

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة باجي مختار- عنابة

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE MAGNÉTISME ET DE SPECTROSCOPIE DES SOLIDES



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat

EN PHYSIQUE

Option : NANOMATERIAUX ET APPLICATIONS

THEME

Etude des propriétés physiques des couches nano-structurées à base de Ni obtenues par électrodéposition

Présentée par : M^{me} BOUSSAHA Asma

Directrice de la thèse ALLEG Safia Professeure UBM Annaba

DEVANT LE JURY :

Présidente : BENTAYB Fatima Zohra Professeure UBM Annaba

Examineurs : NEMAMCHA Abderrafik Professeur U Guelma

DEBILI Mohamed Yacine Professeur UBM Annaba

IBRIR Miloud MCA U M'sila

ANNÉE : 2018

Remerciements

*Le travail rapporté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire de Magnétisme et Spectroscopie des Solides (LM2S), Département de Physique Université Badji Mokhtar Annaba-Algérie, sous la direction de la Professeure **Safia Alleg**.*

Je remercie en premier lieu Dieu de m'avoir donné la volonté et le courage pour réaliser ce travail.

*Mes remerciements les plus profonds vont à ma Directrice de thèse, Professeure **Safia Alleg**. Je tiens à la remercier de m'avoir accueillie au sein de son équipe et d'être la directrice de thèse. Merci pour sa présence pendant ces années de thèse et de m'avoir encouragé durant les moments difficiles. J'ai grandement apprécié ses conseils judicieux, son attention aux détails et son soutien scientifique. Je souhaite également la remercier pour tout ce qu'elle a fait pour moi pendant ces années passées ensemble.*

*Mes remerciements les plus sincères sont adressés au Dr **Fatima Zohra BENTAYB**, Professeure à l'Université Badji Mokhtar Annaba, qui m'a honoré en acceptant de présider le jury.*

*J'adresse mes respectueux remerciements à : Dr **Mohamed Yacine DEBILI** Professeur à l'Université Badji Mokhtar Annaba, Dr **Abderrafik NEMAMCHA** Professeur à l'Université de Guelma et Dr **Miloud IBRIR**, Maître de Conférences A à l'Université de M'sila pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens à remercier Professeur **J.J. SUÑOL** du département de Physique de l'université de Girona-Espagne et Dr **M. ZERGOUG** du centre de recherche en Technologie Industrielles CRTI- ex-CSC pour la réalisation de certaines caractérisations. Je Tiens également à remercier Professeur **Saci MESAADI** de l'Université de Batna pour l'élaboration des couches Ni-P.*

*Je présente aussi mes remerciements à Dr **W. TEBIB**, Maître de conférences habilité de l'Université d'El-Taref, pour son aide précieuse, ses remarques, son soutien, et ses conseils.*

*Je tiens à remercier beaucoup **O. FAKIH**, doctorant au LM2S pour son aide précieuse concernant les caractérisations électrochimiques des dépôts.*

Je voudrais remercier toutes mes amies Ahlem, Thouraya, Hayette, Amina, Afef, Layla et je n'oublierai pas la mémoire de mon amie Amira.

Je remercie du fond du cœur mes parents pour m'avoir toujours permis de suivre le chemin des études. Merci pour leurs soutiens, leurs confiances et leurs encouragements. Je ne

pourrais oublier de remercier ma belle-mère qui m'a beaucoup soutenu et secondé durant cette difficile période de rédaction. Merci aussi à mes sœurs, mes frères et mes beaux-frères.

Enfin, un remerciement spécial est adressé à mon époux Toufik pour sa grande patience et son soutien moral.

Résumé

Les couches nanostructurées Ni-P ont été préparées par électrodéposition sur un substrat de cuivre à différents temps et potentiels. Les propriétés morphologique, structurale, microstructurale, mécanique, magnétique et électrochimique ont été étudiées par microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X en utilisant un programme d'affinement structural (MAUD) basé sur la méthode de Rietveld, microduromètre, magnétomètre à échantillon vibrant et analyse potentiodynamique, respectivement. Les dépôts obtenus sont denses, lisses et uniformes. La teneur en phosphore varie entre 8,64 at.% et 12,21 at.%. L'affinement Rietveld des diffractogrammes X révèle la formation d'une solution solide Ni(P) avec deux structures cubique à faces centrées Ni(P)-1 et Ni(P)-2 dispersées dans une matrice amorphe ou un mélange de Ni₂P, Ni(P)-1 et Ni(P)-2. La valeur de la microdureté des dépôts augmente avec la réduction de la taille des cristallites de la phase Ni(P)-2. La coercivité et l'aimantation à saturation dépendent des paramètres de déposition. La résistance à la corrosion augmente avec l'évolution du potentiel appliqué.

Mots clés : *Alliage Ni-P ; Electrodeposition; MEB; Microdureté; Diffraction des rayons X ; Propriétés magnétiques.*

Abstract

Nanostructured Ni–P coatings were prepared by electrodeposition on a copper substrate at different applied potential and deposition time. Morphology, structure, microstructure, mechanical, magnetic and electrochemical properties have been studied by scanning electron microscopy, X–ray diffraction by using a structural refinement program (MAUD) based on the Rietveld method, microduremeter, vibrating sample magnetometer and potentiodynamic analysis. The deposits are dense, regular and uniform. The phosphorus content is about 8.64 – 12.2 at. %. The Rietveld refinement of the XRD patterns reveals the formation of Ni(P) solid solution with two structures Ni(P)–1 and Ni(P)–2 dispersed into an amorphous matrix, or a mixture of Ni₂P, Ni(P)–1 and Ni(P)–2. The microhardness values of the coatings increased with decreasing the crystallite size of Ni(P)–2 phase. The coercivity and magnetization are plating condition dependent. The corrosion resistance of deposits increased with increasing the applied potential.

Keywords: Ni–P Alloys; Electrodeposition; SEM; X–ray diffraction; Microhardness; Magnetic properties.

ملخص

الطبقات النانومترية Ni-P حضرت عن طريق الطلاء الكهربائي على صفيحة النحاس بمختلف الأزمنة وشدة التيار. وقد تم التحقيق خصائص المورفولوجية والهيكلية، المجهرية والميكانيكية والمغناطيسية والكهروكيميائية عن طريق المجهر الإلكتروني للمسح الضوئي، حيود الأشعة السينية باستخدام برنامج الصقل الهيكلي (MAUD) استنادا إلى طريقة ريتفيلد، مقياس الصلابة و مقياس المغنطيسية والتحليل كهروكيميائية ، على التوالي. الودائع التي يتم الحصول عليها كثيفة وسلسة وموحدة. يتراوح محتوى الفسفور بين 8,6% و 12,21%. تكشف صقل ريتفيلد لتشكيل محلول الصلب مع اثنين من مكعبات النيكل 1- (P) و 2- (P) Ni منتشرة في مصفوفة غير متبلورة أو تشكيل خليط من Ni 2 P . 1- (P) و 2- (P) Ni. تزداد قيمة الميكروصلابة في الترسبات مع تقليل الحجم البلوري للطور 2- (P) Ni. تعتمد مغنطة التموجات والتشبع على معاملات الترسيب. تزداد مقاومة التآكل مع تطور الشدات المطبقة.

الكلمات المفتاحية:

سبيكة Ni-P. ميكروصلابة . حيود الأشعة السينية. الخصائص المغناطيسية.

Tableau de Matière

Introduction Générale	1
------------------------------------	----------

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction	4
I.2. Propriétés des nanomatériaux	6
I.2.1. Propriétés mécaniques	6
I.2.2. Propriétés électrochimiques	7
I.2.3. Propriétés magnétiques	8
I.3. Méthodes d'élaboration des couches nanométriques	8
I.4. Les dépôts électrochimiques	9
I.4.1. La voltampérométrie cyclique	10
I.4.2. La chronoampérométrie	11
I.4.3. La chronopotentiométrie	11
I.5. Le nickelage chimique	12
I.6. Le système binaire Ni-P	13
I.6.1. Diagramme d'équilibre	13
I.6.2. Travaux antérieurs	16

Chapitre II : Etude expérimentale

II.1. Principe de l'électrodéposition	21
II.1.1. La double couche électronique	24
II.1.2. Electro-cristallisation	25
II.1.2.1. Transfert de masse	26
II.1.2.2. Transfert de charge	26
II.1.2.3. Cristallisation	26

II.2. Aspect théorique de l'électrodéposition	27
II.2.1. La nucléation	27
II.2.2. La croissance	28
II.2.2.1. Le modèle de Frank Van der Merwe	29
II.2.2.2. Le modèle de Volmer-Weber.....	29
II.2.2.3. Le modèle de Stranski-Krastanov	29
II. 3. Classification des systèmes de codéposition	30
II.3.1. Systèmes normaux	30
II.3.1.1. Codéposition régulière	30
II.3.1.2. Codéposition irrégulière.....	30
II.3.1.3. Codéposition équilibrée	30
II. 3.2. Systèmes anormaux	30
II.3.2.1. Codéposition induite	30
II.3.2.2. Codéposition anormale	30
II.4. Elaboration des couches nanostructurées Ni-P	31
II.4.1. Dispositif expérimental	31
II.4.2. Préparation des substrats.....	31
II.4.3. Les électrodes	32
II.4.3.1. Contre électrode	32
II.4.3.2. Electrode de référence	32
II.4.3.3. Electrode de travail	32
II.4.4. Potentiostat / Galvanostat	33
II.4.5. Bain d'électrodéposition	34
II.5. Influence des paramètres de déposition sur les propriétés des couches électrodéposées	36
II.5.1. Concentration d'électrolyte	36
II.5.2. Température du bain	37

II.5.3. Le pH	37
II.5.4. Nature du substrat	38
II.5.5. Temps de déposition	38
II.5.6. Densité de courant	38
II.5.7. Potentiel appliqué	38
II.6. Caractérisation des couches déposées	39
II.6.1. La microscopie électronique à balayage	39
II.6.2. Diffraction des rayons X.....	40
II. 6.2.1. Méthode de Rietveld	40
II.6.2.2. Aspects mathématique de la méthode de Rietveld	40
II.6.2.3. Qualité de l’affinement	41
II. 6.2.4. Profil des pics de diffraction	42
II.6.2.5. Elargissement des profils des pics de diffraction	43
II.6.3. Microdureté	44
II.6.4. Mesures magnétiques.....	45
II.6.5. Analyse électrochimique.....	46
II.6.5.1. Courbes potentiodynamiques: représentation de Tafel.....	46

Chapitre III : Résultats & discussion

III.1. Etude morphologique.....	49
III.1.1. Épaisseur des couches	57
III.1.2. Analyse élémentaire par EDX	57
III.2. Analyse structurale.....	58
II.2.1. Paramètres cristallins de la solution solide	65
II.2.2. Analyse microstructurale	69
II.2.3. Proportion relative des phases	70
III.3. Microdureté.....	73

III.4. Mesures magnétiques	75
III.4.1. Courbe de première aimantation	75
III.4.2. Les cycles d'hystérésis	77
III.4.2.1. Le champ coercitif	78
III.4.2.2. Aimantation à saturation.....	80
III.4.2.3. Aimantation rémanente réduite	83
III.4.2.4. Constante d'anisotropie magnétique	84
III.5. Résistance à la corrosion	85
III.6. Conclusion	90
Conclusion générale.....	92
Références	94

Liste des symboles

λ	Longueur d'onde
β_a	Courant anodique
β_c	Courant cathodique
Δ	Épaisseur du joint de grain
$\Delta a, \Delta c$	Déviations relatives des paramètres cristallins
ϕ	Énergie de surface
η	Surtension
χ	Facteur de validité de l'affinement Rietveld
$2\theta_i$	Angle de diffraction pour l'abscisse i
$2\theta_h$	Angle de diffraction pour la réflexion h
a, b	Paramètres cristallins
a_{Ni}	Paramètres cristallins du réseau parfait du nickel
a_P	Paramètres cristallins du réseau parfait du phosphore
c_{fc}	Cubique à faces centrées
C_{gb}	Concentration du phosphore dans le joint du grain
C_g	Concentration du phosphore dans le grain
c_0	Concentration moyenne du phosphore
DRX	Diffraction des rayons X
E	Potentiel appliqué
E_{corr}	potentiel de la corrosion
E_{eq}	Potentiel de la solution ;
E_0	Potentiel standard du couple ox/red
F_h	Facteur de structure
G	Fonction de profil
H_v	Dureté
H_C	Champ coercitif
H	Largeur à mi-hauteur
i_{corr}	courant de la corrosion
L	Taille des cristallites
MEB	Microscopie électronique à balayage
M_s	Aimantation à saturation
M_r	Aimantation rémanente
nm	Nanomètre
P_{or}	Taux de porosité
R_P	Accord de profil
R_p	Résistance à la polarisation
R_{wp}	Profil pondéré
Red	Concentrations des espèces
T	Température absolue
t	Temps
W_i	Poids statistique de chaque mesure
y_{iobs}	Intensité observée pour un angle de diffraction $2\theta_i$
y_{ical}	Intensité calculée au point i
y_{iBF}	Intensité du fond continu
z	Nombre d'électrons échangé

Liste des figures

N°	Titre	Page
Figure I.1	<i>Classification des nanomatériaux selon leur dimensionnalité.</i>	5
Figure I.2	<i>Méthodes générales de dépôt.</i>	9
Figure I.3	<i>Balayage en potentiel et réponse du courant en fonction du potentiel.</i>	10
Figure I.4	<i>Diagramme d'équilibre du système binaire Ni-P.</i>	14
Figure II.1	<i>Représentation schématique d'une cellule de dépôt.</i>	22
Figure II.2	<i>Sens du courant suivant la valeur de la différence de potentiel appliquée à l'électrode.</i>	23
Figure II.3	<i>Représentation de l'interface métal-électrolyte.</i>	24
Figure II.4	<i>Processus d'électrocristallisation d'un métal sur une électrode.</i>	25
Figure II.5	<i>Représentation schématique des mécanismes de croissance des couches minces.</i>	28
Figure II.6	<i>Représentation schématique des différents sites de croissance d'un réseau cristallin.</i>	29
Figure II.7	<i>Dispositif expérimental de l'électrodéposition.</i>	31
Figure II.8	<i>Les trois électrodes utilisées dans la cellule électrochimique (une lame de nickel considérée comme anode branché au fil rouge (CE), une lame de cuivre considérée comme cathode branché au fil vert (ET) et une électrode de référence au calomel KCl saturé avec $E_0 = 244$ mV.</i>	33
Figure II.9	<i>Représentation schématique du circuit électrique d'un potentiostat.</i>	33
Figure II.10	<i>Représentation schématique du circuit électrique d'un galvanostat.</i>	34
Figure II.11	<i>Représentation d'une courbe du Tafel.</i>	46
Figure III.1	<i>Micrographies MEB et spectres EDX des surfaces des couches nanostructurées Ni-P déposées pendant 10 min à différents potentiels.</i>	50

Figure III.2	<i>Micrographies MEB et spectres EDX des surfaces des couches nanostructurées Ni-P déposées pendant 20 min à différents potentiels.</i>	51
Figure III.3	<i>Distribution des nodules dans la surface après binarisation des couches nanostructurées Ni-P électrodéposées pendant (a) 10 min et (b) 20 min.</i>	52
Figure III.4	<i>Taille moyenne des nodules des surfaces en fonction du potentiel de dépôt.</i>	53
Figure III.5	<i>Micrographies MEB d'une vue en coupe transversale des couches Ni-P électrodéposées à -1,3, -1,15 et -1 V pendant 10 min.</i>	55
Figure III.6	<i>Micrographies MEB d'une vue en coupe transversale des couches Ni-P électrodéposées à -1,3, -1,15 et -1 V pendant 20 min.</i>	56
Figure III.7	<i>Diffractionogrammes X des couches nanostructurées Ni-P en fonction de temps de déposition pour les trois potentiels (-1,3, -1,15 et -1V).</i>	59
Figure III.8	<i>Affinement Rietveld du diffractionogramme X de la couche nanostructurée Ni-P déposée à un potentiel de -1,3V pendant 10 min.</i>	60
Figure III.9	<i>Affinement Rietveld du diffractionogramme X de la couche nanostructurée Ni-P déposée à un potentiel de -1,3V pendant 20 min.</i>	60
Figure III.10	<i>Affinement Rietveld du diffractionogramme X de couche nanostructurée Ni-P déposée pendant 10 min à un potentiel de -1V.</i>	64
Figure III.11	<i>Environnements atomiques du Ni et P par site dans le phosphure Ni₂P de structure hexagonale.</i>	65
Figure III.12	<i>Evolution du paramètre cristallin de la solution solide Ni(P)-1 en fonction du potentiel pour des temps de dépôt de 10 et 20 min.</i>	66
Figure III.13	<i>Evolution de la déviation relative du paramètre cristallin en fonction du pourcentage du phosphore.</i>	68
Figure III.14	<i>Variation de la taille moyenne des cristallites, <L>, des structures Ni(P)-1 et Ni(P)-2 en fonction du potentiel pour t=10 min et t= 20 min.</i>	69
Figure III.15	<i>Evolution de la proportion relative de la solution solide Ni(P)-1 et Ni(P)-2 en fonction du potentiel.</i>	71
Figure III.16	<i>Evolution de la proportion relative de la phase amorphe en fonction du potentiel.</i>	71

Figure III.17	<i>Evolution de la microdureté en fonction de la taille des cristallites de la solution solide Ni(P)-2.</i>	74
Figure III.18	<i>Courbes de première aimantation en champs parallèle des dépôts obtenus pendant 10 min.</i>	76
Figure III.19	<i>Courbes de première aimantation en champs parallèle des dépôts obtenus pendant 20 min.</i>	76
Figure III.20	<i>Cycles d'hystérésis en champs perpendiculaire et parallèle des couches nanostructurées Ni-P, en fonction du potentiel appliqué.</i>	77
Figure III.21	<i>Variation du champ coercitif en fonction du potentiel appliqué.</i>	79
Figure III.22	<i>Variation du champ coercitif des dépôts obtenus pendant 20 min, en fonction de la taille des nodules.</i>	80
Figure III.23	<i>Evolution de l'aimantation à saturation des couches Ni-P électrodéposées pendant 10 min, en fonction du potentiel appliqué.</i>	81
Figure III.24	<i>Evolution de l'aimantation à saturation et du paramètre cristallin de la phase Ni(P)-2 des couches électrodéposées pendant 20 min, en fonction du potentiel appliqué.</i>	82
Figure III.25	<i>Variation de l'aimantation rémanente réduite, M_r/M_s, en fonction du potentiel.</i>	84
Figure III.26	<i>Variation de la constante d'anisotropie magnétique en fonction du potentiel appliqué.</i>	85
Figure III.27	<i>Courbes potentiodynamiques de polarisation des couches Ni-P électrodéposées pendant 10 min.</i>	87
Figure III.28	<i>Courbes potentiodynamiques de polarisation des couches Ni-P électrodéposées pendant 20 min.</i>	87

Liste des tableaux

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau I.1	<i>Composition des bains de nickelage chimique.</i>	12
Tableau I.2	<i>Les différentes phases formées dans le système Ni-P.</i>	15
Tableau II.1	<i>Composition chimique et rôle des constituants du bain d'électrolytique.</i>	34
Tableau III.1	<i>Épaisseur moyenne des couches Ni-P en fonction des conditions de dépositions.</i>	57
Tableau III.2	<i>Compositions chimiques des couches Ni-P électrodéposées à différents temps et potentiels.</i>	58
Tableau III.3	<i>Paramètres structuraux et taille des cristallites de la phase Ni(P)- 2.</i>	67
Tableau III.4	<i>Variation de la microdureté en fonction des conditions de déposition.</i>	73
Tableau III.5	<i>Paramètres électrochimiques des couches nanosstructurées Ni-P.</i>	88
Tableau III.6	<i>Valeurs du potentiel de corrosion pour les dépôts Ni et Ni-P.</i>	89

Introduction générale

Le développement et l'application des matériaux à faible dimension comme les revêtements nanostructurés font depuis quelques décennies l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs bonnes propriétés physico-chimiques. Plusieurs revêtements nanométriques ont été déjà utilisés dans des applications industrielles tels que la micro-électronique par la fabrication des circuits intégrés, le magnétisme comme les capteurs magnétiques à haute sensibilité et la chimie comme les dépôts protecteurs (Granata et al 2008, Marin et al 2011). L'amélioration des propriétés fonctionnelles des systèmes nanostructurés nécessite un procédé d'élaboration économiquement intéressant. Les matériaux nanostructurés peuvent être élaborés par plusieurs méthodes telles que l'épitaxie par jet moléculaire, la pulvérisation cathodique, l'évaporation sous vide, la réduction chimique, l'électrodéposition, etc.

L'électrodéposition est la technique industrielle de traitement de surface la plus utilisée pour fabriquer des revêtements durs et protecteurs. Le procédé d'électro-dépôt a été largement employé pour obtenir des revêtements avec des épaisseurs de l'ordre du micron à plusieurs dizaines de microns, avec des vitesses de dépôts élevées et pendant des périodes relativement courtes (Watanabe 2004). Parmi les avantages de l'électrodéposition : (i) les modifications des conditions de dépôts par courant continu ou pulsé, (ii) la réalisation des dépôts à une température ambiante, et (iii) la possibilité de déposer sélectivement un ou deux matériaux à partir d'un seul électrolyte par variation du potentiel de déposition. La formation d'un dépôt par électrodéposition nécessite une compréhension détaillée du mécanisme d'électro-cristallisation (Winand 1994). L'étape de la cristallisation présente un processus très complexe basé sur la formation de germes métalliques puis leur croissance sur la surface de la cathode. Les propriétés physico-chimiques des revêtements électrodéposés sont contrôlées

principalement par le taux de nucléation et la vitesse de croissance cristalline (Paunovic et al 1999).

Les revêtements nanométriques et/ou amorphes Ni-P élaborés par électrodéposition ont fait l'objet de plusieurs travaux (Lewis et al 1996, Peeters et al 2001, Chang et al 2007, Huang et al 2010, Kobayashi et al 2013, Kasazaki et al 2014, Dhanapal 2015). La composition chimique la plus utilisée dans l'industrie contient entre 7 at.% et 10 at.% de phosphore (Colin 1976). Les couches Ni-P électrodéposées sont uniformes, dures, lubrifiantes, relativement fragiles, résistantes à la corrosion et à l'usure. La présence du phosphore dans le réseau cristallin de nickel peut modifier le mécanisme de cristallisation et diminuer la taille des grains jusqu'à l'amorphisation de l'alliage (Kasazaki et al 2014). Le procédé d'électro-dépôts a montré une grande efficacité pour l'élaboration de revêtements Ni-P présentant un faible taux de porosité, une texture plus ou moins marquée et des tailles de grains nanométriques.

L'objectif de cette thèse est l'étude de l'influence des paramètres de déposition (potentiel et temps de déposition) sur les propriétés physico-chimiques des couches Ni-P. Les dépôts sont obtenus par chronoampérométrie sur un substrat de cuivre à partir d'un bain de sulfate de nickel, de sodium hypophosphite et des additifs. L'évolution morphologique, structurale, microstructurale, mécanique, magnétique et électrochimique ont été étudiées par microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, microduromètre, magnétométrie à échantillon vibrant et analyse potentiodynamique, respectivement.

Le manuscrit est constitué d'une introduction générale, de trois chapitres et d'une conclusion générale. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique relative aux nanomatériaux et leurs propriétés, les procédés de fabrication des dépôts nanométriques, les techniques des dépôts électrochimiques et les travaux antérieurs concernant le système binaire Ni-P. Le second chapitre porte sur l'aspect théorique de l'électrodéposition, les protocoles expérimentaux et les techniques d'analyses utilisées pour caractériser les couches Ni-P. Le troisième chapitre présente les résultats obtenus par microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, microduromètre, magnétométrie à échantillon vibrant et analyse potentiodynamique. La conclusion générale résume les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Etude bibliographique

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique regroupant des notions sur les nanomatériaux, leurs propriétés ainsi que les méthodes de fabrication des couches et les techniques électrochimiques. Les travaux antérieurs concernant le système binaire Ni–P obtenus par électrodéposition sont ensuite présentés.

I.1. Introduction

Les nanomatériaux sont par définition des solides dans lesquels la principale dimension de la microstructure est inférieure à 100 nm. Les matériaux nanostructurés peuvent être considérés comme un assemblage de nano-objets plus ou moins compacts (agrégats et/ou agglomérats). Ces matériaux sont caractérisés par la présence d'une fraction importante des atomes dans les joints de grains ce qui implique un changement considérable des propriétés lié à leur taille et leur structure (Mahesh, et al 2014, Ngô, et al 2014). Les nanomatériaux peuvent être des métaux, des céramiques, des composites constitués de phases cristallines (monophasées ou polyphasées), quasi cristallines ou amorphes, etc.

La particularité des nanomatériaux est souvent attribuée à leur caractéristique microstructurale. La microstructure d'un matériau à l'échelle nanométrique est caractérisée par la morphologie, la taille, l'orientation des grains et la présence de défauts dans le cristal. La réduction de la taille des cristallites jusqu'à l'échelle nanométrique conduit à une augmentation de la fraction volumique d'atomes dans les joints de grains qui peut atteindre des valeurs de l'ordre de 50 % et 3 % pour des tailles de grains de 5 nm et 100 nm, respectivement (Suryanarayana 2001). À cause de cette caractéristique structurale, les nanomatériaux sont thermodynamiquement instables (Tjong, et al 2004). Dans les joints de grains, les atomes sont très peu organisés à cause des restrictions imposées par les réseaux cristallins des grains adjacents mal orientés. En général, les propriétés thermodynamiques et cinétiques des nanomatériaux sont contrôlées par les joints de grains. De plus, l'augmentation de la densité des défauts tels que les joints de grains et les dislocations résulte en une augmentation de la diffusivité par rapport à celle des matériaux conventionnels de même composition chimique. L'augmentation de la diffusivité peut influencer les propriétés mécaniques telles que la superplasticité et la capacité de dopage des nanomatériaux à des températures relativement basses (Masumura, Hazzledine et al. 1998).

Les nanomatériaux sont généralement classifiés en termes de morphologie, de composition, d'uniformité, d'agglomération et de dimensionnalité (Beaudoin 2016). Selon leur dimension,

les nanomatériaux peuvent être classés en quatre types (figure I.1) : amas d'atomes nanométriques (0D), multicouches nanostructurées (1D), couches simples nanostructurées (2D)

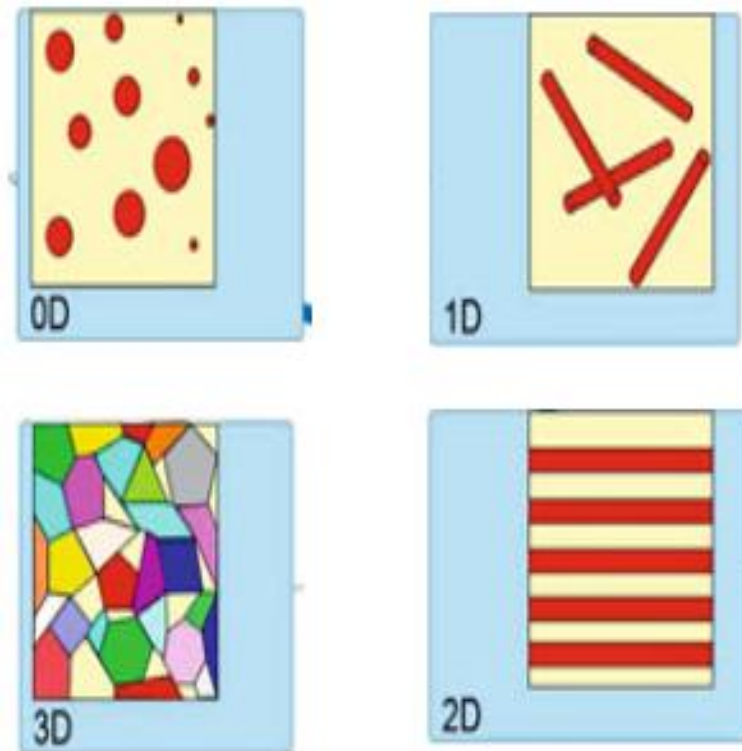


Figure I.1 : Classification des nanomatériaux selon leur dimensionnalité (Ngô, et al 2014).

et matériaux nanocristallisés (3D). Les nanomatériaux à zéro dimension contiennent des clusters qui sont des nanoparticules de dimensionnalité nulle ayant un arrangement ordonné des atomes. Parmi ces nanomatériaux on trouve les nanoparticules métalliques, les nanocristaux semiconducteurs et les boîtes quantiques. Pour ce qui est de la classe de nanomatériaux à une dimension, elle regroupe les nanofibres, les nanofils, les nanotiges et les nanotubes. Ces nanomatériaux sont généralement des nano-objets longilignes dont les dimensions varient d'un nanomètre à quelques dizaines de nanomètres et de longueur comprise entre 500 à 10.000 nanomètres. Les nanomatériaux à deux dimensions regroupent les nanocouches, nanorevêtements et les multicouches dans lesquels la dimension nanométrique caractérise l'épaisseur. L'une des caractéristiques principales des multicouches est la haute densité d'interfaces dont la structure et la composition chimique peuvent différer de celles des monocouches individuelles. Les nanomatériaux 2D peuvent être élaborés par dépôts d'agrégats

ou d'atomes. Ils constituent une grande partie d'applications industrielles telles que l'électronique, la chimie et l'ingénierie. Parmi les techniques d'élaboration des nanomatériaux 2D, on peut citer l'électrodéposition, l'épitaxie par jet moléculaire, la projection plasma, etc. Enfin, les nanomatériaux à trois dimensions sont des matériaux qui possèdent une structure interne ou surface à l'échelle nanométrique. Parmi les nanomatériaux à 3D, les nanocomposites, les nanoporeux, les agrégats et agglomérats des nano-objets, etc. Les nanocomposites peuvent être classés selon la nature de la matrice en trois catégories (Mageswari, et al 2016) : les nanocomposites à matrice métallique (De Azeredo 2009), les nanocomposites à matrice polymère (Silvestre, Pezzuto, et al. 2013) et les nanocomposites à matrice céramique (Gan, Sun et al. 2012).

I.2. Propriétés des nanomatériaux

Les propriétés particulières des nanomatériaux dépendent de la composition chimique, la taille et la distribution des grains, la surface spécifique, l'état de surface, etc. Ainsi, la structure particulière des nanomatériaux leur confère des propriétés mécaniques, thermiques, magnétiques et chimiques différentes de celles des matériaux massifs à gros grains.

I.2.1. Propriétés mécaniques

La forte densité des atomes dans les joints de grains permet au matériau de résister à la déformation plastique. Jafari et al. ont trouvé que l'addition de 2% (en volume) de nanotubes de carbone multiparois MWCNT (multiwall carbon nanotubes) au composite Al-2024 entraîne une amélioration de la résistance à la compression de 78 % par rapport à l'alliage conventionnel (Jafari, et al 2012).

La diminution de la taille des grains d'un matériau polycristallin conduit à une amélioration des propriétés mécaniques telle que la dureté. La formation et le déplacement des dislocations sous l'effet d'une contrainte affectent fortement la résistance mécanique. En effet, lorsque la taille des grains diminue tout en restant supérieure à 10 nm, une augmentation de la dureté est observée car la déformation plastique est gouvernée par la formation et le mouvement des dislocations dans les grains (Van Swygenhoven, et al 2001). Il a été montré que la dureté du cuivre nanocristallin peut augmenter d'un facteur de deux à cinq fois par rapport à celle du cuivre à gros grain (Nieman, et al 1991). Desai et al. ont constaté que la microdureté des dépôts Ni-Fe augmente linéairement avec la réduction de la taille des grains (Desai, et al. 2016). Pour

le nickel nanocristallin, préparé par électrodéposition, la dureté est beaucoup plus élevée que celle des polycristaux à gros grains et matériaux amorphes (Xia, et al 2008).

Le phénomène de confinement et la grande mobilité aux joints de grains conduisent à une augmentation importante de la superplasticité des matériaux. Par exemple, dans le cuivre nanocristallin, une amélioration de la superplasticité de 5 % a été obtenue par rapport au cuivre massif (Lu, et al 2000). La superplasticité des matériaux nanocristallins peut être obtenue à des températures relativement basses (Tjong, et al 2004).

Les propriétés mécaniques des nanomatériaux sont fortement liées à la nature et la densité des défauts structuraux, ainsi que la présence de contraintes internes qui permettent de modifier les contraintes élastiques. Les mesures du module élastique ont montré des écarts importants entre les nanomatériaux et les matériaux à gros grains en raison des différents défauts (porosités, fissures, ...) introduits lors de la synthèse du matériau (Houdy, et al 2006). Toutefois, le contrôle des conditions d'élaboration réduit ces écarts. Effectivement, Il a été montré que le module d'Young du tungstène nanocristallin est le même que celui du matériau massif (Villain et al 2002).

I.2.2. Propriétés électrochimiques

La résistance à la corrosion est une grandeur importante pour identifier les propriétés électrochimiques d'un composant. Elle dépend de la nature du matériau testé et du milieu d'étude. Les études sur des revêtements Ni réalisés en milieu alcalin ont montré que l'affinement de la taille des grains améliore les propriétés anti-corrosion (Godon 2010). Roy et al. ont constaté une augmentation remarquable de la résistance à la corrosion des dépôts de Ni nanométriques préparés par électrodéposition dans un milieu acide (pH faible) (Roy, et al 2008). Les matériaux nanostructurés présentent une forte densité de défauts, ce qui peut modifier les propriétés électrochimiques par rapport à celles d'un matériau massif. Il a été montré que le taux de corrosion du nickel à gros grains (61 μm) est quatre fois supérieur à celui du nickel nanocristallin (8–28 nm) (Mishra, et al 2004). Kreye et al. ont montré que les couches nanostructurées Ni-P possèdent une résistance à l'usure très supérieure à celle des couches amorphes (Kreye, et al 1993). L'addition de 2,47 wt.% de nanoparticules de SiO_2 à l'alliage Ni- 4,62 wt.% P résulte en une augmentation du potentiel de corrosion de - 0,40 V à - 0,29 V (Sadreddini, et al 2015).

I.2.3. Propriétés magnétiques

Les nanomatériaux magnétiques peuvent avoir des propriétés très différentes de celles des métaux massifs. La compréhension des propriétés magnétiques de ces systèmes nécessite une caractérisation précise de leur microstructure et de leur morphologie car les propriétés magnétiques dépendent de la distribution de la taille des grains, des défauts structuraux, des phases intermédiaires et des impuretés (Azzaza 2009, Alleg et al 2010, Souilah et al 2012, Kartout 2013, Bensebaa et al 2014). Les nanomatériaux magnétiques sont caractérisés par une faible perte électromagnétique, une grande perméabilité magnétique et une faible coercivité. La diminution notable de la coercivité est due à la réduction de la taille des grains (Koike, et al. 2016). Le broyage mécanique des poudres nanostructurées $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ (at. %) jusqu'à 150 h produit un mélange d'une solution solide $\text{Fe}(\text{Si}, \text{B})$ et du borure Fe_2B dont les tailles des cristallites sont de l'ordre de 13 et 6 nm, respectivement. La réduction de la taille des cristallites de ces poudres résulte en une augmentation de l'aimantation à saturation qui atteint 6,7 uem/g (Ibrir 2011). Les nanoparticules de Fe, Co et Ni produites sous ultra-vide possèdent des moments magnétiques supérieurs à ceux des échantillons massifs (Billas, et al. 1994). En effet, la réduction de la taille des grains d'un matériau polycristallin jusqu'à l'échelle nanométrique entraîne des modifications dans la structure électronique, en raison des effets de confinement des électrons dans la particule. Lorsque la taille des grains d'un matériau ferromagnétique est réduite jusqu'à des dimensions inférieures aux largeurs caractéristiques des parois, le grain sera mono-domaine magnétique car l'énergie de formation des parois des domaines est supérieure à l'énergie magnétostatique gagnée. Pour une taille de grains suffisamment petite (~10 nm) l'énergie d'anisotropie magnétocristalline devient inférieure à l'énergie thermique et les nanoparticules deviennent superparamagnétiques (Liu et al 2000).

I.3. Méthodes d'élaboration des couches nanométriques

Les matériaux élaborés sous forme de couches nanométriques ont connu un grand succès au cours des dernières décennies. Les couches minces ont une structure planaire dont l'épaisseur est inférieure au micron. Les couches au sens de dépôts sont utilisées dans des domaines d'applications variés tels que le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure, la chimie avec les couches protectrices et des multicouches optiques, etc.

Les revêtements nanométriques ont été préparés pour la première fois par Williams en 1957 (William, et al 1957) et Chen en 1968 (Chen, et al 1968). Diverses techniques ont été utilisées pour l'élaboration des nanostructures. On distingue les approches « top-down » et « bottom-up ». L'approche « top-down » ou descendante consiste à miniaturiser des structures existantes. C'est la technique utilisée en microélectronique. Certains dépôts non uniformes créent des imperfections à l'échelle moléculaire qui peuvent inhiber les propriétés du composant. L'approche « bottom-up » dite ascendante consiste à construire de façon contrôlée, à partir d'atomes et des molécules, de nouveaux édifices et structures. Les diverses techniques peuvent être classées en deux catégories (*figure I.2*): les dépôts en phase vapeur physique (PVD, Physical Vapor Deposition) tels que les faisceaux d'électrons, l'ablation laser, la pulvérisation cathodique et les dépôts en phase vapeur chimique (CVD, Chemical Vapor Deposition). Le dépôt en phases liquides est utilisé dans l'électrodéposition et le processus sol-gel.

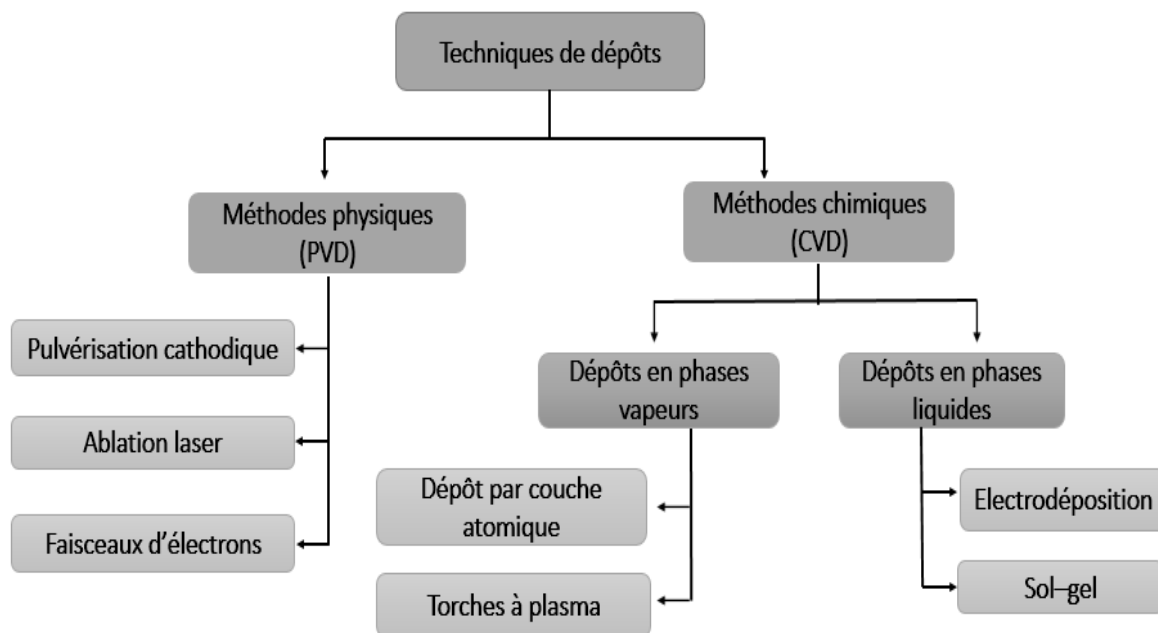


Figure I.2 : Méthodes générales de dépôt.

