secondes, ce qui est grand devant le temps de réponse mécanique de l'enregistreur.

A partir de la courbe  $Q'_{Ni} = f(t)$ , nous avons tracé en employant la méthode de dérivation (4 - chapitre I), la courbe partielle  $I_{Ni} = f(t)$ . Sur la figure 11 b cette courbe est comparée à la courbe totale moyenne  $I = f(t)$ . Nous avons aussi construit sur la même figure, la courbe  $I_{H_2} = f(t)$  obtenue par différence des deux courbes précédentes.

On remarque sur la figure 11 b que le minimum de la courbe  $I = f(t)$  est dû au minimum de la courbe  $I_{Ni} = f(t)$ . L'existence de ce minimum montre que le dépôt du nickel sur un substrat d'or ou de nickel non hydrogéné (donc pour lequel  $I_{H_2}$  est élevé au départ), est considérablement freiné dans son déroulement initial. Pour expliquer ce phénomène, deux possibilités sont à envisager.

1°/ - L'hydrogène adsorbé en grande quantité bloque d'abord la surface pour tout autre processus. Puis, comme le dégagement gazeux commence au minimum et comme le courant partiel  $I_{H_2}$  décroît régulièrement, ce blocage affecte une portion de moins en moins grande de la surface et  $I_{Ni}$  peut augmenter.

2°/ - Le fort courant partiel  $I_{H_2}$  provoque au voisinage immédiat de l'électrode une augmentation momentanée du pH (20) (21) (22), diminuant l'activité des ions  $Ni^{2+}$  par formation d'hydroxyde et abaissant ainsi par polarisation de concentration le courant partiel  $I_{Ni}$ .

L'agitation créée par le dégagement d'hydrogène après le minimum homogénéise la solution et augmente ainsi la concentration en ions  $Ni^{2+}$ , soit par apport de nouveaux ions, soit par redissolution de l'hydroxyde lorsque le milieu redevient plus acide.

Remarque - Comportement du fer

Quelques manipulations identiques à celles décrites ci-dessus pour le nickel, montrent que le dépôt du fer sur or présente exactement les mêmes caractéristiques, notamment l'existence du minimum dans certains domaines de tension.

2 - Dépôt du nickel sur mercure

Pour déterminer la plus vraisemblable des deux hypothèses proposées de l'explication du minimum, à savoir la précipitation d'hydroxyde ou le blocage de la surface, nous avons étudié le dépôt du nickel sur une cathode de mercure où la surface doit se régénérer plus facilement que sur une cathode solide.

La comparaison ne sera évidemment valable qu'avec certaines précautions :

- le pH de la couche cathodique doit atteindre, au cours de l'électrolyse, la même valeur.
- le rapport des courants partiels  $I_{Ni}/I_{H_2}$  doit être du même ordre de grandeur.

Or, quelle que soit la tension imposée, dans les limites de notre appareillage, il a été impossible de réaliser ces conditions avec l'électrolyte A à pH 2,5 car le rendement en nickel est toujours proche de l'unité. Par contre, elles peuvent être remplies par abaissement du pH ou de la concentration en nickel.

En diminuant le pH, il est en effet possible de trouver un domaine de tension cathodique où le rendement en nickel n'est plus voisin de l'unité, mais alors, on ne sait rien sur la valeur finale du pH au voisinage de la cathode.

La solution que nous avons finalement adoptée est de diminuer la concentration en nickel dans l'électrolyte.

L'électrolyte  $A_1$  utilisé, a la composition suivante :

$NiSO_4, 7 H_2O$	: 5 g/l	(0,018 M)
$H_3BO_3$	: 25 g/l	(0,4 M)
$H_2SO_4, Na_2SO_4$	: qsp	$\rho = 24 \Omega.cm$ et $pH = 2,5$

Dans cet électrolyte un minimum peu accentué existe encore sur or pour une tension de - 1000 mV/ecs.

Par contre, sur mercure, dans tout le domaine de tension étudié ( - 1000 à -2000 mV/ecs), la courbe  $I = f(t)$  est monotone décroissante. La figure 12 représente celle qui correspond à - 1800 mV/ecs, tension pour laquelle le rendement moyen est sensiblement le même que sur or.

De plus nous avons toujours obtenu une courbe du même type quelle que soit la concentration en métal ( de 2,5 à 250 g/l de  $NiSO_4, 7H_2O$ ) et que la formation d'amalgame soit accompagnée ou non d'un dégagement d'hydrogène.

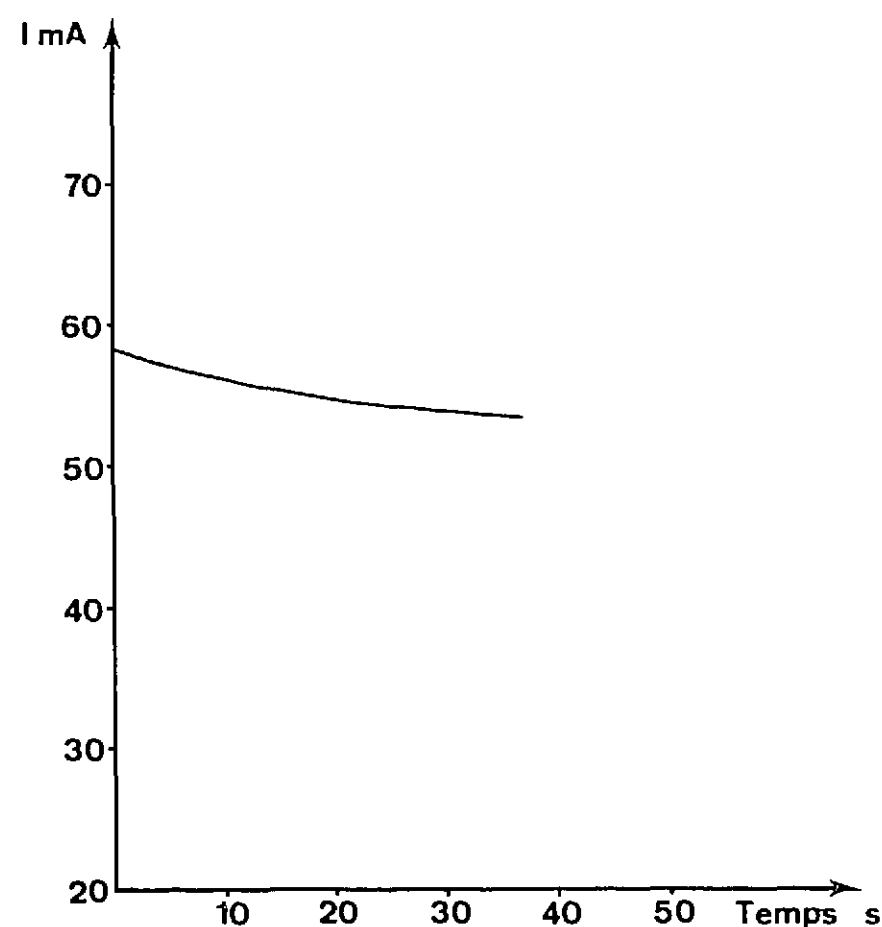


Fig. 12 - Variation, en fonction du temps, du courant total d'électrolyse pour un dépôt potentiostatique de nickel sur mercure, (électrolyte A<sub>1</sub> - pH = 2,5 - e<sub>c</sub> = -1800 mV/ecs)

### 3 - Conclusions

L'ensemble de ces observations nous permet de conclure que le minimum de la courbe  $I = f(t)$  observé au cours du dépôt potentiostatique du nickel sur une cathode d'or, est dû au blocage de la surface par l'hydrogène et non à une modification locale du pH. Ce blocage ne se manifeste pas sur le mercure. On constate en effet que sur l'or les bulles de gaz formées restent en un point précis de la surface, tandis que sur mercure, ces bulles se déplacent à la surface du ménisque et viennent se rassembler à sa partie supérieure avant de se dégager.

Il est évidemment impossible de préciser si le blocage de la surface dont nous venons de parler, commence à l'échelle atomique des centres actifs ou constitue seulement un phénomène macroscopique dû au recouvrement de la surface par une couche gazeuse.

Il est très probable que les mêmes remarques sont valables pour le dépôt du fer.

## CHAPITRE III

### ETUDE DU DEPOT DES ALLIAGES FER-NICKEL

Outre l'existence du minimum étudié au chapitre précédent, le dépôt potentiostatique en couches minces d'un alliage fer-nickel sur une cathode d'or, présente la particularité signalée dans l'introduction : le fer a tendance à se déposer préférentiellement au nickel dans l'alliage.

Nous nous proposons ici d'étudier ce phénomène.

#### 1 - Dépôts sur or

Pour comprendre le mécanisme du dépôt de l'alliage, nous le comparons à celui de ses constituants pris séparément dans les mêmes conditions (température, pH, résistivité et concentration).

##### 1.1. - Mise en évidence de l'anomalie de composition

Pour mettre en évidence l'anomalie du dépôt simultané nous déposons le nickel, le fer et l'alliage sur or, respectivement à partir des électrolytes A, B et C à pH 2,5 et pour une même tension cathodique e<sub>c</sub> = -900 mV/ecs. Le choix de cette tension résulte d'un compromis. En effet, pour e<sub>c</sub> = -900 mV/ecs, la cinétique de décharge des ions Ni<sup>2+</sup> est déjà très rapide dans (A) tandis que celle des ions Fe<sup>2+</sup> est encore très lente dans (B).

##### 1.1.1. - Courbes $I = f(t)$

La figure 13 représente les courbes  $I_{total} = f(t)$  obtenues à partir des différents électrolytes.

Deux remarques sont à faire :

1°/ - Pour cette tension faiblement négative, la courbe relative au dépôt du fer seul est encore monotone, mais le métal se dépose tout de même en faible quantité (ce phénomène est identique à celui observé pour le nickel, 1.1.2. chapitre II).

2°/ - La courbe relative au dépôt de l'alliage se situe entre celles qui correspondent respectivement au dépôt du fer et du nickel seuls.

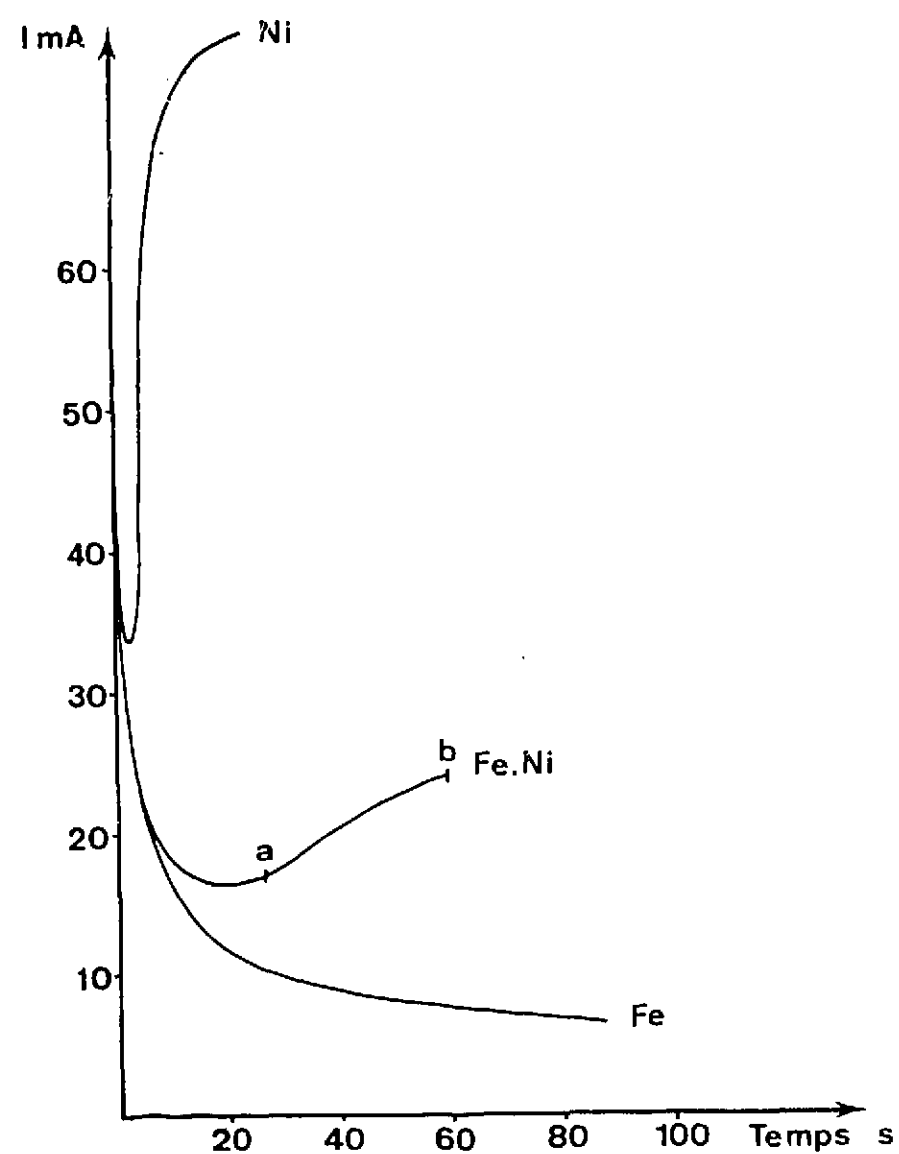


Fig. 13 - Variation, en fonction du temps, du courant total d'électrolyse pour un dépôt potentiostatique de nickel, de fer et d'alliage fer-nickel.  
( $e_c = -900 \text{ mV/ecs}$  -  $\text{pH} = 2,5$ ).

Or, étant donné que dans ces conditions, le fer seul ne se dépose pratiquement pas, on aurait pu s'attendre à obtenir une courbe voisine de celle relative au nickel.

Cette diminution du courant total d'électrolyse, observée lorsque l'électrolyte A est remplacé par C peut s'expliquer à priori de deux manières différentes :

- ou bien la cinétique de décharge des ions  $\text{H}^+$  est considérablement ralentie au cours de la formation de l'alliage.

- ou encore le dépôt du nickel est inhibé lorsque les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  sont présents simultanément dans la solution (C).

1.1.2. - Courbes  $Q'_M = f(t)$

Pour choisir entre les deux hypothèses précédentes, nous avons tracé les courbes  $Q' = f(t)$  relatives aux dépôts de nickel (A) et de fer (B) ainsi que celles qui correspondent à ces mêmes éléments lorsqu'ils sont déposés simultanément.

Ces quatre courbes sont rassemblées sur la figure 14A.

Leur comparaison montre que :

1° - si l'électrolyte ne contient que du fer (B) le dépôt métallique est pratiquement inexistant tandis que si les deux éléments sont présents dans la solution (C), la concentration du fer est très importante dans l'alliage <sup>(23) (24)</sup>. Dans ce dernier, en outre, la quantité de nickel déposé est très inférieure à celle que l'on obtient à partir de l'électrolyte (A) <sup>(25)</sup>.

2° - le pourcentage de fer augmente avec la durée de l'électrolyse, donc avec l'épaisseur du dépôt.

Par exemple si l'électrolyse est arrêtée en a (début de la partie croissante de la courbe  $I_{\text{total}}(\text{FeNi}) = f(t)$  figure 13), l'alliage renferme 50% de fer, tandis que si elle est arrêtée en b (début du régime stationnaire), ce pourcentage atteint 59%.

1.1.3. - Courbes  $Q - Q' = f(t)$

La figure 14 B représente les quantités d'électricité  $Q - Q'$  utilisées pour la décharge des ions  $\text{H}^+$  dans les électrolytes A, B et C. Ces quantités sont très voisines au cours du dépôt d'un métal seul (fer ou nickel).

Elles sont supérieures à celle observée pendant le dépôt de l'alliage.

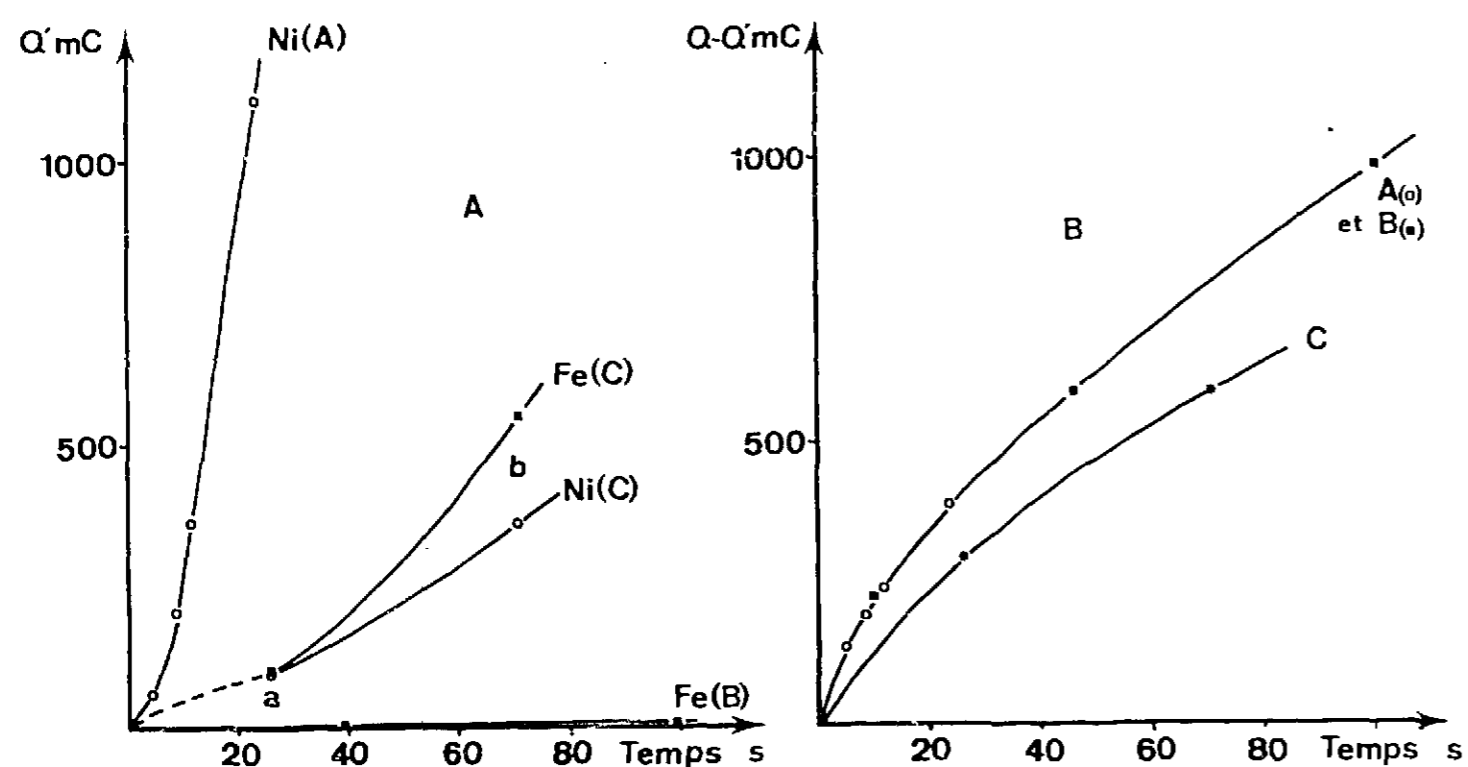


Fig. 14 - Variation en fonction du temps de :  
 A  $Q'$  métal  
 B  $(Q - Q')$  hydrogène  
 ( $e_c = -900 \text{ mV/ecs} - \text{pH} = 2,5$ )

1.1.4. - Paliers de dissolution

Sur la figure 15 nous avons rassemblé divers paliers de dissolution :

- dissolution d'un dépôt de nickel seul
- dissolution d'un dépôt de fer.

Pour que le palier soit assez long et pratiquement horizontal, il faut que le dépôt métallique soit relativement épais. La courbe de la figure 15 correspond donc à un dépôt élaboré sous une tension plus négative que  $-900 \text{ mV/ecs}$ .

- dissolution des deux alliages correspondant respectivement aux points a et b de la figure 13.