I.4. Les dépôts électrochimiques

Les méthodes électrochimiques de dépôt sont bien adaptées à la préparation de couches minces à partir de solutions aqueuses. Le grand avantage de ces méthodes est la simplicité du matériel et la facilité de formation à moindre coût. C'est pourquoi, elles sont largement utilisées dans l'industrie pour le traitement des surfaces. Les méthodes électrochimiques, qui dépendent

de la mesure du courant ou du potentiel, ont profité des avancées technologiques dans le domaine de l'électronique.

I.4.1. La voltampérométrie cyclique

Le principe de la technique consiste à imposer au système étudié un balayage linéaire aller-retour du potentiel et à mesurer la réponse en courant (*figure I.3*). Cette méthode est utilisée pour étudier les propriétés redox des structures d'interfaces et de composés chimiques à l'interface de l'électrode.

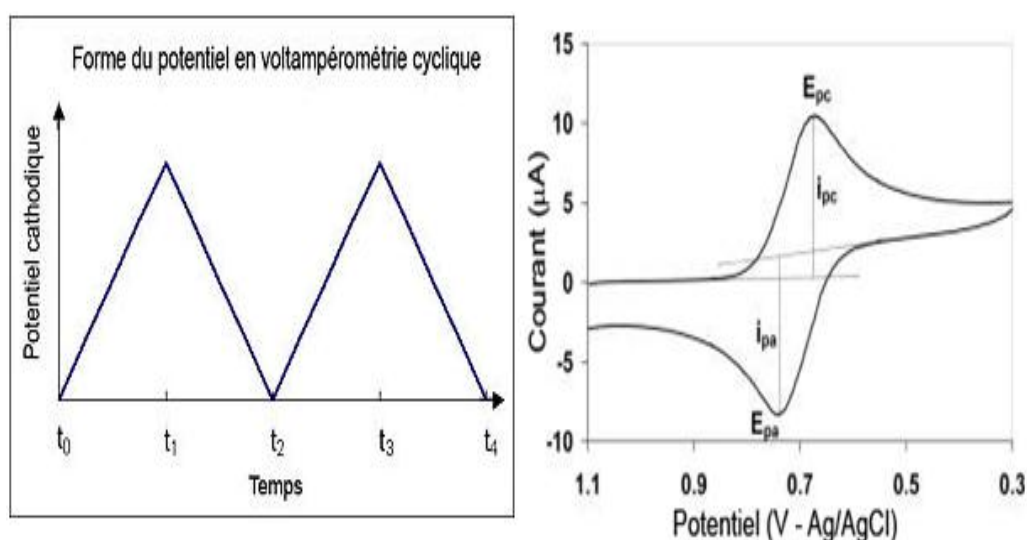


Figure I.3 : Balayage en potentiel et réponse du courant en fonction du potentiel.

Le courant I correspondant au transfert électronique permet la réduction des ions métalliques à la surface de l'électrode (cathode). Ce courant peut être influencé par la vitesse de balayage, le potentiel initial, le potentiel d'inversion et le potentiel de circuit ouvert ou d'équilibre de l'électrode de travail en contact avec l'électrolyte.

La forme de la courbe courant-potentiel (voltampérogramme) permet d'avoir une idée globale sur les réactions qui se produisent aux électrodes, car chaque pic est caractéristique d'une réaction. Cette méthode permet également de mettre en évidence la réversibilité ou non de la réaction considérée ainsi que sa limitation cinétique. Si la réaction est réversible et que la

cinétique est limitée par la diffusion des ions à l'électrode, il est alors possible de calculer le nombre d'électrons échangés et le coefficient de diffusion à l'aide des équations suivantes :

- ✓ Pour un système rapide (réversible) :

$$I_p = 0,269. A .n^{3/2}. D^{1/2} .C .V^{1/2} \quad (I.1).$$

- ✓ Pour un système semi rapide (quasi réversible) :

$$I_p = 0,269. A .n^{3/2}. D^{1/2} .C .Ks. V^{1/2} \quad (I.2).$$

- ✓ pour un système lent (irréversible) :

$$I_p = 0,299. A .n. (an^{1/2}). D^{1/2} .C .V^{1/2} \quad (I.3)$$

Où I_p , A , n , D , C sont, respectivement, la densité de courant du pic de diffusion (A/cm^2), la surface de l'électrode en cm^2 , le nombre total des électrons transférés, le coefficient de diffusion en cm^2/s , la concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte en mol/cm^3 et la vitesse de balayage en mV/s .

I.4. 2. La chronoampérométrie (mode potentiostatique)

La chronoampérométrie est une technique électrochimique qui consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel constant et à suivre l'évolution du courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt dans le cas des processus avec formation de nouvelles phases sur l'électrode. Elle permet alors de mettre en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt. Les paramètres caractéristiques d'une expérience chronoampérométrique sont le temps et le potentiel de dépôt.

I.4. 3. La chronopotentiométrie (mode galvanostatique)

La chronopotentiométrie est la méthode la plus simple. Elle consiste à suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps quand on impose un courant à l'électrode de travail. Le choix du potentiel de dépôt se fait à partir des expériences de voltampérométrie cyclique. Les lois du mode galvanostatique ne sont vérifiées que si l'espèce électroactive arrive à l'interface uniquement par diffusion (Ben Hassen 2009). Ceci impose l'absence du mouvement de convection.

I.5. Le nickelage chimique

Le nickel est un élément ferromagnétique caractérisé par des propriétés magnétiques et mécaniques très intéressantes. Les premières études réalisées sur les alliages amorphes et nanométriques à base de nickel ont été faites par voies chimiques. Le nickelage chimique fait partie des dépôts métalliques réalisés à partir de solutions aqueuses.

Tableau I.1 : Composition des bains de nickelage chimique (Godon 2010).

<i>Type du bain</i>	<i>Compositions</i>
Bain de Watts	<ul style="list-style-type: none"> - Sulfate du nickel $\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ - Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ - Acide borique H_3BO_3 - Températures (45 à 55°C) - pH (3 à 5)
Bain Nickel Sulfamate	<ul style="list-style-type: none"> - Sulfamate de nickel $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ - Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ - Acide borique H_3BO_3 - Température (40 à 60°C) - pH (3,5 à 4,5)
Bain au Chlorure	<ul style="list-style-type: none"> - Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ - Acide borique H_3BO_3 - Température (60 à 65°C) - pH (2 à 2,3)
Bain au Fluoborate	<ul style="list-style-type: none"> - Fluoborate de nickel $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ - Acide fluoborique HBF_4 - Acide borique H_3BO_3 - Température (40 à 80°C) - pH (2 à 3,5)

On distingue: (i) les dépôts électrolytiques pour lesquels intervient une source extérieure de courant et où la formation du dépôt est obtenue grâce à la réduction des ions métalliques présents dans la solution, à l'aide d'électrons provenant d'une anode $Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni$, et (ii) les dépôts chimiques (auto-catalytique) pour lesquels la réduction des ions métalliques est réalisée dans la solution même par réduction électrochimique ou chimique sans apport de courant (Etcheverry 2006).

Il existe quatre principaux bains de nickelage chimique (*Tableau I.1*) : bain de Watts, bain au nickel sulfamate, bain au chlorure et bain au fluoborate. Les bains de Watts et de sulfamate sont largement utilisés pour préparer des couches électrodéposées à base de nickel. Toutefois, le bain de sulfamate a des propriétés intéressantes par rapport aux autres bains malgré son coût élevé car les densités de courant appliquées peuvent être plus élevées. Plusieurs facteurs peuvent influencer l'efficacité du bain tels que les additifs. L'ajout des additifs même en faible quantité peut modifier le mécanisme de déposition et les propriétés physico-chimiques du revêtement. Les additifs les plus couramment utilisés pour les alliages à base de nickel sont : la saccharine, la coumarine, le sodium tétradécyl sulfate, etc.

I.6. Le système binaire Ni–P

I.6.1. Diagramme d'équilibre

Le diagramme d'équilibre du système Ni–P est plus complexe que ceux des autres systèmes à base de métaux de transition (*figure I.4*). La solubilité solide du phosphore dans le nickel est négligeable jusqu'à une température de 891°C. Dans la région 0 – 33 at.% P, il est observé la présence de sept phases. Le *Tableau I.2* résume les caractéristiques structurales des différentes phases formées dans le système Ni–P.

La phase Ni₃P est la plus stable du système Ni–P. Cette phase est formée généralement dans les revêtements traités thermiquement (Chang et al 2010, Czagany et al 2017). Les caractéristiques du revêtement fonctionnel, telles que la dureté et la résistance à l'usure sont nettement améliorées après un traitement thermique en raison de la formation de la phase Ni₃P. Dans les couches électrolytiques Ni–P, la présence du phosphore Ni₃P résulte en une croissance rapide de la taille des grains et un changement de la morphologie de surface (Mehta, et al 1995). Wojewoda et al. ont observé la phase Ni₃P dans les alliages Ni–8,8P et Ni–8,2P–6,2Re traités thermiquement jusqu'à 773 K (Wojewoda, et al 2016).

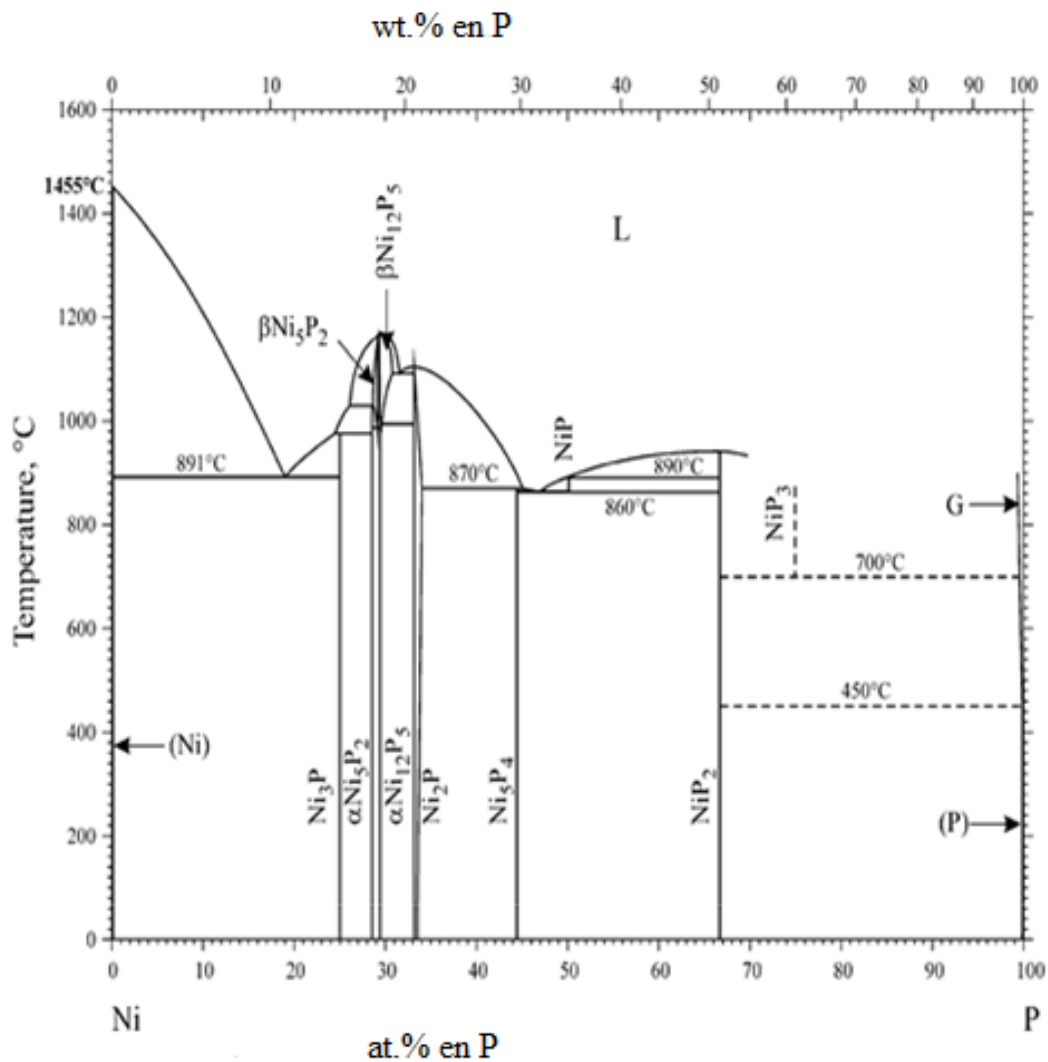


Figure I.4: Diagramme d'équilibre du système binaire Ni-P (Nash 1991).

Les phosphures Ni_2P et NiP_2 ont des propriétés mécaniques et catalytiques très intéressantes. Les structures cristallographiques et les coordinations d'environnement de ces deux phases sont très différentes. La phase Ni_2P adopte une structure hexagonale, tandis que la phase NiP_2 adopte une structure monoclinique. Le phosphure NiP_2 a été synthétisé pour la première fois par Donohue et al à partir d'un mélange riche en phosphore à haute pression (6,5 GPa) et haute température (1100°C) (Donohue, et al 1968). A haute pression, la phase cubique NiP_2 est plus stable que la phase NiP_2 monoclinique (Orishchin, et al 2000).

Le phosphure Ni_8P_3 se forme rarement dans les alliages Ni-P. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X ont montré l'apparition de la phase Ni_5P_2 qui est très semblable à Ni_8P_3 (Oryshchyn, et al 2004). Les deux phosphures cristallisent dans une même structure trigonale

avec une composition de phosphore de 28.3 at. % pour Ni₅P₂ et 27.3 at. % pour Ni₈P₃. D'après le diagramme d'équilibre, la phase Ni₅P₂ subit une transformation polymorphique à 1025°C. Les structures des phases αNi₅P₂ et βNi₅P₂ sont généralement inconnues (Larsson 1965). Il'nitskaya et al. ont supposé que le phosphore Ni₈P₃ est l'un des polymorphes de Ni₅P₂ (Il'nitskaya, et al 1987). La phase métastable Ni₅P₂ a été identifiée dans l'alliage amorphe Ni-12 wt.%P après un traitement thermique jusqu'à 355°C (Ghaderi et al 2016) et dans les alliages Ni-Co-P (Narayanan, et al 2003) et Ni-W-P (Balaraju, et al 2007) traités thermiquement jusqu'à 400°C.

Tableau I.2 : Les différentes phases formées dans le système Ni-P.

Pourcentage at.%P	Phase	Structure	Paramètres cristallins (nm)		
			a	b	c
0	Ni	Cubique à faces centrées	0,352	0,352	0,352
25	Ni ₃ P	Tétraogonale	0,895	0,895	0,438
28,3	αNi ₅ P ₂	Trigonale	1,231	1,231	0,466
29,4– 30,7	βNi ₁₂ P ₅	Tétraogonale	0,846	0,846	0,507
29,4	αNi ₁₂ P ₅	Tétraogonale	0,846	0,846	0,507
33,3–34,0	Ni ₂ P	Hexagonale	0,585	0,585	0,338
27,3	Ni ₈ P ₃	Trigonale	0,661	0,661	3,791
28,7–29,2	βNi ₅ P ₂	Trigonale	1,231	1,231	0,466
44,4	Ni ₅ P ₄	Hexagonale	0,678	0,678	1,098
50	NiP	Orthombique	0,605	0,488	0,605
66,7	NiP ₂	Monoclinique	0,636	0,561	0,607
75	NiP ₃	Cubique simple	0,781	0,781	0,781
100	P(rouge)	Cubique simple	0,225	0,225	0,225

I.5.2. Travaux antérieurs

Les couches nanométriques et amorphes Ni–P obtenues par électrodéposition ont attiré beaucoup d'attention dans les domaines de l'électroniques en raison de leurs propriétés physico–chimiques intéressantes. Les revêtements Ni–P électrodéposés ont une dureté très élevée (Chang, et al 2008, Huang, et al 2010), une excellente résistance à la corrosion (Zhang, et al 2011, Tsai, et al 2014, Popoola, et al 2016) et une bonne résistance à l'usure (Kreye, et al 1993). Les propriétés souhaitées des revêtements Ni–P dépendent de la quantité du phosphore, des conditions de déposition, de la température et la durée du traitement thermique.

Les différentes études par diffraction des rayons X des alliages M–P où M est un métal de transition ont montré que l'introduction du phosphore dans plusieurs matrices ne donne pas réellement une solution solide homogène. Tel est le cas de l'alliage Fe–8P préparé par broyage mécanique haute énergie (Tebib 2009) qui révèle la présence d'une solution solide substitutionnelle de phosphore dans le fer, α -Fe(P), inhomogène composée de deux phases de structure cubique centré. Hentshel et al. ont montré que la majeure partie du métalloïde se concentre dans les joints de grains de la structure nanométrique (Hentschel 2000). La quantité du phosphore co-déposé peut modifier l'état microstructurale de l'alliage. En effet, il suffit d'une faible quantité de métalloïde pour changer la structure cristalline et former une solution solide Ni(P). La cristallisation et les transformation de phases ont été largement étudiées en fonction de la quantité du phosphore (Rittner, et al 1997, Hentschel, et al. 2000, Balaraju, et al 2006 et Kasazaki, et al. 2014, Dhanapal, et al. 2017). Dhanapal et al. ont rapporté qu'une augmentation de la teneur en phosphore conduit à une réduction significative de la taille des grains des alliages (Dhanapal, et al. 2017).

Lewis et al. ont constaté que la fraction amorphe augmente linéairement avec l'augmentation de la teneur en phosphore et la formation d'une solution solide du nickel métastable peut être obtenue pour une concentration en phosphore de 8 wt. %. Ainsi, ces auteurs ont montré que l'augmentation de la teneur en phosphore de 5,8 wt. % jusqu'à 6,86 wt. % résulte en une réduction de la taille des cristallites de 9,2 nm à 7,4 nm et une augmentation considérable du taux des contraintes de 1,12 % à 1,36 % (Lewis, et al 1996).

Le système Ni–P se trouve généralement dans un état hors équilibre avec une phase prédominante correspondante à une solution solide cubique à faces centrées de nickel riche en phosphore. L'électrodéposition des revêtements Ni–P produit une solution solide sursaturée

et/ou amorphe (Kobayashi, et al 2013). L'addition du phosphore aux alliages à base de Ni augmente la possibilité d'amorphisation et améliore les propriétés électriques (Keong, et al 2002). Sudagar et al. ont indiqué que le point de fusion du nickel diminue avec la co-déposition du phosphore (Sudagar et al 2013). De plus, le phosphore permet le contrôle des propriétés mécaniques, magnétiques et chimiques de l'alliage.

Kasazaki, et al. ont étudié l'effet de la concentration de H_3PO_3 sur la quantité du phosphore co-déposé. Ils ont montré une augmentation progressive de la teneur en P avec l'augmentation des ions H_3PO_3 dans le bain électrolytique (Kasazaki, et al 2014). Les résultats obtenus sur les couches Ni-P électrodéposées pour différentes concentrations en phosphore et températures de recuit ont montré la présence d'un nickel pur (taille des grains de l'ordre de 5 à 25 nm) et du phosphore Ni_3P dans le domaine de concentration 3,0–12,5 wt. % P. La fraction volumique du phosphore Ni_3P dépend fortement de la teneur en P. Ces dépôts possèdent une microdureté de l'ordre de 950 Hv. L'augmentation de la dureté des alliages Ni-P par rapport à celle du Ni pur a été liée à la diminution de la taille des grains provoquée par le co-dépôt du phosphore (Tsai, et al 2014). Toutefois, l'augmentation de la teneur en P entraîne une diminution progressive de la dureté.

Popoola et al. ont élaboré des couches nanostructurées Ni-P à partir d'un bain au chlorure du nickel, sodium hypophosphite et additifs. Les résultats de la diffraction des rayons X montrent la formation d'une seule phase amorphe. Les dépôts sont caractérisés par un potentiel de corrosion de $-1,0515$ V/SCE et une résistance à la polarisation de $1440,89 \Omega$ (Popoola, et al 2016).

Des couches minces Ni-P ont été électrodéposées à différentes densités de courant (0,1, 0,15 et 0,2 A). Les dépôts obtenus présentent un ferromagnétisme pour les faibles concentrations en phosphore. Une valeur de l'aimantation à saturation de l'ordre de 20,23 uem/g a été obtenue dans le dépôt $Ni_{90,72}P_{9,28}$ (Dhanapal, et al 2015).

Les résultats obtenus sur les dépôts amorphes Ni-P révèlent une diminution de l'aimantation à saturation et de la température de Curie avec l'augmentation de la concentration du phosphore. Ainsi, la constante de Curie diminue de 1,85 jusqu'à 0,34 (10^{-3} K cm³/mol) dans les composés $Ni_{81}P_{19}$ et $Ni_{77}P_{23}$, respectivement (Burgstailer, et al 1992). La diminution de l'aimantation à saturation de l'alliage Ni-12,18 wt.%P par rapport au Ni pur a été attribuée à la présence des atomes non magnétiques du phosphore dans le réseau cristallin du nickel

(Dhanapal, et al 2017). La sursaturation du réseau cristallin du nickel en phosphore permet la réduction de la taille des cristallites et l'augmentation de la proportion de la phase amorphe. Burgstailer et al. ont constaté la présence de particules superparamagnétiques lorsque la teneur en phosphore dépasse 18 at.% (Burgstailer, et al 1992).

Une augmentation rapide de la coercivité avec l'addition du phosphore a été observée dans les revêtements Co-Ni (Park, et al 2002). Une coercivité de l'ordre de 2000 Oe a été obtenue avec une concentration de NaH_2PO_3 supérieure à 0,047 M (Park, et al 2002). La coercivité des dépôts Co-Ni-P a été liée directement à la taille des grains et l'orientation cristallographique (Homma, et al. 1991).

L'augmentation de la fraction volumique des joints de grains lorsque le phosphore est co-déposé peut créer des effets néfastes sur la résistance à l'usure des alliages à base de Ni-P. Par contre, des améliorations remarquables de la résistance à la corrosion des dépôts ont été observées lorsque la teneur en phosphore augmente (Zhang, et al, 2008). Balaraju et al. ont montré que la résistance à la corrosion des dépôts électrolytiques Ni-P dépend de la teneur en phosphore et du taux de porosité. La diminution de la vitesse de corrosion est accompagnée de l'addition de 11 wt.% en phosphore (Balaraju, et al 2006). De plus, ces auteurs ont étudié le comportement anti-corrosion des revêtements électrodéposés à base de Ni-P. Les expériences ont été faites dans un milieu NaCl à 3,5% par des essais de polarisation et des mesures de spectroscopie d'impédance. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion évolue rapidement dans les dépôts ternaires Ni-W-P et quaternaire Ni-W-Cu-P.

Ji, et al. ont trouvé que l'addition du phosphore à l'alliage Ni-Co-Fe peut augmenter le potentiel et diminuer les courants de corrosion (Ji, et al. 2016). Il a été montré que l'augmentation de la teneur en P résulte en un déplacement du potentiel de l'alliage Ni-7,1 at.%P vers les valeurs plus électropositives (Tsai, et al 2014). Cet effet peut être expliqué par une dissolution du nickel et la formation d'une couche passive riche en phosphore sur la surface. Cette couche réagit avec les molécules d'eau pour former des anions adsorbés de H_2PO_4^- empêchant l'hydratation du nickel qui est considérée comme la première étape pour former des espèces solubles Ni^{2+} ou une couche passive de nickel (Fils, et al 1985).

Une étude comparative a été faite sur les dépôts Ni-10Ta-10P et Ni-10Ta-20P afin de déceler l'effet du phosphore sur les propriétés chimiques des alliages (Lee, et al 1996). Il a été trouvé que l'addition de 20 at.% en phosphore résulte en une diminution de trois fois du taux

de corrosion. Ainsi, l'augmentation de la concentration du phosphore de 10 at.% jusqu'à 20 at.% augmente la possibilité d'amorphisation, et par conséquent améliore les propriétés électrochimiques du dépôt.

Plusieurs études ont été faites sur les revêtements Ni-P électrodéposés et traités thermiquement (Balaraju, et al 2007, Chang, et al 2010, Zoikis-Karathanasis, et al 2010 et Wojewoda, et al 2016). L'augmentation de la température de recuit favorise une croissance rapide de la taille des grains et améliore les propriétés mécaniques des alliages (Czagany et al 2017). Apachitei et al. ont observé une ségrégation des atomes de phosphore dans les joints de grains et la jonction triple de la structure nanométrique lorsque la température de recuit augmente (Apachitei et al 2002). L'amélioration de certaines propriétés de l'alliage est obtenue par la variation de la température et la durée de recuit. Le traitement thermique des dépôts Ni-P jusqu'à 600°C conduit à une augmentation du module d'Young de 154,1 à 289,1 GPa (Wang et al 2017 a). Il a été constaté que la température optimale du traitement thermique pour l'obtention d'une dureté maximale est de l'ordre de 400°C (Chang, et al 2016). Cette température dépend du pourcentage de phosphore en solution solide.

Les études récentes sur les alliages Ni-P consiste à ajouter des nanoparticules non-métalliques tels que SiO₂ (Sadreddini, et al 2015), SiC (Chang et al 2016), Al₂O₃ (Sadreddini, et al 2017) et TiO₂ (Gadhari and Sahoo 2017) afin d'améliorer les propriétés mécaniques et électrochimiques. Zhou et al ont montré que le co-dépôt des nanoparticules TiN dans le composite Ni-P favorise la diminution de la rugosité de surface et l'augmentation de la microdureté de 531 Hv à 653 Hv (Zhou et 2016). L'étude des propriétés chimiques des revêtements Ni-P-TiO₂ déposés pour différentes concentrations de TiO₂ montre une augmentation du taux de déposition et l'amélioration de la résistance à la corrosion avec l'addition de 3 g/l de TiO₂ (Yongfeng et al. 2017). Il a été montré que l'augmentation de la concentration de TiO₂ de 1 à 15 g/l dans le bain électrolytique conduit à une augmentation importante de la microdureté, du coefficient de friction et de la résistance à la corrosion du composite Ni-P-TiO₂ (Gadhari and Sahoo 2016). Les revêtements Ni-P qui contiennent des nanoparticules dures comme le carbure de silicium (SiC), diamant et alumine (Al₂O₃) possèdent des performances chimiques intéressantes pour des applications comme des dépôts protecteurs, en raison de leur excellente résistance à l'usure et à la corrosion (Mazaheri. and Allahkaram 2012, Sharma and Singh 2013, Wang et al 2013).

Chapitre II

Etudes expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation du dispositif expérimental et des conditions utilisées pour déposer les couches nanostructurées Ni-P. Les techniques de caractérisation à savoir, la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X, les mesures mécaniques, les mesures magnétiques et les mesures électrochimiques sont ensuite exposées.

II.1. Principe de l'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes plongées dans une solution contenant des sels métalliques des métaux à déposer. C'est un procédé de fabrication qui présente un certain nombre d'avantages par rapport aux méthodes physiques. En effet, le mécanisme de déposition est simple, rentable et permet de préparer des couches sur une grande surface pendant une période relativement courte. L'électrodéposition peut être réalisée à des températures peu élevées ce qui limite les effets d'inter-diffusion entre la couche et le substrat. En plus, elle permet l'utilisation de nombreux types de substrats avec différentes tailles et formes. La difficulté de cette technique consiste en l'optimisation des conditions d'élaboration (bain d'électrolytique, pH, temps de déposition, température, densité de courant et substrat). Les paramètres de déposition influencent la qualité et les propriétés des dépôts. Ainsi, suivant les conditions de déposition, il est possible d'obtenir des tailles de grains nanométriques. L'inconvénient de cette technique d'élaboration réside dans l'incorporation dans le revêtement des impuretés présentes dans la solution électrolytique. Ces impuretés peuvent influencer fortement le comportement physico-chimique du dépôt (Schwartz 1994).

L'électrodéposition permet la réduction des espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le montage standard de l'électrodéposition consiste en une cellule contenant une solution aqueuse formées généralement des ions métalliques, un tampon pH, des additifs (électrolyte) et trois électrodes : l'électrode de travail (ET), l'électrode auxiliaire (contre électrode, CE) et l'électrode de référence (ER). La cellule est connectée à un potentiostat qui permet de faire circuler un courant entre les électrodes. Le schéma de principe est représenté sur la *figure II.1*. Le transfert électrique est assuré par une oxydation sur la contre électrode. L'électrode de référence est ajoutée au montage dans le but de contrôler le potentiel appliqué entre l'électrode de référence et l'électrode de travail.

Lorsqu'on plonge une électrode composée d'un métal M dans une solution électrolytique contenant un de ses sels M^{n+} , il se produit un échange électronique au niveau du substrat et l'espèce ionique se transforme en espèces métalliques :

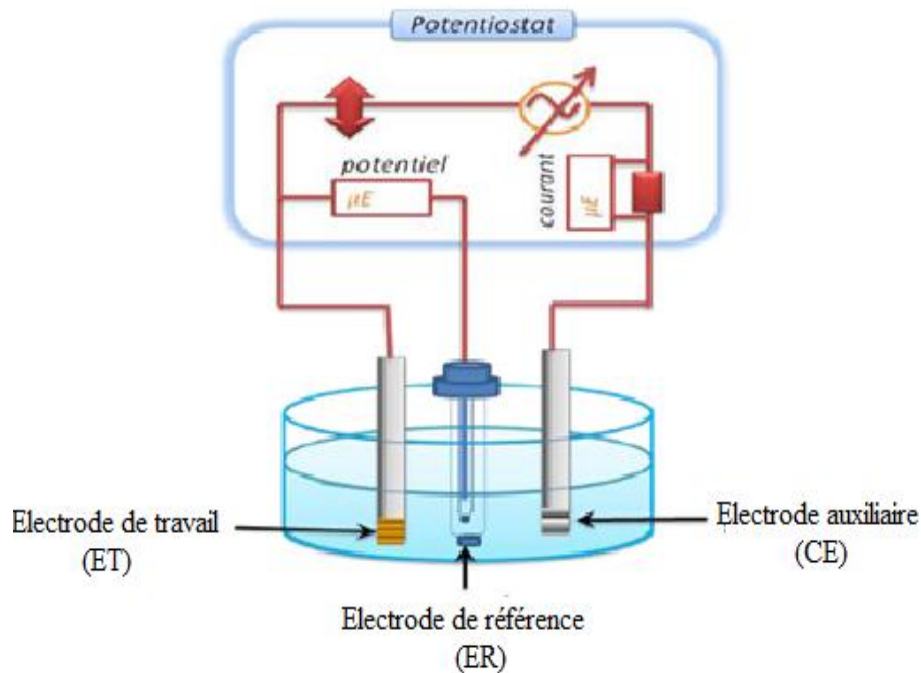


Figure II.1 : Représentation schématique d'une cellule de dépôt.



La réduction de l'ion M^{n+} et l'oxydation de l'atome métallique M se produisent simultanément. L'équation II.1 est associée à un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \right) \quad (II.2)$$

Où E_{eq} le potentiel de la solution ; E_0 , le potentiel standard du couple ox/red (V) ; R , la constante des gaz parfaits, ($R= 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ; T , la température absolue ; n , le nombre d'électrons ; F , la constante de Faraday ($96500 \text{ C/mole d'électrons}$) ; C_{Ox} et C_{Red} , les concentrations des espèces Ox et Red. L'application d'un potentiel (énergie électrique) engendre des réactions chimiques dans lesquelles des électrons sont gagnés ou perdus par des ions près de la surface des électrodes. Ce potentiel peut être déterminé expérimentalement en mesurant la différence de potentiel, ΔE , entre l'électrode de travail et une électrode de référence, c'est-à-dire une électrode dont le potentiel est constant (E_{ref}) et indépendant du milieu dans lequel elle est plongée :

$$\Delta E = E_{\text{éq}} - E_{\text{réf}} \quad (\text{II.3})$$

La production d'une réaction électrochimique nécessite la réalisation de conditions rendant le potentiel d'électrode différent du potentiel d'équilibre, c'est-à-dire l'établissement d'un surpotentiel η (ou surtension) d'électrode :

$$\eta = E - E_{\text{éq}} - IR_s \quad (\text{II.4})$$

avec R_s , la résistance de la solution (Ω) et I le courant d'électrolyse considéré négatif par convention dans le cas d'une réduction. IR_s représente le terme de chute ohmique. La résistance de la solution est propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes (travail-référence). En général, la relation de Nernst permet de distinguer deux domaines de potentiel (*figure II.2*) :

- lorsque le potentiel appliqué à une électrode est inférieur au potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}}$ ($E < E_{\text{éq}}$), il est dit cathodique et on parle alors de dépôt en surtension ou « over potential deposition, OPD»
- lorsque le potentiel est supérieur à $E_{\text{éq}}$ ($E > E_{\text{éq}}$), il est dit anodique et on parle de dépôt en sous-tension ou « under potential deposition, UPD) ».

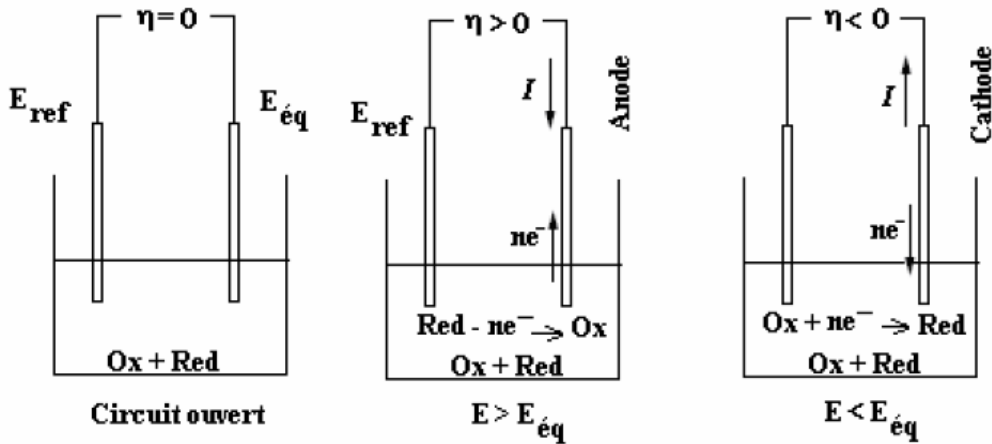


Figure II.2 : Sens du courant suivant la valeur de la différence de potentiel appliquée à l'électrode.

Les paramètres importants qui déterminent le type de dépôt sont les énergies de liaisons métal-substrat, $\Psi_{\text{M-S}}$, et métal-métal, $\Psi_{\text{M-M}}$. A partir de ces termes thermodynamiques, Obretenov et al. ont distingué deux modes différents déterminant le type de dépôts. Ainsi, lorsque $\Psi_{\text{M-S}} > \Psi_{\text{M-M}}$, une phase bidimensionnelle (2D) peut être formée

dans un domaine de UPD ($\eta = E - E_{eq} > 0$), alors que dans le cas où $\Psi_{M-S} < \Psi_{M-M}$, une phase tridimensionnelle (3D) peut être produite dans un domaine de OPD ($\eta = E - E_{eq} < 0$) (Obretenov, et al 1993).

II.1.1. La double couche électronique

La double couche électronique est définie par la zone qui sépare les phases solide (la cathode) et liquide (l'électrolyte). La notion de double couche est essentielle pour comprendre le comportement de l'interface métal/électrolyte (*figure II.3*). Dans la zone de contact des deux phases métal/électrolyte, les ions métalliques hydratés entrent dans la couche de diffusion dans laquelle leur vitesse de migration est déterminée par le gradient de concentration. Il se produit alors un arrangement des molécules d'eau qui occupent généralement la première rangée la plus proche de l'électrode et qui, par suite de l'excès de charges négatives de la cathode, ont tendance à s'orienter.

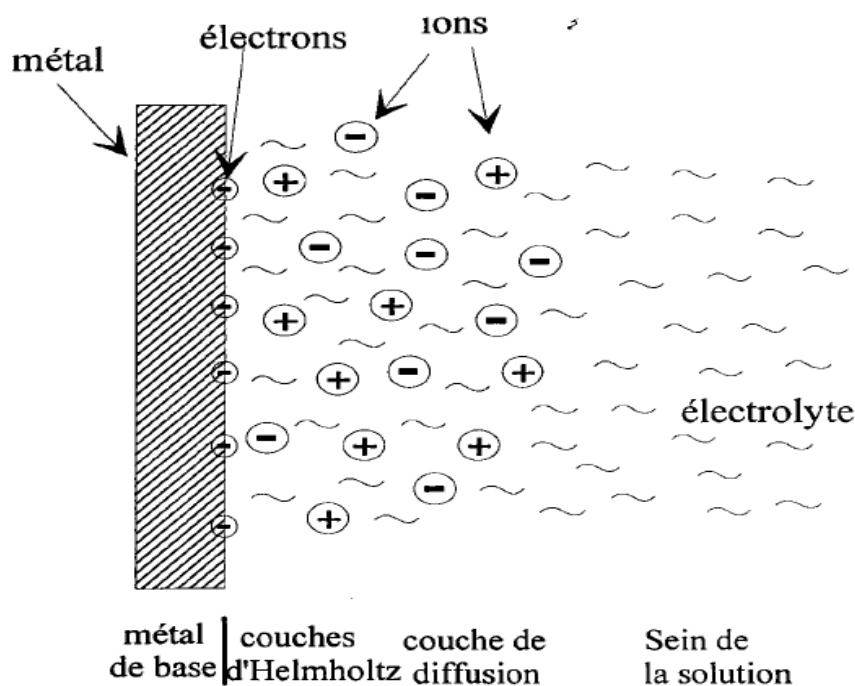


Figure II.3 : Représentation de l'interface métal-électrolyte.

Trois modèles théoriques ont été proposés pour décrire les propriétés de l'interface électrochimique. Le modèle d'Helmholtz a été amélioré par Gouy-Chapman pour tenir compte des variations de concentration entre le milieu et l'interface, puis Stern a combiné les

deux modèles. Les concentrations des espèces ioniques influencent le comportement du métal dans la solution à l'interface. L'accumulation des ions sur l'interface modifie les propriétés électriques locales et crée une capacité C_{cd} , dite capacité double couche. L'interface métal/électrolyte présente aussi une résistance à l'échange d'électrons, connu par la résistance de transfert des charges R_{tc} , s'opposant au passage des courants entre la solution et le métal. Généralement, la résistance à l'échange d'électrons est dépendante du potentiel du métal et de la concentration des espèces ioniques.

II. 1.2. Electro-cristallisation

Dans le cas d'une électrode solide constituée d'un métal (cathode), la polarisation de celle-ci implique la réduction des espèces électroactives (ions métalliques) en solution et le métal se dépose sur la cathode. Ce processus, appelé électro-cristallisation, est lié à la formation des germes provenant de la décharge des ions sur la cathode et à la croissance et le développement de ces germes pour former des cristaux. Le mécanisme d'électro-cristallisation se déroule en trois étapes (*figure II.4*) : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation.