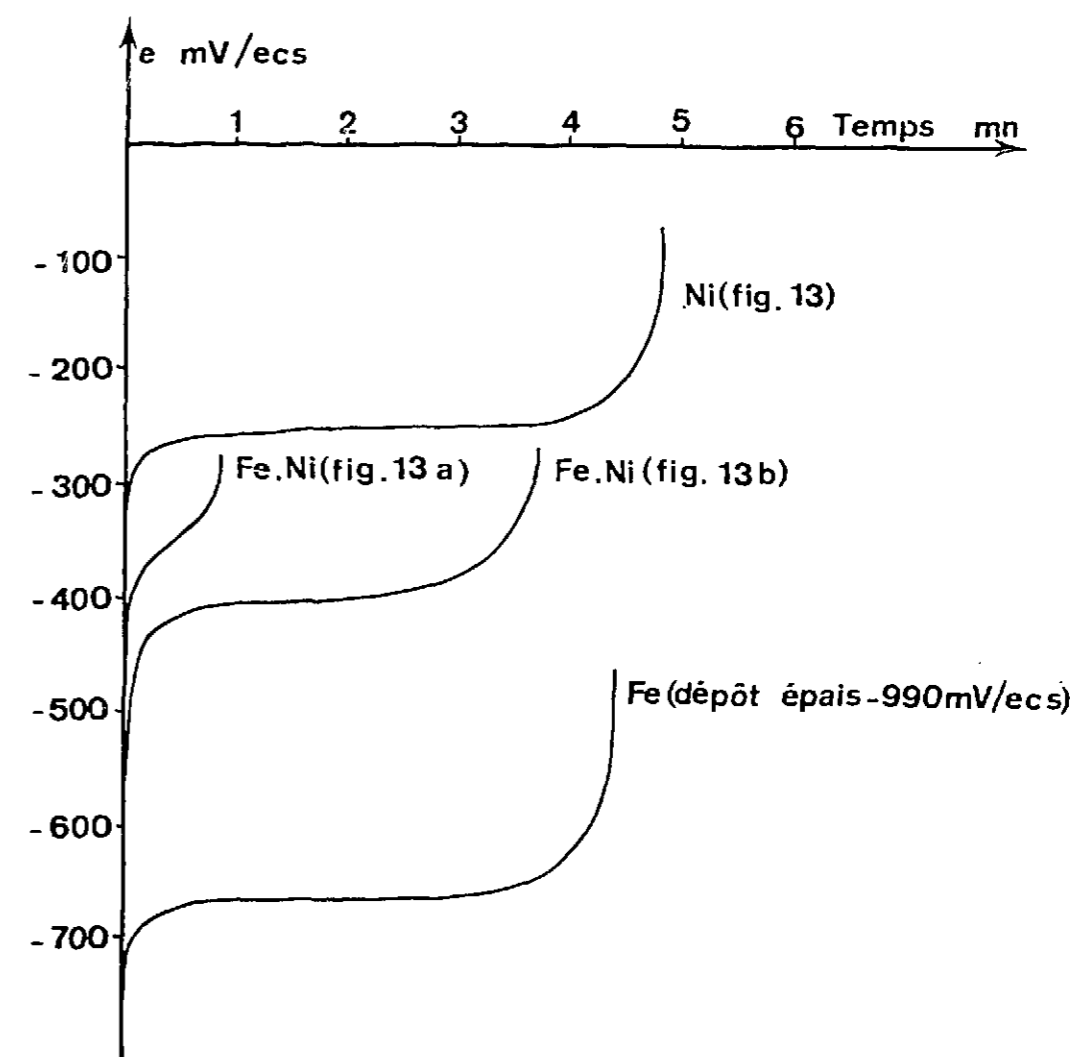


Fig. 15 - Variation de la tension de l'électrode de travail au cours de la dissolution anodique (courbes enregistrées)

La comparaison de ces paliers de dissolution montre que l'alliage se dissout de la même manière qu'un métal unique et pour une tension intermédiaire entre celles du nickel et du fer seuls, ce qui nous permet de conclure qu'il n'est pas constitué par la juxtaposition de couches relativement épaisses à très forte concentration de l'un des deux métaux.

On remarquera en outre que la tension du palier de dissolution est liée au pourcentage de fer dans l'alliage : plus l'alliage est riche en fer (b), plus son palier de dissolution est négatif. Nous utiliserons ultérieurement cette propriété.



1.2. - Influence de la tension cathodique à pH 2,5

1.2.1. - Au voisinage de - 900 mV/ecs

Une faible diminution de la tension cathodique (de - 870 à 930 mV/ecs) entraîne une profonde modification des courbes  $I = f(t)$  comme le montre la figure 16.

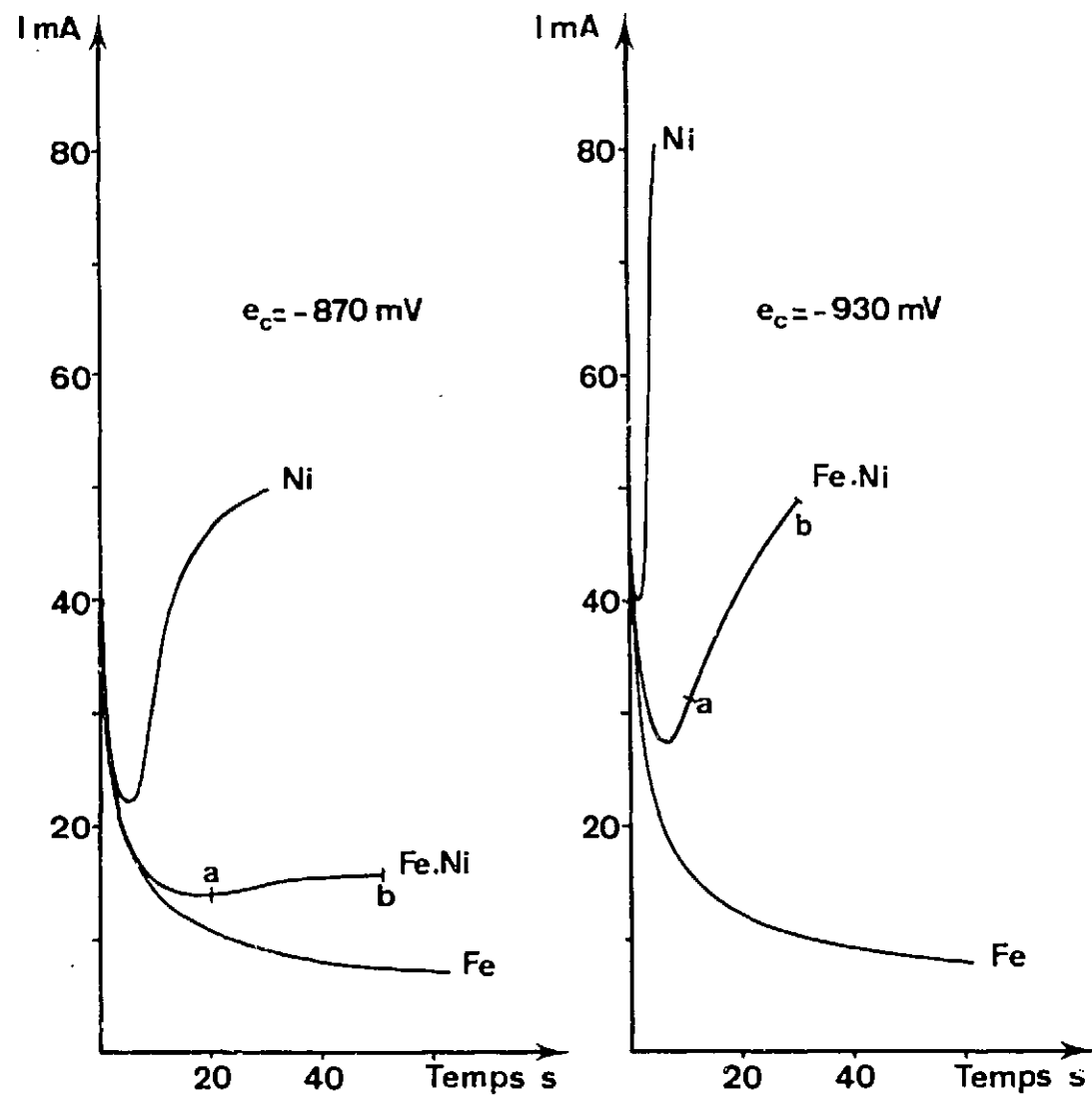


Fig. 16 - Influence de la tension cathodique à pH = 2,5 sur les courbes  $I = f(t)$  enregistrées au cours d'un dépôt de nickel, de fer et d'alliage fer-nickel.

Le courant est pratiquement doublé pour le dépôt du nickel et de l'alliage. Par contre, le dépôt du fer est très peu affecté par cette diminution de tension. Sur la figure 17 nous comparons l'évolution de la cinétique de décharge des ions métalliques, soit seuls, soit dans l'alliage pour ces deux mêmes tensions. Une diminution de cette dernière entraîne une augmentation de la vitesse de dépôt des métaux.

Cet effet se manifeste aussi pour le fer, bien que moins visible sur la figure (Pour  $Q = 1500 \text{ mC}$ ,  $Q'_{\text{Fe}}$  passe de  $\epsilon < 10 \text{ mC}$  pour - 870 mV/ecs à 40 mC pour - 930 mV/ecs).

La figure 17 montre aussi que le pourcentage de fer dans l'alliage déposé, augmente lorsque la tension devient plus négative. Ces pourcentages calculés à l'aide des valeurs expérimentales sont rassemblés dans le tableau III.

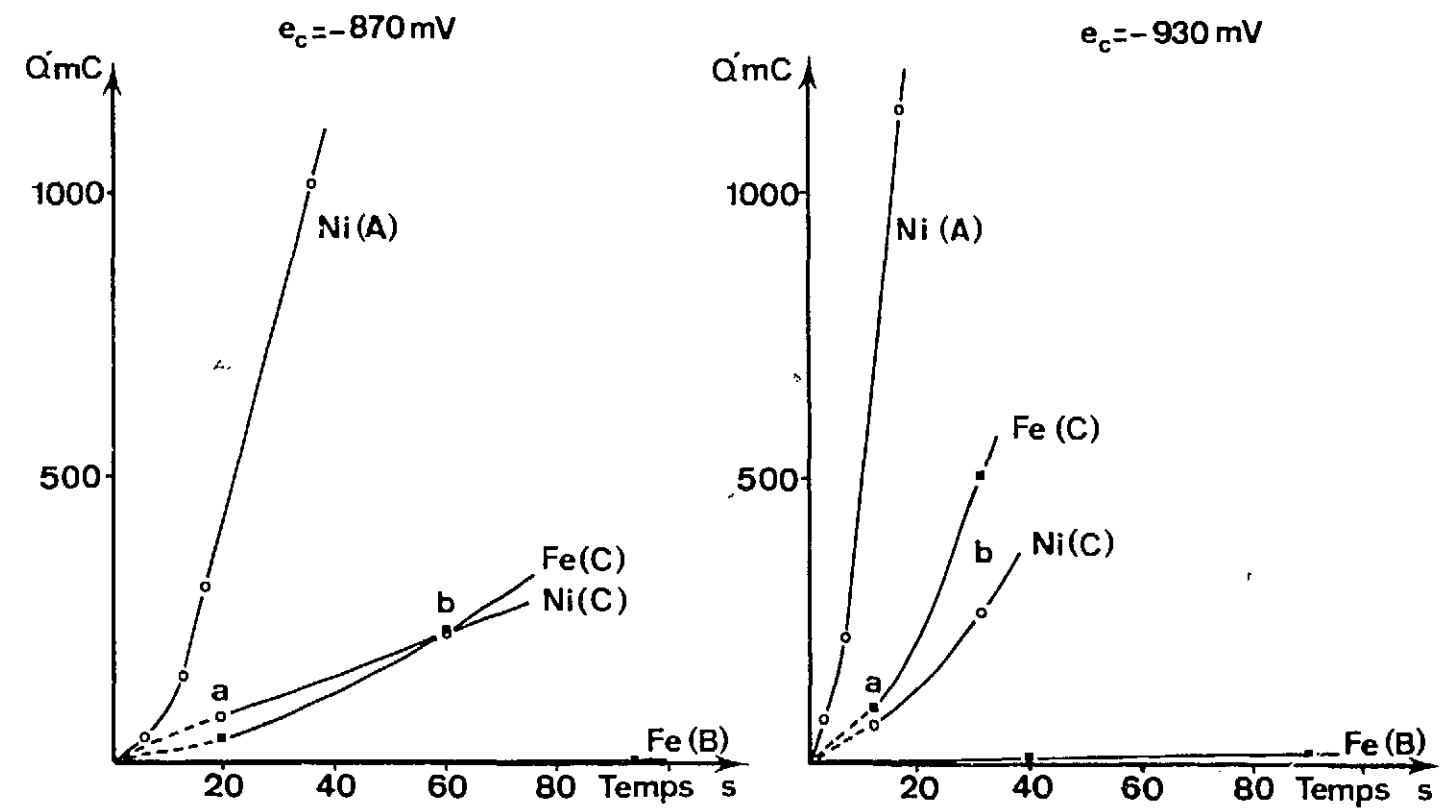


Fig. 17 - Influence de la tension cathodique sur les courbes  $Q'_{\text{métal}} = f(t)$  à pH = 2,5.

Tension cathodique mV/ecs	% Fe au point a	% Fe au point b
- 870	29	49
- 900	50	59
- 930	56	64

TABLEAU III

Une baisse de 60 mV de la tension cathodique affecte peu, par contre, la cinétique de la décharge des ions  $H^+$  (figure 18). Par conséquent, pour une même quantité d'électricité  $Q$  utilisée, et parallèlement à l'accélération de la cinétique du dépôt des métaux, le rendement en nickel qui est de 68% à - 870 mV/ecs devient 77% à - 930 mV/ecs.

En résumé, on constate dans ce domaine de tension que le fer ne se dépose en quantité appréciable que dans l'alliage.

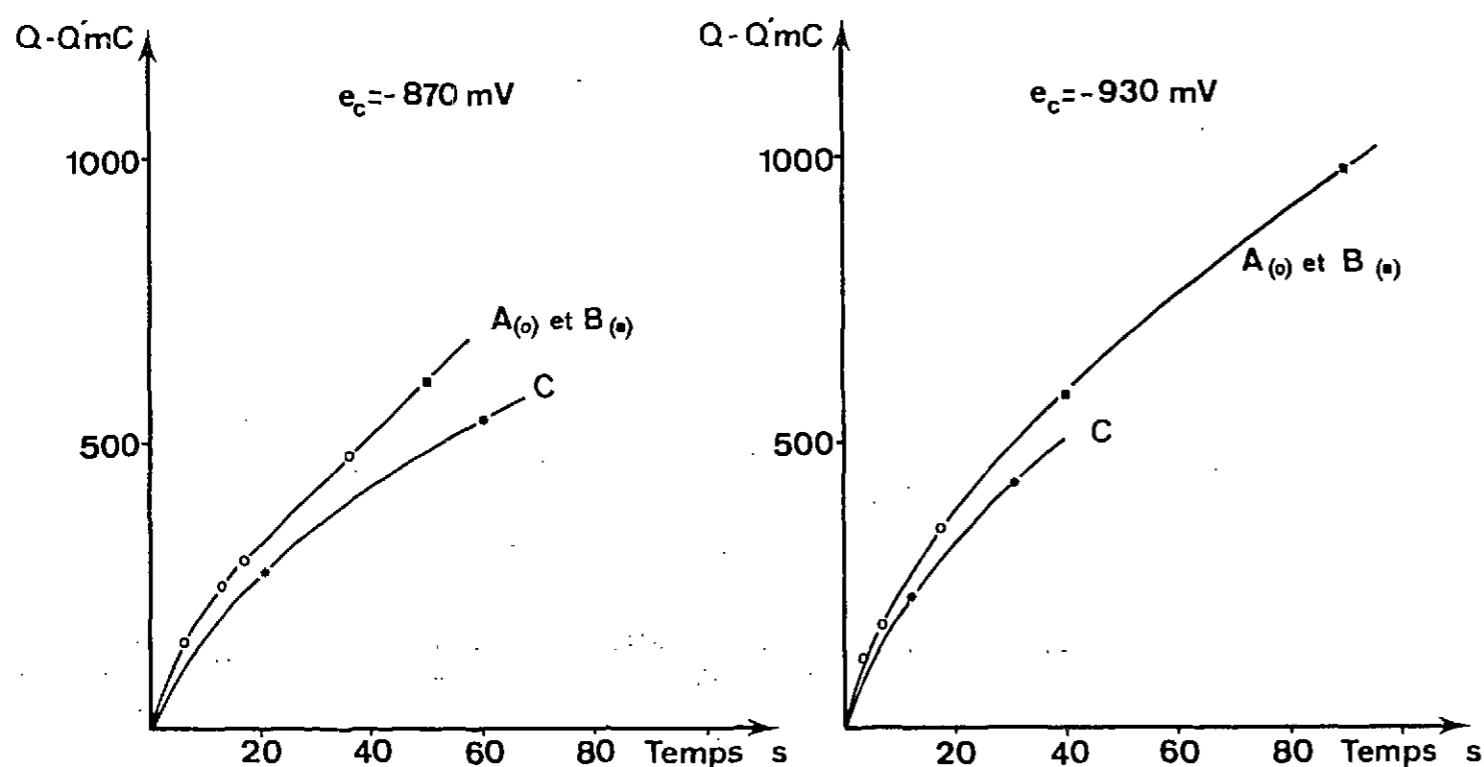


Fig. 18 - Influence de la tension cathodique sur les courbes  $Q - Q' = f(t)$  à pH = 2,5.

1.2.2. - Dépôts obtenus avec l'électrolyte (C) pour des tensions plus positives

Nous avons vu que à - 870 mV/ecs la cinétique de dépôt du fer à partir de l'électrolyte (B) est déjà très lente.

Pour une tension supérieure à - 850 mV/ecs dans ce même électrolyte, le fer ne se dépose plus du tout.

Il nous a donc semblé intéressant d'étudier qualitativement le dépôt obtenu avec l'électrolyte (C) pour des tensions supérieures à cette dernière valeur.

Le réseau des courbes de dissolution obtenues pour diverses tensions, mais correspondant toutes à la même quantité d'électricité totale de 1000 mC, est représenté sur la figure 19 a.

Le palier de dissolution d'un dépôt épais de nickel, obtenu à partir de (A), (tracé en pointillé sur cette figure), partage ce réseau en deux familles de courbes. Les deux premières courbes (- 720 et - 750 mV/ecs) se situent à des tensions supérieures à celle du palier de dissolution du nickel, tandis que les autres (- 780, - 810, - 825 mV/ecs) débutent à une tension inférieure et le coupent. Il est donc possible d'affirmer que les courbes qui coupent celle du nickel correspondent non plus à la dissolution d'un dépôt de métal pur, mais bien à celle d'un alliage.

En outre, comme nous remarquons par ailleurs (1.1.4., chapitre III) que la tension du palier de dissolution est liée à la richesse en fer de l'alliage, le réseau montre que même pour ces faibles tensions, le pourcentage de fer augmente lorsque la tension cathodique diminue, ce qui avait déjà été mis en évidence pour des tensions plus négatives.

En résumé pour  $Q = 1000$  mC, l'alliage se forme déjà pour une tension comprise entre - 750 et - 780 mV/ecs.

Nous avons ensuite étudié si, en augmentant la durée de l'électrolyse, il était possible de déposer de l'alliage à des tensions supérieures à - 780 mV/ecs.

Le réseau de la figure 19 b montre qu'il en est bien ainsi. Pour 1500 mC à - 750 mV/ecs, l'alliage commence à se former. On peut remarquer que le pourcentage de fer augmente avec l'épaisseur du dépôt.