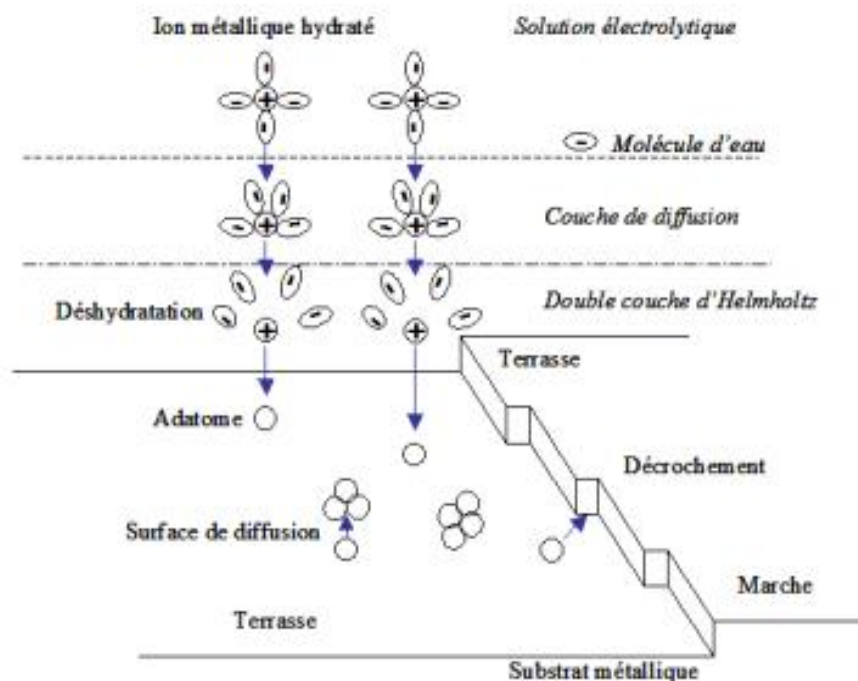


Figure II.4 : Processus d'électrocristallisation d'un métal sur une électrode (Watanabe 2004).

II.1.2.1. Transfert de masse

C'est le mouvement des ions métalliques présents dans la solution qui se déplacent après la formation du dépôt métallique. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée par :

- a) la diffusion ou le mouvement des espèces électroactives provoqué par un gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte. Il est créé à la suite de la réaction d'oxydo-réduction des espèces à la surface ;
- b) la migration ou mouvement des espèces chargées sous l'effet du champ électrique, provoqué par un gradient de potentiel existant entre les électrodes ;
- c) la convection ou le mouvement hydrodynamique provoqué par des forces mécaniques et thermiques.

II.1.2.2. Transfert de charge

Le transfert de charge est un mécanisme très complexe. C'est le transfert des électrons au niveau de la surface de l'électrode. La vitesse de réaction électrochimique dépend de la vitesse des étapes réactionnelles. Le transfert de charge se fait suivant trois étapes :

- a) les ions de la solution traversent la couche de diffusion puis entrent dans la couche externe de la double couche électronique. Ils sont alors déshydratés ;
- b) les ions migrent par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin ;
- c) les ions se dissolvent et se déchargent. Ils sont ensuite incorporés dans le réseau cristallin.

II.1.2.3. Cristallisation

La formation du dépôt est le résultat de deux processus indépendants : la formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des atomes à la surface de l'électrode (nucléation) et le grossissement de ces germes par addition de nouveaux atomes de métal (croissance cristalline).

II.2. Aspect théorique de l'électrodéposition

La formation du dépôt électrolytique résulte d'une compétition entre la croissance des germes déjà formés et la formation de nouveaux germes. Ces deux étapes peuvent avoir une influence importante sur la cinétique de formation du dépôt et vont également déterminer la structure et les propriétés du dépôt. La vitesse de formation et de croissance des germes a une influence sur la morphologie des dépôts. En effet, si la vitesse de grossissement des germes est plus grande que la vitesse de formation, le dépôt est formé de gros cristaux. Dans le cas contraire, le dépôt est constitué par des agglomérations de grains très fins.

II.2.1. La nucléation

La nucléation est un processus important de l'électrodéposition. C'est la formation de groupes atomiques ou clusters qui croissent pour former une couche continue. C'est la première étape de formation d'un dépôt. Le mécanisme de nucléation peut être affecté par le processus de diffusion à la surface de l'électrode (Paunovic et al 1999). L'énergie de formation du cristal est déterminée par deux paramètres : le premier fait appel au transfert des atomes à la surface et le second fait intervenir l'énergie nécessaire à la création de la surface du germe.

Dans un dépôt produit par une surtension ($\eta = E - E_{eq} < 0$), le passage d'ions de l'état hydraté à l'état d'adatom est accompagné d'une diminution de l'enthalpie libre, $\Delta G(N) = -Nze|\eta|$ (transfert de N atomes de la phase liquide à la phase solide). La formation de nouveaux germes fait intervenir une énergie de surface, $\phi(N)$. L'enthalpie libre totale est définie par la relation suivante :

$$\Delta G(N) = -Nze|\eta| + \phi(N) \quad (II.5)$$

avec $\Delta G(N)$ l'enthalpie libre ; η la surtension ; $\phi(N)$ l'énergie de surface ; z le nombre d'électrons échangé ; e la charge élémentaire et N le nombre d'atomes transférés. On constate que la vitesse de nucléation est directement liée à la surtension appliquée à l'électrode. Par conséquent, plus la surtension est grande, plus la vitesse de germination est importante.

La déposition d'un métal sur un substrat avec lequel il forme des liaisons très stables et en l'absence de sites de croissance sur le substrat, les germes ont une épaisseur monoatomique (nucléation bidimensionnelle 2D). Dans d'autres cas, et en particulier lorsque

l'interaction entre les atomes du dépôt et du substrat est faible, les germes formés sont plus épais que la monocouche (nucléation tridimensionnelle 3D). Le mécanisme de nucléation est généralement décrit par deux types de nucléation instantanée et progressive. La nucléation instantanée correspond au cas où la vitesse de nucléation est grande. Tous les sites actifs de nucléation de la surface sont remplis dès les premiers stades de dépôt. Lorsque la vitesse de nucléation est faible, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps, la nucléation est dite progressive.

II.2.2. La croissance

La croissance cristalline conduit à la formation d'une phase solide à partir d'une phase liquide. La croissance d'un métal sur un autre métal différent est généralement caractérisée par trois modèles possibles (*figure II.5*) : le modèle de Frank Van der Merwe, le modèle de Volmer-Weber et le modèle de Stranski-Krastanov

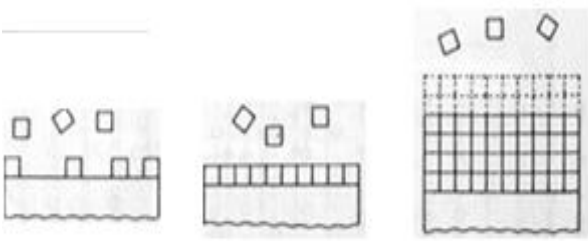
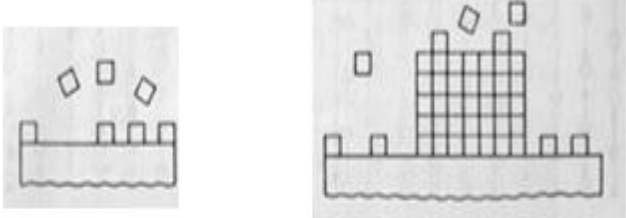
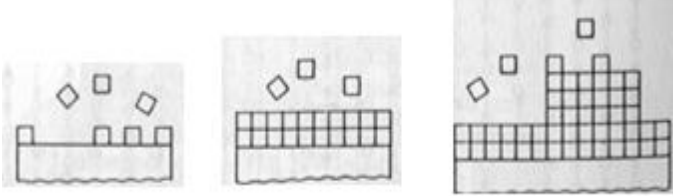
<p><i>croissance</i> <i>Frank Van der Merwe</i> (2D)</p>	
<p><i>Croissance</i> <i>Volmer-Weber</i> (3D)</p>	
<p><i>Croissance</i> <i>StranskiKrastanov</i> (2D/3D)</p>	

Figure II.5 : Représentation schématique des mécanismes de croissance des couches minces.

II.2.2.1. Le modèle de Frank Van der Merwe

La croissance s'effectue sous forme de cristallites 2D. Ce type de croissance se fait couche par couche. Le modèle de Frank-van der Merwe peut être observé lorsque les atomes déposés ont une taille proche de celle des atomes du substrat et que le désaccord paramétrique est faible (Frank and van der Merwe 1949).

II.2.2.2. Le modèle de Volmer-Weber

La croissance s'effectue sous forme de cristallites 3D dès le début de la nucléation. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont fortement liés entre eux qu'avec le substrat (Volmer and Weber 1926).

II.2.2.3. Le modèle de Stranski-Krastanov

C'est un mode de croissance qui combine les deux modes précédents. Le début de la croissance s'effectue suivant un mode 2D suivi d'une croissance 3D, lorsque le désaccord paramétrique entre les atomes de la couche et du substrat est important ou lorsque l'influence du substrat diminue (Stranski 1938).

Pour les stades initiaux d'électrocristallisation, les adatoms rencontrent une surface de cathode présentant des défauts (coin, marche, pore, etc.). En effet, ces adatoms non encore fortement liés au métal, peuvent se déplacer sur la surface de la cathode avant de s'incorporer définitivement au réseau cristallin dans différents sites de croissance (Chaouni Benabdallah 1995) (*figure II.6*).

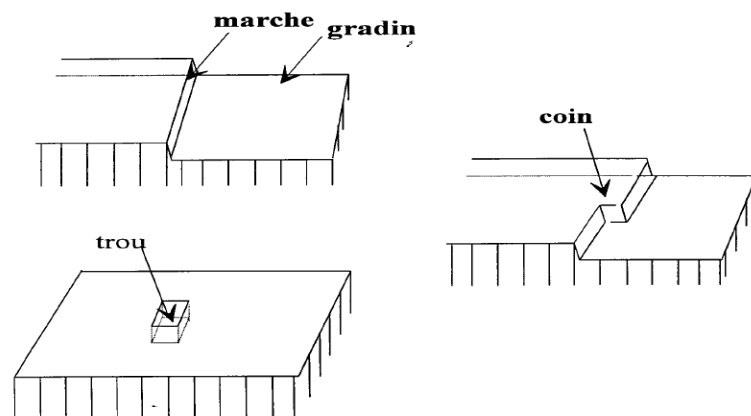


Figure II.6 : Représentation schématique des différents sites de croissance d'un réseau cristallin (Chaouni Benabdallah 1995).

II. 3. Classification des systèmes de codéposition

II.3.1. Systèmes normaux

Dans les systèmes normaux, le métal thermodynamiquement plus noble est déposé en premier. Dans la plupart des alliages classés dans ce système, la proportion des métaux est prévue par les valeurs des potentiels réversibles de ces métaux. Trois catégories sont classées dans ces systèmes.

II.3.1.1. Codéposition régulière

Les métaux sont déposés sous contrôle diffusionnel, et la composition de l'alliage peut être déterminée à l'aide des modèles diffusionnels.

II.3.1.2. Codéposition irrégulière

Grâce à des potentiels réversibles assez proches, les métaux peuvent former des alliages binaires sous contrôle d'activation. La composition des alliages peut être déterminée par des facteurs thermodynamiques et cinétiques.

II.3.1.3. Codéposition équilibrée

Les alliages formés présentent le même rapport de concentration en éléments métalliques que dans le bain. Les courants appliqués sont souvent très faibles afin de maintenir le système dans son état d'équilibre.

II. 3.2. Systèmes anormaux

Ces systèmes sont rarement rencontrés. Deux modes de codéposition sont distingués.

II.3.2.1. Codéposition induite

La formation de l'alliage de certains métaux, comme le molybdène et le tungstène, est possible seulement en présence d'un métal appelé « inducteur » comme le fer, le cobalt ou le nickel.

II.3.2.2. Codéposition anormale

Les alliages métalliques du groupe de fer font partie de ce système de codéposition, dans lesquels le métal thermodynamiquement moins noble est déposé préférentiellement. Selon le choix des paramètres de déposition (composition du bain, pH ...) ces systèmes peuvent évoluer vers de la codéposition normale.

II.4. Elaboration des couches nanostructurées Ni-P

II.4.1. Dispositif expérimental

Pour réaliser les dépôts Ni-P nous avons utilisé une cellule électrochimique constituée d'un bain de 250 ml contenant un électrolyte et trois électrodes : l'électrode de travail qui définit l'interface où se produit la réaction étudiée, une contre-électrode qui permet à un courant ionique de s'établir en fournissant les électrons nécessaires à l'équilibre des réactions chimiques et l'électrode de référence qui est introduite pour fournir un potentiel de référence. Les trois électrodes sont connectées à un potentiostat/galvanostat de type PARSTAT 2253 piloté par un micro-ordinateur à l'aide du logiciel Power SUITE qui permet le contrôle des données en fonction du type de la technique choisie. Le montage expérimental est schématisé sur la *figure II.7 (Laboratoire d'Etudes physico-chimiques des Matériaux (LEPCM), Université de Batna)*.



Figure II.7 : Dispositif expérimental de l'électrodéposition.

II.4.2. Préparation des substrats

Avant l'électrodéposition, les surfaces des substrats sont dégraissées et nettoyées pendant quelques secondes dans une solution d'acétone à 99,5% (C_3H_6O) (H_2O max 0,3) puis dans un bain d'éthanol (C_3H_6O) 95%. Ces deux étapes sont nécessaires afin d'éliminer toutes les impuretés en surface car les dépôts sont sensibles à l'état de surface. Le substrat en cuivre est placé sur l'électrode de travail.

II.4.3. Les électrodes

II.4.3.1. Contre électrode (anode ou électrode auxiliaire)

La contre-électrode choisie est en nickel de haute pureté (99,99 %) sous forme rectangulaires de diamètre 1 x 2 cm² afin de minimiser l'appauvrissement de la solution électrolytique en ions Ni²⁺. La contre électrode est traitée de façon particulière pour assurer sa propreté avant son immersion dans la solution. La contre électrode est trempée dans l'acétone pendant un quart d'heure puis dans l'alcool éthylique pendant quelques minutes. La surface de l'électrode est rincée à l'eau courante et l'eau distillée successivement puis séchée.

La plaque de nickel est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant. La surface de la contre électrode est plus grande que celle de l'électrode de travail pour négliger son impédance et pour que la contre-réaction se déroule sans perturber le système. Le rapport entre la surface de la cathode et de l'anode doit être supérieur ou au moins égal à 1. La stabilité de l'électrolyte, le rendement cathodique ainsi que la qualité du dépôt dépendent de ce rapport (Godon 2010). Généralement, la contre électrode peut être en platine, en carbone, ou bien constituée du matériau que l'on cherche à déposer.

II.4.3.2. Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (E= 244 mV). Le rôle de cette électrode consiste à mesurer les potentiels appliqués à l'électrode de travail.

II.4.3.3. Electrode de travail (cathode)

L'électrode de travail utilisée est une plaque polycristalline de cuivre pur 99.99 %. L'électrode de travail est choisie en fonction de sa stabilité, son domaine de polarisation, ses paramètres de maille, mais aussi en fonction des études que l'on souhaite faire ultérieurement pour caractériser le matériau déposé.

Les trois électrodes utilisées sont représentées sur la *figure II.8*. La distance entre l'électrode de travail et la contre électrode est maintenue à 4 cm afin d'assurer l'uniformité des dépôts.



Figure II.8 : Les trois électrodes utilisées dans la cellule électrochimique (une lame de nickel considérée comme anode branchée au fil rouge (CE), une lame de cuivre considérée comme cathode branchée au fil vert (ET) et une électrode de référence au calomel KCl saturé avec $E_0 = 244 \text{ mV}$).

II.4.4. Potentiostat / Galvanostat

Les trois électrodes sont reliées aux bornes d'un potentiostat-galvanostat. Il est alors possible d'imposer soit l'intensité de courant entre l'électrode de travail et la contre électrode soit une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le potentiostat/galvanostat peut être utilisé comme potentiostat afin d'ajuster la différence de potentiel E imposée entre la contre électrode (électrode auxiliaire) et l'électrode de travail de façon à fixer celle entre l'électrode de travail et l'électrode de référence ($E_{ET}-E_{ER}$), afin qu'elle s'ajuste à la valeur désirée par l'expérimentateur. La *figure II.9* permet de s'affranchir des réactions parasites qui pourraient avoir lieu à la contre-électrode et qui causeraient une dérive de la différence de potentiel imposée. On enregistre l'évolution en fonction du temps du courant $i(t)$ qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode.

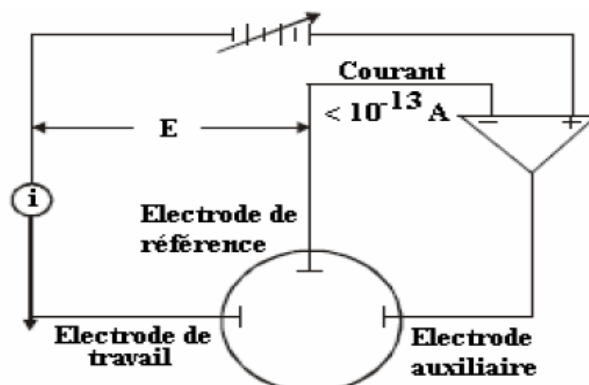


Figure II.9 : Représentation schématique du circuit électrique d'un potentiostat.

L'appareil peut être utilisé comme galvanostat. Dans ce cas, l'intensité du courant i qui circule entre l'électrode de travail et la contre-électrode est imposée. On mesure la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence ($E_{ET}-E_{ER}$). Bien que l'asservissement en courant ne nécessite pas l'utilisation d'une électrode de référence, il est préférable de lire le potentiel par rapport à celle-ci afin de pouvoir comparer des expériences différentes. En effet, l'électrode de référence nous donne un repère en potentiel (figure II.10).

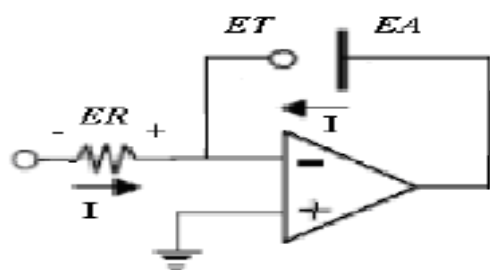


Figure II.10 : Représentation schématique du circuit électrique d'un galvanostat.

II.4.5. Bain d'électrodéposition

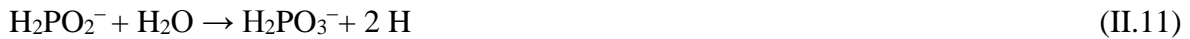
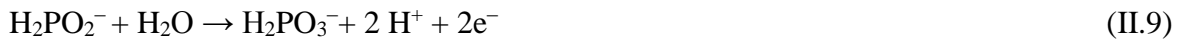
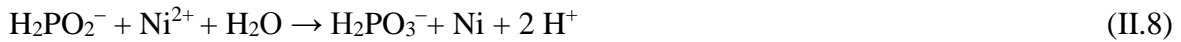
Le bain d'électrodéposition est basé essentiellement sur le bain de Watts. Il consiste en un béccher de 250 ml qui contient une solution électrolytique de 150 ml dans laquelle on trempe les trois électrodes. Les principales caractéristiques du bain électrolytique utilisé sont regroupées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Composition chimique et rôle des constituants du bain d'électrolytique.

Constituants	Formule chimique	Concentration	Rôle du constituant
Sulfate du nickel	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,2 M	Source de nickel
Sodium hypophosphite	NaH_2PO_2	0,10 M	Source de phosphore
Acide borique	H_3BO_3	0,005 M	Tampon pH
Chlorure de sodium	NaCl	0,7 M	Améliorer la conductivité
Saccharine	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$	0,005 M	Agent complexant

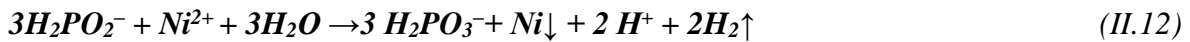
Le pH de la solution est maintenu entre 3 et 4. Les échantillons ont été préparés par chronoampérométrie pour des potentiels, E, de $-1,3$ V, $-1,15$ V et -1 V et des temps de déposition de 10 et 20 min. La température du bain est de l'ordre de $70 \pm 2^\circ\text{C}$. Pour chaque expérience, le pH et la température de la solution ont été contrôlés par un pH-mètre et un thermomètre, respectivement. La différence du potentiel appliqué entre les deux électrodes entraîne une réaction d'oxydo-réduction au cours de laquelle les cations du bain sont réduits et viennent de déposer sur le substrat, tandis que l'anode se dissout petit à petit pour remplacer les ions du bain. Le mécanisme proposé pour la formation du dépôt Ni-P peut être décrit par les réactions chimiques d'oxydo-réduction suivantes :

1) Incorporation du Nickel



On constate qu'il faut additionner une fois la réaction (II.8) et deux fois la réaction (II.11).

Pour avoir :



Soit sous forme moléculaire, la réaction (II.12) devient :



2) Incorporation du Phosphore



II.5. Influence des paramètres de déposition sur les propriétés des couches électrodéposées

L'effet des paramètres physico-chimiques sur la composition et la nature des couches électrodéposées a été étudié par plusieurs chercheurs (Kozlov et al 2003, Zangeneh-Madar et al 2004, Lin et al 2005, Li et al 2007, Chang et al 2008, Bernardi et al 2008, Zhou et al 2016). Les principaux paramètres qui ont un effet direct sur les couches électrodéposées sont : la concentration de la solution électrolytique, le pH, la température du bain, le temps de déposition, la nature du substrat, la densité du courant et le potentiel appliqué. La variation de ces paramètres résulte en une augmentation ou une diminution du métal dans la couche électrodéposée.

II.5.1. Concentration de l'électrolyte

La formation des alliages par électrodéposition dépend fortement de la quantité métallique dans l'électrolyte. La concentration doit être respectée car elle influence le type de dépôt, la nature des phases cristallines et les teneurs des éléments. Dans les dépôts Ni-P, les ions de $\text{NaH}_3\text{PO}_2^-$ ont été utilisés comme une source de phosphore et jouent le rôle de réducteur. Ainsi, une augmentation de la concentration des $\text{NaH}_3\text{PO}_2^-$ entraîne une élévation de la teneur en phosphore dans la couche et conduit progressivement à l'affinement des grains. Aussi, il est possible de former un matériau amorphe en utilisant des solutions très concentrées des ions de $\text{NaH}_3\text{PO}_2^-$ (Mahalingam et al 2007). Dans les revêtements Ni-Co-P, une structure amorphe a été obtenue lorsque la solution contient une quantité de sodium hypophosphite supérieure à 16 g l^{-1} (Huang et al 2007). Yu et al ont montré que l'augmentation de la concentration du $\text{NaH}_3\text{PO}_2^-$ de 4 à 12 g/l résulte en une augmentation du taux de déposition et une amélioration de la résistance à la corrosion des dépôts Ni-W-P (Yu et al 2017).

Les solutions électrolytiques peuvent contenir des additifs organiques ou inorganiques. Ces additifs peuvent améliorer le fonctionnement du bain et les propriétés du dépôt telles que la microstructure, les propriétés mécaniques et électrochimiques. On peut ainsi, grâce à des additifs spécifiques, accroître la stabilité de la solution, augmenter la vitesse du dépôt et modifier le mécanisme d'électrodéposition. Généralement, les additifs sont ajoutés dans le bain d'électrodéposition en faible quantité car ces derniers peuvent

s'incorporer dans le dépôt, ce qui va accroître la teneur des impuretés et peut modifier les propriétés du dépôt. L'addition de saccharine permet de réduire les contraintes internes et affiner la taille des grains. Le sulfate et le chlorure ont été ajoutés dans le bain d'électrodéposition pour améliorer la conductivité ionique et permettent d'obtenir des grains plus fins. L'acide borique (H_3BO_3) permet de compenser la perte de pH.

II.5.2. Température du bain

La température utilisée dans les procédures électrochimiques offre plusieurs avantages par rapport aux méthodes physiques. C'est un facteur très important pour électrodeposer les alliages à base de Ni-P car le phosphore possède une faible température de fusion ($250^\circ C$). Cependant, la teneur en phosphore dans le dépôt est bien liée à la température appliquée dans le bain. Les effets de la température sur la composition des alliages Ni-P ont révélé que la présence de phosphore dans le dépôt augmente avec l'augmentation de la température du bain (Qin 2011). Ainsi, l'élévation de la température permet l'augmentation rapide du taux de déposition du phosphore par rapport au nickel. Ce qui augmente le pourcentage du phosphore dans le dépôt.

II.5.3. Le pH

L'influence du pH sur les propriétés des dépôts Ni-P a fait l'objet de plusieurs études. Les expériences réalisées dans un bain contenant du sodium hypophosphide à différents pH ont montré que l'augmentation de ce dernier conduit à une diminution remarquable de la teneur en phosphore dans le dépôt (Pouderoux, et al 1991, Harris, et al 1993). Dans les couches Ni-P, la concentration du phosphore diminue de 22,2 at.% jusqu'à 6,73 at.% pour des valeurs du pH de 4,2 et 7,2, respectivement (Czagany et al 2017). Aussi, l'élévation du pH peut conduire à une augmentation de la vitesse du dépôt et une diminution de la stabilité du bain. En particulier, un pH supérieur à 10 permet de précipiter les oxydes durant le processus de déposition. Un pH entre 4 et 5 permet la minimisation des contraintes internes et l'obtention des tailles de grains plus fines (Ebrahimi et al, 1999).

D'après l'étude de Karbal, la nature et la couleur du dépôt obtenu permet de déterminer la valeur de pH (Karbal 1986). Pour un pH trop basique, le dépôt est noir à cause de la formation de l'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ au niveau de la cathode. Pour un pH

compris entre 3 et 4,5, les dépôts sont brillants alors que pour un pH inférieur à 2, les échantillons sont ternes avec des taches noires.

II.5.4. Nature du substrat

La qualité d'un dépôt électrochimique est conditionnée par la qualité du substrat. L'obtention d'un dépôt correct passe par la préparation d'un substrat de qualité afin d'éviter toute interposition de substances étrangères. La texture initiale du dépôt est fortement influencée par la nature du substrat (Kozlov et al 2003).

II.5.5. Temps de déposition

Dans les procédures électrochimiques, le temps de déposition ne dépasse pas quelques heures. Bien que la durée du temps soit relativement petite, elle reste un facteur nécessaire pour l'obtention d'un bon dépôt. En effet, plus la durée est importante plus l'agitation de la solution électrolyte continue, et la propagation des ions métalliques vers la cathode augmente. Le temps est un facteur important pour obtenir une épaisseur suffisante (Taheri 2002).

II.5.6. Densité de courant

L'augmentation de la densité de courant conduit à une diminution progressive de la teneur en phosphore (Chou et al 2005, Tsai et al 2014). Zhou et al ont montré que l'augmentation de la densité de courant de 5 à 22 A/dm² résulte en une augmentation importante du taux de déposition de 40.6 jusqu'à 168 µm/h (Zhou et al 2017). Il a été rapporté que l'augmentation de la densité de courant provoque une augmentation de la taille des grains et les contraintes résiduelles (Rasmussen et al 2006). Cependant, lorsque la densité de courant varie, il en résulte un changement des propriétés des dépôts. Dans les revêtements Cu-Ni électrodéposés à différentes densités de courant, le dépôt obtenu avec une faible densité de courant est diamagnétique riche en cuivre. Par contre, il est ferromagnétique riche en nickel dans le cas contraire (Baskaran et al 2006).

II.5.7. Potentiel appliqué

L'agitation du bain par un balayage d'un potentiel favorise le renouvellement des espèces chimiques au voisinage de l'électrode, ce qui augmente l'homogénéité du dépôt. Elle provoque aussi le départ des bulles d'hydrogène qui se forment sur la surface du dépôt

pendant la déposition. La nature chimique du métal déposé dépend du potentiel imposé. Ainsi, l'application d'un potentiel de plus en plus négatif entre les électrodes, tend à accroître la teneur du métal le moins noble (Bennett et al 1990). Par exemple, dans l'alliage Co-Fe électrodéposé, le potentiel de formation du fer est plus négatif que celui du cobalt car le cobalt est plus noble que le fer c'est-à-dire le potentiel d'équilibre du cobalt est plus électropositif (Kalu 2007).

II.6. Caractérisation des couches déposées

II.6.1. La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet l'étude de la morphologie des matériaux. Cette technique est non-destructive et permet des observations superficielles avec une résolution de quelques nanomètres et une profondeur de champ très importante. La plupart des MEB sont équipés de détecteurs de rayons X qui permettent de faire une analyse qualitative et quantitative ponctuelle des échantillons. Ceci est connu par l'analyse EDX (spectroscopie à dispersion d'énergie). Les résultats quantitatifs et les spectres de rayons X sont obtenus par traitement informatique basé sur l'analyse X en dispersion d'énergie.

Le principe d'un microscope électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau électronique incident. Les électrons du faisceau perdent leur énergie à la surface par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires à savoir : la réflexion d'électrons et de photons, l'absorption d'électrons, les courants induits, les potentiels électriques, l'élévation de la température locale, les vibrations du réseau, etc. (Alford et al. 2007).

L'étude morphologique et l'analyse EDX des couches nanostructurées Ni-P ont été suivies par un microscope électronique à balayage type DSM 960A Zeiss dont la résolution est de 25 à 4 nm et le grossissement est de 4 à 300000 fois. La tension utilisée est de 20 kV. Les micrographies de la surface et en coupe transversale des dépôts permettent de suivre l'évolution de la taille, la forme et la distribution des particules.

II.6.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est la principale méthode de caractérisation structurale et microstructurale des couches Ni-P. C'est une technique d'analyse non destructive. Elle a été utilisée dans le but d'accéder à des informations qualitatives et quantitatives. L'identification de la structure cristalline et les changements des paramètres structuraux et microstructuraux des phases formées sont déterminés.

Les diffractogrammes des rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre PanAnalytical en géométrie Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) dans le domaine angulaire 20 - 120° en 2θ avec un incrément angulaire de 0,02° et une constante de temps de 10 sec/pas. Le rayonnement utilisé est celui du cuivre de longueur d'onde $\lambda_{Cu} = 0,15406$ nm. L'affinement des diffractogrammes a été réalisé par le programme Maud (*Material Analysis Using Diffraction*), (Lutterotti, 2000) qui est basé sur la méthode de Rietveld (Rietveld 1969).

II.6.2.1. Méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld propose une procédure d'affinement de la structure à partir du profil globale d'un diffractogramme. Les caractéristiques instrumentales et les paramètres structuraux et microstructuraux des échantillons permettent de comparer un diffractogramme obtenu expérimentalement avec un diffractogramme calculé. Quatre informations principales peuvent être obtenues à partir des données de la diffraction : la position des pics, l'intensité des pics, la forme des pics et le fond continu (ou bruit de fond). Il est possible d'identifier aussi chaque phase, de faire la différence entre les variétés, mais aussi de quantifier les taux d'occupation lors de la substitution d'un atome par un autre. Lorsque plusieurs structures cristallines sont présentes, le diffractogramme résultant est la superposition des pics individuels et les intensités varient proportionnellement au volume de chacune d'entre-elles.

II.6.2.2. Aspects mathématique de la méthode de Rietveld

Le but de la méthode de Rietveld (Rietveld, 1967) est de parvenir au meilleur accord possible entre les diagrammes de diffraction observé et calculé. L'ajustement du profil et des intensités permet de déterminer les paramètres structuraux (positions atomiques, facteurs de Debye-Waller et taux d'occupation), le facteur d'échelle, les paramètres de maille, les coefficients de la fonction représentant le bruit de fond ainsi que les paramètres décrivant la

largeur et la forme des pics de diffraction. Ces différents paramètres sont ajustés par la méthode des moindres carrés, par minimisation de l'équation suivante :

$$M = \sum W_i (y_{iobs} - y_{ical})^2 \quad (II. 17)$$

avec y_{iobs} l'intensité observée pour un angle de diffraction $2\theta_i$ et W_i présente le poids statistique de chaque mesure :

$$W_i = \frac{1}{y_{iobs}} \quad (II. 18)$$

y_{ical} est l'intensité calculée au point i .

$$y_{ical} = y_{iBF} + hs \sum_h L_h |F_h|^2 G(2\theta_i - 2\theta_h) A_h P_h \quad (II. 19)$$

Avec

y_{iBF} intensité du fond continu

s facteur d'échelle

L_h correction de Lorentz- polarisation et multiplicité de la réflexion

F_h facteur de structure

G fonction de profil pour la réflexion h en tenant compte des paramètres structuraux et instrumentaux

$2\theta_i$ angle de diffraction pour l'abscisse i

$2\theta_h$ angle de diffraction pour la réflexion h

A_h fonction d'asymétrie

P_h fonction décrivant l'orientation préférentielle des cristallites.

II.6.2.3. Qualité de l'affinement

Les facteurs d'accord exprimés à chaque cycle d'affinement permettent d'avoir une idée sur la validité de l'affinement. L'examen du diffractogramme calculé par rapport au diagramme observé est la source la plus pertinente pour la détection des imperfections et l'indication des corrections à apporter. Les facteurs d'accord qui vérifient la qualité de l'ajustement du profil total doivent être les plus petits possibles. Les facteurs d'accord de

profil, R_p , d'accord de profil pondéré, R_{wp} , et d'accord de Bragg, R_{Bragg} , sont donnés par les équations suivantes :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_i y_{iobs}^2} \quad (\text{II. 20})$$

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i W_i |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_i W_i y_{iobs}^2} \right)^{1/2} \quad (\text{II. 21})$$

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_{kobs} - I_{kcal}|}{\sum_k I_{kobs}} \quad (\text{II. 22})$$

où I_{kobs} et I_{kcal} sont les intensités intégrées observée et calculée du pic de Bragg k , respectivement. Le rapport $\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$ ou « *goodness of fit* » ou *Sig* présente le facteur de validité de l'affinement Rietveld, avec :

$$R_{exp} = \left(\frac{N-P}{\sum_i W_i (y_{iobs})^2} \right)^{1/2} \quad (\text{II. 23})$$

où N est le nombre de points utilisés dans l'affinement et P le nombre de paramètres affinés. En pratique, χ^2 doit être le plus proche possible de 1. L'affinement est arrêté lorsque ce paramètre ne varie plus entre deux itérations successives.

II.6.2.4. Profil des pics de diffraction

Le profil des pics est la distribution d'intensité autour de la position de diffraction. La connaissance du profil des pics dépend de (i) la forme du pic à laquelle on attribue la fonction mathématique la mieux adaptée pour modéliser la répartition d'intensité autour de la diffraction, (ii) la largeur du pic et (iii) l'asymétrie du pic par rapport à sa position de diffraction. Ainsi, une dépendance angulaire du profil de diffraction résulte de la convolution d'effets dus à l'instrumentation et au matériau étudié. La fonction du profil de diffraction $h(2\theta)$ est définie par :

$$I(2\theta) = f(2\theta) \times g(2\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(2\theta') g(2\theta - 2\theta') d(2\theta') \quad (II.24)$$

Où la fonction $g(2\theta)$ représente la contribution de la résolution instrumentale du diffractomètre et $f(2\theta)$ est liée à l'état microstructural du matériau étudié. Chacune de ces fonctions comporte un ou plusieurs termes permettant d'ajuster la forme des pics aux pics de diffraction enregistrés. Les fonctions qui permettant de modéliser la forme des pics sont données par :

$$G(2\theta) = \frac{2}{H_G} \left[\frac{\ln(2)}{\pi} \right]^{1/2} \exp \left[-\frac{4\ln(2)}{H_G^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2 \right] \quad (II.25)$$

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H_L} \left[1 + \frac{4(\sqrt{2} - 1)}{H_L^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2 \right]^{-1} \quad (II.26)$$

Où H_G et H_L sont la largeur à mi-hauteur de la raie gaussienne et lorentzienne, respectivement ; θ_{hkl} est l'angle de diffraction du pic hkl , $G(2\theta)$ et $L(2\theta)$ représentent la distribution de l'intensité du profil au point 2θ de la fonction gaussienne et lorentzienne, respectivement. Ces deux fonctions ne sont généralement pas adaptées pour un affinement efficace d'un diagramme de diffraction X. Pour cela, l'utilisation d'une fonction pseudo-Voigt (pV) est particulièrement bien adaptée au profil des pics obtenus. Cette fonction est une combinaison linéaire d'une fonction gaussienne et lorentzienne de même largeur H selon l'expression :

$$pV(2\theta) = \eta L(2\theta) + (1 - \eta) G(2\theta) \quad (II.27)$$

Avec η la proportion de la lorentzienne dans le profil total. Le paramètre $\eta = \frac{H}{\beta}$ est compris entre 0 (profil gaussien) et 1 (profil lorentzien). Il dépend de la largeur intégrale β :

$$\beta = \eta \beta_L + (1 - \eta) \beta_G \quad (II.28)$$

Où β_L et β_G sont les largeurs intégrales des composantes lorentzienne et gaussienne, respectivement. Les composantes β_L et β_G peuvent être directement liées aux paramètres

microstructuraux moyens du matériau étudié, à savoir la taille des cristallites, $\langle L \rangle$, et le taux des microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, par les relations :

$$\langle L \rangle = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (II.29)$$

$$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \frac{\beta_G}{\tan\theta} \quad (II.30)$$

où λ est la longueur d'onde et K une constante dont la valeur est égale à 1.

II.6.2.5. Elargissement des profils des pics de diffraction

L'expression la plus commune de la largeur du pic en fonction de l'angle de diffraction est l'équation de Cagliotti donnée par :

$$H = [U \cdot \tan^2\theta + V \cdot \tan\theta + W]^{1/2} \quad (II.31)$$

où U, V et W sont les coefficients de Cagliotti et H la largeur à mi-hauteur. L'élargissement isotrope des pics dû à l'échantillon provient à la fois de la distribution de la taille des cristallites et des distorsions du réseau cristallin. Les effets de l'élargissement anisotrope sont plus difficiles à prendre en compte puisque la largeur des pics ne dépend plus de l'angle de diffraction 2θ mais également du vecteur de diffraction \vec{K} . De ce fait, l'équation (II.31) n'est plus adaptée pour décrire l'évolution de la largeur et les formes des pics mais plutôt la formule dérivée de cette équation donnée par :

$$H^2 = (U^{(g)} + U_{hkl}^{(f)}) \cdot \tan^2\theta + V \cdot \tan\theta + W \quad (II.32)$$

Où $U_{hkl}^{(f)}$ est le terme décrivant le modèle de microdéformations de l'échantillon ; h, k et l sont les indices de Miller.

II.6.3. Microdureté

La microdureté Vickers a été obtenue à l'aide d'un Microduromètre de type Tukon 2500 sous une charge de 0,3 kg. Le Tukon 2500 dispose d'une tourelle 5 positions pour

adapter l'appareil (1 à 2 cellules de force et de 1 à 4 objectifs). Les pénétrateurs sont montés directement en sortie de cellule de force, pour une plus grande précision de mesure. Le pénétrateur est une pyramide de base carrée et d'angle au sommet 136°. L'empreinte formée sur la surface permet de déterminer la diagonale moyenne (d) obtenue par la mesure de deux diagonales (d_1) et (d_2). La valeur de microdureté pour chaque échantillon correspond à une moyenne réalisée sur cinq pointées.

II.6.4. Mesures magnétiques

Les propriétés magnétiques ont été déterminées à température ambiante. Les cycles d'hystérésis ont été obtenus à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant VSM (Vibrating Sample Magnetometer, MicroSense). Les mesures ont été faites sous un champ magnétique parallèle et perpendiculaire au plan des couches de 20 kOe.

La magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) permet de mesurer les propriétés magnétiques des échantillons en fonction du champ appliqué et de la température. Le principe de fonctionnement consiste à mesurer le flux ϕ induit dans un bobinage par le déplacement périodique de l'échantillon. L'échantillon vibre suivant l'axe z à une fréquence fixe et une amplitude constante. La variation de la position de l'échantillon résulte en une tension, e , induite dans les bobines de détection, proportionnelle au moment magnétique, μ , de l'échantillon. La tension induite est donnée par la relation:

$$e = \frac{d\phi}{dt} = - \mu \frac{d\left(\frac{B}{I}\right)}{dz} \cdot \frac{dz}{dt} \quad (\text{II. 33})$$

Le rapport B/I ne dépend que de la bobine de détection qui produit un champ magnétique B quand elle est parcourue par un courant I .