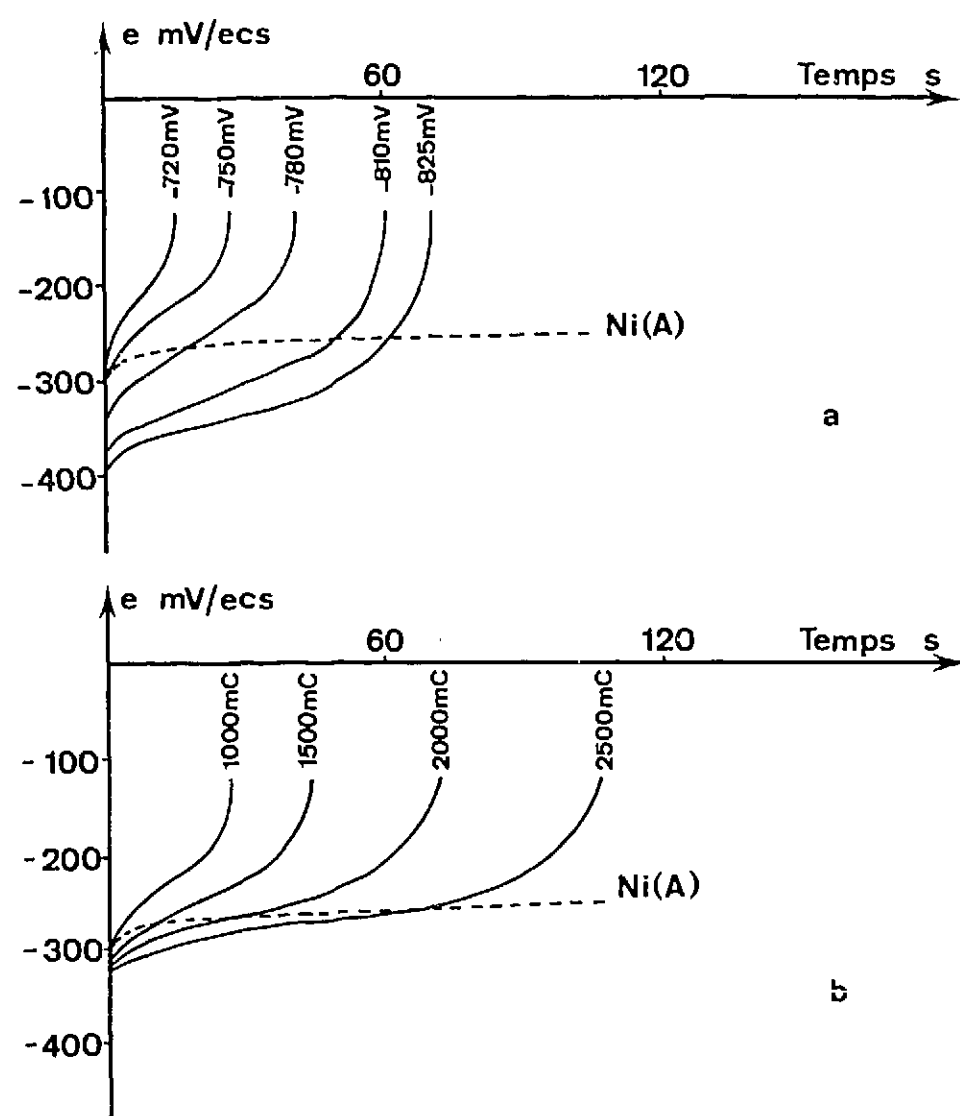


Fig. 19 - Réseau des paliers de dissolution anodique  
 a  $Q = 1000 \text{ mC}$  -  $e_c$  compris entre  $-720$  et  $-825 \text{ mV/ecs}$   
 b  $e_c = -750 \text{ mV/ecs}$  -  $Q$  compris entre  $1000$  et  $2500 \text{ mC}$ .

Des expériences analogues réalisées à  $-720 \text{ mV/ecs}$  ont montré par contre que quel que soit la durée de l'électrolyse (jusqu'à  $5000 \text{ mC}$ ), le dépôt ne contient que du nickel.

En résumé, nous constatons que le dépôt de l'alliage commence à partir d'une tension nettement supérieure à celle de dépôt du fer seul.

1.3. - Influence du pH pour  $e_c = -900 \text{ mV/ecs}$

L'influence du pH sur les différentes grandeurs mesurées dans le cas du fer, du nickel et de l'alliage, pour une même tension cathodique, est résumée dans le tableau IV. Les valeurs

indiquées pour le courant total  $I$ , les quantités d'électricité relatives au dépôt métallique  $Q'$ , et à la formation d'hydrogène  $Q - Q'$ , ainsi que le rendement faradique en métal correspondent à une durée d'électrolyse de 25 secondes. Le pourcentage de fer et la tension des paliers de dissolution sont ceux des deux alliages a et b <sup>(x)</sup>.

pH		2	2,5	2,75	3
I total mA t = 25 s	Ni (A)	98	76	66	65
	Fe (B)	39	10,4	6	5
	FeNi (C)	27	17	38	46
Q' métal mC t = 25 s	Ni (A)	1300	1230	1070	1070
	Fe (B)	0	5	11	15
	Ni(FeNi) (C)	95	95	180	260
	Fe(FeNi) (C)	80	100	280	390
Q - Q' H <sub>2</sub> mC t = 25 s	(A)	1000	400	280	240
	(B)	1200	420	280	230
	(C)	670	280	240	220
Q' / Q t = 25 s	Ni (A)	0,57	0,75	0,79	0,82
	Fe (B)	0	0,01	0,04	0,06
	FeNi (C)	0,21	0,41	0,66	0,75
% de Fe en poids dans l'alliage	au point a	46	50	54	53
	au point b	52	59	59	63
e 1/2 palier de dissolution de l'alliage mV/ecs	au point a	-345	-370	-375	-380
	au point b	-370	-400	-410	-415

TABLEAU IV

(x) - Les alliages a et b sont toujours relatifs respectivement aux zones suivantes de la courbe  $I = f(t)$

a : début de la partie croissante

b : début du régime stationnaire

Lorsque le pH devient plus alcalin, on observe en général l'évolution suivante :

- Diminution normale de la quantité d'hydrogène formé
- Accélération correspondante du dépôt métallique
- Décroissance du courant total d'électrolyse

Toutefois, il convient de signaler deux exceptions à ces règles générales :

1° - L'évolution du courant total pour un dépôt de fer-nickel n'est pas monotone (figure 20 A). De pH 2 à 2,5, il commence par diminuer puis augmente ensuite lorsque le pH passe de 2,5 à 3.

Ce comportement correspond bien aux variations de  $Q'$  et  $Q - Q'$ .

En effet, entre 2 et 2,5  $Q - Q'$  décroît rapidement tandis que dans ce même intervalle de pH  $Q'$  n'augmente que très peu, ce qui entraîne la diminution du courant total. Puis à partir de 2,5, la cinétique de formation de l'hydrogène se stabilise tandis que, au contraire, le dépôt métallique s'accélère.

L'ensemble de ces deux variations opposées a pour effet de faire croître à nouveau le courant total d'électrolyse.

2° - La vitesse de dépôt du nickel seul décroît légèrement lorsque le pH devient plus alcalin (figure 20 B) mais par contre, le rendement faradique en métal  $Q'/Q$  augmente, aussi bien pour une même durée d'électrolyse que pour une même quantité totale d'électricité  $Q$  affichée.

Cette variation anormale de  $Q'_{Ni}$  est probablement liée au rôle du sulfate  $Na_2SO_4$ . Pour conserver la même conductivité, lorsque le pH augmente, il faut ajouter à l'électrolyte A une quantité de plus en plus importante de sulfate. Lors de la mise sous tension de la cellule, une fraction des ions  $Na^+$  se rassemble devant la cathode et forme un écran aussi bien mécanique qu'électrostatique. Avant de se décharger, les ions  $Ni^{+2}$  doivent donc traverser cette couche d'ions sodium, ce qui doit ralentir légèrement leur vitesse de décharge.

Le tableau IV montre en outre que lorsque le pH augmente, les alliages a et b sont de plus en plus riches en fer.

Il ne faut pas en conclure qu'une augmentation du pH entraîne une augmentation du pourcentage de fer pour la même épaisseur de dépôt. En effet, l'épaisseur des alliages a et b

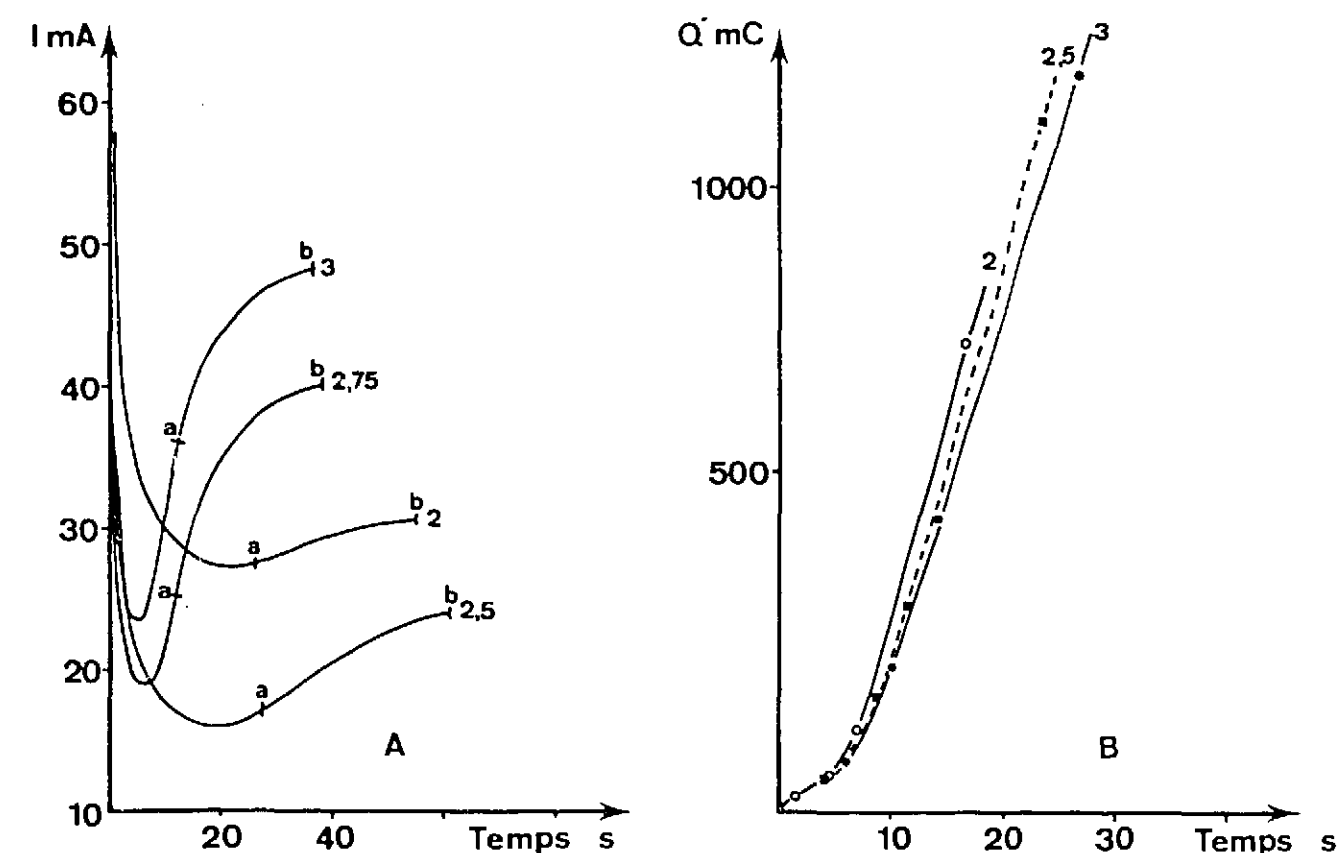


Fig. 20 - Réseaux, en fonction du pH, pour -900 mV/ecs de :

A  $I_{total} (FeNi) = f(t)$

B  $Q'_{Ni} = f(t)$

augmente lorsqu'on passe de pH 2 à pH 3.

Pour préciser l'influence du pH sur la composition, il est donc préférable de comparer des alliages de même épaisseur, ce qui peut être fait à l'aide des courbes  $Q' = f(t)$ .

Par exemple, pour une quantité  $Q'_{Fe + Ni}$  de 500 mC, on trouve que le pourcentage de fer est respectivement de 51, 55, 55, 54, lorsque le pH est fixé à 2; 2,5; 2,75 et 3.

A épaisseur égale, on voit que l'influence du pH n'est sensible qu'entre 2 et 2,5.

En résumé, l'étude de l'influence du pH n'apporte que peu d'éléments nouveaux. Elle permet toutefois de confirmer les particularités déjà mises en évidence :

- Dépôt important de fer uniquement au cours de la formation de l'alliage.
- Diminution dans ces mêmes conditions de la quantité de nickel.
- Cinétique de formation de l'hydrogène, voisine dans les électrolytes A et B et plus lente dans C.

- Augmentation de la teneur en fer avec l'épaisseur des dépôts d'alliage.
- Relation entre la tension du palier de dissolution anodique de l'alliage et sa richesse en fer.

1.4. - Influence de la concentration en ions  $Fe^{2+}$  dans l'électrolyte

Dans tout ce qui précède, nous avons étudié le dépôt de l'alliage à partir de l'électrolyte C qui contient 17% d'ions  $Fe^{2+}$ . Dans ce paragraphe au contraire, nous envisageons le cas des électrolytes très pauvres en fer.

La figure 21 a montre que le courant total I diminue déjà pour une concentration de 0,15 % de fer dans l'électrolyte.

Parallèlement, la tension du palier de dissolution devient plus négative (figure 21b), ce qui prouve bien que le dépôt est déjà constitué d'alliage fer-nickel.

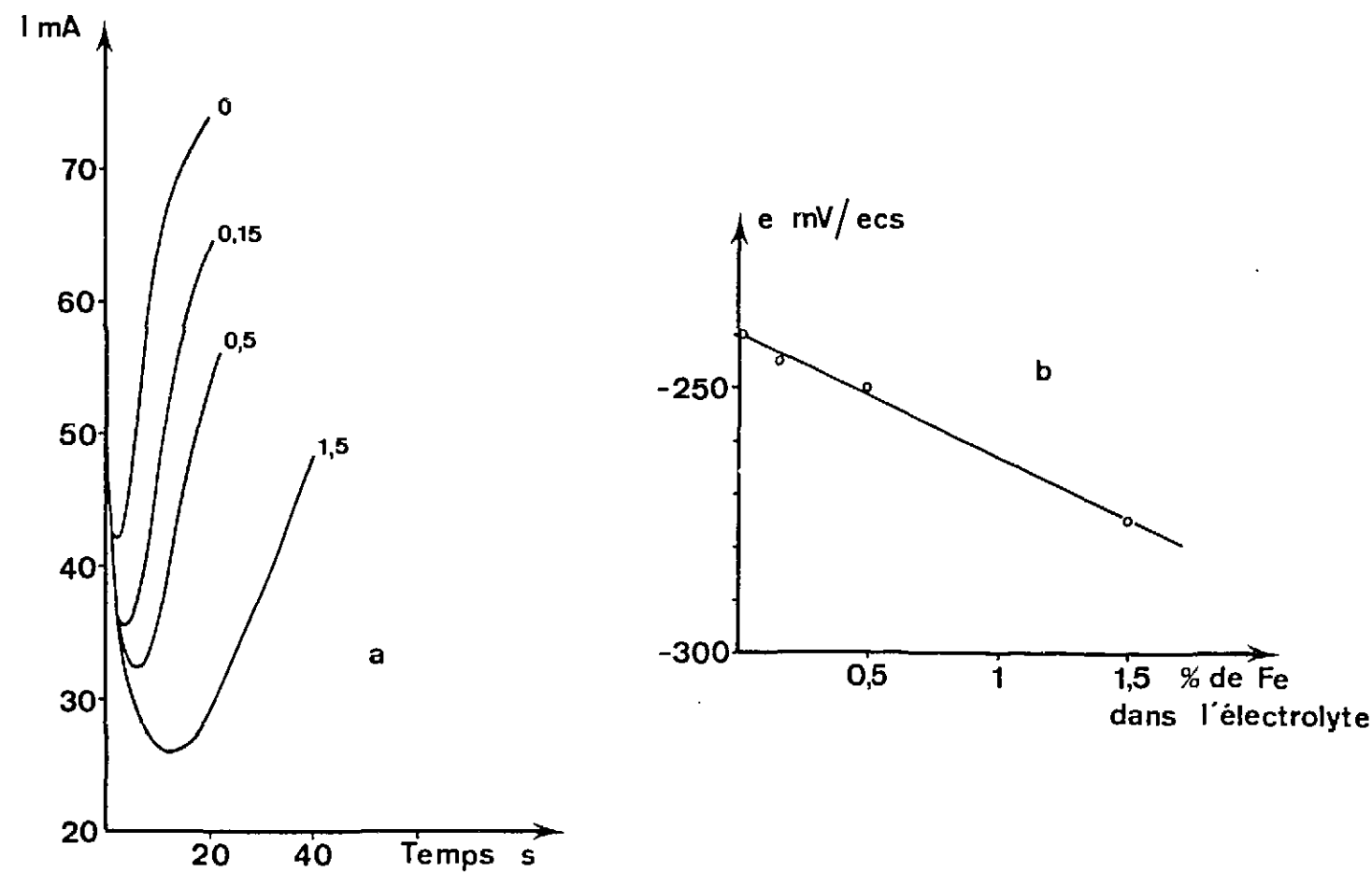


Fig. 21 - Influence de la concentration en fer dans l'électrolyte (e = -900 mV/ecs pH = 2,5)  
 a sur la courbe I = f (t)  
 b sur la tension du 1/2 palier de dissolution.

Par conséquent, malgré sa très faible concentration en solution, le fer se dépose tout de même dans l'alliage.

1.5. - Conclusions

L'ensemble de ces résultats obtenus pour des dépôts sur or, montre que, quelles que soient les conditions expérimentales, la vitesse de dépôt du fer est considérablement augmentée s'il se dépose dans un alliage Fe - Ni.

Par contre dans ces mêmes conditions, celle du nickel est nettement diminuée.

L'explication de ces phénomènes peut être recherchée :

- soit dans une modification de l'état ionique de chaque élément métallique, modification produite par la présence de l'autre (changement des coefficients de diffusion et d'activité des espèces dissoutes ...)

- Soit dans la diminution du dégagement d'hydrogène qui entraîne par modification du pH local des changements dans la vitesse de dépôt respective des deux éléments (20) (25).

- Soit enfin dans une influence de la syncristallisation lors de la formation de l'alliage.

2 - Dépôt sur mercure

L'étude des dépôts sur mercure nous permettra de choisir entre ces trois hypothèses.

En effet, le mercure permet de réaliser les conditions suivantes :

- 1° - Dépôt métallique à l'état dissous dans le mercure donc sans cristallisation.
- 2° - Suivant la tension imposée, obtention d'amalgames en présence ou non d'un dégagement d'hydrogène.

2.1. - Dépôts sans dégagement d'hydrogène.

Comme nous l'avons déjà signalé ( 2 - Chapitre II ), il est impossible d'employer l'électrolyte habituel pour l'étude des dépôts sur mercure.

A - 1200 mV/ecs, c'est-à-dire pour une tension plus positive que celle du dégagement d'hydrogène, on peut par contre utiliser des électrolytes dix fois moins concentrés en sels métalliques.

Le tableau V donne leur composition.

	A <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>
Ni SO <sub>4</sub> , 7 H <sub>2</sub> O	25 g/l	25 g/l
Fe SO <sub>4</sub> , 7 H <sub>2</sub> O	-	5,33 g/l
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	25 g/l	25 g/l
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	qsp pH = 2,5	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	qsp ρ = 24 Ω . cm..	

TABLEAU V

La figure 22 a représente les courbes I = f (t) obtenues respectivement au cours du dépôt du nickel et de l'alliage. Ces deux courbes sont monotones décroissantes et l'intensité relative au fer-nickel est supérieure à celle du nickel.