II.6.5. Analyse électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat PARSTAT 4000 piloté par le logiciel Versa Studio. La cellule électrochimique est un montage à trois électrodes. Les électrodes utilisées sont : l'électrode de travail qui est le dépôt, l'électrode de référence en calomel saturé KCl ($E = 0,242$ V) et la

contre électrode en graphite. Le milieu corrosif utilisé est une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 3,5%. Les mesures électrochimiques ont été effectuées à température ambiante sur des surfaces des dépôts bien polies. Les courbes de polarisation ont été enregistrées avec un balayage de – 250 mV à 250 mV et une vitesse de balayage de 0,5 mV/s.

II.6.5.1. Courbes potentiodynamiques : représentation de Tafel

La méthode potentiodynamique consiste à appliquer un potentiel variable à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence et à mesurer l'intensité de courant qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode. Le mécanisme de polarisation qui se traduit par des réactions anodiques et cathodiques est représenté par la courbe $i = f(E)$ (figure II.11).

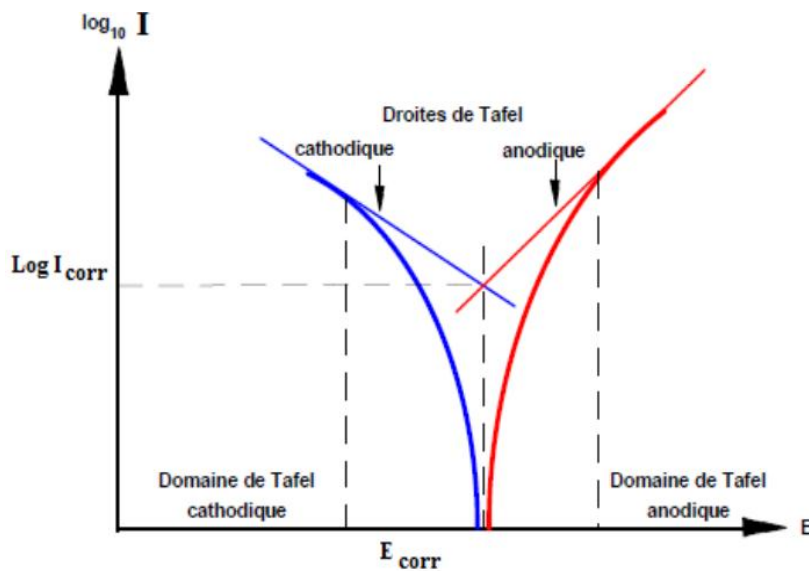


Figure II.11 : représentation d'une courbe du Tafel.

La loi de Tafel permet de définir une relation linéaire entre la surtension et le logarithme du courant mesuré :

$$\eta = a + b \log i \quad (II.34)$$

a et b sont des paramètres caractéristiques de la réaction et de la nature des électrodes. Si la surtension est anodique ou cathodique, l'équation s'exprime sous la forme suivante :

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i}{i_{cor}} \quad (II.35)$$

$$\eta_c = \beta_c \log \frac{i}{i_{cor}} \quad (II.36)$$

Où β_a et β_c sont les pentes de Tafel anodique et cathodique, i le courant et i_{corr} le courant de corrosion ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$). L'intersection des droites Tafel permet de déterminer le courant de corrosion, i_{corr} et le potentiel de corrosion, E_{corr} .

Le tracé de la courbe intensité-potentiel au voisinage du potentiel d'équilibre du dépôt permet la détermination de la résistance à la polarisation, R_p . Cette dernière représente la tangente de la courbe au voisinage du potentiel de corrosion. La théorie de Stern et Geary (Stern et Geary 1957) a montré que la résistance à la polarisation peut être liée à la densité de corrosion par la relation suivante :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3 (\beta_a + \beta_c) i_{\text{corr}}} \quad (\text{II.37})$$

Chapitre III

Résultats & discussions

Ce chapitre est consacré à l'étude morphologique, structurale, microstructurale, mécanique, magnétique et électrochimique des dépôts nanostructurés Ni-P par microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, microduromètre, magnétomètre à échantillon vibrant et analyse potentiodynamique, respectivement.

III.1. Etude morphologique

L'amélioration des propriétés structurales, mécaniques, magnétiques et anticorrosion des dépôts électrolytiques peut être contrôlée par l'état de surface. En effet, le comportement extrinsèque des dépôts est fortement lié à la morphologie de surface. Cette dernière peut être influencée par plusieurs facteurs, tels que les conditions d'élaboration (température, agitation, temps de déposition, solution électrolyte, ...), les défauts structuraux (joints de grains, macles, lacunes,...), l'adsorption des impuretés (additifs et hydrogène), les orientations cristallographiques, le nombre des sites de nucléation sur le substrat, la compétition entre la nucléation et la croissance des grains et la rugosité de surface.

Les morphologies de surface des couches nanostructurées Ni-P électrodéposées pendant 10 et 20 min sont représentées sur les *figures III.1* et *III.2*, respectivement. Les surfaces sont relativement denses, lisses et uniformes. Les particules présentent une forme plus ou moins sphérique. La morphologie des particules se présente sous forme de chou-fleur et est composée par des agglomérats nodulaires. Ce type de morphologie est fréquemment observé dans les revêtements nanocristallins obtenus par électrodéposition (Bastos et al 2006, Cruz et al. 2007, Balaraju et al 2007, Wu et al. 2017). Généralement, les jonctions entre les agglomérats nodulaires sont associées à des variations de composition, notamment en éléments légers (Paunovic et al 1998).

Durant l'électrocristallisation, la compétition entre la croissance et la nucléation des grains peut déterminer la granulométrie du métal déposé. Dans les couches déposées à $-1,15$ V et -1 V pendant 10 et 20 min, il est observé la présence de quelques gros nodules résultants de l'agglomération des nodules fins. Ce comportement peut être lié au mode de croissance rapide et à la vitesse de nucléation lente, car dans le cas d'une nucléation progressive les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps et les grains métalliques prennent des positions aléatoires. Dans le dépôt obtenu à un potentiel de -1 V pendant 20 min, on constate une distribution non homogène des grosses particules. Celle-ci peut être expliquée par le fait que les ions métalliques préfèrent se déposer sur les saillies avec l'augmentation du temps et du potentiel. Ce mécanisme résulte en une croissance de la taille des saillies et donc, la possibilité de former les gros nodules augmente. La présence des fissures sur la surface des dépôts peut être attribuée à la forte contrainte interne. Ces fissures peuvent être observées particulièrement dans la zone interagglomérat.

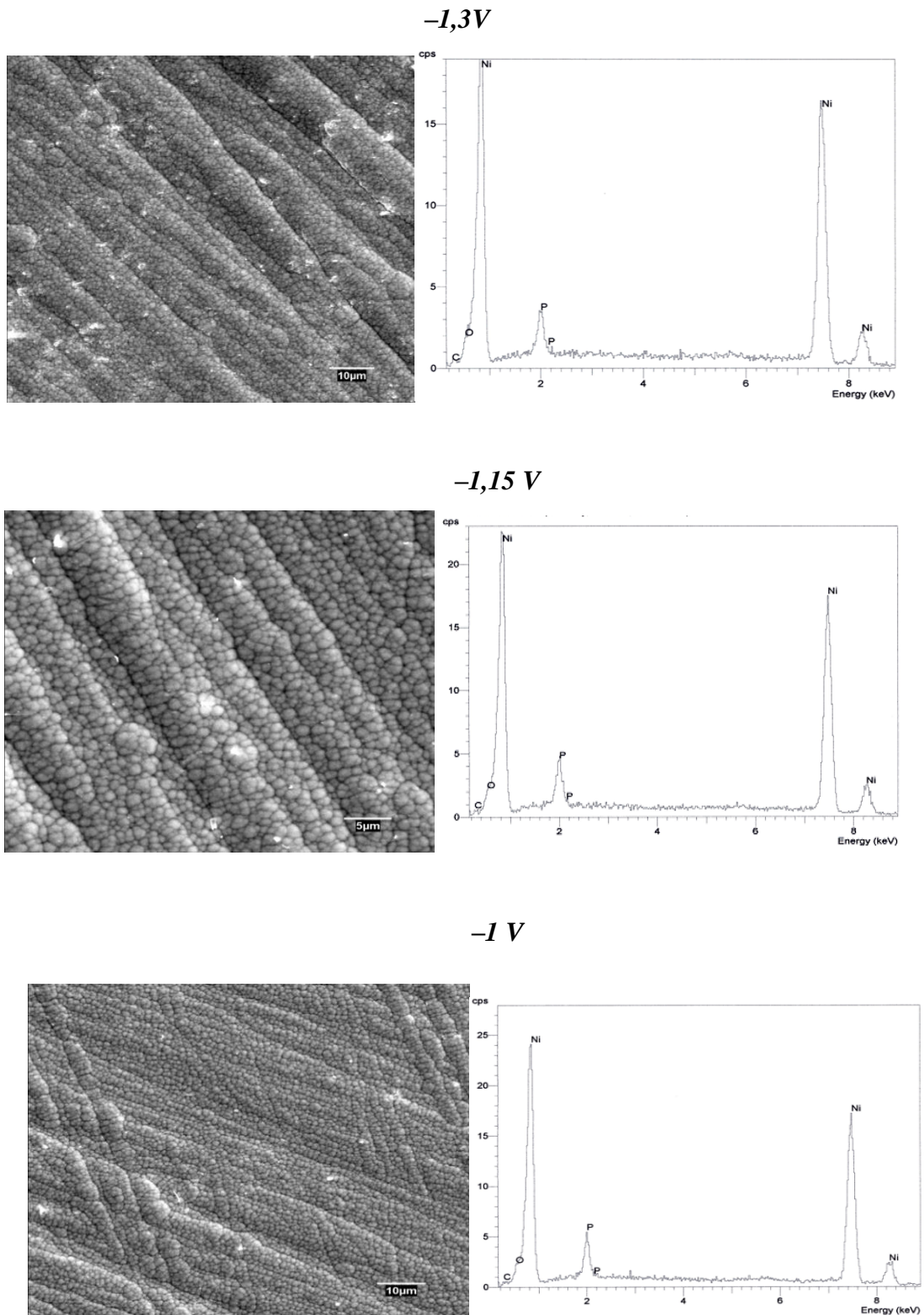
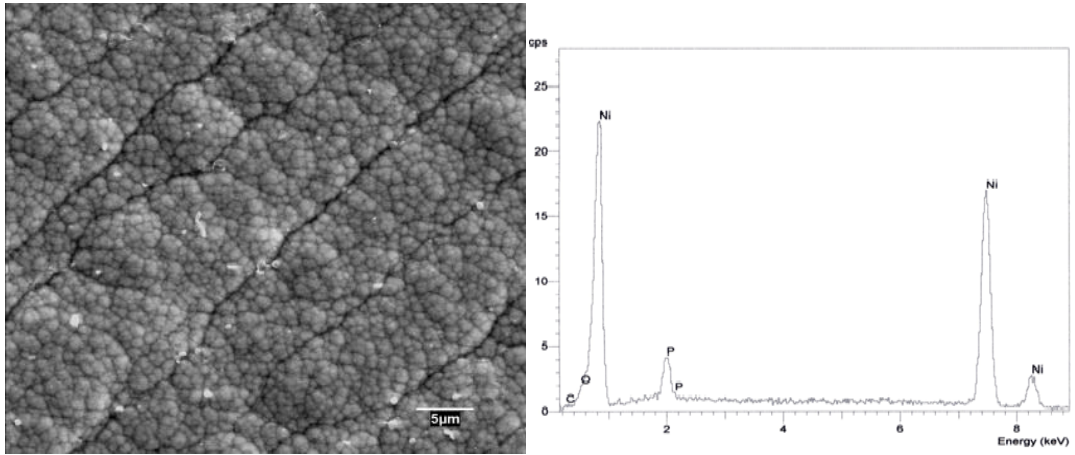
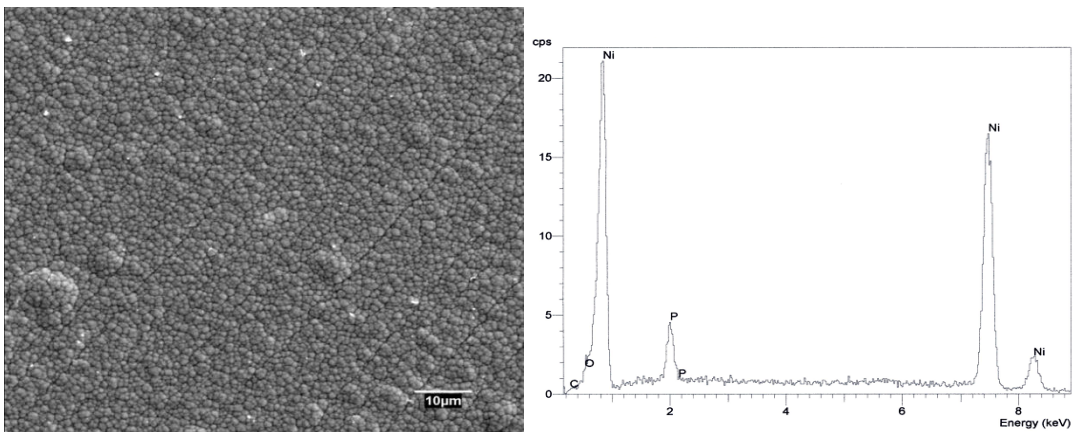


Figure III.1 : Micrographies MEB et spectres EDX des surfaces des couches nanostructurées Ni-P déposées pendant 10 min à différents potentiels.

– 1,3 V



– 1,15 V



– 1 V

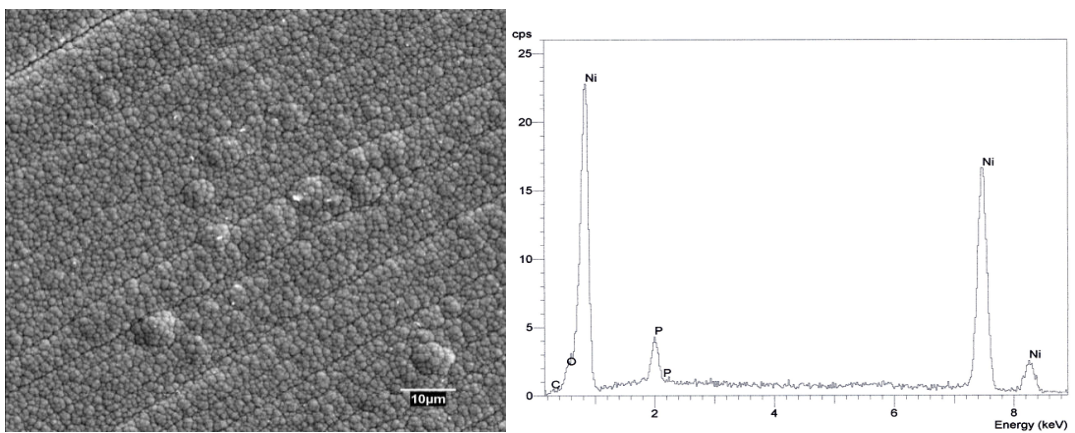
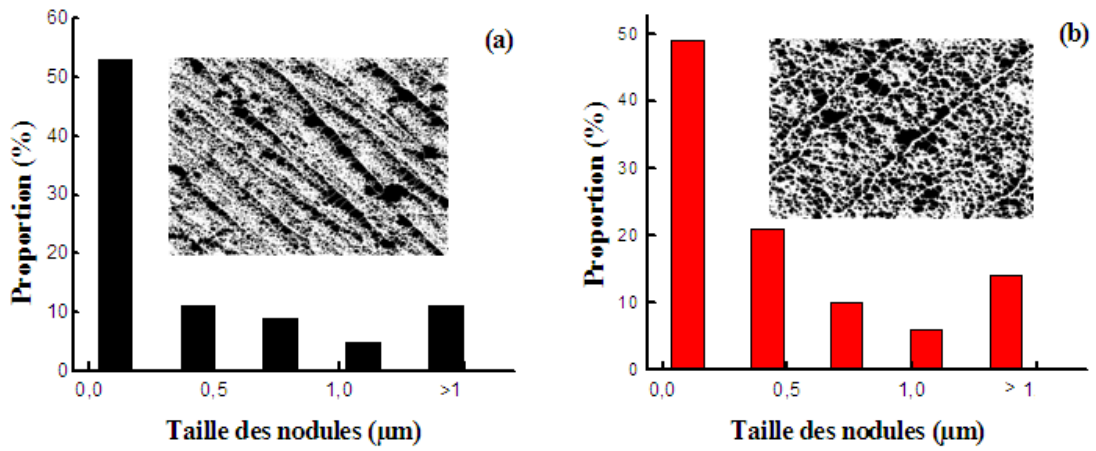
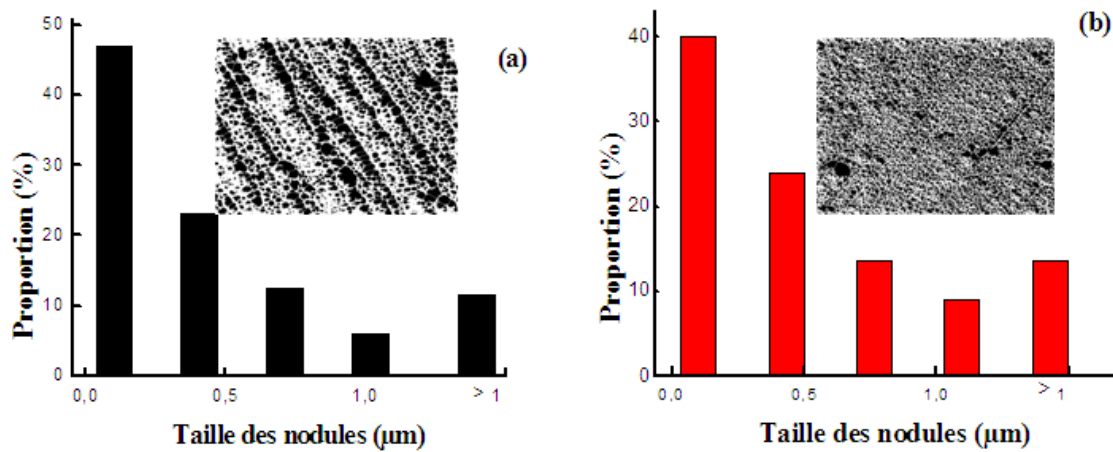


Figure III.2 : Micrographies MEB et spectres EDX des surfaces des couches nanostructurées Ni-P déposées pendant 20 min à différents potentiels.

$E = -1,3 \text{ V}$



$E = -1,15 \text{ V}$



$E = -1 \text{ V}$

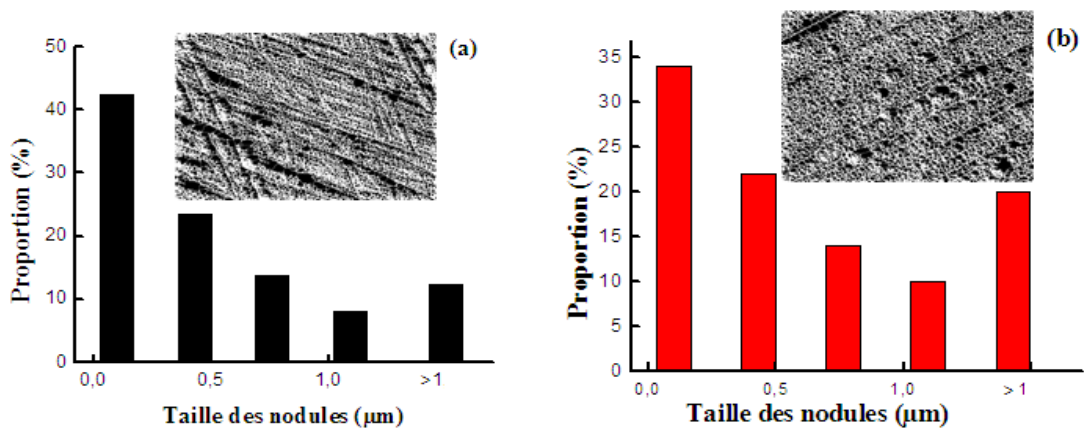


Figure III.3 : Distribution des nodules dans la surface après binarisation des couches nanostructurées Ni-P électrodéposées pendant (a) 10 min et (b) 20 min.

La distribution de la taille des particules a été estimée par analyse des micrographies MEB à l'aide du programme *ImageJ* (Rasband 1997). La *figure III.3* présente l'évolution de la distribution des nodules dans les surfaces des dépôts en fonction du potentiel appliqué pour différents temps de déposition. Les résultats montrent que les petits nodules dont la taille est de l'ordre de $0,1\mu\text{m}$ sont majoritaires et représentent 53% et 49% dans les dépôts obtenus à $-1,3$ V pendant 10 min et 20 min, respectivement. En revanche, la distribution des grosses particules dont la taille est comprise entre $1\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$ ne dépasse pas 20 %. Celle-ci peut être attribuée à la faible vitesse de déposition qui diminue suite à la collision entre les grosses particules. Pour cela, l'énergie cinétique des grosses particules doit être faible par rapport à celle des petites particules. De plus, les résultats montrent que l'évolution du temps de déposition peut influencer la taille moyenne des nodules (*figure III.4*). En effet, la taille des nodules varie de $0,70$ à $0,94\mu\text{m}$ dans les couches électrodéposées pendant 10 min et de $0,74$ à $1,06\mu\text{m}$ dans les couches électrodéposées pendant 20 min.

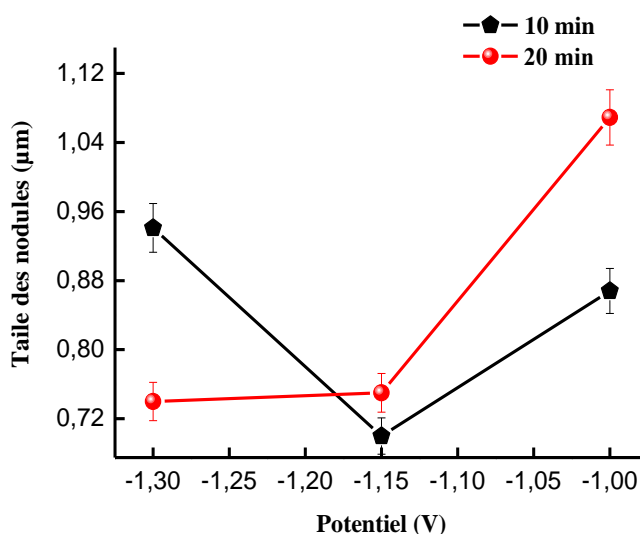


Figure III.4 : Taille moyenne des nodules des surfaces en fonction du potentiel de dépôt.

Les spectres EDX des dépôts Ni-P obtenus à différents potentiels pour des temps de 10 min et 20 min (*figures III.1* et *III.2*) montrent la présence des pics du nickel et du phosphore. Les pics de carbone et de l'oxygène sont très petits à cause de leurs faibles concentrations dans le bain.

Les *figures III.5* et *III.6* présentent les micrographies MEB de la coupe transversale des couches électrodéposées pendant 10 et 20 min, respectivement. On constate que la morphologie

évolue différemment par rapport à celle de la surface. Elle est irrégulière, non uniforme et poreuse. L'irrégularité observée dans les dépôts obtenus pendant 20 min peut être attribuée à la compétition entre la croissance des différents grains adjacents. Ce qui a pour conséquence d'augmenter la taille des particules avec l'épaisseur et le temps de dépôt.

La morphologie des couches électrodéposées à des potentiels de $-1,15$ V et -1 V pendant 10 et 20 min montre une structure lamellaire. Ce type de structure peut être attribué à l'hétérogénéité chimique des dépôts. L'irrégularité de la distance interlamellaire observée dans les couches déposées à $-1,15$ V pendant 10 et 20 min peut être due à l'existence de défauts structuraux comme les dislocations et les pores. L'apparition de zones sombres dans les dépôts peut être liée à la faible teneur en P et/ou à la déposition rapide des adatoms. Une structure lamellaire associée à des zones sombres a été observée dans les couches Ni-P électrodéposées à forte densité de courant (Nee et al 1985). La morphologie lamellaire a été observée dans les alliages électrodéposés dans un bain alcalin (Sha et al 1999). Balaraju et al. ont rapporté que la formation des lamelles dans les dépôts peut être attribuée aux fluctuations du pH de la solution électrolytique adjacente à la surface des dépôts (Balaraju et al 2007). Ce comportement peut produire une variation de la concentration chimique du phosphore dans la couche déposée. De plus, Lin et al. ont trouvé que l'ajout de 1 g dm^{-3} de H_3PO_3 au bain de sulfamate de nickel conduit à la formation des lamelles dans les dépôts (Lin et al. 2005).

L'observation à plus fort grossissement de la coupe transversale révèle que la taille des particules diminue avec l'augmentation du potentiel de $-1,3$ V à -1 V. Celle-ci peut être due à l'augmentation de la vitesse de déposition. L'apparition des fissures et des cavités dans les dépôts obtenus à $-1,3$ V pendant 10 et 20 min, peut être liée aux phénomènes de diffusion et de migration ionique pendant la déposition. L'agitation de la solution électrolytique et la propagation successive des ions métalliques vers la surface de la cathode peuvent produire des défauts comme les lacunes et les dislocations. Généralement, la formation des défauts est propre au procédé de l'électrodéposition et en particulier, les dépôts des éléments à haut point de fusion (Cu, Fe, Ni, Cr) présentent une forte concentration en lacunes (Merchant 1995). Ces lacunes engendrent des contraintes résiduelles de tension significatives qui s'accumulent pour former des amas ou des micropores au niveau des défauts. D'après Schlesinger et al, des macrocontraintes peuvent se développer lorsque l'hydrogène diffuse vers les micropores (Schlesinger et al 2011).

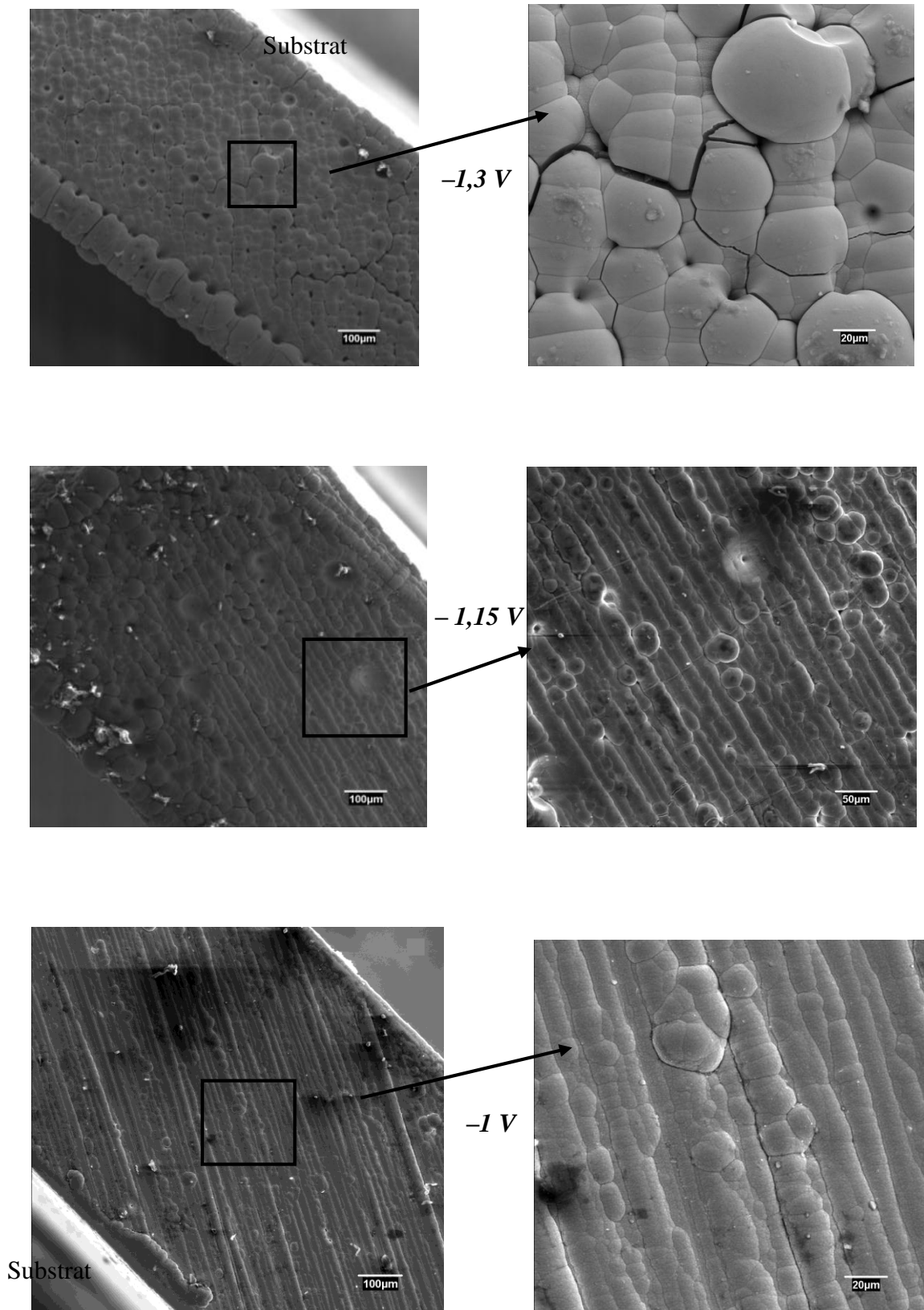


Figure III.5 : Micrographies MEB de la coupe transversale des couches Ni-P électrodéposées à $-1,3$, $-1,15$ et -1 V pendant 10 min.

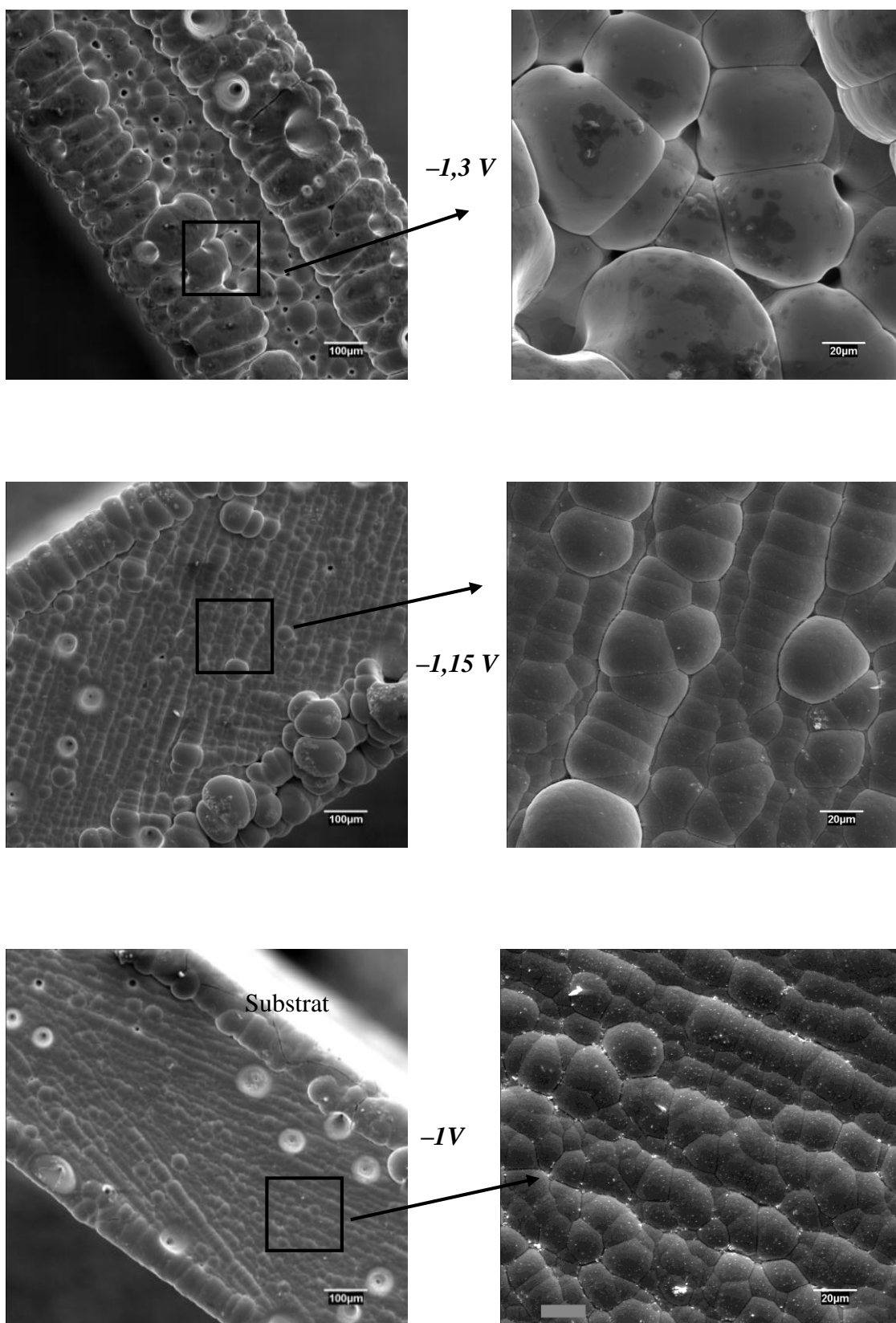


Figure III.6 : Micrographies MEB de la coupe transversale des couches Ni-P électrodéposées à $-1,3$, $-1,15$ et -1 V pendant 20 min.

III.1.1. Épaisseur des couches

L'épaisseur des couches nanostructurées Ni-P a été estimée à partir de la coupe transversale des micrographies MEB. Le *tableau III.1* montre que l'épaisseur des dépôts varie entre 734 et 971 μm . Ainsi, on constate que les couches déposées à un potentiel de $-1,15$ sont plus épaisses. L'augmentation de l'épaisseur peut être liée au développement des irrégularités dans les dépôts. Généralement, l'épaisseur des revêtements préparés par électrodéposition peut être affectée par le temps de dépôt, la vitesse d'agitation du bain, le pH et les additifs. Les résultats obtenus par microscopie optique sur les dépôts Ni-P ont montré que l'épaisseur des dépôts augmente de 2, 24 et 48 μm lorsque le temps de déposition augmente de 10, 100 et 300 min, respectivement (Zangeneh al 2004). Il a été montré que l'épaisseur des couches diminue linéairement avec l'augmentation de la teneur en phosphore (Czagany et al 2017). Martineau a constaté que l'augmentation de la rugosité dans les couches de Si électrodéposées résulte en une augmentation de l'épaisseur (Martineau 2011).

Tableau III. 1 : Épaisseur moyenne des couches Ni-P en fonction des conditions de dépositions.

Temps (min)	10			20		
Potentiel (V)	-1,3	-1,15	-1	-1,3	-1,15	-1
Épaisseur (μm)	754	911	867	734	971	735

III.1.2. Analyse élémentaire par EDX

L'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) est une analyse couplée à la microscopie électronique à balayage dans le but de déterminer la nature et la concentration des éléments existants dans la couche électrodéposée. Le *tableau III.2* résume les compositions chimiques des couches Ni-P électrodéposées à différents temps et potentiels. Les résultats révèlent que les couches sont composées principalement de nickel et de phosphore. On constate que la teneur en phosphore varie entre 8,64 at.% et 12,21 at.% en surface et entre 4,10 at.% et 6,7 at.% en volume. L'hétérogénéité chimique des dépôts peut être attribuée à la différence entre le potentiel de déposition du Ni et du P. Les potentiels de réduction standards du Ni et du P sont de l'ordre de $-0,25$ V et $-0,28$ V, respectivement. Sachant que le nickel est

thermodynamiquement plus noble que le phosphore, la vitesse de sa déposition est plus importante par comparaison avec celle du phosphore. Pour cela, le Ni se dépose en premier et la présence de zones riches en phosphore peut être obtenue avec l'augmentation de l'épaisseur. La variation de la concentration du phosphore résulte en un changement de la structure cristalline. Il a été montré que les alliages Ni-P électrodéposés à différentes concentrations en phosphore peuvent être produits dans un état nanocristallin pour les faibles concentrations (1–15 at.% en P) et dans un état type amorphe pour les fortes concentrations (>15 at.% en P) (Dietz et al 1988).

Tableau III. 2 : Analyse élémentaire par EDX des couches Ni-P électrodéposées à différents temps et potentiels.

Temps (min)	Potentiel (V)	Composition élémentaire de la surface (at.%)		Composition élémentaire de la coupe (at.%)	
		Ni	P	Ni	P
10	-1,3	91,36	8,64	93,41	6,59
	-1,15	88,93	11,07	93,3	6,7
	-1	88,09	11,91	94,18	5,82
20	-1,3	89,09	10,91	94,93	5,07
	-1,15	87,78	12,21	94,67	5,33
	-1	89,44	10,56	95,9	4,10

III.2. Analyse structurale

La *figure III.7* montre les diagrammes de diffraction des rayons X des couches nanostructurées Ni-P déposées pendant 10 min et 20 min pour trois potentiels différents : -1,3, -1,15 et -1 V. L'élargissement des pics de diffraction et la diminution de leurs intensités peuvent être dus à la réduction de la taille des grains et l'introduction des défauts cristallins.

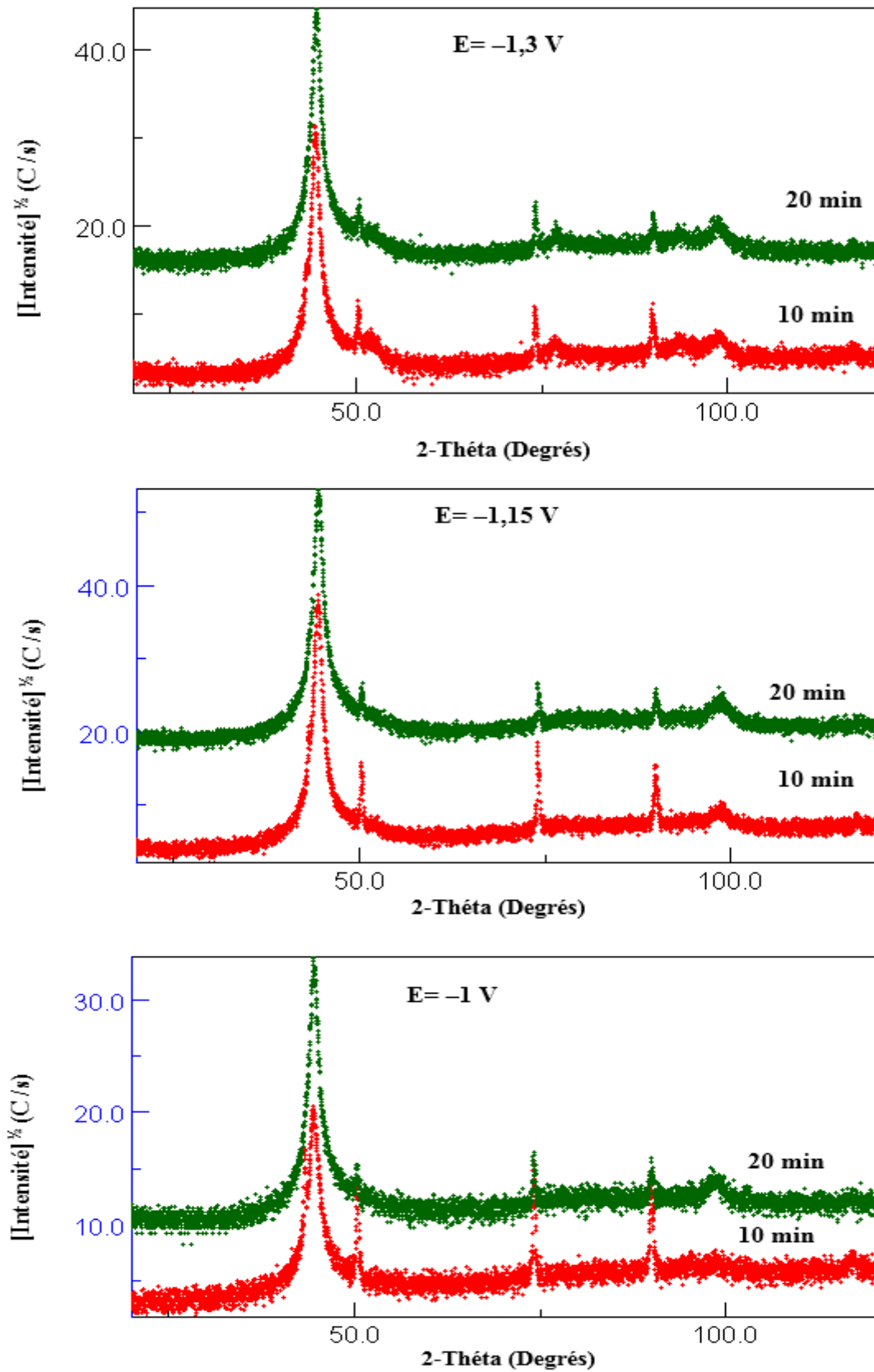


Figure III. 7 : Diffractogrammes X des couches nanostructurées Ni-P en fonction de temps de déposition pour les trois potentiels (-1,3, -1,15 et -1V).