De plus on remarque sur la figure 22 b que, sur mercure, en l'absence de dégagement d'hydrogène, la cinétique de dépôt du nickel n'est pas affectée par la présence d'ions Fe<sup>2+</sup> dans l'électrolyte.

Cette expérience montre donc que l'hypothèse concernant une modification éventuelle de l'électrolyte est à éliminer.

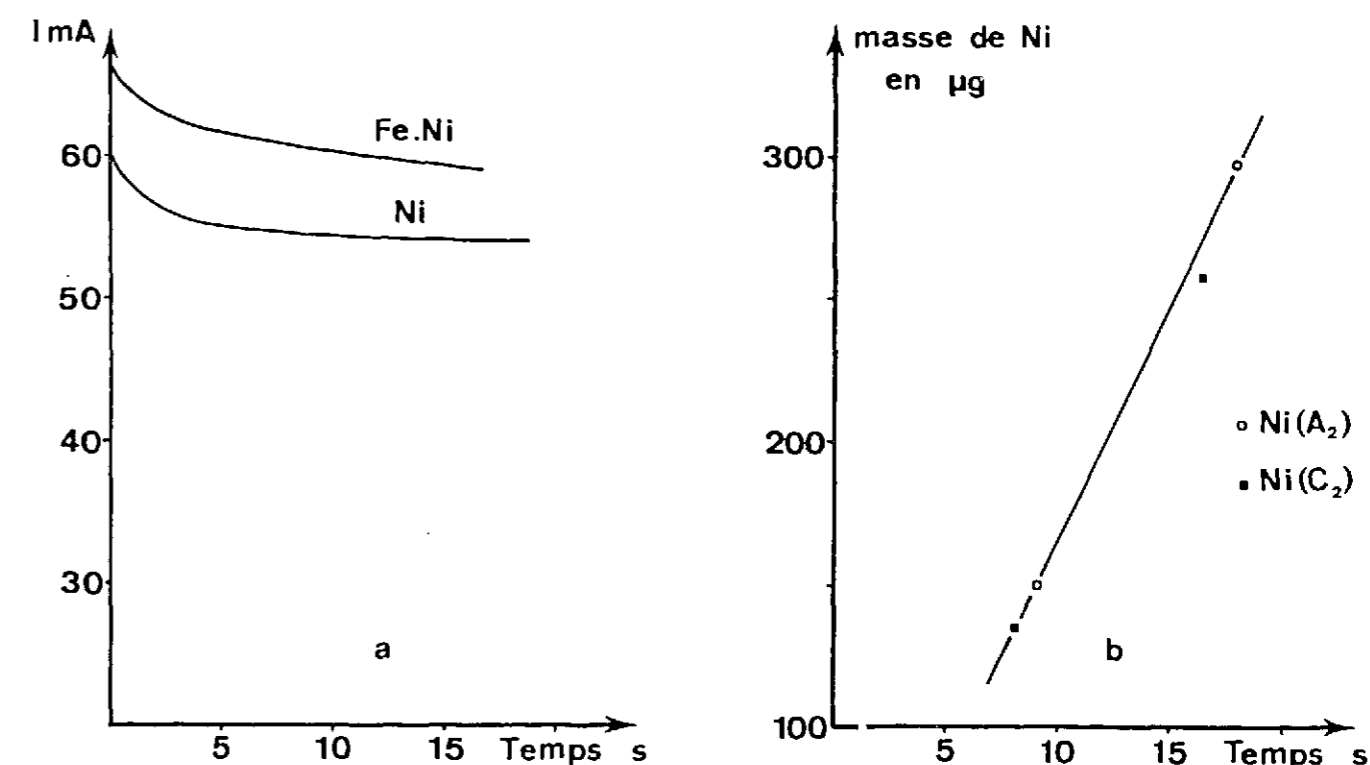


Fig. 22 - Variation en fonction du temps de :  
 a I = f (t) pour un dépôt sur mercure de nickel et d'alliage fer-nickel  
 b la quantité de nickel déposé à partir de A<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>

2.2. - Dépôts avec dégagement d'hydrogène.

Pour déposer du nickel sur du mercure en présence d'une quantité d'hydrogène comparable à celle que l'on a sur or, il faut travailler à - 1800 mV/ecs et employer l'électrolyte A<sub>1</sub> (2 - chapitre II).

L'électrolyte C<sub>1</sub> servant à déposer l'alliage contient donc en plus du nickel 1,07g/l de Fe SO<sub>4</sub>, 7 H<sub>2</sub>O car nous avons conservé la même proportion relative des ions Fe<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup>.

Les courbes I = f (t) obtenues sont comparables à celles de la figure 22 a, c'est-à-dire qu'elles sont monotones et que I<sub>total</sub> (Fe - Ni) est supérieure à I<sub>total</sub> (Ni).

D'autre part, si on tient compte de la précision des manipulations, on remarque sur la figure 23 que, dans ce cas encore, la cinétique de dépôt du nickel n'est pas modifiée par la présence de fer en solution.

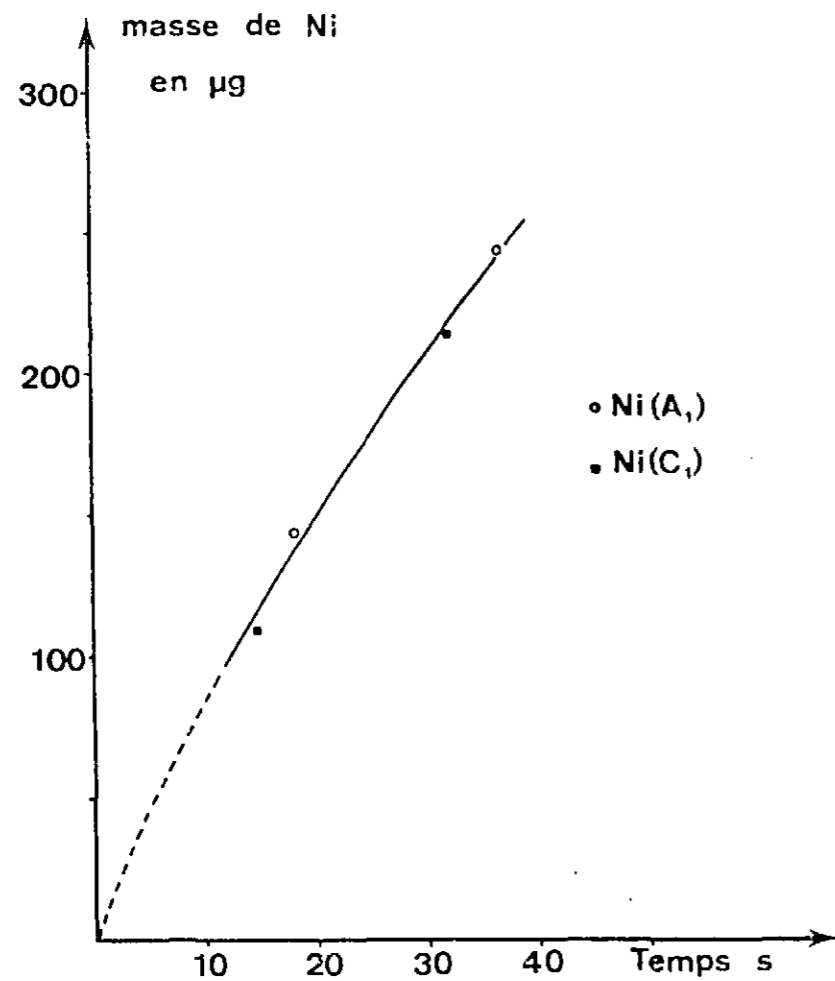


Fig. 23 - Variation, en fonction du temps, de la quantité de nickel déposé à partir de A<sub>1</sub> et C<sub>1</sub>

En outre nous avons vérifié, par analyse, que l'amalgame obtenu par électrolyse de la solution C<sub>1</sub> contient aussi du fer.

La cinétique de décharge des ions Ni<sup>2+</sup> sur mercure avec dégagement simultané de l'hydrogène étant identique à partir des deux électrolytes A<sub>1</sub> et C<sub>1</sub>, il est donc possible de rejeter aussi l'hypothèse concernant le rôle de l'hydrogène dans l'anomalie du dépôt de l'alliage sur une cathode d'or.

### 3 - Discussion des résultats

Les deux premières hypothèses avancées pour expliquer l'anomalie du dépôt simultané ayant été successivement écartées, il convient d'examiner maintenant plus en détail les ef-

fets possibles de la syncristallisation du fer et du nickel lorsqu'un dégagement d'hydrogène accompagne le dépôt de l'alliage.

Pendant ce dépôt on constate en effet, après le minimum, un dégagement d'hydrogène, quelles que soient les conditions de tension cathodique et de pH étudiées.

Il est donc permis d'admettre que les couches métalliques en cours de formation sont saturées en hydrogène, donc que le réseau cristallin se trouve sous tension.

Dans ces conditions, l'alliage qui doit se déposer est celui qui est le moins sensible à cette contrainte, donc celui qui possède le plus grand paramètre cristallin.

Or, plusieurs auteurs (26) (27) (28) ont montré que les alliages fer-nickel cristallisent dans le système cubique à faces centrées et que le paramètre du réseau passe par un maximum pour une teneur en fer voisine de 60% (figure 24). On peut donc penser que l'alliage qui va se déposer doit tendre vers cette teneur optimale en fer.

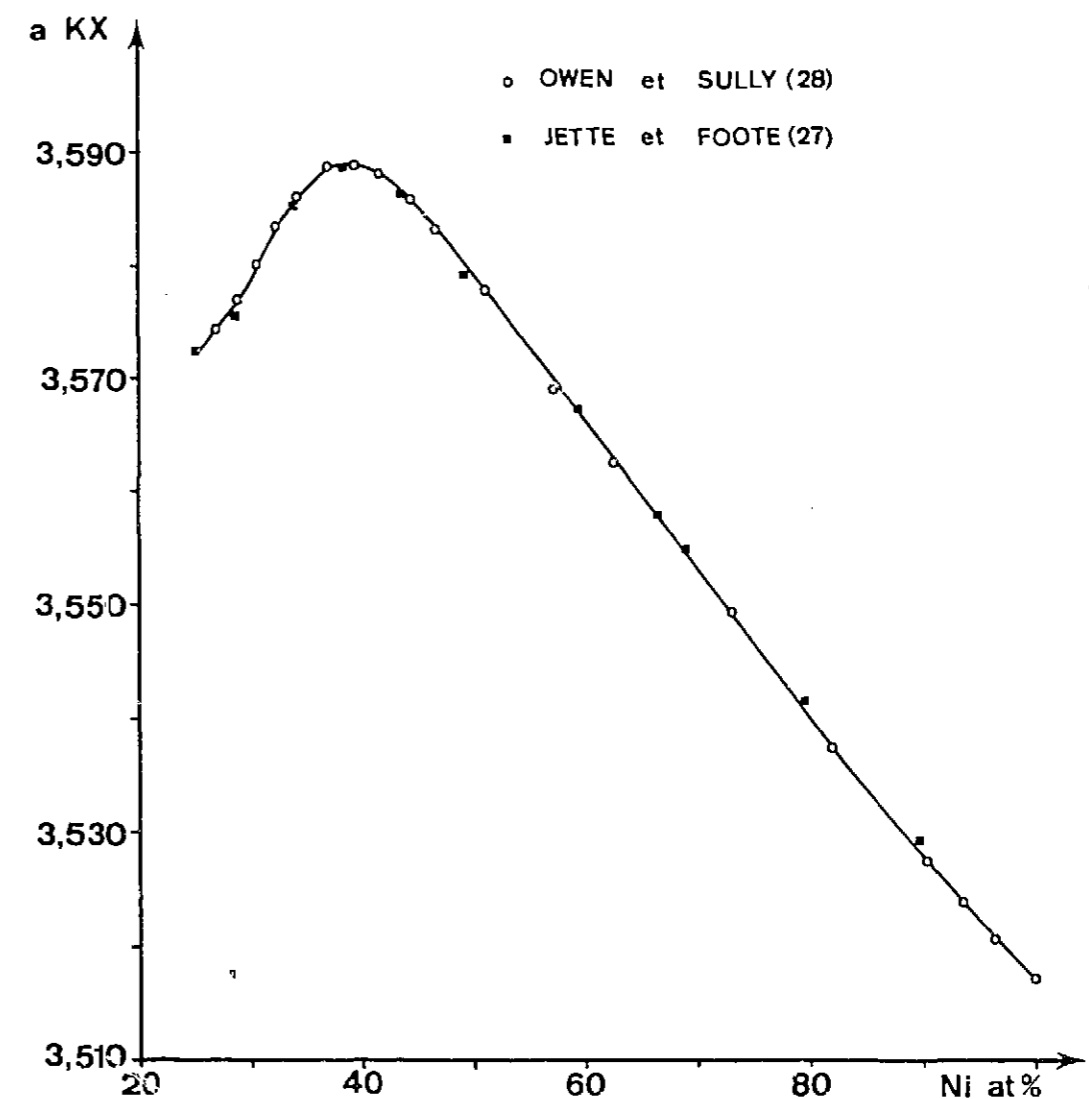


Fig. 24 - Variation du paramètre cristallin des alliages fer-nickel en fonction de leur teneur en nickel.

Il est toutefois impossible de l'atteindre dès la mise sous tension de la cellule.

En effet, au moins au début de l'électrolyse, la concentration superficielle des adatoms de nickel est supérieure à celles des adatoms de fer pour les deux raisons suivantes :

- La concentration en nickel est plus importante que celle du fer dans l'électrolyte.

- La surtension imposée au nickel, pour une même tension de travail, est plus importante que celle qui est imposée au fer du fait de la différence de leurs tensions normales.

Donc l'alliage déposé initialement renferme beaucoup de nickel. Par la suite, le pourcentage de fer augmente au fur et à mesure de la croissance de nouvelles couches pour tendre finalement vers la valeur limite de 60%.

D'autre part, dans ce modèle c'est la vitesse de formation du fer qui doit imposer finalement celle de l'alliage car le fer est l'élément qui se dépose le plus lentement lorsqu'il est seul.

On devrait donc s'attendre à observer une vitesse de dépôt de l'alliage du même ordre de grandeur que celle du fer seul, ce qui, compte tenu de la composition de l'alliage obtenu, correspondrait à une diminution considérable de la vitesse de dépôt du nickel.

Or, comme nous l'avons déjà montré, bien que cette diminution soit notable, une quantité importante de nickel se dépose tout de même au début de l'électrolyse.

Il faut donc admettre que ce dépôt métallique (nickel ou alliage) provoque un renouvellement continu de la surface de la cathode, ce qui n'a pas lieu dans le cas du fer seul. Dans ces conditions, le dépôt du fer se trouve dépolarisé. (Cette dépolarisation se manifeste aussi bien pour une tension cathodique où le fer seul peut se déposer, que pour des tensions plus positives où le fer ne peut se déposer que dans l'alliage).

En résumé, l'apport de nouveaux sites est responsable de l'augmentation de la vitesse de dépôt du fer, tandis que la composition de l'alliage, imposée par le réseau cristallin, provoque une baisse importante de la vitesse de dépôt du nickel.

## RESUME ET CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail nous avons étudié la cinétique du dépôt potentiostatique sur une cathode en or, du nickel et d'alliage fer-nickel, l'épaisseur du dépôt étant inférieure à 500 Å.

La technique employée pour l'étude de ces dépôts repose sur une méthode coulométrique par dissolution anodique intensiostatique. Elle permet une analyse rapide et suffisamment précise de ces couches minces.

Une méthode simple de dérivation des courbes  $Q' = f(t)$  correspondant à la quantité de métal déposé en fonction du temps est proposée. Elle permet de déterminer les courants partiels relatifs à chaque élément au cours d'un dépôt simultané. Les résultats suivants ont été obtenus :

1° - Les courbes  $I_{total} = f(t)$  présentent, quand la tension est assez négative, un minimum bien marqué.

2° - La composition de l'alliage fer-nickel déposé varie avec le temps. La teneur en fer augmente en restant toujours supérieure à sa valeur dans le bain d'électrolyse.

La méthode d'analyse mise au point, a permis de montrer que dans le cas d'un dépôt de nickel, le minimum de la courbe  $I = f(t)$  est dû au minimum de la courbe partielle  $I_{Ni} = f(t)$ . La décroissance de  $I_{Ni}$  au début de l'électrolyse est probablement provoquée par le blocage de la surface de la cathode par l'hydrogène.

Dans le cas du dépôt des alliages fer-nickel, nous avons établi que la syncristallisation des deux éléments métalliques est la cause de l'anomalie de composition. Il semble que l'augmentation de la vitesse de dépôt du fer soit due à l'apport de sites nouveaux, alors que la diminution de la vitesse de dépôt du nickel résulte de la formation de l'alliage qui possède le plus grand paramètre cristallin.

Les méthodes expérimentales appliquées dans ce travail, au cas des alliages fer-nickel, sont susceptibles d'être étendues à d'autres cas. Leur mise en oeuvre constitue la première étape de l'étude systématique du dépôt d'un alliage métallique.



REFERENCES

- (1) - L. WEISBERG et W. B. J. STODDARD, brevet américain N° 2.026.718, 1936
- (2) - THOMPSON, Trans. Am. Electrochem. Soc., 44, 1923, p. 359
- (3) - THOMAS et BLUM, Trans. Electrochem. Soc., 52, 1927, p. 271
- (4) - E. RAUB et WALTER, Z. Elektrochem., 41, 1935, p. 169
- (5) - BURNS et WARNER, Brevet américain 1.837.335, 1931
- (6) - S. GLASSTONE, Trans. Faraday Soc., 19, 1924, p. 574
- (7) - S. GLASSTONE, J. Chem. Soc., 129, 1926, p. 2887
- (8) - S. GLASSTONE, J. Chem. Soc., 129, 1926, p. 2897
- (9) - S. GLASSTONE et T.E. SYMES, Trans. Faraday Soc., 23, 1927, p. 213
- (10) - S. GLASSTONE et T.E. SYMES, Trans. Faraday Soc., 24, 1928, p. 370
- (11) - I.W. WOLF et Mc CONNEL, Proc. Am. Electroplaters'Soc., 1956
- (12) - I.W. WOLF, Proc. Am. Electroplaters'Soc., 1957
- (13) - I.W. WOLF, J. Electrochem. Soc., 108, 1961, p. 959
- (14) - S.I.B.G.E., Brevet français 1.438.564, 1965
- (15) - R. PIONTELLI, Colloques internationaux du C.N.R.S., 73, 1957, p. 251
- (16) - I.M. KOLTHOFF et J.J. LINGANE, Polarography (2ème édition) New-York, Interscience Publishers, 11, 1952, p. 475
- (17) - C. LE MEHAUTE et E. ROCHER, Colloque international sur les techniques des mémoires, Paris, 1965.
- (18) - J. BESSON, J. GUITTON et J. VALIGNAT, Comptes rendus 262, Série C, 1966, p. 800
- (19) - J. GUITTON et J. VALIGNAT, Comptes rendus, 264, Série C, 1967, p. 1348
- (20) - H. DAHMS, J. Electroanal. Chem. 8, 1964, p. 5
- (21) - H. DAHMS et I.M. CROLL, J. Electrochem. Soc., 112, 1965, p. 771
- (22) - J. MATULIS et R. SLIZYS, Electrochim. Acta, 1964, p. 1177
- (23) - A. BRENNER, Electrodeposition of alloys, New-York, Academic Press, II, 1963, p. 239
- (24) - A. POLITYCKI, Z. angew. Physik, 13, 1961, p. 465
- (25) - A.T. VAGRAMYAN et T.A. FATUEVA, J. Electrochem. Soc., 110, 1963, p. 1030

- (26) - A. BRADLEY, A.H. JAY et A. TAYLOR, Phil. Mag. 23, 1937, p. 545
- (27) - E.R. JETTE et F. FOOTE, Tr A.I.M.M.E., 120, 1936, p.259
- (28) - E.A. OWEN et A.H. SULLY, Phil. Mag., 31, 1941, p. 314

Manuscrit reçu le 11.1.1968

**FIN**