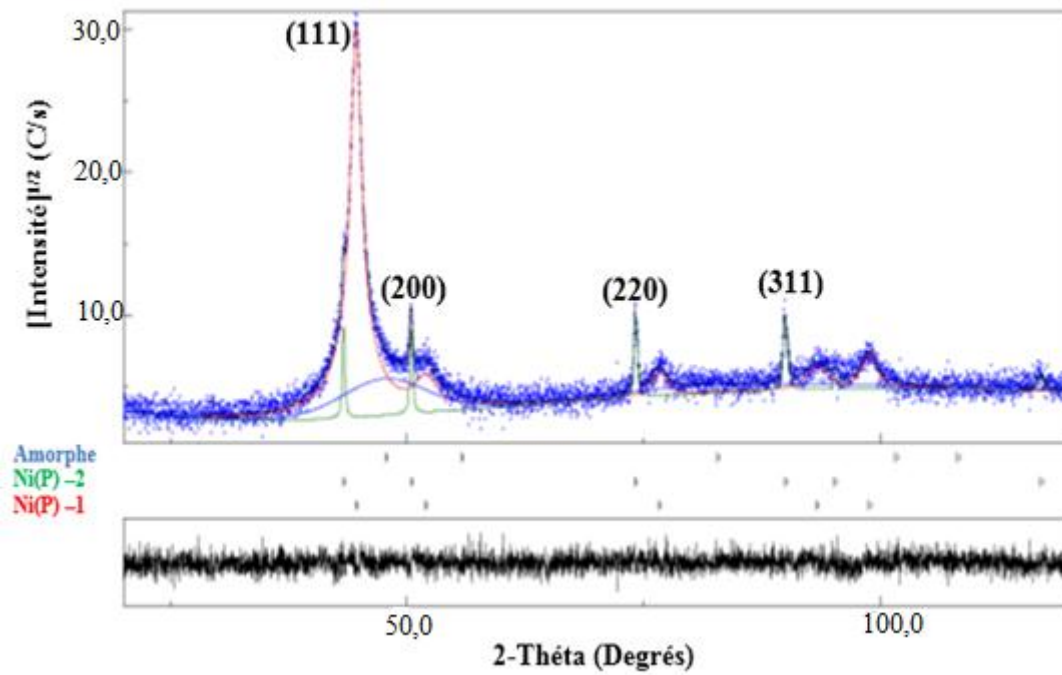


Figure III.8 : Affinement Rietveld du diffractogramme X de la couche nanostructurée Ni-P déposée à un potentiel de $-1.3V$ pendant 10 min ($\chi^2 = 1,07$; $R_{wp}(\%) = 13,7$; $R_B(\%) = 10,7$; $R_{exp}(\%) = 13,9$).

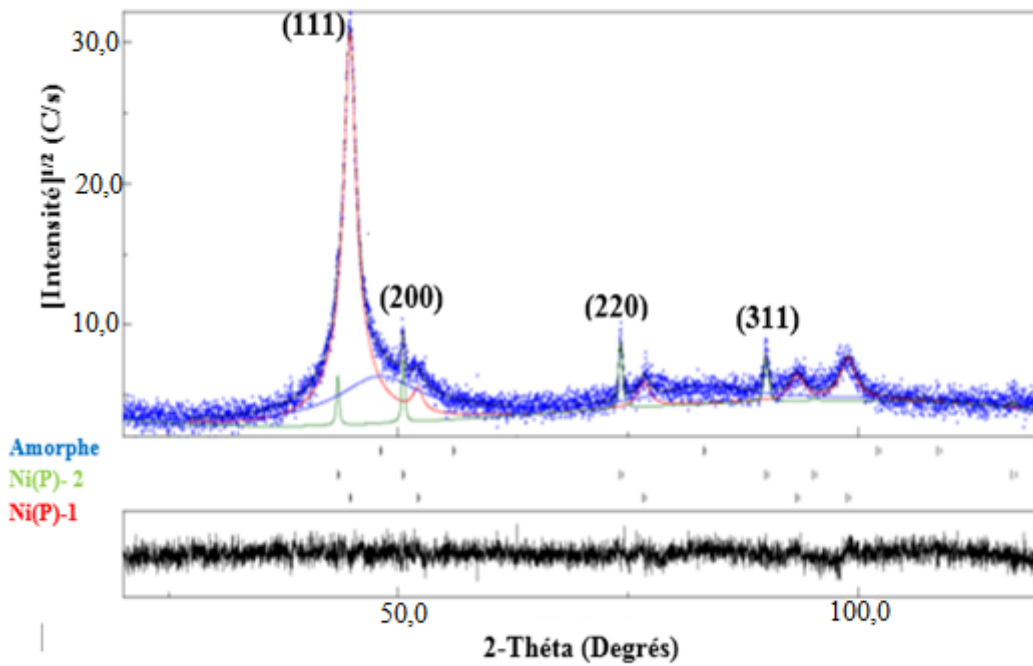


Figure III.9 : Affinement Rietveld du diffractogramme X de la couche nanostructurée Ni-P déposée à un potentiel de $-1.3V$ pendant 20 min ($\chi^2 = 1,09$; $R_{wp}(\%) = 12$; $R_B(\%) = 9,7$; $R_{exp}(\%) = 13,5$).

Par exemple, l'intensité du pic (111) diminue légèrement de 39 à 37 (C/s) dans les dépôts électrodéposés à un potentiel de $-1,15\text{V}$ pendant 10 min et 20 min, respectivement. La présence de larges pics entre 44 et 55° en 2θ indique qu'une phase désordonnée type amorphe peut être formée.

L'affinement Rietveld des couches Ni-P déposées pendant 10 min (*figure III.8*) et 20 min (*figure III.9*) pour un potentiel égal à -1.3 V présentent les mêmes phases. Le meilleur ajustement est obtenu avec trois phases : deux solutions solides de structure cubique à faces centrées du nickel notées Ni(P)-1 et Ni(P)-2 pour les différencier et une phase désordonnée type amorphe. La coexistence des deux solutions solides Ni(P)-1 et Ni(P)-2 avec différentes compositions chimiques peut être attribuée à la compétition entre les atomes du phosphore pour former la solution solide substitutionnelle. La comparaison des positions des pics de Bragg de la phase Ni(P)-2 avec ceux du nickel pur montre un décalage du pic principal (111) vers les petits angles et une orientation préférentielle vers (200). Ces comportements peuvent être liés à la distorsion du réseau cristallin suite à la diffusion des atomes du phosphore dans le réseau du nickel. Il a été montré que les dépôts électrolytiques texturés associent un mélange de grains fins et gros. Cela signifie que les petits grains sont orientés aléatoirement et présentent souvent une forte concentration de défauts (Merchant 1995).

D'après le diagramme d'équilibre, la limite de solubilité solide du phosphore dans le nickel est de l'ordre de 0,32 at. % P à 870°C (Baker 1992). Elle augmente lorsque la taille des grains atteint une échelle nanométrique (Lu, et al 1993). Pour cela, la solubilité du phosphore dans le nickel est très faible à 70°C . La formation d'une solution solide d'équilibre Ni(P) n'est pas favorable thermodynamiquement à cette température. Par conséquent, la structure des dépôts Ni-P est thermodynamiquement hors équilibre.

L'élaboration des matériaux peut également générer des défauts ponctuels. La déformation d'un réseau cristallin par expansion ou contraction de la maille cristalline peut être liée à la substitution ou l'insertion des atomes étrangers. Sachant que les atomes du phosphore préfèrent les positions substitutionnelles dans le réseau du nickel, la formation d'une solution solide Ni(P)-2 de paramètre cristallin de l'ordre de 0,3617 nm dans la couche déposée pendant 10 min et de 0,3631 nm pour la couche déposée pendant 20 min, peut être liée aux distorsions du réseau cristallin. La sursaturation des atomes de P dans le réseau cristallin du Ni peut

engendrer une expansion du paramètre cristallin du nickel. Cette dernière peut être donnée par la valeur de la déviation relative qui est estimée par la relation suivante :

$$\Delta a = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (\text{III. 1})$$

où a est le paramètre cristallin obtenu après un temps de déposition et a_0 le paramètre cristallin du cristal parfait obtenu à partir des fiches ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Ainsi, la déviation relative atteint des valeurs de l'ordre de 2,5 et 2,9 % pour les couches électrodéposées pendant 10 et 20 min, respectivement.

Les études réalisées par diffraction des rayons X sur les couches Ni-P électrodéposées à différentes conditions ont montré la présence d'une phase prédominante en l'occurrence une solution solide cubique à faces centrées de phosphore dans nickel, Ni(P), dont la taille des grains diminue avec l'augmentation de la teneur en phosphore. De plus, les résultats obtenus par microscopie électronique à transmission (MET) sur les dépôts Ni-1,2 wt.%P ont révélé la formation d'une seule phase de nickel (*fcc*) avec une taille des grains de l'ordre de 5 à 10 nm (Boylan, et al 1991). Cette phase a été observée aussi dans les alliages traités thermiquement avec une légère augmentation de la taille des grains.

Mahalingam et al. ont montré que l'augmentation de la quantité des ions NaH_2PO_2 dans le bain d'électrodéposition conduit à une phase métastable (Mahalingam, et al 2007). La formation de la phase amorphe dans les alliages à base de Ni-P élaborés par électrodéposition a été observée par d'autres chercheurs (Lin, et al 2005, Bernardi, et al 2008, Chang, et al 2016). Les résultats de la diffraction des rayons X sur les alliages binaire Ni-P, ternaires Ni-Sn-P et Ni-W-P et quaternaire Ni-Sn-W-P ont montré la formation d'une phase métastable de nickel avec des tailles de grains similaires de l'ordre de 1,2 nm, 1,8 nm, 2,5 nm et 1,9 nm pour Ni-P, Ni-Sn-P, Ni-W-P et Ni-W-Sn-P, respectivement (Balaraju, et al 2007). L'augmentation de la teneur en phosphore conduit à la formation de grains plus fins en augmentant le taux de nucléation par rapport à celui de la croissance. Par conséquent, la croissance des germes jusqu'à une concentration critique en phosphore permet la formation d'une phase métastable.

La diffusion rapide du phosphore dans le nickel peut être attribuée à l'enthalpie de mélange des deux éléments qui est fortement négative ($\Delta H_{[\text{Ni-P}]} = -26 \text{ kJ/mol}$). Les résultats de la diffraction des rayons X sur l'alliage ternaire $\text{Ni}_{78}\text{Ag}_2\text{P}_{20}$ révèlent la présence des phosphures du nickel seuls. Ces résultats ont été attribués à l'enthalpie du système Ag-P qui

est très positive où la réaction entre le phosphore et l'argent se fait graduellement par rapport à celle entre le nickel et le phosphore (Ziewiec, et al 2007). Kim et al. ont montré que la nature de la réaction entre le nickel et le phosphore est très rapide et se faisait directement par rapport à d'autres éléments de transition avec le phosphore (Kim, et al 2005).

D'après les conditions d'électrodéposition, plusieurs phénomènes se produisent au niveau de l'électrode. Par exemple, la réduction des protons selon la réaction $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$ peut gêner le mécanisme de déposition. Les conséquences de dégagement du dihydrogène sont la diminution du rendement cathodique, la formation des piqûres dans les dépôts et une augmentation du pH qui engendre la précipitation d'hydroxydes métalliques (Watanabe 2004). En général, il est préférable de choisir des potentiels suffisamment faibles afin de limiter l'influence de ce dégagement. De plus, la minimisation du dégagement des dihydrogènes peut créer une surface de cathode presque nette. Par conséquent, les espèces ioniques diffusent facilement sur le substrat. Elle permet aussi de limiter la densité des pores sur la surface couche/substrat et améliorer les propriétés mécaniques des dépôts.

La *figure III.10* représente l'affinement Rietveld des profils des pics de diffraction de la couche Ni-P déposée pendant 10 min à un potentiel de -1V . Le meilleur ajustement est obtenu à l'aide de deux solutions solides de structure cubique à faces centrées du nickel Ni(P)-1 et Ni(P)-2 et le phosphore Ni₂P de structure trigonale. La formation de la phase métastable Ni₂P peut être attribuée à la forte distorsion du réseau cristallin du nickel provoquée par la sursaturation en phosphore.

Les paramètres cristallins de la phase Ni₂P sont proches de ceux du réseau parfait. Une légère augmentation des paramètres cristallins a été induite par l'introduction des défauts ponctuels. La distorsion du réseau cristallin peut être traduite par la valeur de la déviation relative positive des paramètres cristallins qui est de l'ordre de $\Delta a = 0,37\%$ et $\Delta c = 0,29\%$. La faible perturbation du réseau cristallin peut être attribuée à l'augmentation de la taille des grains ($\sim 98\text{ nm}$). D'après Abu et al, le surplus du cobalt dans l'alliage Co_xNi₂P ($x > 0,34$) peut entraîner une réduction des paramètres cristallins de la phase Ni₂P (Abu et al 2006).

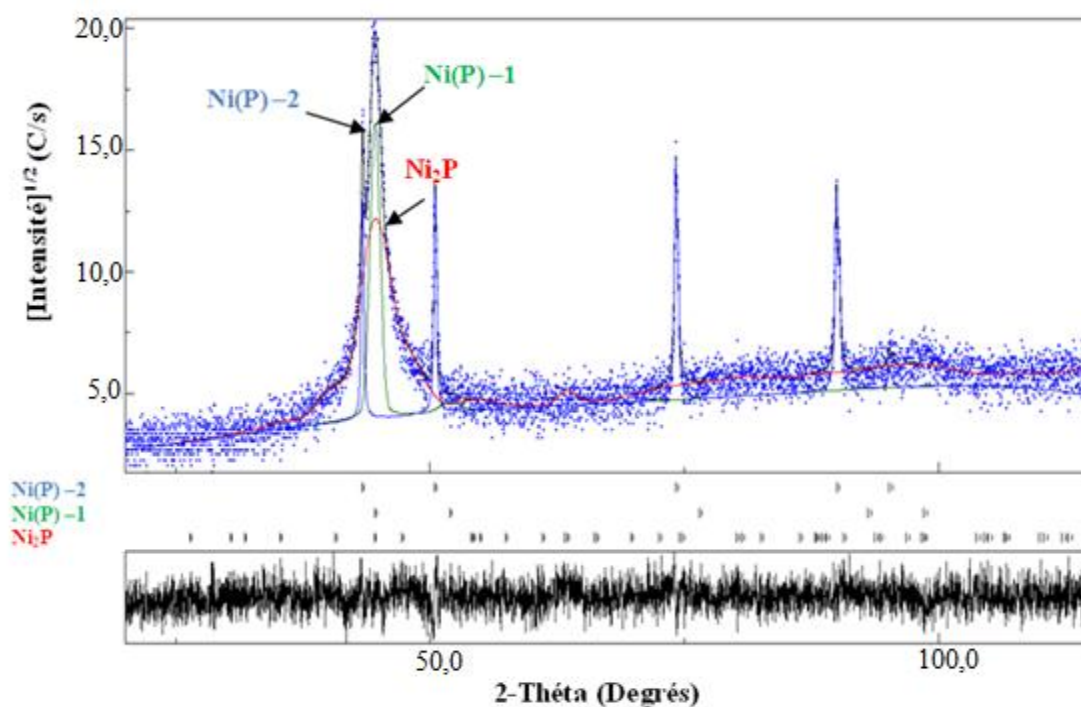


Figure III.10 : Affinement Rietveld du diffractogramme X de couche nanostructurée Ni–P déposée pendant 10 min à un potentiel de $-1V$ ($\chi^2 = 1,1$; $R_{wp}(\%) = 13,30$; $R_B(\%) = 10,07$; $R_{exp}(\%) = 14,5$).

Le phosphure Ni_2P adopte une structure de type trigonale de groupe d'espace $P321$ et de paramètres cristallins $a = b = 0,5862$ nm et $c = 0,3372$ nm (Nowotny, et al 1938, fiche ISCD 105306), et une structure hexagonale de groupe d'espace $P-62m$ et de paramètres cristallins $a = b = 0,5859$ nm et $c = 0,3382$ nm (Larsson, 1965, fiche ISCD 27162). Il existe deux types de sites du nickel notés Ni(1) et Ni(2), qui forment deux prismes trigonaux différents dans la phase (figure. III.11). Le site Ni(1) est entouré par 4 atomes de phosphore : deux à 0,2209 nm et deux autres à 0,2266 nm, et 8 atomes de nickel : deux Ni(1) à 0,2613 nm, deux Ni(2) à 0,2605 nm, et quatre Ni(2) à 2,678 Å. Le site Ni(2) est entouré par 5 atomes de phosphore : un à 0,2369 nm et quatre à 0,2456 nm, et 6 atomes de nickel : deux Ni(1) à 0,2605 nm et quatre Ni(1) à 0,2678 nm.

La phase Ni_2P est dure, paramagnétique et possède de bonnes propriétés chimiques et catalytiques. Cette phase métastable se forme généralement dans les alliages à base de Ni–P traités thermiquement après un recuit jusqu'à 800°C avec une composition chimique de $Ni_{69}P_{31}$ (Oryshchyn, et al 2004). Balaraju et al. ont observé cette phase dans l'alliage Ni-Sn-P traité thermiquement jusqu'à 360°C et 420°C (Balaraju, et al 2007).

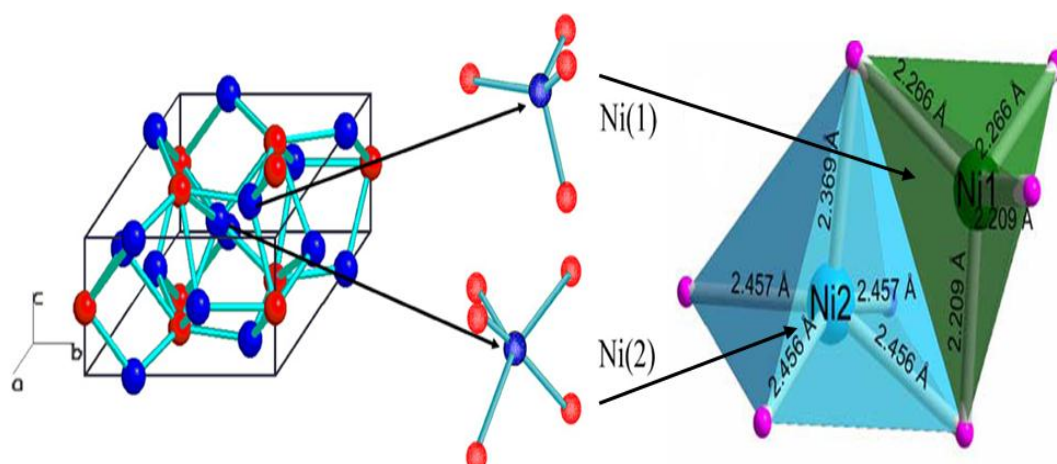


Figure III.11 : Environnements atomiques du Ni et P par site dans le phosphure Ni_2P de structure hexagonale (Oyama et al 2012).

En général, les phosphures formés dans le système Ni–P sont des phases métastables ; elles sont stables à des pressions importantes de l'ordre de 30 GPa (Li, et al 2007). Souvent les phosphures de nickel sont formés avec l'addition d'une grande quantité de phosphore et/ou après analyse thermique à haute température ($> 300^\circ C$). Une transformation complète de ces phases métastables vers des phases cristallines stables peut être observée lorsque les dépôts sont traités thermiquement à des températures plus élevées (Balaraju, et al 2012).

La différence entre le présent résultat et ceux de la littérature (Mahalingam, et al 2007, Bernardi, et al 2008, Kasazaki, et al 2014) peut être liée à l'analyse des diffractogrammes X par le programme MAUD d'une part, et aux mécanismes et conditions de déposition, en particulier, la composition du bain et la variation du potentiel qui influencent les caractéristiques structurales et microstructurales des dépôts, d'autre part. De plus, la formation de la phase Ni_2P peut être liée au processus d'électrodéposition qui rend possible l'obtention de phases ou composés hors équilibre.

III. 2.2. Paramètres cristallins de la solution solide

La variation des paramètres cristallins de la solution solide Ni(P)–1 montre une légère augmentation avec l'évolution du potentiel (*figure III.12*). Ceci est probablement dû à la faible distorsion du réseau cristallin pendant la déposition. On constate une contraction de la maille

par rapport à celle du Ni pur sauf pour le dépôt à -1 V pendant 20 min où le paramètre cristallin de la solution solide est supérieur à celui du Ni pur.

La déviation relative des paramètres cristallins de la solution solide Ni(P)–1 donnée par la relation $\Delta a = (a - a_0)/a_0$ atteint des valeurs de l'ordre de $-0,05$ % et $-0,02$ % pour les couches électrodéposées pendant 20 min à des potentiel de $-1,3$ V et $-1,15$ V, respectivement. Sachant que le rayon atomique du phosphore ($r_P = 0,128$ nm) est inférieur à celui du nickel ($r_{Ni} = 0,135$ nm), la substitution des atomes du nickel par ceux du phosphore peut entraîner une contraction du réseau cristallin. L'extension du réseau cristallin jusqu'à $0,11$ % dans la couche déposée pendant 20 min à un potentiel de -1 V est probablement dû à l'introduction des défauts cristallins.

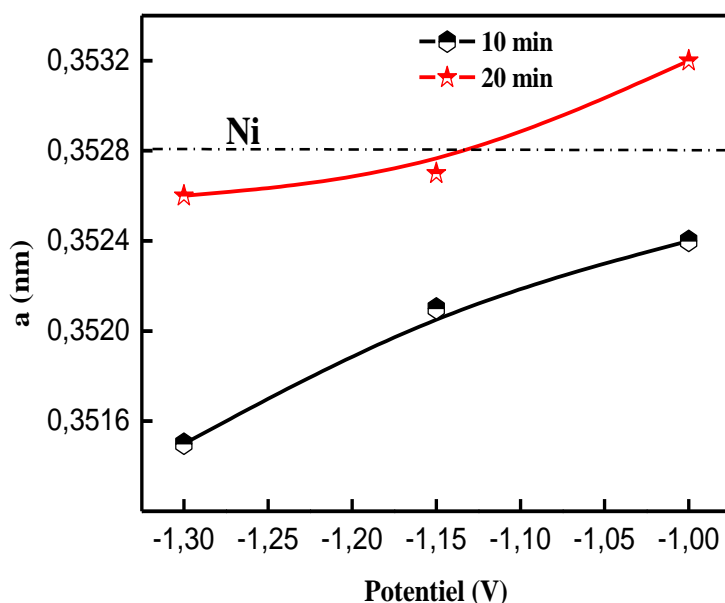


Figure III. 12 : Evolution du paramètre cristallin de la solution solide Ni(P)–1 en fonction du potentiel pour des temps de dépôt de 10 et 20 min.

Le paramètre cristallin de la solution solide Ni(P)–2 est indépendant du potentiel appliqué (tableau III.3). En revanche, le paramètre cristallin augmente avec le temps de déposition pour le même potentiel, où il passe de $0,3617$ à $0,3631$ nm dans les dépôts réalisés pendant 10 et 20 min, respectivement. Ce changement peut être lié à la dissolution importante des atomes de P dans la solution solide. De plus, l'augmentation du paramètre cristallin de la phase Ni(P)–2 par rapport à celui du Ni peut être liée à la sursaturation des atomes de phosphore dans le réseau cristallin. Un comportement similaire a été observé par Dhanapal et al. où l'augmentation du paramètre cristallin de la solution solide Ni(P) a été accompagnée par la

diminution de la taille des grains, et donc l'augmentation de la teneur en phosphore (Dhanapal, et al 2017). La valeur de la déviation relative des paramètres cristallins de la phase Ni(P)₂ augmente de 2,69 % à 2,9 % lorsque la taille des cristallites diminue de 98 nm à 51 nm, respectivement, dans les couches électrodéposées pendant 20 min. Ce comportement a été observé dans la majorité des alliages nanométriques élaborés par différentes méthodes (Koch 1993, Liu et al 1994, Lu et al 1994, Tebib 2009, Kartout 2013). Il a été montré que la réduction significative de la taille des grains jusqu'à 6 nm dans le Ni nanocristallin résulte en une augmentation du paramètre cristallin qui atteint une valeur de l'ordre de 0,7 % (Liu, et al 1994). Sui et al. ont attribué la distorsion importante du réseau cristallin à la solubilité importante des lacunes dans les cristallites nanométriques (Sui, et al 1994).

Tableau III.3 : Paramètre cristallin et déviation relative de la phase Ni(P)₂.

Potentiel (V)	Temps (min)	a (± 10⁻⁴) (nm)	Δa (%)
-1,3	10	0,3617	2,52
	20	0,3631	2,9
-1,15	10	0,3617	2,52
	20	0,3623	2,69
-1	10	0,3618	2,5
	20	0,3631	2,9

Pour une solution solide substitutionnelle, la variation des paramètres cristallins peut être liée au pourcentage des atomes introduits dans le réseau cristallin. D'après la loi du Vegard, la concentration des atomes solutés peut être évaluée à partir de la variation des paramètres cristallins (Vegard 1921). Si on suppose que la loi de Vegard est valable dans le cas de la solution solide Ni(P), c'est-à-dire dans un domaine de concentration étroit, la concentration du phosphore introduit dans le réseau cristallin du nickel peut être estimée à partir de la relation suivante :

$$a_{ss} = (1 - \%P).a_{Ni} + \%P. a_P \quad (III. 2)$$

avec a_{ss} le paramètre cristallin de la solution solide Ni(P), a_{Ni} et a_P sont les paramètres cristallins du nickel et du phosphore, respectivement. Ainsi, la concentration du phosphore soluté dans le

réseau cristallin du nickel varie entre 0,08 et 1,05 % pour la solution solide Ni(P)–1 et entre 7,18 et 8,32 % pour la solution solide Ni(P)–2. On peut considérer que la phase Ni(P)–1 est une solution solide d'équilibre où la solubilité limite du phosphore dans le nickel ne dépasse pas 1,05 % P. Tandis que, la phase Ni(P)–2 peut être identifiée comme étant une solution solide sursaturée car le pourcentage en phosphore augmente d'un facteur de 21,5 à 25 fois par rapport à la solubilité limite. Pour les dépôts amorphes Ni₈₀P₂₀, Lu et al. ont rapporté que la solubilité du P dans les nanophases de Ni a augmenté de 10 à 15 fois que la solubilité à l'équilibre (Lu, et al 1994). Dans la structure nanométrique, l'augmentation de la solubilité peut être due à la densité élevée des atomes au niveau des joints de grains. De plus, l'amélioration de la solubilité est souvent attribuée à l'augmentation de l'énergie libre de Gibbs et par conséquent, à l'augmentation de l'énergie emmagasinée dans les joints de grains.

La figure III.13 montre une variation presque linéaire de la déviation relative en fonction du pourcentage du P pour les deux solutions solides Ni(P). Ainsi, il est observé que la déviation relative du paramètre cristallin est négative pour la phase Ni(P)–1 tandis qu'elle est positive pour la phase Ni(P)–2. Ce comportement peut être expliqué par la compétition entre les atomes du phosphore pour former la solution solide Ni(P).

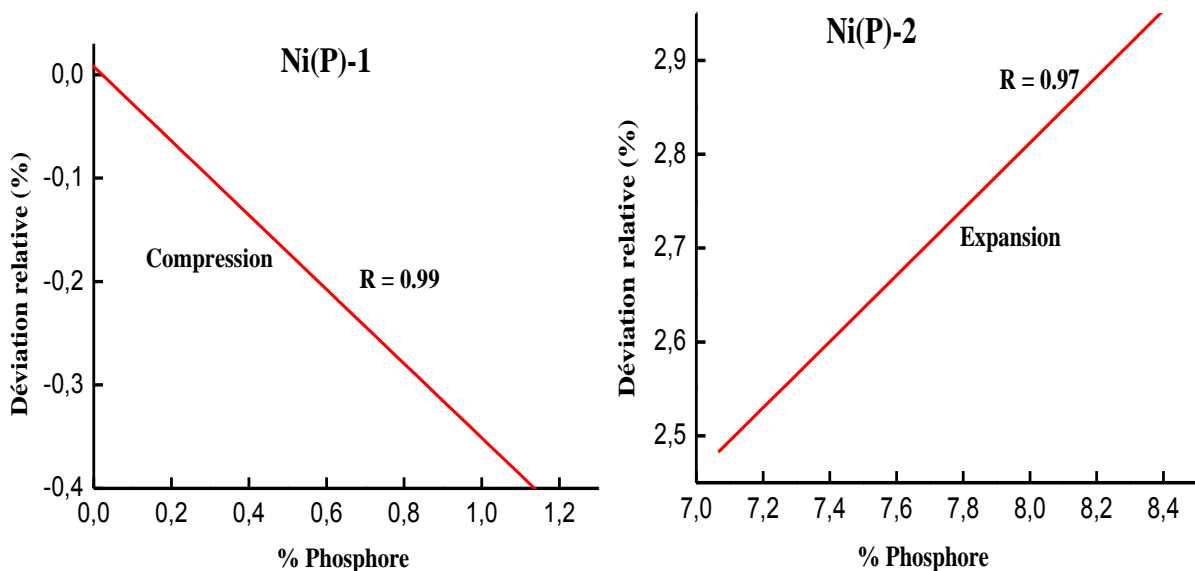


Figure III. 13 : Evolution de la déviation relative du paramètre cristallin en fonction du pourcentage du phosphore.

III.2.3. Analyse microstructurale

L'évolution de la taille moyenne des cristallites des solutions solides Ni(P) en fonction du potentiel appliqué, est représentée sur la *figure III.14*. On constate que la taille moyenne des cristallites de la solution solide Ni(P)-1 dans les couches déposées à $-1,3$ et $-1,15$ V pendant 10 min est constante (~ 10 nm). Toutefois, elle atteint une valeur de l'ordre de 98 nm pour un potentiel de dépôt de -1 V. L'augmentation de la taille des cristallites est accompagnée de la disparition de la phase amorphe. En revanche, la taille moyenne des cristallites de la phase Ni(P)-1 obtenue pendant 20 min reste presque constante ~ 10 nm. L'affinement de la taille des cristallites peut être lié à l'addition de la saccharine qui contribue à l'inhibition du mécanisme de la croissance. La taille des cristallites de la solution solide Ni(P)-2 varie de 93 à 100 nm dans les couches déposées pendant 10 min et de 51 à 89 nm dans les couches déposées pendant 20 min. La différence entre les tailles des cristallites des phases Ni(P)-1 et Ni(P)-2 peut être attribuée à la compétition entre les processus de nucléation et de croissance cristalline et/ou à la différence de concentration du phosphore dans les deux solutions solides. Généralement, la cinétique d'affinement de la taille des grains est plus rapide à une concentration critique du phosphore où l'amorphisation peut se produire (Watanaba 2004). Il a été rapporté que la taille des grains des dépôts électrolytiques dépend fortement de la composition chimique et des paramètres de dépôt (Abdel-Karim, et al 2011).

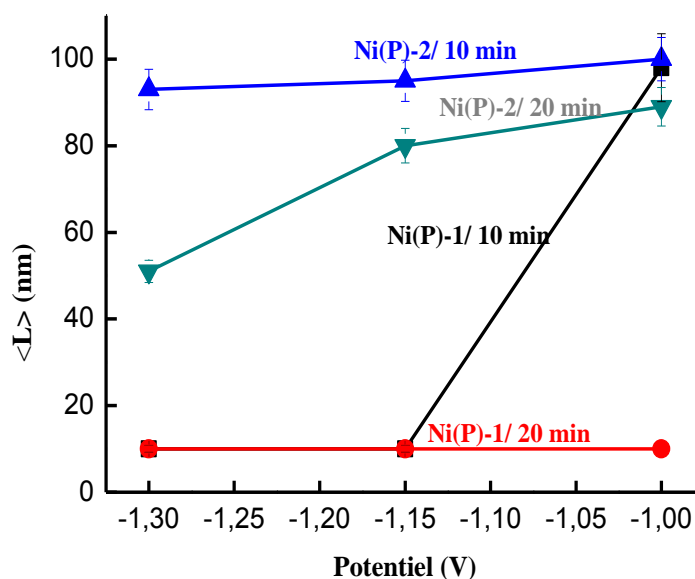


Figure III. 14 : Variation de la taille moyenne des cristallites, $\langle L \rangle$, des structures Ni(P)-1 et Ni(P)-2 en fonction du potentiel pour $t=10$ min et $t=20$ min.

Sachant que le phosphore préfère les positions substitutionnelles dans les joints de grains et la jonction triple, une grande quantité du phosphore peut être trouvée au niveau de l'interface. Il a été rapporté que la concentration maximale du phosphore dans le joint du grain, C_{gb} , atteint une valeur de 15 at. % (Färber, et al 2000). La taille des grains peut être estimée en fonction de la concentration du phosphore, en utilisant l'expression suivante :

$$L(c_0) = \frac{\Delta}{1 - \left(\frac{c_0 - c_{gb}}{c_g - c_{gb}}\right)^{\frac{1}{3}}} \quad (III.3)$$

Où c_0 représente la concentration moyenne du phosphore, Δ l'épaisseur du joint de grain qui est de l'ordre de 0,8 à 1 nm dans les couches Ni-P et C_g représente la concentration du P dans les grains qui est de l'ordre de 1 at.% (Kreye, et al 1995). La taille des grains diminue de 11,4 jusqu'à 2 nm avec l'augmentation du pourcentage de phosphore de 4,10 à 12,21 at.%, respectivement. Dans le cas où la concentration du P atteint 12 at.%, une structure type amorphe peut être formée. La dissolution partielle du phosphore dans le réseau cristallin du Ni conduit à sa perturbation et augmente la possibilité d'amorphisation. Ce résultat est comparable à ceux obtenus par d'autres chercheurs (Kreye, et al 1995, Lewis, et al 1996, Rittner, et al 1997, Färber, et al 2000, Jiaqiang, et al 2005, Chang, et al 2007, Hou, et al 2007, Chang, et al 2008, Huang, et al 2010 et Kasazaki, et al 2014, Czagany et al 2017). Kasazaki et al. ont trouvé que la taille des grains diminue de 13,7 nm à 9,5 nm lorsque la teneur en P augmente de 0,7 à 1,23 wt.%, respectivement (Kasazaki, et al 2014).

III.2.1. Proportion relative des phases

L'évolution des proportions relatives de la solution solide Ni(P), en fonction du potentiel appliqué, est montrée sur la *figure III.15*. On constate que les proportions relatives des solutions solides Ni(P)-1 et Ni(P)-2 restent presque constantes dans les couches déposées pendant 10 min. En revanche, pour les couches déposées pendant 20 min, il est observé une diminution progressive de la proportion relative de la phase Ni(P)-1 qui passe de 81 à 47 % avec l'évolution du potentiel. Simultanément, la proportion relative de la solution solide Ni(P)-2 augmente avec l'évolution du potentiel où elle atteint une valeur de l'ordre de 27 % dans la couche déposée à un potentiel de -1 V.

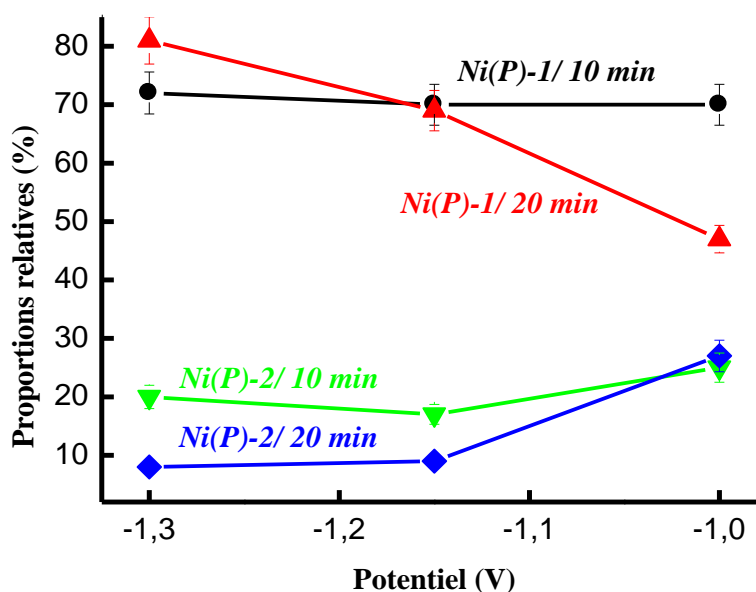


Figure III.15 : Evolution de la proportion relative de la solution solide Ni(P)-1 et Ni(P)-2 en fonction du potentiel.

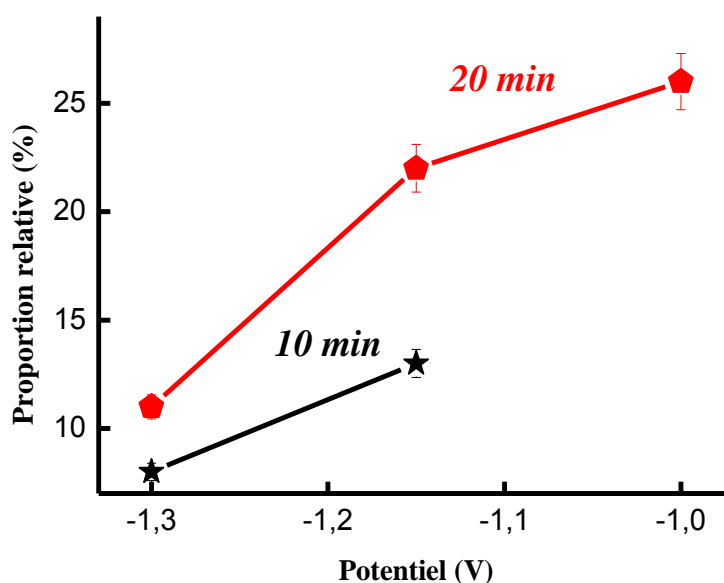


Figure III. 16 : Evolution de la proportion relative de la phase amorphe en fonction du potentiel.

L'augmentation de la proportion relative de la phase amorphe (figure III.16) est probablement liée à la variation de la concentration en phosphore. Néanmoins, dans les couches déposées pendant 10 min, le pourcentage de la phase amorphe augmente légèrement de 8 % à 13 % pour des potentiels de -1,3 à -1,15 V, respectivement. Ceci peut être corrélé à l'augmentation de la concentration du P de 8,64 at.% à ~11 at.%. On peut noter que les couches Ni-P peuvent être produites dans un état nanocristallin pour une concentration en phosphore

inférieure à 8 at. % et dans un état type amorphe pour une concentration de l'ordre de 12 at. %. La proportion relative de la phase amorphe augmente avec l'évolution du potentiel pour atteindre une valeur maximale d'environ 26 % dans la couche déposée pendant 20 min. Celle-ci peut être corrélée à la diminution de la proportion relative de la solution solide Ni(P)-1 jusqu'à 47 %.

Supposant que les grains nanocristallins ont une structure de type tétrakaïdèdre (structure des polygones à quatorze faces), la fraction volumique d'interface, F_{ic} , peut être estimée à partir de la taille des grains (Palumbo, et al 1990), en utilisant l'expression suivante :

$$F_{ic} = 1 - \left(\frac{L - \Delta}{L} \right)^3 \quad (III.4)$$

où Δ est l'épaisseur des joints de grains qui est de l'ordre de 1 nm dans les couches nanocristallines Ni-P (Kreye, et al 1995). Par conséquent, la fraction de l'interface totale peut être estimée à 27% environ pour la solution solide Ni(P)-1, pour une taille moyenne des grains de l'ordre de 10 nm et d'environ 3 à 5,7% pour Ni(P)-2 avec des tailles des grains de 100 nm et 51 nm, respectivement. Il a été montré que la contribution importante de l'interface qui est de l'ordre de 42,1% dans l'alliage Ni-14,7 %.P a été attribuée à l'affinement de la taille des grains (~ 6 nm) (Szpunar, et al. 1998).

L'électrodéposition est une méthode qui induit généralement des contraintes internes. L'origine de ces contraintes dépend de la réduction de la taille des grains et/ou du mécanisme de déposition (Thiele, et al 2005). Ainsi, différents types de microstructure peuvent être obtenus dans les revêtements électrolytiques (Merchant 1995). En effet, des solutions solides sursaturées, des phases métastables ou amorphes et des composés intermétalliques peuvent être observés dans les alliages électrodéposés. Le mécanisme de formation des phases peut être contrôlé par les paramètres électriques (densité du courant ou potentiel appliqué) et électrolytes (température du bain, pH, concentration,...). D'après Watanabe, la formation des phases métastables ou amorphes dans les revêtements électrodéposés peut être expliquée par les interactions entre les adatoms du métal déposé. De ce fait, la décharge des ions métalliques lors de l'application d'un champ électrique intense peut générer une élévation de la température des adatoms. Ces derniers migrent vers la cathode par le mécanisme de diffusion. Ensuite, les

adatoms déposés subissent un refroidissement rapide et forment finalement des phases métastables (Watanabe et al 2004).

III.3. Microdureté

La dureté est définie comme étant la résistance mécanique d'un matériau. Les méthodes de mesure de la dureté sont basées sur la pénétration d'un indenteur à la surface d'un matériau. La valeur de la dureté est déterminée par la mesure de la dimension ou de la profondeur de l'empreinte faite par l'indenteur soumis à des charges et des vitesses d'application contrôlées. La dureté dépend du mode de pénétration, de la nature et la forme du matériau. Dans une couche mince, la taille des grains, la porosité et la densité atomique influencent la valeur de la dureté.

Les valeurs moyennes de la microdureté des couches Ni-P varient entre 128,4 et 665,4 $H_{V0,3}$ (Tableau III.4). On constate que la microdureté augmente d'un facteur de deux à quatre fois avec l'augmentation du temps de déposition pour le même potentiel. Cette augmentation peut être attribuée aux modifications microstructurales. La valeur élevée de la microdureté est obtenue dans la couche déposée pendant 20 min à un potentiel de $-1,15$ V.

Tableau III. 4 : Variation de la microdureté en fonction des conditions de déposition.

Temps (min)	10			20		
E (V)	-1,3	-1,15	-1	-1,3	-1,15	-1
Microdureté (± 1) ($H_{V0,3}$)	331	384	128,4	663,2	665,4	498

La figure III.17 présente l'évolution de la microdureté en fonction de la taille des cristallites de la solution solide Ni(P)-2. Il est observé une augmentation importante de la microdureté lorsque la taille des cristallites diminue, et particulièrement entre 50 et 80 nm. L'augmentation de la dureté avec la diminution de la taille de grains pour des couches électrodéposées de nickel en bain sulfamate a été observée lorsque la taille de grains diminue de 750 nm à 30 nm avec un changement de la texture cristallographique de (200) à non texturé (Godon 2010).

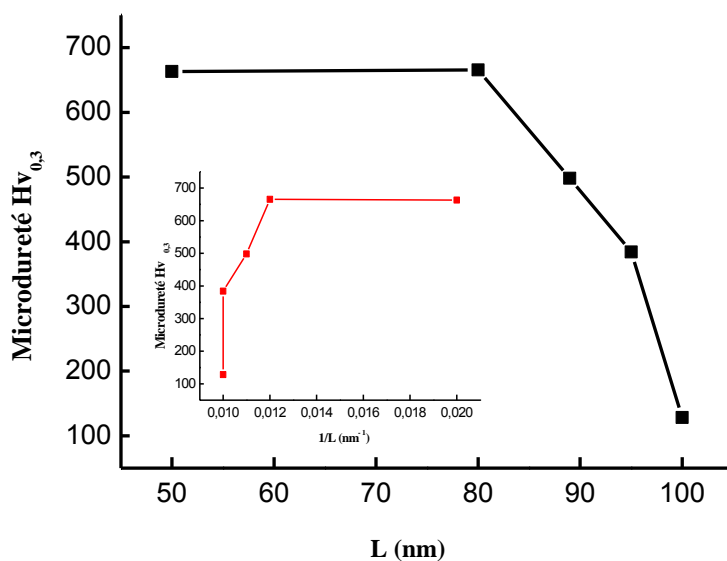


Figure III.17 : Evolution de la microdureté en fonction de la taille des cristallites de la solution solide Ni(P)-2.

Différentes valeurs de la microdureté ont été obtenues pour les alliages Ni-P électrodéposés à différentes concentrations de phosphore. Les valeurs de 680 Hv (Jeong, et al. 2003), 385 Hv (Sadreddini et al 2017) et 520 Hv_{0,1} (Sudagar, et al 2013) ont été obtenues pour 1,2 wt.% P, 8,58 wt. % P et 10 wt.% P, respectivement. De plus, un traitement thermique des revêtements Ni-P à 400°C résulte en une augmentation de leur microdureté jusqu'à 1200 Hv_{0,1} (Sudagar, et al 2013). L'augmentation de la microdureté a été attribuée à la formation du phosphure Ni₃P (Jeong, et al. 2003, Balaraju, et al 2007) et/ou au phénomène de relaxation structurale au niveau des joints de grains.

L'évolution de la dureté avec la concentration du phosphore dans les dépôts Ni-P a été étudiée par Huang et al (Huang et al 2010). La dissolution partielle du phosphore dans l'alliage résulte en une augmentation de la dureté qui atteint une valeur de l'ordre de 662 Hv pour une teneur en phosphore de 4 wt.%. L'augmentation de la concentration du phosphore jusqu'à 8 wt.% P et 14 wt.% P entraîne une diminution progressive de la microdureté. Les valeurs élevées de la dureté observée à faibles teneurs en phosphore ont été liées à la formation d'une solide solution Ni(P) (Jeong, et al. 2003). En revanche, Chang et al. ont attribué la faible dureté dans les alliages amorphes Ni-P à la fragilité de la structure amorphe (Chang, et al 2007). Les couches Ni-P sont plus dures que le Ni pur. Ceci peut être attribué à la présence du phosphore dans le réseau du nickel qui a pour effet de diminuer la taille des grains et donc la formation de couches plus denses. Cai et al. ont montré que l'obtention des tailles de grains plus faibles peut

entraîner une augmentation de la fraction volumique des joints de grains qui réduisent le mouvement de dislocations, et permettent ainsi d'obtenir une dureté plus élevée (Cai, et al 2009).

III.4. Mesures magnétiques

III.4.1. Courbe de première aimantation

Dans les matériaux ferromagnétiques, les moments magnétiques atomiques sont alignés sur de grandes distances et forment des domaines de même orientation, ou domaines de *Weiss*, séparés par des interfaces appelées parois de *Bloch*. L'aimantation d'un matériau ferromagnétique peut entraîner une orientation de tous les dipôles magnétiques élémentaires dans la même direction. Cette aimantation s'effectue en général sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Si l'ensemble des dipôles magnétiques du matériau sont orientés dans une même direction, le matériau est aimanté à saturation. L'effet du champ magnétique extérieur, H , sur un échantillon ferromagnétique non aimanté se traduit par une courbe non linéaire $M = f(H)$, connue par la courbe de première aimantation ou courbe de magnétisation. C'est à partir de cette courbe qu'on peut définir le mécanisme d'aimantation et déterminer certaines grandeurs magnétiques telles que l'aimantation à saturation M_s , l'énergie d'anisotropie E_A et la susceptibilité initiale χ_m .

Les courbes de première aimantation des dépôts Ni-P mesurées à température ambiante pour des temps de déposition de 10 et 20 min sont représentées, respectivement, sur les *figures III.18* et *III.19*. L'aimantation augmente linéairement pour $H < 500$ Oe (région I), suivie d'une augmentation progressive (région II) puis un état stationnaire (région III).

- (i) L'augmentation linéaire du moment magnétique sous l'action du faible champ magnétique (région I) peut être liée au mouvement réversible des parois de Bloch. Cette région est caractérisée par le développement préférentiel et progressif des domaines magnétiques dans une direction voisine de H appliqué.
- (ii) L'augmentation progressive de l'aimantation avec le champ appliqué (région II) peut être expliquée par la croissance des domaines magnétiques. Ce mécanisme se fait par l'orientation progressive de ces domaines et par l'élimination des parois de Bloch, donc le mouvement des parois de Bloch se produit de façon irréversible.

- (iii) La stabilité de l'aimantation pour des champs plus forts peut être expliquée par la formation d'un seul domaine magnétique. Dans ce cas, l'orientation du champ magnétique interne devient parallèle au champ appliqué et l'aimantation est à saturation car il n'y a plus des domaines à orienter.

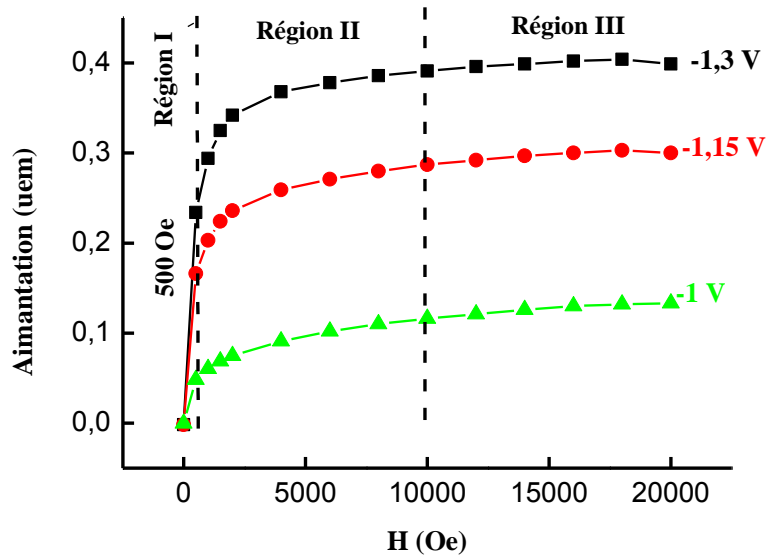


Figure III. 18 : Courbes de première aimantation en champs parallèle des dépôts obtenus pendant 10 min.

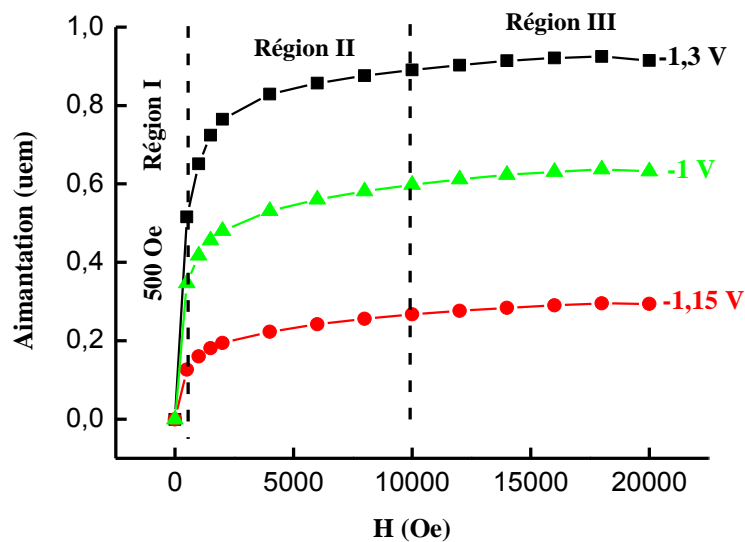


Figure III. 19 : Courbes de première aimantation en champs parallèle des dépôts obtenus pendant 20 min.

III.4.2. Les cycles d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis représente la réponse d'un matériau à un champ appliqué. En général, le cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques peut être utilisé pour déterminer certains paramètres magnétiques tels que le champ coercitif (H_C), l'aimantation rémanente (M_r) et l'aimantation à saturation (M_s). Selon la forme du cycle d'hystérésis et les valeurs des grandeurs magnétiques, on peut distinguer deux types de matériaux ferromagnétiques, les matériaux doux caractérisés par un cycle d'hystérésis étroit donc un faible champ coercitif, et les matériaux durs dont le cycle d'hystérésis est étendu et le champ coercitif est grand.

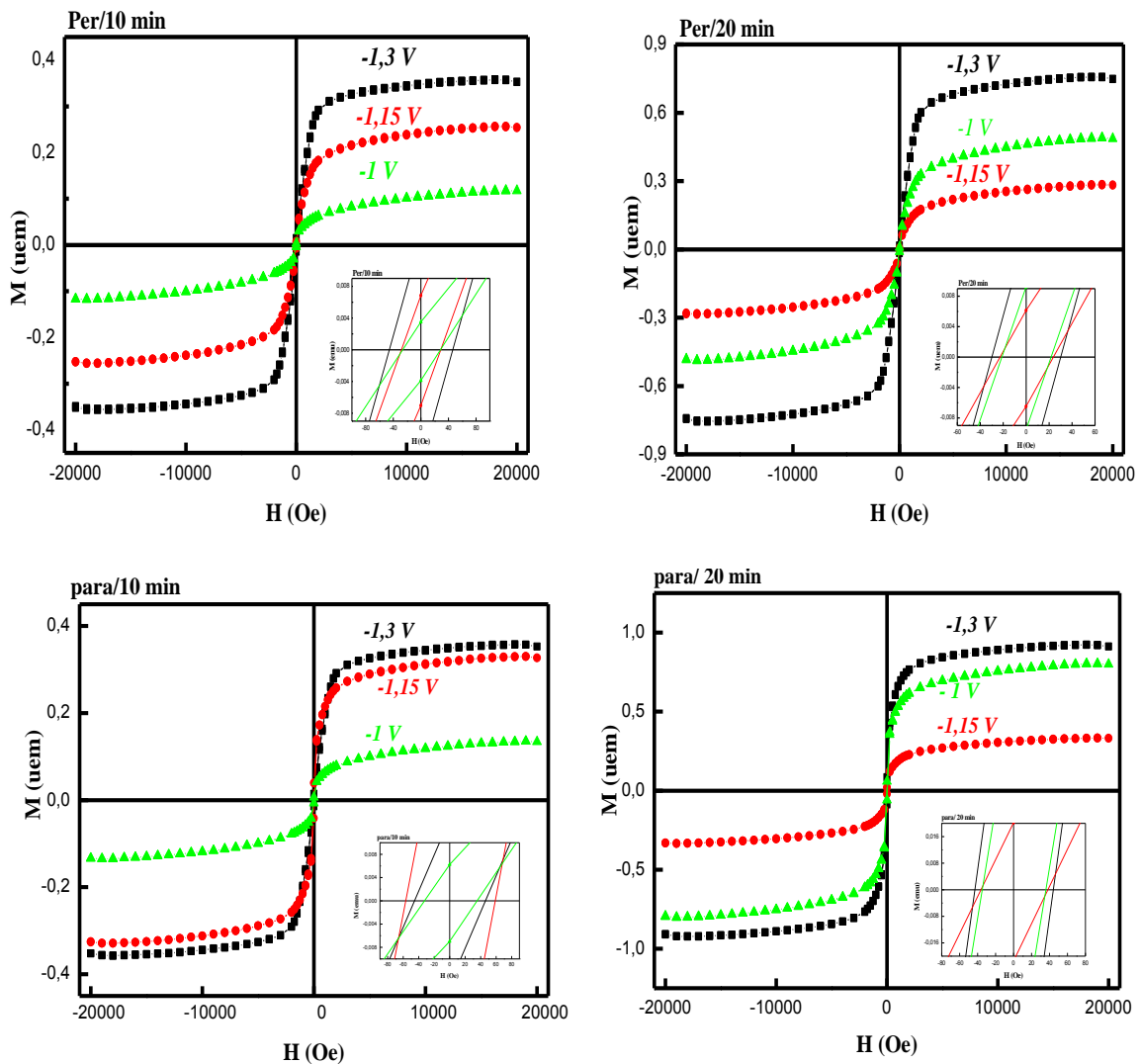


Figure III.20 : Cycles d'hystérésis en champs perpendiculaire et parallèle des couches nanostructurées Ni-P, en fonction du potentiel appliqué.

La *figure III.20* montre l'évolution des cycles d'hystérésis des couches nanostructurées Ni-P obtenues, à différents potentiels pour des temps de déposition de 10 min et 20 min, pour des champs magnétiques appliqués perpendiculairement et parallèlement au plan des couches. On constate que les cycles sont fermés, saturés et ont une forme sigmoïdale. La faible perte par hystérésis, qui représente l'énergie consommée en cyclant un matériau entre $-H$ et $+H$, est liée au caractère magnétique doux des dépôts. Néanmoins, la forme des cycles indique que les dépôts sont ferromagnétiques. Le caractère magnétique doux des dépôts peut être lié à la formation de la solution solide Ni(P) et/ou une phase amorphe riche en phosphore.

III.4.2.1. Le champ coercitif

Le champ coercitif (ou coercivité) est le champ qui doit être appliqué dans le sens opposé au champ à saturation, pour réduire à zéro la densité du flux magnétique d'un matériau aimanté ferromagnétique. La coercivité est une propriété de nature extrinsèque qui dépend de la microstructure du matériau comme la taille des grains et les défauts structuraux (joints de grains, lacunes, dislocations,...). De plus, la coercivité est généralement liée à l'anisotropie magnétique.

L'évolution du champ coercitif, H_c , en fonction du potentiel appliqué est montrée sur la *figure III.21*. Il est observé une diminution progressive de la coercivité dans tous les dépôts, sauf pour la couche électrodéposée à $-1,15$ pendant 10 min où le champ est parallèle au plan de la couche. La coercivité atteint une valeur maximale de l'ordre de 57,85 Oe. L'augmentation de la coercivité peut être attribuée à l'augmentation de la densité d'énergie des parois suite à l'introduction des défauts structuraux tels que les intersites et les joints de grains qui altèrent le mouvement des parois des domaines magnétiques.

L'augmentation de la coercivité peut être aussi attribuée à la diminution du couplage ferromagnétique lors de la substitution du nickel par le phosphore qui est non-magnétique. Ainsi, on peut noter que la valeur élevée de H_c peut être expliquée par la présence de deux phases où des grains ferromagnétiques sont couplés à une phase riche en phosphore. Dans l'alliage Co-Ni-P préparé par électrodéposition, Park et al. ont montré que l'augmentation du pH et la quantité de NaH_2PO_2 contribuent à l'augmentation de la coercivité (Park et al 2002).

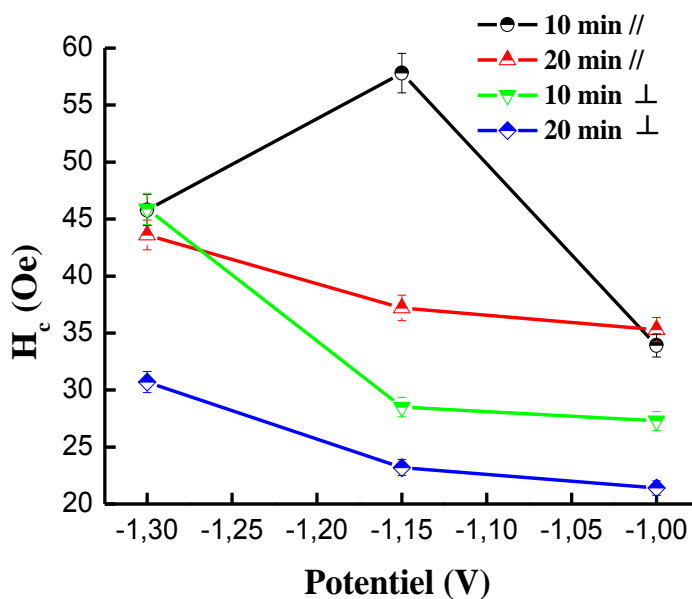


Figure III.21 : Variation du champ coercitif en fonction du potentiel appliqué.

Berrada et al. ont montré que la coercivité de l'alliage amorphe Ni-P augmente progressivement avec l'augmentation de la teneur en phosphore jusqu'à une concentration critique de 23 at.%. En dessous de cette composition la coercivité diminue. De plus, l'affinement structural et l'augmentation du désordre atomique suite à la sursaturation du réseau du Ni en P ont été responsables de la coercivité élevée ~ 12 kOe (Berrada et al 1978).

Dans les couches minces de nickel électrodéposées à différentes vitesses de balayage en potentiel et différents substrats (Or, Cu et ITO), l'augmentation de la coercivité avec l'épaisseur des dépôts a été liée à la présence d'une morphologie granulaire qui a pour effet de diminuer le couplage d'échange inter granulaire et donne naissance à de plus grands champs coercitifs (Mendome 2007).

La diminution de la coercivité peut être principalement due à la réduction de l'anisotropie magnétique lors de la formation de la solution solide Ni(P). Ceci est caractérisé par une augmentation de la proportion relative de la phase Ni(P)-2 avec l'évolution du potentiel. On peut en déduire, ainsi, que la diminution de la coercivité peut être attribuée à l'augmentation de la taille moyenne des nodules en surface (*figure III.23*). En effet, la présence de quelques grosses particules favorise la formation de plusieurs domaines magnétiques et l'aimantation se fait par le déplacement des parois de Bloch et par conséquent, une diminution de H_c .

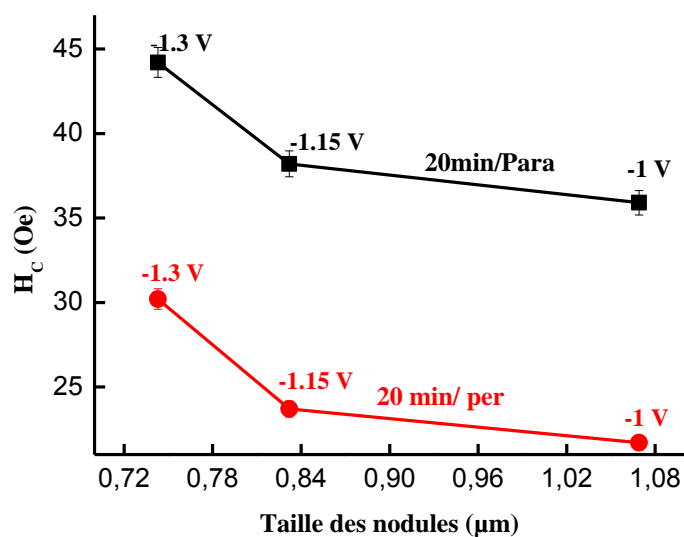


Figure III.22 : Variation du champ coercitif des dépôts obtenus pendant 20 min, en fonction de la taille des nodules.

D'après la *figure III.21*, on peut constater que les valeurs du champ coercitif mesurées en champ parallèle sont plus élevées que celles obtenues lorsque le champ magnétique est perpendiculaire au plan de la couche. Par exemple, dans le dépôt obtenu à $-1,15$ V pendant 10 min, H_c augmente de 28,5 Oe pour un champ perpendiculaire jusqu'à 57,85 Oe pour un le champ parallèle. Ceci peut être expliqué par le fait que la direction de facile aimantation se trouve dans le plan des dépôts. Des valeurs de la coercivité de l'ordre de 40,6–55,3 Oe ont été obtenues à 5 K dans les matériaux denses nanostructurés à base de Ni–P préparés par la consolidation des nanopoudres par le procédé frittage flash ou Spark Plasma Sintering (Bousnina, et al. 2016).

III.4.2.2. Aimantation à saturation

L'aimantation à saturation, M_s , est une grandeur intrinsèque essentielle, caractéristique du matériau magnétique. Elle est définie comme étant l'aimantation maximale lorsque tous les moments sont alignés dans le sens du champ appliqué. Le processus de l'aimantation est créé par le mouvement des parois des domaines et la rotation des spins. La *figure III.23* montre la variation de l'aimantation à saturation des couches déposées pendant 10 min, en fonction du potentiel. On peut constater que le comportement de l'aimantation à saturation dépend de la direction du champ magnétique appliqué et du potentiel. Deux comportements de M_s ont été observés: (i) une diminution linéaire lorsque le champ magnétique est perpendiculaire au plan

des couches, et (ii) une augmentation suivie par une diminution lorsque le champ magnétique est parallèle au plan des couches. La diminution de M_s peut être attribuée à la réduction du moment magnétique suite aux modifications structurales. La dissolution partielle des atomes non magnétiques de phosphore dans le réseau cristallin du Ni conduit à une modification de la configuration électronique des plus proches voisins du nickel. La présence des atomes de P dans le voisinage immédiat des atomes de Ni peut entraîner la diminution de l'interaction magnétique d'échange et par conséquent, la diminution du moment magnétique. Aussi, la diminution de M_s dans la couche déposée à un potentiel de -1 V peut être liée à la formation de la phase Ni_2P , d'où la sursaturation du réseau cristallin du nickel en phosphore peut entraîner une réduction du couplage entre les grains ferromagnétiques. La valeur élevée de l'aimantation à saturation observée dans le dépôt obtenu à un potentiel de $-1,15$ V peut être liée à l'hétérogénéité chimique du dépôt et/ou à l'existence des défauts structuraux tels que les pores et les dislocations. Cette valeur de M_s est très proche de la valeur du nickel pur ($0,484$ uem).

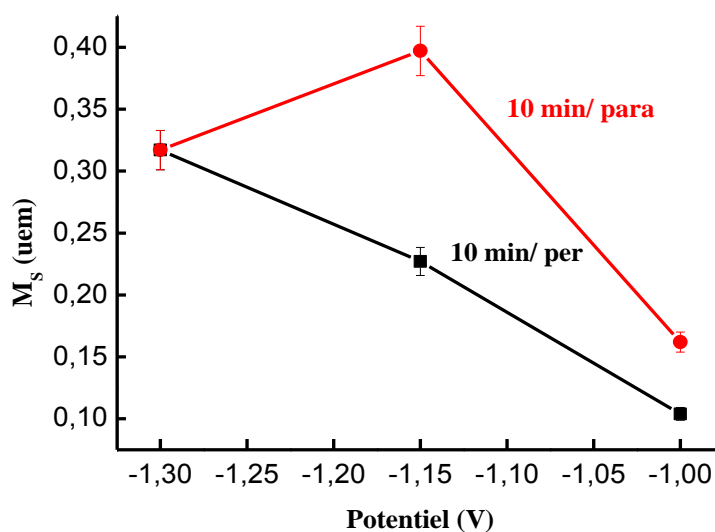


Figure III.23 : Evolution de l'aimantation à saturation des couches Ni-P électrodéposées pendant 10 min, en fonction du potentiel appliqué.

L'aimantation à saturation des alliages Ni-P dépend fortement de la composition chimique (Szpunar et al. 1998). Il a été montré que l'aimantation à saturation diminue avec l'augmentation de la teneur en phosphore (Albert et al 1967, Berrada et al 1978, Huller et al 1985, Sonnberger et al 1986, Bakonyi et al 1993, Szpunar et al 1998 et Dhanapal et al 2017). Szpunar et al. ont trouvé que l'addition de 1,1 at. % de phosphore au nickel nanocristallin peut entraîner une diminution de 10 % de l'aimantation à saturation. De plus, la diminution de M_s

de 449,1 kA/m jusqu'à 63,6 kA/m peut être attribuée à l'augmentation de la fraction volumique d'interfaces de 27,1% à 42,1 %, respectivement (Szpunar et al 1998). La fraction volumique importante des joints de grains dans les matériaux nanostructurés peut influencer les moments magnétiques. L'aimantation à saturation peut être affectée par la nature du bain (alcalin ou basique), la température de traitement thermique et la concentration du phosphore (Osaka et al. 1988).

L'évolution de l'aimantation à saturation des couches électrodéposées pendant 20 min, en fonction du potentiel, présente le même comportement lorsque le champ magnétique appliqué est parallèle ou perpendiculaire au plan des couches. M_s décroît entre -1,3 V et -1,15 V puis augmente pour -1 V (figure III.24). Le comportement de M_s peut être corrélé à celui du paramètre cristallin de la solution solide Ni(P)-2. De ce fait, l'augmentation de l'aimantation à saturation peut être attribuée à l'expansion du réseau cristallin, et par conséquent au désordre structural.

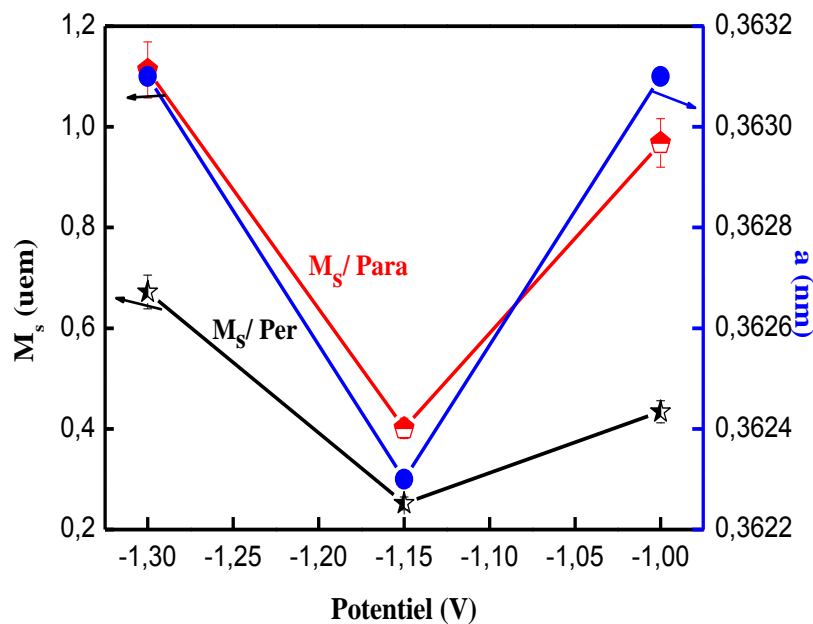


Figure III.24 : Evolution de l'aimantation à saturation et du paramètre cristallin de la phase Ni(P)-2 des couches électrodéposées pendant 20 min, en fonction du potentiel appliqué.

La substitution du nickel par un atome non magnétique comme le phosphore réduit l'aimantation de l'alliage. L'aimantation est liée à l'environnement et à la distance des premiers proches voisins. Si l'atome de nickel est entouré d'autres atomes de nickel, il y a une augmentation de l'aimantation. Si, au contraire, il y a une diminution du couplage

ferromagnétique, l'aimantation diminue. Dhanapal et al. ont expliqué l'augmentation de l'aimantation à saturation avec la densité de courant dans les dépôts Ni-P par la formation de clusters riches en nickel (Dhanapal et al 2015). De plus, ces auteurs ont trouvé que la substitution des atomes du Ni par des atomes de P conduit à la réduction des interactions d'échange Ni-Ni. Ceci signifie que, pour une concentration critique en P, la diminution du moment magnétique est liée à la réduction du couplage entre les grains du nickel.

III.5.2.3. Aimantation rémanente réduite

Le rapport entre l'aimantation rémanente et l'aimantation à saturation, M_r/M_s , est un paramètre magnétique important pour déterminer l'énergie magnétique. Ce rapport dépend fortement de la taille des grains et constitue un moyen pour visualiser les variations de la taille de la fraction magnétique (Hartstra, 1982). Les rapports M_r/M_s et H_{cr}/H_s peuvent être utilisés pour évaluer la taille et la structure des domaines magnétiques (Day et al 1977). En effet, la valeur de M_r/M_s qui est inférieure à 0,1 correspond aux multidomaines, et celle comprise entre 0,1 et 0,5 aux pseudo-monodomaines (Parry 1965).

La *figure III.25* représente la variation du rapport M_r/M_s en fonction du potentiel appliqué. Le rapport reste presque inchangé lorsque le champ magnétique est perpendiculaire au plan des couches. En revanche, lors de l'application d'un champ magnétique parallèle au plan des couches, il est observé une augmentation rapide entre $-1,3$ V et $-1,15$ V, suivie d'une diminution pour -1 V dans les couches électrodéposées pendant 10 min. Simultanément, le rapport M_r/M_s diminue puis augmente dans les couches électrodéposées pendant 20 min. La diminution du rapport M_r/M_s peut être liée au processus d'amorphisation qui résulte en une réduction de l'anisotropie magnétique. Les valeurs obtenues du rapport M_r/M_s , qui sont dans l'intervalle $0,019 - 0,123$ sont faibles par rapport à la valeur théorique pour une particule isotrope (0,5) (Stoner et al 1948). La valeur de M_r/M_s obtenue dans la couche déposée à un potentiel de $-1,15$ pendant 10 min est de l'ordre de 0,123. Ce dépôt appartient aux pseudo-monodomaines (pseudo-single domain, PMD). Le pseudo-monodomaine présente un nombre faible de parois et conserve une aimantation macroscopique élevée comme les monodomaines (single domain, SD), exigeant ainsi des champs magnétiques beaucoup plus grands. Par contre, une configuration des particules multidomaines (MD) se produit essentiellement dans les autres dépôts où le rapport M_r/M_s est inférieur à 0,1.

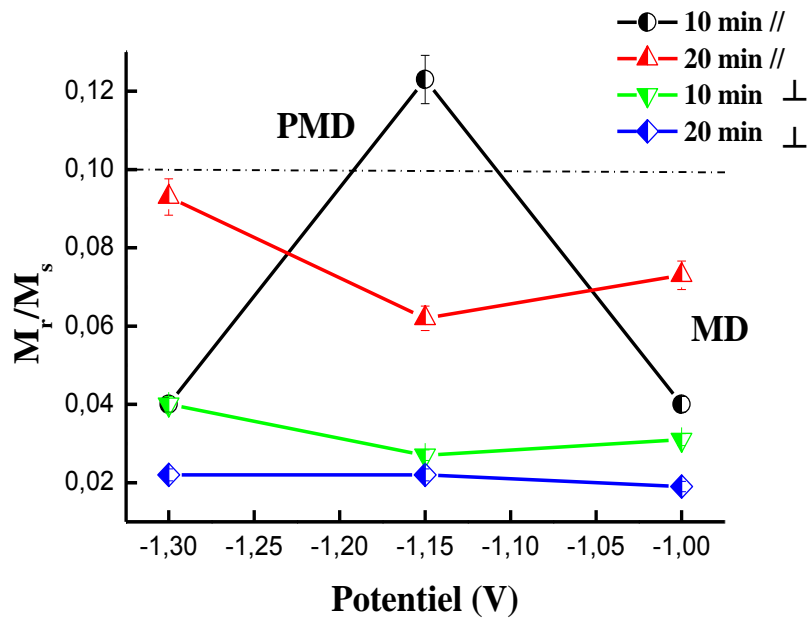


Figure III. 25 : Variation de l'aimantation rémanente réduite, M_r/M_s , en fonction du potentiel.

III.4.2.4. Constante d'anisotropie magnétique

Les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique dépendent de l'orientation de l'aimantation par rapport aux axes du cristal et/ou de la forme de l'échantillon étudié. L'anisotropie magnétique résulte de deux types d'interaction (i) l'interaction dipolaire entre moments magnétiques, dont la portée est nettement plus grande, à l'origine de l'anisotropie dipolaire (anisotropie de forme) et (ii) l'interaction spin-orbite qui favorise l'alignement des spins suivant des directions cristallographiques privilégiées dites axes de facile aimantation. L'orientation des moments magnétiques vers une direction différente de la direction privilégiée nécessite une énergie, appelée énergie d'anisotropie. La constante d'anisotropie magnétique, K , peut être estimée d'après le modèle de Stoner-Wohlfarth (Stoner et al 1948) à partir de la relation suivante :

$$H_A = 2K/M_S \quad (III.4)$$

avec H_A le champ d'anisotropie. Si les cycles d'hystérésis possèdent une forme sigmoïdale, le champ d'anisotropie est égal au champ à saturation H_s . Les variations de la constante d'anisotropie magnétique en fonction du potentiel dans les couches nanostructurées Ni-P selon la direction du champ appliqué sont montrées dans la *figure III.26*. Il est observé une dépendance entre la valeur d'anisotropie et la direction du champ magnétique. En effet, les

valeurs élevées de la constante d'anisotropie lors de l'application d'un champ magnétique parallèle au plan des couches peut entraîner une direction de facile aimantation dans le plan des dépôts. La compétition entre l'anisotropie magnéto-cristalline et de forme peut faciliter une aimantation dans le plan des dépôts (Fert et al 1999). Ceci peut contribuer à la formation des domaines magnétiques dans la direction parallèle des dépôts.

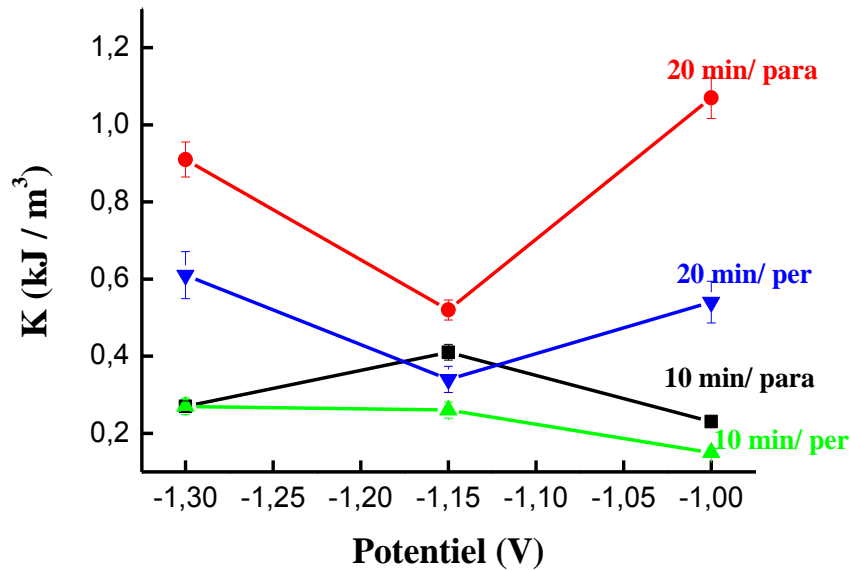


Figure III.26 : Variation de la constante d'anisotropie magnétique en fonction du potentiel appliqué.

La variation de la constante d'anisotropie en fonction du potentiel montre un comportement similaire à celui de l'aimantation à saturation. De ce fait, la diminution de la constante d'anisotropie peut être expliquée par la diminution de l'aimantation à saturation suite à la dissolution des atomes non magnétiques du P dans la matrice du Ni. Inoue et al. ont attribué la réduction de la constante d'anisotropie à la désorientation partielle des moments microscopiques par rapport à leur axe de facile aimantation (Inoue et al 2006). L'augmentation importante de la constante d'anisotropie pour le dépôt obtenu à $-1V$ pendant 20 min peut être aussi attribuée à la grande valeur de l'aimantation à saturation.

III.5. Résistance à la corrosion

La corrosion est une réaction d'oxydo-réduction entre un métal et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés. La corrosion électrochimique est généralement due à la dissolution des cations métalliques et/ou à la formation d'un composé

oxydé insoluble. La résistance à la corrosion d'un matériau dépend fortement de la composition chimique, la cristallisation, l'état de surface et le milieu d'étude (pH, température, présence de soluté, etc.).

Les superpositions des courbes de polarisation des couches nanostructurées Ni-P électrodéposées pendant 10 et 20 min à différents potentiels sont montrées dans les figures III.27 et III.28, respectivement. Ces courbes ont été obtenues dans un système électrochimique à trois électrodes avec un électrolyte à 3,5% de NaCl. Les courbes de polarisation ont été utilisées pour déterminer graphiquement les valeurs du potentiel de corrosion, E_{corr} , le courant de corrosion, i_{corr} , le courant cathodique, β_c et le courant anodique β_a . L'effet du potentiel appliqué et du temps de déposition sur les paramètres électrochimiques des dépôts Ni-P sont présentés dans le tableau III.5.

Les courbes de polarisation des couches Ni-P électrodéposées pendant 10 min (figures III.27) montre un décalage de la valeur du potentiel de corrosion dans la couche déposée à -1 V vers les valeurs électropositives par rapport à ceux des couches électrodéposées à -1,3 V et -1,15 V. Ceci confirme que le dépôt obtenu à -1 V présente une meilleure résistance à la corrosion attribuable aux modifications microstructurales. L'augmentation de la résistance à la corrosion peut être aussi liée à la sursaturation du réseau cristallin du nickel en phosphore. En effet, la résistance à la corrosion est fortement dépendante du pourcentage du phosphore. Ce résultat est comparable à celui obtenu dans les couches électrolytiques Ni-7,6 at.% P et Ni-22,5 at.% P où il a été observé une amélioration de la résistance à la corrosion avec l'augmentation de la teneur en P (Tsia, et al 2014). Les propriétés anticorrosives des couches Ni-P électrodéposées pendant 20 min présentent un comportement différent de celui des couches déposées pendant 10 min. Ainsi, les courbes de polarisation des dépôts montrent un déplacement de la valeur du potentiel de corrosion vers les valeurs plus nobles avec l'évolution du potentiel de déposition (figure III. 28). Ce comportement montre une amélioration de la résistance à la corrosion avec l'augmentation du potentiel de -1,3 V à -1 V. L'augmentation de la résistance à la corrosion peut être liée à l'augmentation de la proportion de la phase amorphe. En général, la résistivité électrique élevée, l'homogénéité chimique et l'absence des joints de grains dans les alliages amorphes conduisent à de bonnes résistances à la corrosion. La diminution de la résistance à la corrosion de la couche électrodéposée à -1,3 V peut être expliquée par l'existence de défauts structuraux tels que les pores et les dislocations.

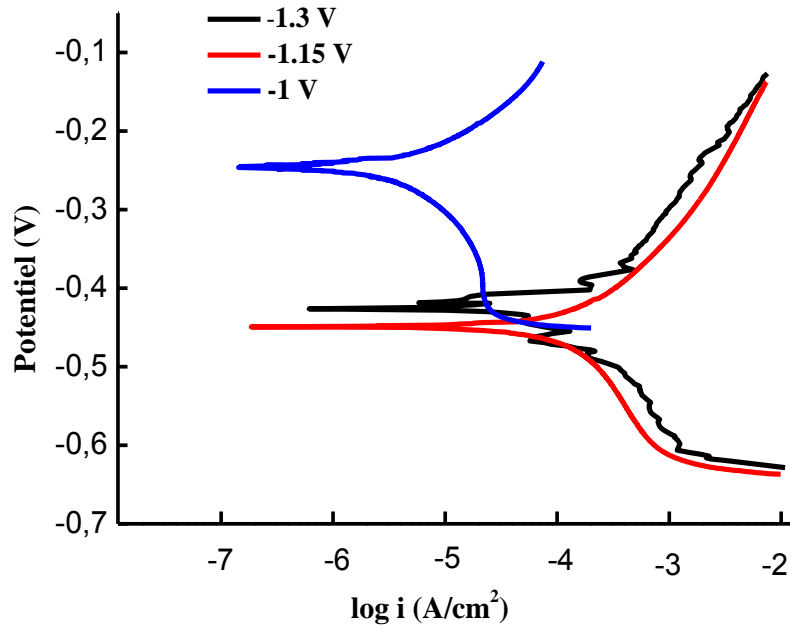


Figure III. 27 : Courbes potentiodynamiques de polarisation des couches Ni-P électrodéposées pendant 10 min.

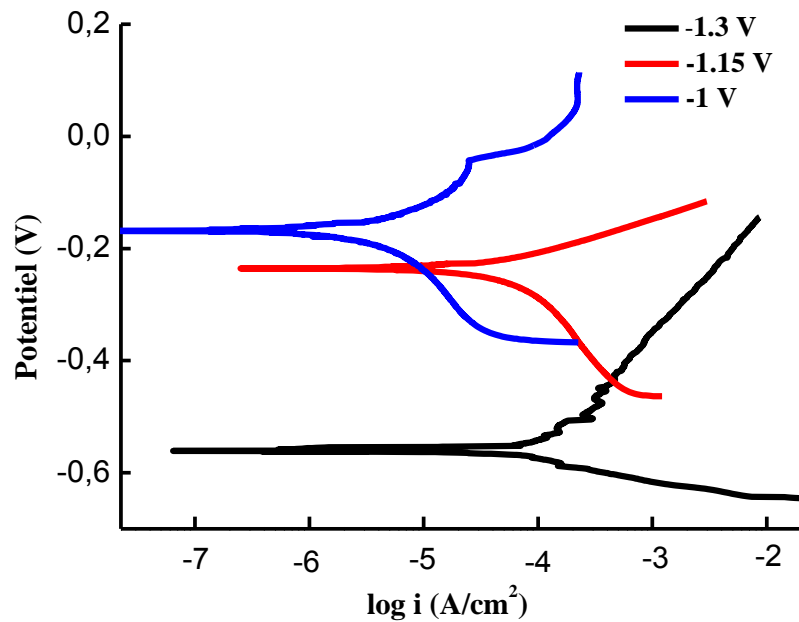


Figure III. 28 : Courbes potentiodynamiques de polarisation des couches Ni-P électrodéposées pendant 20 min.

Tableau III.5 : Paramètres électrochimiques des couches nanostructurées Ni-P.

Temps (min)	E (V)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (μA/cm ²)	β _c (mV)	β _a (mV)	R _p (Ωcm ²)	Porosité (%)
10	-1,3	-435	1,28	190	118	909	0,56
	-1,15	-452	1,04	125	105	1234	0,58
	-1	-246	0,69	112	89	1772	0,001
20	-1,3	-548	1,80	217	-	1364	9,6
	-1,15	-235	0,54	152	66	1480	0,001
	-1	-168	0,49	57	35	1810	0,0002

D'après les valeurs présentées dans le *tableau III.5* on constate une diminution des courants de corrosion avec l'évolution du potentiel. Ceci est accompagné d'une augmentation de la résistance à la polarisation, R_p. Les dépôts obtenus à un potentiel de -1V pendant 10 min et 20 min présentent les valeurs de R_p les plus élevées en raison des faibles courants anodiques et cathodiques. Ce qui indique la présence d'une couche passive très couvrante sur ces dépôts.

Dans les dépôts chimiques de Ni (auto-catalytique), Walsh et al. ont montré que l'augmentation du temps de déposition de 0 à 120 min résulte en une diminution des courants de corrosion de 0,3 à 0,005 mA/cm² et une augmentation du potentiel de corrosion de -0,45 à -0,20 V, respectivement (Walsh, et al. 2008).

Le *tableau III.6* regroupe les valeurs du potentiel de corrosion du Ni électrodéposé et des dépôts Ni-P comparées à celles de la littérature. On constate que les valeurs de E_{corr} obtenus dans nos dépôts sont plus ou moins comparable avec celles de la littérature. Toutefois, la différence entre les valeurs du potentiel de corrosion peut être liée à la variation des conditions de déposition et/ou aux modifications microstructurales.

Tableau III.6 : Valeurs du potentiel de corrosion pour les dépôts Ni et Ni-P.

Dépôt	E _{corr} (mV)	Phases formées	Références
Ni (30 min)	-233	Ni (136 nm)	Diallo 2015
Ni- (3,5 à 6,9 wt.%P)	- 548 à -168	Ni(P)-1, Ni(P)-2, amorphe, Ni ₂ P	Présent travail
Ni-4,42 wt.% P (90 min, 20 µm)	-440	Ni	Sadreddini et al 2015
Ni-5 wt. %P (180 min, 4,5 µm)	-568	Ni, NiO	Domínguez et al 2017
Ni-8,58 wt. %P (90 min, 19 µm)	-580	Ni (amorphe)	Sadreddini et al 2017
Ni-12,5 wt. %P (20 µm)	-93	Ni (amorphe)	Wang et al 2017(b)

La résistance à la corrosion des dépôts Ni-P dépend de la teneur en P, de la qualité du substrat, de l'épaisseur du dépôt et du nombre de pores. Les pores observés dans les revêtements à base de nickel peuvent conduire à une corrosion localisée (Walsh, et al 2002). Plusieurs méthodes chimiques et électrochimiques ont été utilisées pour évaluer le pourcentage de la porosité au niveau de la surface des dépôts. Le taux de porosité, P_{or}, peut être estimé à partir de la formule suivante (Elsener, Rota et al. 1989) :

$$P_{or} = \frac{R_{ps}}{R_{pc}} \times 10^{-\frac{\Delta E_{corr}}{\beta_s}} \quad (III.5)$$

Avec ΔE la différence entre le potentiel de corrosion du dépôt Ni-P et celui du substrat, R_{pc} la résistance de polarisation du dépôt Ni-P, R_{ps} et β_s représentent la résistance de polarisation et la pente anodique de Tafel pour le substrat, respectivement. Dans le cas du cuivre pur, Ramezani-Varzaneh et al. ont considéré que les valeurs de R_{ps} et β_s sont de l'ordre de 322 Ωcm² et 80 mV, respectivement (Ramezani-Varzaneh, et al 2014). La valeur expérimentale du potentiel de corrosion du substrat qui est de l'ordre de -579 mV a été obtenue à partir de la

courbe de polarisation du cuivre pur pour un temps d'immersion de 5 jours (Raghupathy, et al 2017). Les taux de porosité des dépôts Ni-P sont très faibles sauf pour le dépôt à $-1,3$ V pendant 20 min où il atteint une valeur de l'ordre de 9,6 % (tableau III.5). La valeur élevée de la porosité peut être attribuée à la déposition sévère des ions métalliques pendant le processus d'électrocrystallisation. Ce résultat est en bon accord avec les observations de la microscopie électronique à balayage. Ainsi, on peut noter que les faibles pourcentages de la porosité pour les autres dépôts peuvent être liés à l'uniformité de la surface.

Il a été montré que la porosité dans les revêtements à base de Ni est influencée principalement par l'épaisseur du dépôt (Kerr, et al 1997, Walsh, et al 2002, Taheri 2002, Walsh, et al 2008). Le nombre de pores reste faible pour une épaisseur supérieure à $25 \mu\text{m}$ (Deng, et al 1993). Le taux de porosité peut être aussi affecté par la méthode d'agitation, le pH de l'électrolyte, la température du traitement thermique et la rugosité de substrat. Parker a attribué l'augmentation du nombre de pores dans les revêtements traités thermiquement à l'augmentation du pourcentage de la phase cristalline (Parker 1992).

III.5. Conclusion

L'évolution morphologique des couches nanostructurées Ni-P étudiée par microscopie électronique à balayage a montré que les surfaces des dépôts sont denses, uniformes et lisses. La morphologie des surfaces est le résultat de la compétition entre le processus de nucléation et de croissance des grains. L'augmentation de la vitesse de croissance des grains par rapport à celle de la nucléation conduit à la formation de gros nodules dont la taille est égale à $1 \mu\text{m}$. Une structure irrégulière et poreuse apparaît sur la coupe transversale des couches.

L'affinement Rietveld des diffractogramme X montre que les dépôts présentent soit une solution solide Ni(P) avec deux structures cubiques à faces centrées Ni(P)-1 et Ni(P)-2 dispersées dans une matrice amorphe, soit un mélange de Ni_2P , Ni(P)-1 et Ni(P)-2. Les phases Ni(P)-1 et Ni(P)-2 ont la même structure cristalline, différentes tailles des grains et différents paramètres cristallins.

Les valeurs moyennes de la microdureté varient entre 128,4 et 666,7 $\text{HV}_{0,3}$. L'amélioration de la microdureté peut être liée à la diminution de la taille des cristallites de la solution solide Ni(P)-2.

Les valeurs du champ coercitif mesurées en champ parallèle sont plus élevées que celles obtenues lorsque le champ magnétique est perpendiculaire au plan de la couche. Ceci montre que la direction de facile aimantation se trouve dans le plan des dépôts.

L'aimantation à saturation des couches électrodéposées pendant 10 min dépend de la direction du champ magnétique appliqué et du potentiel. L'aimantation à saturation des dépôts obtenus pendant 20 min présente un comportement similaire à celui du paramètre cristallin de la phase Ni(P)-2. Donc, l'augmentation de M_s peut être attribuée à l'expansion du réseau cristallin.

Les courbes de polarisation montrent une amélioration de la résistance à la corrosion avec l'évolution du potentiel appliqué. Le dépôt obtenu à un potentiel de $-1V$ pendant 20 min présente la valeur de R_p la plus élevée, le potentiel de corrosion le plus noble et le pourcentage de porosité le plus faible ($\sim 0,0002\%$).

Conclusion générale

Le travail présenté dans le cadre de cette thèse porte sur une étude expérimentale concernant des couches nanostructurées à base de Ni. Des dépôts Ni-P ont été réalisés par électrodéposition à partir d'un bain au sulfate du nickel, sodium hypophosphite, acide borique, chlorure de sodium et saccharine, en faisant varier le potentiel et le temps de déposition. Les caractérisations morphologique, structurale, microstructurale, mécanique, magnétique et électrochimique des dépôts Ni-P ont été faites par microscopie électronique à balayage, diffraction de rayons X en utilisant un programme d'affinement structural (MAUD) basé sur la méthode Rietveld, microduromètre, magnétomètre à échantillon vibrant et analyse potentiodynamique. Les principaux résultats obtenus se résument comme suit :

- 1- La morphologie des surfaces présente une structure dense, lisse et uniforme et est composé des petites particules dont la taille est égale 0,1 μm .
- 2- L'épaisseur des dépôts varie entre 734 et 971 μm selon l'irrégularité du dépôt.
- 3- La teneur en phosphore varie entre 8,64 at.% et 12,21 at.% en surface et entre 4,10 at.% et 6,7 at.% en volume. L'hétérogénéité chimique des dépôts peut être attribuée à la différence entre le potentiel de déposition du Ni et du P.
- 4- La structure des dépôts est constituée soit d'une solution solide Ni(P) avec deux structures cubique à faces centrées Ni(P)-1 et Ni(P)-2 dispersées dans une matrice amorphe, soit d'un mélange de Ni_2P , Ni(P)-1 et Ni(P)-2.
- 5- La concentration du phosphore introduit dans le réseau cristallin du nickel varie de 0,08 à 1,05 % et de 7,18 à 8,32 % pour les deux solutions solides Ni(P)-1 et Ni(P)-2, respectivement.
- 6- La taille des cristallites de la solution solide Ni(P)-1 est de l'ordre de 10 nm. Elle augmente de 98 nm pour le dépôt obtenu à -1V pendant 10 min.

- 7- La taille des cristallites de la solution solide Ni(P)-2 augmente avec l'évolution du potentiel de 93 à 100 nm dans les couches déposées pendant 10 min et de 51 à 89 nm dans les couches déposées pendant 20 min.
- 8- La proportion de la phase amorphe augmente avec l'évolution du potentiel appliqué pour atteindre une valeur de 26% dans la couche déposée à -1V pendant 20 min.
- 9- Les valeurs moyennes de la microdureté varient entre 128,4 et 665,4 $H_{V0,3}$. Elle augmente avec la diminution de la taille des cristallites de la solution solide Ni(P)-2.
- 10- La coercivité (H_c) mesurée en champ parallèle est plus élevée que celle obtenue lorsque le champ magnétique est perpendiculaire au plan.
- 11- La réduction de M_s peut être liée à la présence des atomes non magnétiques de phosphore dans le réseau cristallin du nickel.
- 12- Le dépôt obtenu à un potentiel de -1V pendant 20 min possède une meilleure résistance à la corrosion caractérisée par une résistance à la polarisation, R_p , de $1810 \Omega\text{cm}^2$, un potentiel de corrosion de -168 mV et un taux de porosité très faible (0,0002 %).

La variation du potentiel appliqué résulte en une augmentation de la proportion relative de la phase amorphe et une amélioration de la résistance de à corrosion, alors que la variation du temps de dépôt conduit à une augmentation de la taille des nodules, de la microdureté et de l'aimantation à saturation. Par conséquent, les couches déposées à -1V présentent les meilleures propriétés morphologiques, structurales, magnétiques et électrochimiques.

Comme perspectives, il serait intéressant d'étudier l'influence des paramètres de déposition sur la stabilité thermique de différents dépôts à base de nickel.

Références

A)

- Abdel-Karim, R., Y. Reda, M. Muhammed, S. El-Raghy, M. Shoeib and H. Ahmed (2011).** "Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Fe alloys." *Journal of Nanomaterials* **2011**: 7.
- Abu, I. I. and K. J. Smith (2006).** "The effect of cobalt addition to bulk MoP and Ni₂P catalysts for the hydrodesulfurization of 4, 6-dimethyldibenzothiophene." *Journal of Catalysis* **241**(2): 356-366.
- Albert, P., Z. Kovac, H. Lilienthal, T. McGuire and Y. Nakamura (1967).** "Effect of Phosphorus on the Magnetization of Nickel." *Journal of Applied Physics* **38**(3): 1258-1259.
- Alford, T. L., L. C. Feldman and J. W. Mayer (2007).** "Fundamentals of nanoscale film analysis", *Springer Science & Business Media*.
- Apachitei, I., F. Tichelaar, J. Duszczyk and L. Katgerman (2002).** "The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP–SiC coatings." *Surface and Coatings Technology* **149**(2): 263-278.
- Azzaza, S. (2009).** Propriétés microstructurales et magnétiques d'un alliage nanostructuré à base de FeCo. (Doctorat), *Université Badji Mokhtar-Annaba-Algérie*.

B)

- Baker, H. (1992).** "Section 1: Introduction to Alloy Phase Diagrams."
- Bakonyi, I., A. Burgstaller, W. Socher, J. Voithländer, E. Tóth-Kádár, A. Lovas, H. Ebert, E. Wachtel, N. Willmann and H. Liebermann (1993).**
"Magnetic properties of electrodeposited, melt-quenched, and liquid Ni-P alloys." *Physical Review B* **47**(22): 14961.
- Balaraju, J., S. M. Jahan, A. Jain and K. Rajam (2007).** "Structure and phase transformation behavior of electroless Ni–P alloys containing tin and tungsten." *Journal of Alloys and Compounds* **436**(1): 319-327.

- Balaraju, J., N. Manikandanath and V. W. Grips (2012).** "Phase transformation behavior of nanocrystalline Ni–W–P alloys containing various W and P contents." *Surface and Coatings Technology* **206**(10): 2682-2689.
- Balaraju, J., V. E. Selvi, V. W. Grips and K. Rajam (2006).** "Electrochemical studies on electroless ternary and quaternary Ni–P based alloys." *Electrochimica Acta* **52**(3): 1064-1074.
- Baskaran, I., T. S. Narayanan and A. Stephen (2006).** "Pulsed electrodeposition of nanocrystalline Cu–Ni alloy films and evaluation of their characteristic properties." *Materials Letters* **60**(16): 1990-1995.
- Bastos, A., S. Zaefferer, D. Raabe and C. Schuh (2006).** "Characterization of the microstructure and texture of nanostructured electrodeposited Ni–Co using electron backscatter diffraction (EBSD)." *Acta Materialia* **54**(9): 2451-2462.
- Beaudoin, S. (2016).** "Dispositifs réglementaires et évaluatifs des nanomatériaux au Canada: examen de l'évaluation du risque" (Doctorat), *Université du Québec à Montréal*.
- Ben Hassen, S. (2009).** "Electrodéposition du magnésium à partir des solutions à base de réactifs de Grignard et tenue à la corrosion du revêtement formé", (Doctorat), *Université de Franche-comté. UFR des sciences et techniques*.
- Bennett, L. H., L. Swartzendruber, H. Ettegui, U. Atzmony, D. Lashmore and R. Watson (1990).** "Magnetic viscosity in Ni/Cu compositionally modulated alloys." *Journal of Applied Physics* **67**(9): 4904-4906.
- Bensebaa, N., N. Loudjani, S. Alleg, L. Dekhil, J. Suñol, M. Al Sae and M. Bououdina (2014).** "XRD analysis and magnetic properties of nanocrystalline Ni₂₀ Co₈₀ alloys." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **349**: 51-56.
- Bernaben, N., A. Leriche and B. Thierry (1995).** "Fine grained barium titanate powders: adsorption and cell parameters." *Fourth Euro Ceramics* **5**: 203.
- Bernardi, C., V. Drago, F. Bernardo, D. Girardi and A. Klein (2008).** "Production and characterization of sub micrometer hollow Ni–P spheres by chemical reduction: the influence of pH and amphiphilic concentration." *Journal of Materials Science* **43**(2): 469-474.
- Berrada, A., M. Lapiere, B. Loegel, P. Panissod and C. Robert (1978).** "A study of the magnetic and transport properties of amorphous electrodeposited nickel-phosphorus alloys." *Journal of Physics F: Metal Physics* **8**(5): 845.
- Billas, I. M., A. Chatelain and W. A. De Heer (1994).** "Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt, and nickel clusters." *Science-New york then Washington*: 1682-1682.

Bousina, M. A., F. Turki, F.Schoenstein, F. Tetard, P. Rabu, L. S. Smiri and N. Jouini (2016)"Bulk nanostructured Ni-P alloys: Elaboration from metastable Ni-P nanoparticles by spark plasma sintering; mechanical and magnetic properties" *Journal of Alloys and Compounds* **686** : 252-266.

Boylan, K., D. Ostrander, U. Erb, G. Palumbo and K. Aust (1991). "An in-situ tem study of the thermal stability of nanocrystalline Ni-P." *Scripta Metallurgica et Materialia* **25**(12): 2711-2716.

Burgstaller, A., W. Socher, J. Voithländer, I. Bakonyi, E. Tóth-Kádár, A. Lovas and H. Ebert (1992). "Magnetic studies of amorphous Ni-P alloys." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **109**(1): 117-123.

C)

Cai, F., X. Huang, Q. Yang and D. Nagy (2009). "Effect of Microstructure on the Solid Particle Erosion Properties of Ni Plating." *Journal of Materials Engineering and Performance* **18**(3): 305-311.

Chang, C.-S., K.-H. Hou, M.-D. Ger, C.-K. Chung and J.-F. Lin (2016). "Effects of annealing temperature on microstructure, surface roughness, mechanical and tribological properties of Ni-P and Ni-P/SiC films." *Surface and Coatings Technology* **288**: 135-143.

Chang, K.-C., H.-W. Yang, Y.-C. Hsiao, C.-C. Chang and F.-B. Wu (2010). "Microstructure evolution and surface characteristics of NiP and CrN composite coatings under phosphate glasses molding process." *Surface and Coatings Technology* **205**(5): 1225-1228.

Chang, L., C.-H. Chen and H. Fang (2008). "Electrodeposition of Ni-P Alloys from a sulfamate electrolyte relationship between bath pH and structural characteristics." *Journal of The Electrochemical Society* **155**(1): D57-D61.

Chang, L., P. Kao and C.-H. Chen (2007). "Strengthening mechanisms in electrodeposited Ni-P alloys with nanocrystalline grains." *Scripta Materialia* **56**(8): 713-716.

Chaouni Benabdallah, H. (1995). "Etude de l'évolution de la texture cristallographique des couches minces de cuivre et de tellure de bismuth en fonction des conditions d'électrodéposition" (Doctorat) Université de Metz, France.

Chen, D., J. Ready and R. Aagard (1968). " Laser-addressable manganesebismuth film: key element in a high-density optical memory,." *Laser Focus*: 18.

Chou, M.-C., M.-D. Ger, S.-T. Ke, Y.-R. Huang and S.-T. Wu (2005). "The Ni– P–SiC composite produced by electro-codeposition." *Materials Chemistry and Physics* **92**(1): 146-151.

Colin, R. (1976). "Le procédé industriel de nickelage chimique Kanigen." *Galvano Organo* **740**: 981-990.

Cruz, M., J. Morales, L. Sánchez, J. Santos-Peña and F. Martín (2007). "Electrochemical properties of electrodeposited nicked phosphide thin films in lithium cells." *Journal of Power Sources* **171**(2): 870-878.

Czagány, M., P. Baumli and G. Kaptay (2017). "The influence of the phosphorous content and heat treatment on the nano-micro-structure, thickness and micro-hardness of electroless Ni-P coatings on steel." *Applied Surface Scienc.* doi.org/doi:10.1016/j.apsusc.2017.06.168

D)

Day, R., M. Fuller and V. Schmidt (1977). "Hysteresis properties of titanomagnetites: grain-size and compositional dependence." *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **13**(4): 260-267.

De Azeredo, H. M. (2009). "Nanocomposites for food packaging applications." *Food Research International* **42**(9): 1240-1253.

Deng, H. and P. Moller (1993). "Effect of the substrate surface morphology on the porosity of electroless nickel coatings." *Transactions of the IMF* **71**(4): 142148.

Desai, J. A. and A. Kumar (2016). "Effect of iron alloying in evolution of nanostructure and microstructural stability in nickel." *Metals and Materials International* **22**(3): 451.

Dhanapal, K., V. Narayanan and A. Stephen (2015). "Effect of phosphorus on magnetic property of Ni–P alloy synthesized using pulsed electrodeposition." *Materials Chemistry and Physics* **166**: 153-159.

Dhanapal, K., T. Revathy, S. Dhanavel, V. Narayanan and A. Stephen (2017). "Phosphorus role on the enhancement in catalytic activity of magnetic Ni-P alloy." *Surfaces and Interfaces* **7**: 58-68.

Diallo Thierno Mamoudou (2015) « Mise en marche du PARSTAT 4000 et élaboration des couches métalliques de Zn, de Ni et de ZnNi » (Master) *Université Badji Mokhtar-Annaba-Algérie.*

Dietz, G., T. Laska, H. Schneider and F. Stein (1988). "The microstructure of amorphous and microcrystalline electrodeposited Ni–P alloys." *Journal of the Less Common Metals* **145**: 573-580.

Donohue, P. C., T. A. Bither and H. S. Young (1968). "High-pressure synthesis of pyrite-type nickel diphosphide and nickel diarsenide." *Inorganic Chemistry* **7**(5): 998-1001.

E)

Ebrahimi, F., G. Bourne, M. S. Kelly and T. Matthews (1999). "Mechanical properties of nanocrystalline nickel produced by electrodeposition." *Nanostructured Materials* **11**(3): 343-350.

Elsener, B., A. Rota and H. Böhni (1989). "Impedance study on the corrosion of PVD and CVD titanium nitride coatings". *Electrochemical Methods in Corrosion Research III*. **44-45**: pp 29-38.

Etcheverry, B. (2006). "Adhérence, mécanique et tribologie des revêtements composites NiP/Talc multifonctionnels à empreinte écologique réduite." (Doctorat), *Institut National Polytechnique de Toulouse*.

F)

Färber, B., E. Cadet, A. Menand, G. Schmitz and R. Kirchheim (2000). "Phosphorus segregation in nanocrystalline Ni–3.6 at.% P alloy investigated with the tomographic atom probe (TAP)." *Acta Materialia* **48**(3): 789-796.

Fert, A. and L. Piraux (1999). "Magnetic nanowires." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200**(1): 338-358.

Flis, J. and D. Duquette (1985). "Effect of phosphorus on anodic dissolution and passivation of nickel in near-neutral solutions." *Corrosion* **41**(12): 700-706.

Frank, F., J. Van der Merwe and O.-D. Dislocations (1949). *II. Misfitting Monolayers and Oriented Overgrowth*. Proc. Roy. Soc. London A.

G)

Gadhari, P. and P. Sahoo (2016). "Effect of TiO₂ particles on micro-hardness, corrosion, wear and friction of Ni–P–TiO₂ composite coatings at different annealing temperatures." *Surface Review and Letters* **23**(01): 1550082.

Gadhari, P. and P. Sahoo (2017). "Study of wear behavior of Ni-P-TiO₂ composite coatings by optimizing coating parameters." *Materials Today: Proceedings* **4**(2): 1883-1892.

Gan, T., J. Sun, S. Cao, F. Gao, Y. Zhang and Y. Yang (2012). "One-step electrochemical approach for the preparation of graphene wrapped-phosphotungstic acid hybrid and its application for simultaneous determination of sunset yellow and tartrazine." *Electrochimica Acta* **74**: 151-157.

Ghaderi, M., M. Rezagholizadeh, S. M. Vaghefi and A. Heidary (2016). "Investigation of high temperature wear resistance of electroless nickel coating with different contents of phosphorous." *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* **52**(3): 538-542.

Godon, A. (2010). "Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique". (Doctorat), *Université de La Rochelle- France*.

H)

Harris, T. M. and Q. D. Dang (1993). "The Mechanism of Phosphorus Incorporation during the Electrodeposition of Nickel-Phosphorus Alloys." *Journal of The Electrochemical Society* **140**(1): 81-83.

Hartstra, R. (1982). "Grain-size dependence of initial susceptibility and saturation magnetization-related parameters of four natural magnetites in the PSD—MD range." *Geophysical Journal International* **71**(2): 477-495.

Hentschel, T., D. Isheim, R. Kirchheim, F. Müller and H. Kreye (2000). "Nanocrystalline Ni–3.6 at.% P and its transformation sequence studied by atomprobe field-ion microscopy." *Acta Materialia* **48**(4): 933-941.

Homma, T., K. Inoue, H. Asai, K. Ohrui and T. Osaka (1991). "Microstructural study of electroless-plated CoNiP ternary alloy films for perpendicular magnetic recording media." *IEEE Transactions on Magnetics* **27**(6): 4909-4911.

Houdy, P., C. Brechignac and M. Lahmani (2006). "Les nanosciences. 2Nanomatériaux et nanochimie." *La Collection Echelle, Edition Bellin* **687**.

Huang, H.-C., S.-T. Chung, S.-J. Pan, W.-T. Tsai and C.-S. Lin (2010). "Microstructure evolution and hardening mechanisms of Ni–P electrodeposits." *Surface and Coatings Technology* **205**(7): 2097-2103.

Huang, Y., K. Shi, Z. Liao, Y. Wang, L. Wang and F. Zhu (2007). "Studies of electroless Ni–Co–P ternary alloy on glass fibers." *Materials Letters* **61**(8): 1742-1746.

Hüller, K., G. Dietz, R. Hausmann and K. Kölpin (1985). "The composition dependence of magnetization and curie temperature of Fe-P, Co-P and Ni-P." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **53**(1-2): 103-110.

I)

Ibrir, M. (2011). "Etude de couches amorphes et nanocristallines à caractère magnétique". (Doctorat), *Université Badji Mokhtar-Aannaba-Algérie*.

Ilnitskaya, O., L. Akselrud, S. Mikhalenko and Y. B. Kuzma (1987). "Crystal–Structure of alpha Ni₃P₃" *Kristallografiya* **32**(1): 50-54.

Inoue, K., H. Shima, A. Fujita, K. Ishida, K. Oikawa and K. Fukamichi (2006). "Temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy constants in the single variant state of L 1 0-type FePt bulk single crystal." *Applied Physics Letters* **88**(10): 102503.

J)

Jafari, M., M. Abbasi, M. Enayati and F. Karimzadeh (2012). "Mechanical properties of nanostructured Al₂O₃–MWCNT composite prepared by optimized mechanical milling and hot pressing methods." *Advanced Powder Technology* **23**(2): 205-210.

Jeong, D., U. Erb, K. Aust and G. Palumbo (2003). "The relationship between hardness and abrasive wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni–P coatings." *Scripta Materialia* **48**(8): 1067-1072.

Ji, X., C. Yan, H. Duan and C. Luo (2016). "Effect of phosphorous content on the microstructure and erosion–corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co-FeP coatings." *Surface and Coatings Technology* **302**: 208-214.

Jiaqiang, G., W. Yating, L. Lei, S. Bin and H. Wenbin (2005). "Crystallization temperature of amorphous electroless nickel–phosphorus alloys." *Materials Letters* **59**(13): 1665-1669.

K)

Kalu, E. E. (2007). "Properties of nanocrystalline electrodeposited CoFeP alloy with low phosphorus content." *Journal of Solid State Electrochemistry* **11**(9): 1145-1156.

Karbal, S. (1986). "Contribution à l'étude des alliages amorphes de nickel phosphore obtenus par voies chimique et électrolytique" (Doctorat) *Université de Nancy I, France*.

Kartout, S. (2013). "Propriétés magnétiques et structurales du composé $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ ". (Doctorat), *Université Skikda–Algérie*.

Kasazaki, Y., H. Fujiwara and H. Miyamoto (2014). "Age-hardening mechanism for nanocrystalline Ni–P alloys synthesized by electrodeposition." *Surface and Coatings Technology* **253**: 154-160.

Keong, K., W. Sha and S. Malinov (2002). "Crystallisation kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel–phosphorus deposits with high phosphorus content." *Journal of Alloys and Compounds* **334**(1): 192-199.

Kerr, C., D. Barker and F. Walsh (1997). "Porosity and corrosion rate measurements for electroless nickel deposits on steel using electrochemical techniques." *Transactions of the IMF* **75**(2): 81-87.

Kim, Y. and Y. Cho (2005). "Synthesis of transition metal pnictide nanocrystalline powders by mechanochemical reaction." *Journal of Alloys and Compounds* **393**(1): 211-218.

Kobayashi, N., T. Uenoya, H. Fujiwara and H. Miyamoto (2013). "The Age Hardening Mechanism of Nanocrystalline Ni-P Alloys Synthesized by Electrodeposition." *Journal of the Society of Materials Science, Japan* **62**(11): 710716.

Koch, C. (1993). "The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: A review." *Nanostructured Materials* **2**(2): 109129.

Koike, K., T. Kusano, D. Ogawa, K. Kobayashi, H. Kato, M. Oogane, T. Miyazaki, Y. Ando and M. Itakura (2016). "Modification of the Interface Nanostructure and Magnetic Properties in Nd-Fe-B Thin Films." *Nanoscale Research Letters* **11**(1): 33.

Kozlov, V. and L. P. Bicelli (2003). "Texture formation of electrodeposited fcc metals." *Materials Chemistry and Physics* **77**(1): 289-293.

Kreye, H. and R. Gutmann (1993). "Ni-P microstructure and wear resistance of nickel-phosphorus layers with low phosphorus content." *Metalloberflache(Germany)* **47**(8): 387-391.

Kreye, H., F. Muller, K. Lang, D. Isheim and T. Hentschel (1995). "Structure and transformation behaviour of nanocrystalline nickel-phosphorus alloys." *Z. Metallkd.(Germany)* **86**(3): 184-189.

L)

Larsson, E. (1965). "An X-ray investigation of Ni-P system and crystal structures of NiP and NiP₂." *Arkiv for Kemi* **23**(3-4): 335.

Lee, H.-J., E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima and K. Asami (1996). "The effect of phosphorus addition on the corrosion behavior of ARC-MELTED Ni-10Ta-P alloys in 12 M HCl." *Corrosion Science* **38**(3): 469-485.

Lenz, J. and S. Edelstein (2006). "Magnetic sensors and their applications." *IEEE Sensors journal* **6**(3): 631-649.

Lewis, D. and G. Marshall (1996). "Investigation into the structure of electrodeposited nickel-phosphorus alloy deposits." *Surface and Coatings Technology* **78**(1-3): 150-156.

Li, C.-q., X.-h. Li, Z.-X. Wang and H.-J. Guo (2007). "Nickel electrodeposition from novel citrate bath." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **17**(6): 1300-1306.

Li, G., Y. Gao, Y. Sun, M. Ma, J. Liu and R. Liu (2007). "Compression behavior and equation of state of Ni₇₇P₂₃ amorphous alloy." *Chinese Science Bulletin* **52**(4): 440-443.

Lin, C., C. Lee, F. Chen and W. Li (2005). "Structural evolution and internal stress of nickel-phosphorus electrodeposits." *Journal of The Electrochemical Society* **152**(6): C370-C375.

Liu, C., A. J. Rondinone and Z. J. Zhang (2000). "Synthesis of magnetic spinel ferrite CoFe₂O₄ nanoparticles from ferric salt and characterization of the sizedependent superparamagnetic properties." *Pure and Applied Chemistry* **72**(1-2): 37-45.

Liu, X., H. Zhang, K. Lu and Z. Hu (1994). "The lattice expansion in nanometresized Ni polycrystals." *Journal of Physics: Condensed Matter* **6**(34): L497.

Lu, K., R. Lück and B. Predel (1993). "Investigation of the heat capacities of Ni₂₀ at.% P in different states." *Zeitschrift für Metallkunde* **84**(11): 740-743.

Lu, K., M. Sui and R. Lück (1994). "Supersaturation of phosphorus in nanophase nickel crystallized from an amorphous Ni-P alloy." *Nanostructured Materials* **4**(4): 465-473.

Lu, L., M. Sui and K. Lu (2000). "Superplastic extensibility of nanocrystalline copper at room temperature." *Science* **287**(5457): 1463-1466.

Lutterotti, L. (2000). MAUD program, CPD, Newsletter (IUCr) No. 24. 2000.

M)

Mageswari, A., R. Srinivasan, P. Subramanian, N. Ramesh and K. M. Gothandam (2016). "Nanomaterials: Classification, Biological Synthesis and Characterization". *Nanoscience in Food and Agriculture 3*, Springer: 31-71.

Mahalingam, T., M. Raja, S. Thanikaikarasan, C. Sanjeeviraja, S. Velumani, H. Moon and Y. D. Kim (2007). "Electrochemical deposition and characterization of Ni-P alloy thin films." *Materials Characterization* **58**(8): 800-804.

Mahesh, B. and R. S. Raman (2014). "Role of nanostructure in electrochemical corrosion and high temperature oxidation: a review." *Metallurgical and Materials Transactions A* **45**(12): 5799-5822.

Malygin, G. A. (2011). "Strength and plasticity of nanocrystalline materials and nanosized crystals." *Physics-Uspekhi* **54**(11): 1091.

Martineau, F. (2011). "Elaboration de nanofils et de nanotubes de silicium par électrodéposition en liquide ionique et propriétés d'émission associées". (Doctorat) *Université de Reims, France*.

Masumura, R., P. Hazzledine and C. Pande (1998). "Yield stress of fine grained materials." *Acta Materialia* **46**(13): 4527-4534.

Mzaheri, H. and S. R. Allahkaram (2012). "Deposition, characterization and electrochemical evaluation of Ni-P-nano diamond composite coatings." *Applied Surface Science* **258**(10): 4574-4580.

Mehta, S., D. Smith and U. Erb (1995). "Study of grain growth in electrodeposited nanocrystalline nickel-1.2 wt.% phosphorus alloy." *Materials Science and Engineering: A* **204**(1-2): 227-232.

Mendome, L. N. (2007). "Surfaces nanostructurées de nickel électrodéposé sur divers substrats: Etude de la croissance d'interface et des caractéristiques magnétiques". (Doctorat), *Université de Reims Champagne-Ardenne (URCA)*.

Merchant, H. (1995). "Defect Structure: Morphology and Properties of Deposits" *Metals and Materials Society* **431**.

Mishra, R. and R. Balasubramaniam (2004). "Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel." *Corrosion Science* **46**(12): 3019-3029.

N)

Narayanan, T. S., S. Selvakumar and A. Stephen (2003). "Electroless Ni–Co–P ternary alloy deposits: preparation and characteristics." *Surface and Coatings Technology* **172**(2): 298-307.

Nee, C. and R. Weil (1985). "The banded structure of Ni-P electrodeposits." *Surface Technology* **25**(1): 7-15.

Ngô, C. and M. H. Van de Voorde (2014). *Nanomaterials: Doing More with Less. Nanotechnology in a Nutshell*, Springer: 55-70.

Nieman, G., J. Weertman and R. Siegel (1991). "Mechanical behavior of nanocrystalline Cu and Pd." *Journal of Materials Research* **6**(5): 1012-1027.

O)

Orishchin, S., V. Babizhetskii and Y. B. Kuz'ma (2000). "Reinvestigation of the NiP [sub 2] Structure." *Crystallography Reports* **45**(6).

Oryshchyn, S., V. Babizhetskyy, S. Chykhriy, L. Aksel'rud, S. Stoyko, J. Bauer, R. Guérin and Y. Kuz'ma (2004). "Crystal structure of Ni₅P₂." *Inorganic Materials* **40**(4): 380-385.

Osaka, T., M. Usuda, I. Koiwa and H. Sawai (1988). "Effect of phosphorus content of the magnetic and electric properties of electroless Ni–P film after heat treatment." *Japanese Journal of Applied Physics* **27**(10R): 1885.

Oyama, S. T., H. Zhao, H.-J. Freund, K. Asakura, R. Włodarczyk and M. Sierka (2012). "Unprecedented selectivity to the direct desulfurization (DDS) pathway in a highly active FeNi bimetallic phosphide catalyst." *Journal of Catalysis* **285**(1): 1-5.

P)

Palumbo, G., S.J. Thorpe and K.T. Aust (1990) " On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials" *Scripta Metallurgica* **24**: 1347-1350.

Park, D.-Y., N. Myung, M. Schwartz and K. Nobe (2002). "Nanostructured magnetic CoNiP electrodeposits: Structure–property relationships." *Electrochimica Acta* **47**(18): 2893-2900.

Park, S. H. and D. N. Lee (1988). "A study on the microstructure and phase transformation of electroless nickel deposits." *Journal of Materials Science* **23**(5): 1643-1654.

Parry, L. (1965). "Magnetic properties of dispersed magnetite powders." *Philosophical Magazine* **11**(110): 303-312.

Paunovic, M. and Mordechay Schlesinger (1999). "Fundamentals of Electrochemical Deposition". *John Wiley & Sons: New York* **301**.

Peeters, P., G. Hoorn, T. Daenen, A. Kurowski and G. Staikov (2001). "Properties of electroless and electroplated Ni–P and its application in microgalvanics." *Electrochimica Acta* **47**(1): 161-169.

Popoola, A., C. Loto, C. Osifuye, V. Aigbodion and O. Popoola (2016). "Corrosion and wear properties of Ni-Sn-P ternary deposits on mild steel via electroless method." *Alexandria Engineering Journal* **55**(3): 2901-2908.

Pouderoux, P., I. Chassaing, J. Bonino and A. Rousset (1991). "Plating of nickel-phosphorus multilayer alloys: current pulse effects on the microstructural and mechanical properties." *Surface and Coatings Technology* **45**(1-3): 161-170.

Q)

Qin, W. (2011). "Microstructure and corrosion behavior of electroless Ni–P coatings on 6061 aluminum alloys." *Journal of Coatings Technology and Research* **8**(1): 135-139.

R)

- Raghupathy, Y., A. Kamboj, M. Rekha, N. N. Rao and C. Srivastava (2017).** "Copper-graphene oxide composite coatings for corrosion protection of mild steel in 3.5% NaCl." *Thin Solid Films*: 1-2.
- Ramezani-Varzaneh, H., S. Allahkaram and M. Isakhani-Zakaria (2014).** "Effects of phosphorus content on corrosion behavior of trivalent chromium coatings in 3.5 wt.% NaCl solution." *Surface and Coatings Technology* **244**: 158165.
- Rasband, W. (1997).** "ImageJ. Bethesda, MD: US National Institutes of Health." *ht tp://rsb.info.nih.gov/ij*: 1997-2007.
- Rasmussen, A. A., P. Moller and M. A. Somers (2006).** "Microstructure and thermal stability of nickel layers electrodeposited from an additive-free sulphamate-based electrolyte." *Surface and Coatings Technology* **200**(20): 60376046.
- Rietveld, H. (1967).** Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, **22**(1), 151-152.
- Rittner, J. and D. Seidman (1997).** "Solute-atom segregation to < 110 > symmetric tilt grain boundaries." *Acta Materialia* **45**(8): 3191-3202.
- Roy, I., H. Yang, L. Dinh, I. Lund, J. Earthman and F. Mohamed (2008).** "Possible origin of superior corrosion resistance for electrodeposited nanocrystalline Ni." *Scripta Materialia* **59**(3): 305-308.

S)

- Sadreddini, S., Z. Salehi and H. Rassaie (2015).** "Characterization of Ni-P-SiO₂ nano-composite coating on magnesium." *Applied Surface Science* **324**: 393-398.
- Schlesinger, M. and M. Paunovic (2011).** "Modern Electroplating: Fundamental consideration". John Wiley & Sons.
- Schwartz, M. (1994).** "Deposition from aqueous solutions: an overview." *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings—Science, Technology and Applications*: **506**.
- Sha, W., C. Murphy and J. Quinn (1999).** "Corrosion and hydrogen penetration properties of electro- and electroless depositions." *Journal of Alloys and Compounds* **287**(1): L7-L9.

- Sharma, A. and A. Singh (2013).** "Electroless Ni-P and Ni-P-Al₂O₃ nanocomposite coatings and their corrosion and wear resistance." *Journal of materials engineering and performance* **22**(1): 176-183.
- Silvestre, C., M. Pezzuto, S. Cimmino and D. Duraccio (2013).** "Polymer Nanomaterials for Food Packaging." *Ecosustainable Polymer Nanomaterials for Food Packaging: Innovative Solutions, Characterization Needs, Safety and Environmental Issues*: 221-252.
- Sonnberger, R., E. Pfanner and G. Dietz (1986).** "Concentration fluctuations in amorphous Ni-P, studied by SAXS and magnetization measurements." *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **63**(2): 203-206.
- Souilah, S., S. Alleg, C. Djebbari, R. Bensalem and J. Sunol (2012).** "Magnetic and microstructural properties of the mechanically alloyed Fe₅₇ Co₂₁ Nb₇ B₁₅ powder mixture." *Materials Chemistry and Physics* **132**(2): 766-772.
- Stern, M. and A. L. Geary (1957).** "Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves." *Journal of the Electrochemical Society* **104**(1): 56-63.
- Stoner, E. C. and E. Wohlfarth (1948).** "A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **240**(826): 599-642.
- Stranski, I. (1938).** "Krastanov Theory of Orientation Separation of Ionic Crystals." *Acad. Wiss. Math.-Naturwiss. Klasse Iib* **797**.
- Sudagar, J., J. Lian and W. Sha (2013).** "Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings—A critical review." *Journal of Alloys and Compounds* **571**: 183-204.
- Sui, M. and K. Lu (1994).** "Variation in lattice parameters with grain size of a nanophase Ni₃P compound." *Materials Science and Engineering: A* **179**: 541-544.
- Suryanarayana, C. (2001).** "Mechanical alloying and milling." *Progress in Materials Science* **46**(1): 1-184.
- Szczerba, G. Mordarski, M. Mosiałek, Z. Huber and P. Zieba (2016).** "Microstructure characteristics and phase transformations of the Ni-P and Ni-P-Re electroless deposited coatings after heat treatment." *Electrochimica Acta* **209**: 183191.
- Szpunar, B., M. Aus, C. Cheung, U. Erb, G. Palumbo and J. A. Szpunar (1998).** "Magnetism in nanostructured Ni-P and Co-W alloys." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **187**(3): 325-336.

T)

- Taheri, R. (2002).** "Evaluation of electroless nickel-phosphorus (EN) coatings." (Doctorat). *University of Saskatchewan Saskatoon– Canada.*
- Tebib,W (2009)** "Caractérisation de l'alliage nanostructuré Fe-8P élaboré par broyage haute énergie" (Doctorat). *Université de Annaba– Algérie*
- Thiele, E., R. Klemm, L. Hollang, C. Holste, N. Schell, H. Natter and R. Hempelmann (2005).** "An approach to cyclic plasticity and deformation-induced structure changes of electrodeposited nickel." *Materials Science and Engineering: A* **390**(1): 42-51.
- Tjong, S. and H. Chen (2004).** "Nanocrystalline materials and coatings." *Materials Science and Engineering: R: Reports* **45**(1): 1-88.
- Tsai, W.-T. and S.-T. Chung (2014).** "Electrodeposition of high phosphorus Ni– P alloys in emulsified supercritical CO₂ baths." *The Journal of Supercritical Fluids* **95**: 292-297.

V)

- Van Swygenhoven, H. and P. Derlet (2001).** "Grain-boundary sliding in nanocrystalline fcc metals." *Physical Review B* **64**(22): 224105.
- Vegard, L. (1921).** "The constitution of mixed crystals and the space occupied by atoms." *Z. Phys* **5**(17): 17-26.
- Villain, P., P. Goudeau, P.-O. Renault and K. Badawi (2002).** "Size effect on intragranular elastic constants in thin tungsten films." *Applied Physics Letters* **81**(23): 4365-4367.
- Volmer, M. and A. Weber (1926).** "Nucleus formation in supersaturated systems." *Z. Phys. Chem* **119**(1926).

W)

- Walsh, F., C. P. de León, C. Kerr, S. Court and B. Barker (2008).** "Electrochemical characterisation of the porosity and corrosion resistance of electrochemically deposited metal coatings." *Surface and Coatings Technology* **202**(21): 5092-5102.

Walsh, F. C. Kerr, S. Court, B.D. Barker (2002). "Quantitative evaluation of porosity and corrosion resistance of electrodeposited metal coating: Electroless Nickel Coatings on Mild Steel and Aluminium Substrates." *UK Corrosion*: 22–24.

Wang, C., Z. Farhat, G. Jarjoura, M. K. Hassan, A. M. Abdullah and E. M. Fayyad (2017). "Investigation of fracture behavior of annealed electroless Ni-P coating on pipeline steel using acoustic emission methodology." *Surface and Coatings Technology* **326**: 336-342.

Wang, H.-L., L.-Y. Liu, Y. Dou, W.-Z. Zhang and W.-F. Jiang (2013). "Preparation and corrosion resistance of electroless Ni-P/SiC functionally gradient coatings on AZ91D magnesium alloy." *Applied Surface Science* **286**: 319-327.

Watanabe, T. (2004). "Nano plating-microstructure formation theory of plated films and a database of plated films", *Elsevier*. **Williams, H. and R. Sherwood (1957).** "Magnetic domain patterns on thin films." *Journal of Applied Physics* **28(5)**: 548-555.

Winand, R. (1994). "Electrocristallisation. Théorie et applications." *Le Journal de Physique IV* **4(C1)**: 55-73.

Wojewoda-Budka, J., A. Wierzbicka-Miernik, L. Litynska-Dobrzynska, M. Wu, L., Z. Yang and G. Qin (2017). "Kinetic study of a novel electroless Ni P deposition on AZ91D magnesium alloy using nickel hypophosphite as the metal salt." *Journal of Alloys and Compounds* **694**: 1133-1139.

x)

Xia, Y., L. Wang, X. Liu and Y. Qiao (2008). "A comparative study on the tribological behavior of nanocrystalline nickel and coarse-grained nickel coatings under ionic liquid lubrication." *Tribology Letters* **30(2)**: 151-157.

y)

Yongfeng, L., Z. Limin, W. Zhankui, M. Lijie, S. Jianxiu, L. Chang and J. MingChao (2017). "Ni-P-TiO₂ nanoparticle composite formed by chemical plating: Deposition Rate and Corrosion Resistance." *Int. J. Electrochem. Sci* **12**: 3385-3397.

Yu, J., S. Zhai, M. Yu, H. Luo, Q. Qiao, J. Zhao, Z. Xu and K. Matsugi (2017). "Effects of sodium hypophosphite on the behaviors of electrodeposited NiWP alloy coatings." *Journal of Materials Engineering and Performance* **26**(8): 3915-3920.

Z)

Zangeneh-Madar, K. and S. M. Vaghefi (2004). "The effect of thermochemical treatment on the structure and hardness of electroless Ni–P coated low alloy steel." *Surface and Coatings Technology* **182**(1): 65-71.

Zhan, G.-D., J. D. Kuntz, J. E. Garay and A. K. Mukherjee (2003). "Electrical properties of nanoceramics reinforced with ropes of single-walled carbon nanotubes." *Applied Physics Letters* **83**(6): 1228-1230.

Zhang, L., Y. Jin, B. Peng, Y. Zhang, X. Wang, Q. Yang and J. Yu (2008). "Effects of annealing temperature on the crystal structure and properties of electroless deposited Ni–W–Cr–P alloy coatings." *Applied Surface Science* **255**(5): 1686-1691.

Zhang, S., F. Cao, L. Chang, J. Zheng, Z. Zhang, J. Zhang and C. Cao (2011). "Electrodeposition of high corrosion resistance Cu/Ni–P coating on AZ91D magnesium alloy." *Applied Surface Science* **257**(21): 9213-9220.

Zhou, Y.-r., S. Zhang, L.-l. Nie, Z.-j. Zhu, J.-q. Zhang, F.-h. Cao and J.-x. Zhang (2016). "Electrodeposition and corrosion resistance of Ni–P–TiN composite coating on AZ91D magnesium alloy." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **26**(11): 2976-2987.

Ziewiec, K., J. Dutkiewicz, A. Ziewiec and S. Kąc (2007). "The microstructure and mechanical properties of Ni₇₈Ag₂P₂₀ alloy." *Archives of Materials Science and Engineering* **28**(11): 657-660.

Zoikis-Karathanasis, A., E. Pavlatou and N. Spyrellis (2010). "Pulse electrodeposition of Ni–P matrix composite coatings reinforced by SiC particles." *Journal of Alloys and Compounds* **494**(1): 396-403.

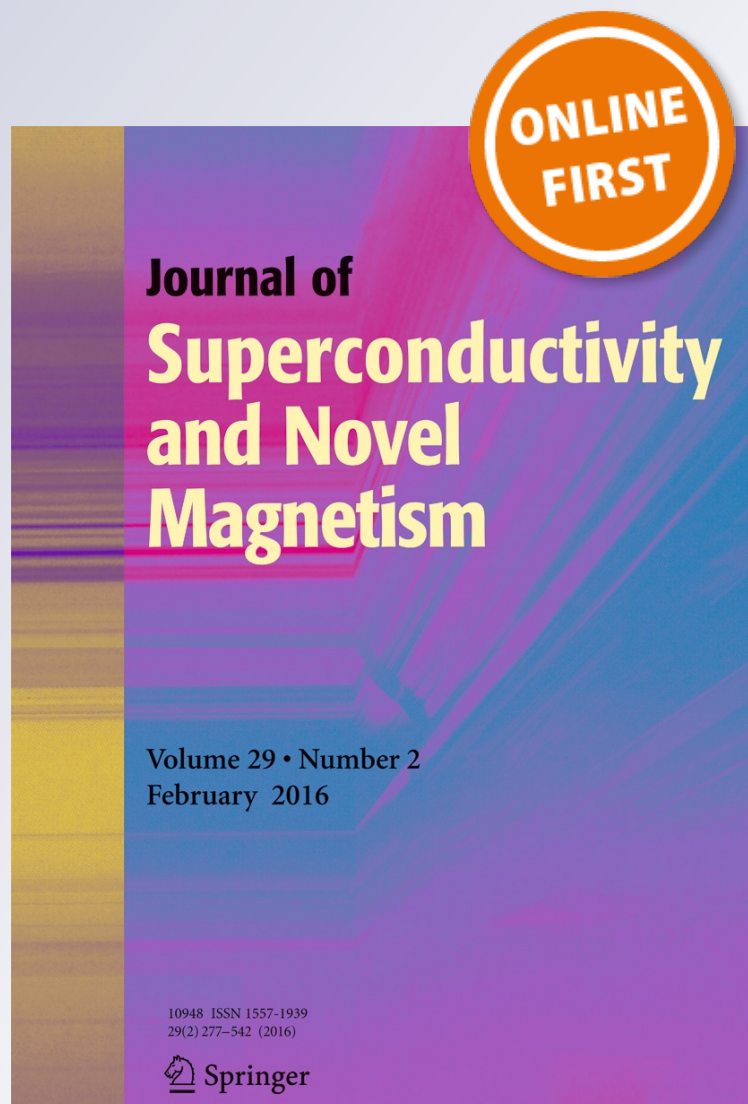
Microstructure and Magnetic Properties of NiP Alloys

**S. Alleg, A. Boussaha, W. Tebib,
M. Zergoug & J. J. Suñol**

**Journal of Superconductivity and
Novel Magnetism**
Incorporating Novel Magnetism

ISSN 1557-1939

J Supercond Nov Magn
DOI 10.1007/s10948-016-3397-2



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science +Business Media New York. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".

Microstructure and Magnetic Properties of NiP Alloys

S. Alleg¹ · A. Boussaha¹ · W. Tebib¹ · M. Zergoug² · J. J. Suñol³Received: 8 November 2015 / Accepted: 6 January 2016
© Springer Science+Business Media New York 2016

Abstract Ni-P alloys were prepared by electrodeposition on a copper substrate at different plating conditions (applied potential and deposition time). The morphology, composition, microstructure, structure, and magnetic properties of the films were investigated by scanning electron microscopy, energy-dispersive spectrometry, X-ray diffraction, and vibrating sample magnetometry, respectively. The phosphorous content is about 8.6–12.2 at.%. The deposits exhibit either a nanocomposite structure where Ni(P)–1 and Ni(P)–2 solid solutions are embedded into an amorphous matrix, or a mixture of Ni₂P phosphide and Ni(P)–1 and Ni(P)–2 solid solutions. The coercivity and magnetization are plating condition dependent. All samples exhibit a soft magnetic character with coercivity lower than 58 Oe. The squareness ratio Mr/Ms values that are in the range 0.019–0.123 correspond to a multidomain (< 0.1) for all samples except sample B (–1.15 V, 10 min) which falls into a pseudo-single domain (Mr/Ms = 0.123).

Keywords Electrodeposition · Ni-P alloys · Microstructure · Magnetic properties · X-ray diffraction

1 Introduction

Electrodeposition has received much interest since it is an effective method to produce dense and thick deposits over a large surface area in a relatively short time by means of a simple process. It is also a low-temperature processing route to produce nanostructured materials. The increased interest in technology for electrodeposition is due to its low cost, versatility, high production rates, and industrial applicability [1–3].

Nickel-phosphorous (Ni-P) alloys have attracted many considerations owing to their good mechanical and chemical properties such as high hardness, high strength, high corrosion resistance, good wear resistance, solder ability, and uniformity of coating thickness [4]. Due to their high hardness, Ni-P alloys are suitable for diamond turning applications including fabrication of large optics and other high-precision parts [5]. Moreover, Ni-P coatings can be used as catalytic coatings for hydrogen evolution reactions [6], thin-film resistors, and under-layer in thin-film memory disks [7, 8]. The Ni-P system is very complex and exciting over a wide range of concentrations since the crystalline compounds Ni₁₂P₅, Ni₅P₂, Ni₂P, Ni₃P, NiP₂, and NiP have different structures which are P content dependent. Also, Ni₅P₂, Ni₂P, and Ni₃P phosphides have attracted much attention due to their excellent properties and potential applications such as corrosion-resistant, oxidation-resistant luminescent devices and electronic components [9]. It has been reported that nanocrystalline (NC) and amorphous phases with different P contents are formed and the average grain size decreases when the deposition content of P increases in the Ni matrix [10]. The amount of P in the Ni-P alloys influences the microstructure and the characteristics of the as-deposited films [11]. The transition from a crystalline to an amorphous structure takes place over a range

✉ S. Alleg
safia.alleg@yahoo.fr; safia.alleg@univ-annaba.dz

¹ LM2S, Department of Physics, Badji Mokhtar Annaba University, BP12, Annaba 23000, Algeria

² CSC, Route de Dely Brahim BP 64, Chéraga 16002, Algiers, Algeria

³ Department de Física, Universitat de Girona, Campus Montillivi, Girona 17071, Spain

of P concentrations rather than in an abrupt way at a certain composition [12–14]. The Ni-P alloys are generally classified into three categories: low P (2–7 at.%), medium P (8–18 at.%), and high P (more than 19 at.% P) [15, 16].

Amorphous and/or NC Ni-P alloys can be obtained by various methods such as electrodeposition, melt spinning, vapor deposition, chemical bath deposition, and ion implantation up to 42 at.% P. Electrodeposition is one of the most commonly used methods for preparing Ni-P alloys because the standard reduction potentials for Ni (−0.25 V) and P (−0.28 V) are near to each other. Hence, many metastable and amorphous phases have been reported since the first amorphous Ni-P alloys prepared by chemical bath deposition and electrodeposition [17]. Nonetheless, the intrinsic (short-/medium-range order) and extrinsic (preparation method, surface, impurities, etc.) non-homogeneities led to controversial results regarding the structure (saturated solid solution, NC, amorphous, or microcrystalline), magnetic, and electronic properties. Thus, despite a large number of research activities on the different aspects of electrodeposited Ni-P alloys, there is still a lack of information about the relationship between the plating parameters and the deposit composition as well as the formation mechanism. Indeed, changes in the experimental conditions may result in electrodeposition with different microstructures, compositions, phases, and magnetic properties.

The purpose of the present work is to study the effect of the plating parameters (applied potential and deposition time) on the Ni-P structure through a careful simulation of the X-ray diffraction patterns. Composition, surface morphology, microstructure, and structure of the deposits were investigated by scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray analysis, and X-ray diffraction. Magnetic measurements were used in combination with XRD to distinguish between phases with strong and weak magnetic properties since Ni-P deposits form different phases.

2 Materials and Methods

Ni-P films were electrodeposited under potentiostatic conditions onto polished copper substrates with an exposed area of about 1 cm² and a thickness of about 60 μm. Three applied potentials (−1, −1.15, and −1.3 V) were set up in order to follow the formation mechanism of the Ni-P deposits during 10 and 20 min. Hence, six deposits named samples A (−1 V, 10 min), B (−1.15 V, 10 min), C (−1.3 V, 10 min), D (−1 V, 20 min), E (−1.15 V, 20 min), and F (−1.3 V, 20 min) were prepared. The experiments were performed using an electrochemical technique by means of the three-electrode potentiostat/galvanostat PARSTAT 2253. The substrates were mechanically polished with SiC emery paper and subsequently treated in order to remove the

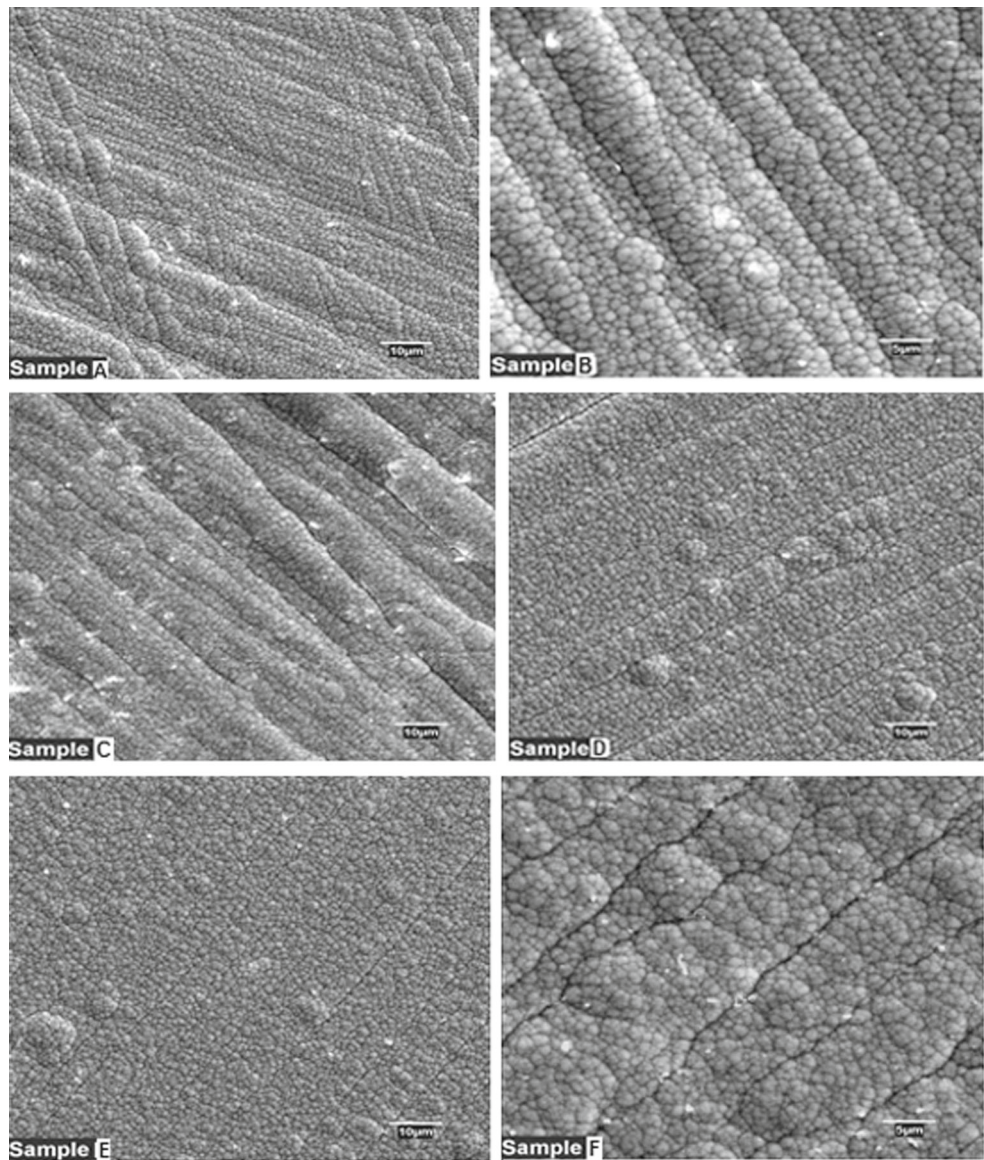
impurities by two successive baths—acetone (99.5 %) then ethanol (95 %)—and finally rinsed in deionized water. The pre-cleaned copper substrates were used as working electrodes. A nickel foil was used as a counter electrode and saturated calomel KCl (SCE) as a reference electrode. The distance between the anode and the cathode was maintained at 4 cm in order to ensure uniform deposition. The operating temperature was 70 ± 2 °C and the bath pH was maintained at 3–4. The plating parameters such as the bath composition and the operating parameters are summarized in Table 1.

Microstructural analysis was performed on the surface and cross section of the Ni-P deposits by scanning electron microscopy (SEM, Zeiss DSM-960A) operating at a voltage of 20 kV with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Structural changes of the deposited coatings as a function of the applied potential and deposition time were studied by X-ray diffraction (XRD) using a PanAnalytical powder diffractometer in Bragg Brentano ($\theta - 2\theta$) geometry in the range 20°–120° with a step size of 0.02°, a counting time of 10 s/step, and a Cu-K α radiation ($\lambda_{\text{Cu}} = 0.154056$ nm). The XRD profiles were analyzed through the Maud program [18] which is based on the Rietveld method [19]. Instrumental parameters, like 2θ correction, peak asymmetry, and peak broadening parameters (U , V , W) of a LaB₆ standard sample, assumed to have no size and strain broadening, have been used as fitting parameters in the software. The quality of the refinement is estimated from the various numerical criteria of fit, namely the weighed residual factor (R_{wp}), the Bragg factor (R_{b}), the expected factor (R_{exp}), and the goodness of fit (Gof) obtained from the analysis procedure. Magnetic measurements were carried out using a vibrating sample magnetometer (VSM, MicroSense). The measurements were conducted on the as-deposited samples by applying an external field of 20 kOe in the plane and out of the plane.

Table 1 Composition and operating conditions used for Ni-P deposits

Bath composition	Concentration
Nickel sulfatehexahydrate (NiSO ₄ · 6H ₂ O)	0.2 M
Sodium hypophosphite (NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O)	0.10 M
Boric acid H ₃ BO ₃	0.005 M
Saccharin (C ₇ H ₅ NO ₃ S)	0.005 M
Sodium chloride (NaCl)	0.7 M
Operating conditions	
Parameters	Value
pH	3–4
Temperature	70 ± 2 °C
Potential	−1.3, −1.15, and −1 V
Deposition time	10 and 20 min

Fig. 1 SEM surface morphologies of the Ni-P deposits



3 Results and Discussion

Representative surface morphologies of the Ni-P coatings are displayed in Fig. 1. The deposits are dense, regular, and uniform with nearly-spherical-shaped fine nodules and exhibit some cracks and a smooth surface. The deposits have a cauliflower morphology whereby small nodules agglomerate to form clusters or larger nodules. This can be due to a slow nucleation rate and rapid grain growth. The surface morphology is strongly dependent on the characteristics of the electroless nickel plating solution [20]. The EDX analysis reveals small variation of P content from 8.64 to 12.2 at.% (Table 2). The size distribution of the nodules is relatively narrow with a large quantity (69–82 %) of fine nodules below 1 μm (Fig. 2). The average size of nodules varies between 0.7 and 1 μm .

Cross section microstructures along the thickness direction of Ni-P films are shown in Fig. 3. Contrary to the surface morphology, the films are irregular and non-uniform

Table 2 Phosphorous content at the surface and the cross section of the deposits

Sample	Time (min)	Potential (V)	P_{surface} (at.%)	Ni (at.%)	$P_{\text{cross section}}$ (at.%)	Ni (at.%)
A		-1	11.9	88.1	5.8	84.2
B	10	-1.15	11.1	88.9	6.7	93.3
C		-1.3	08.6	91.4	8.6	91.4
D		-1	10.5	89.5	4.1	95.9
E	20	-1.15	12.2	87.8	5.3	94.7
F		-1.3	10.9	89.1	5.1	94.9

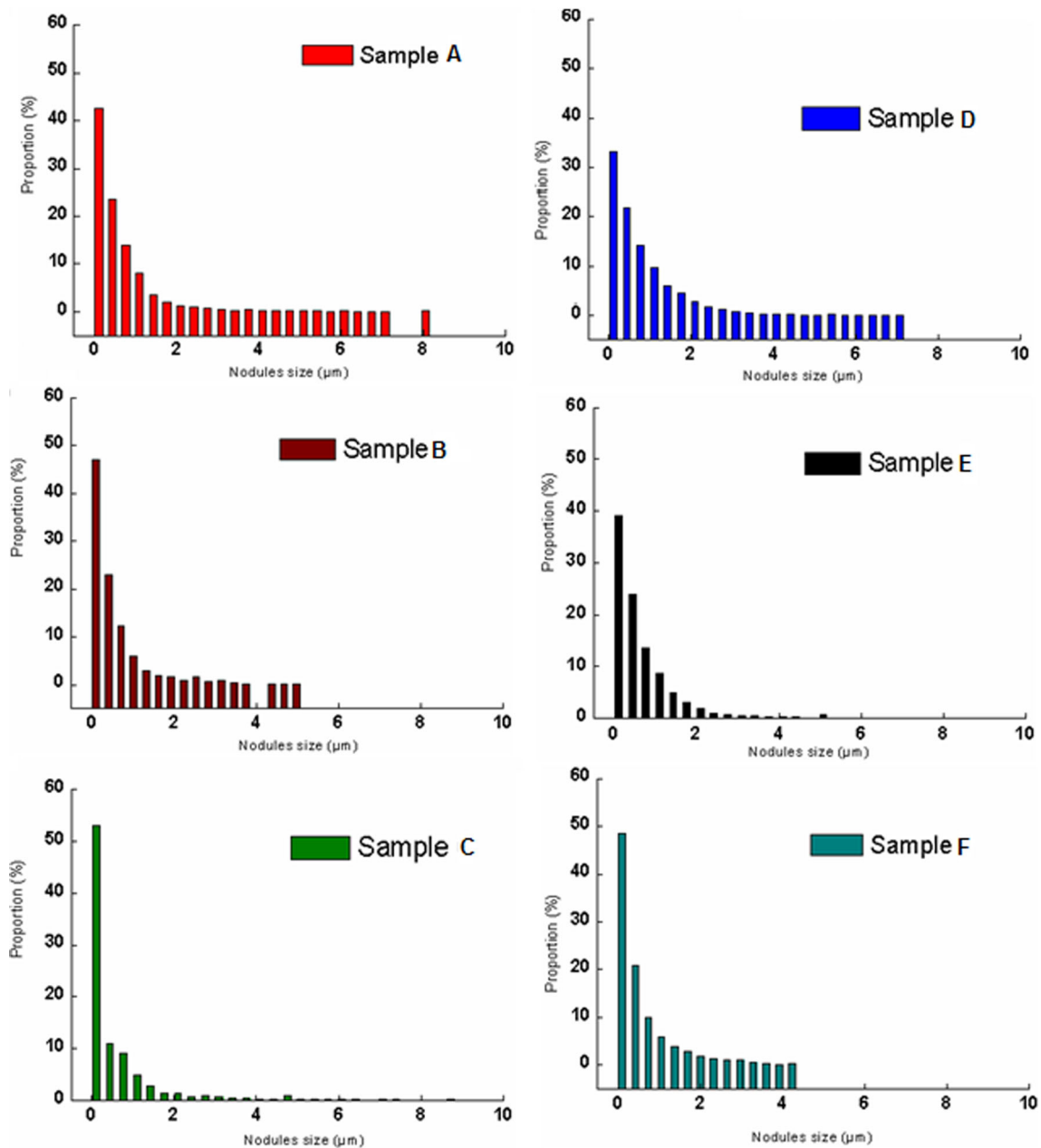


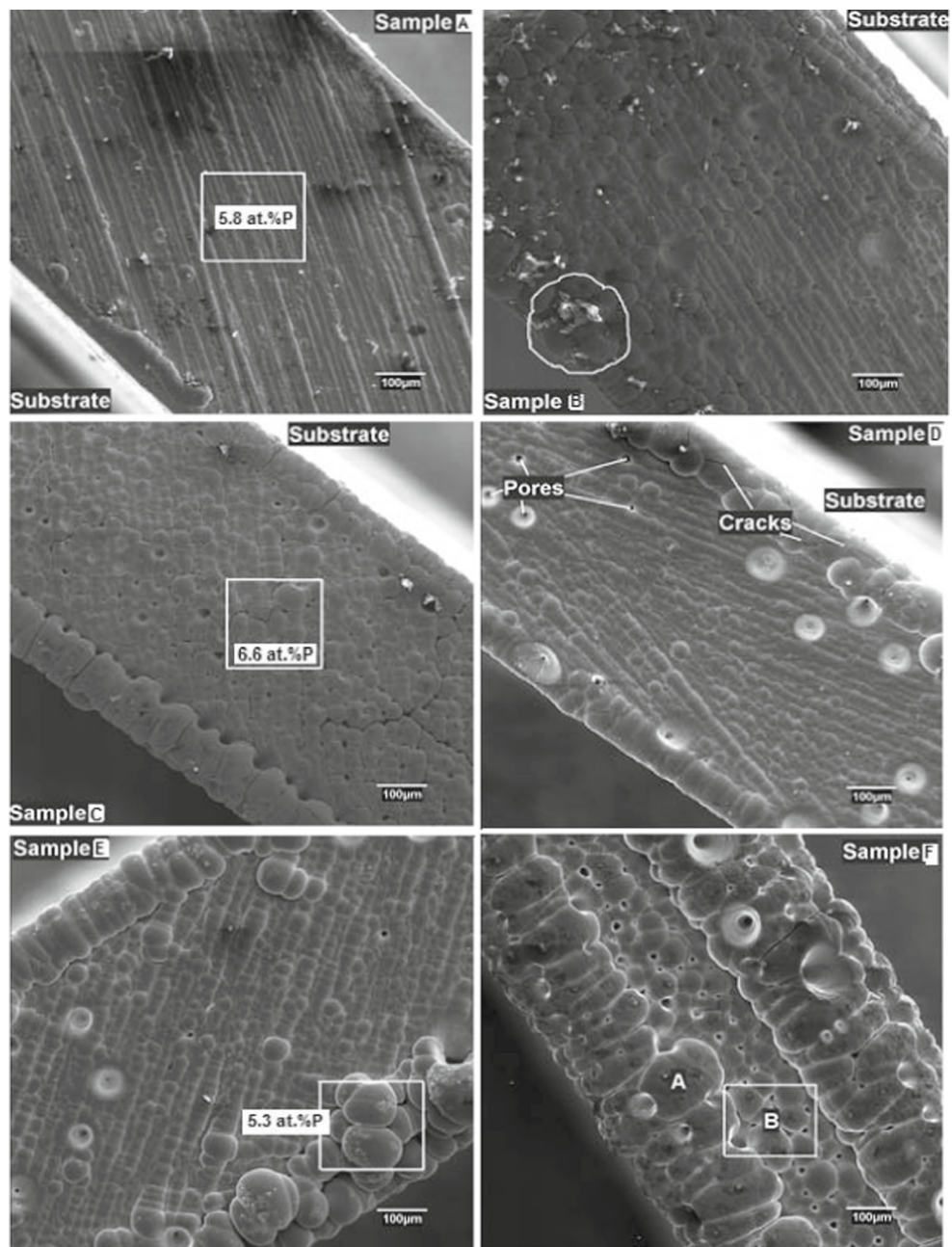
Fig. 2 Nodule size distribution of Ni-P deposits deduced from SEM surface images

and display some cracks and pores as well as different grain shapes and sizes. Sample A exhibits different morphologies characterized by a lamellar structure that can be ascribed to the variation in the composition with thickness from the surface to the deposit/substrate interface. In general, the lamellar structure can be seen in alkaline baths [21, 22] which are more pH dependent than acidic baths. The formation of laminates might be related to the fluctuation in the pH of the plating solution adjacent to the deposit surface. This fluctuation results in variation of the P content as confirmed by the EDX analysis. Indeed, the P content changes from exterior to interior (Table 2). Along

the thickness direction, the composition is low P content (4–6.6 at.%), while that of the surface is medium P (8.6–12.2 at.%). The deposits are coarser and agglomerate at the periphery to form clusters. This behavior might be due to a slower nucleation rate and faster grain growth. The cracks can be related to residual stresses developed as a result of the finer-grained and denser deposits.

Figure 4 displays the XRD patterns of the Ni-P films. The broadening of the Ni diffraction peaks can be related to the grain size refinement and the formation of the Ni(P) solid solution as well as the amorphous phase. The patterns are nearly similar except that of sample A. This result is

Fig. 3 Cross-section morphologies along the thickness direction of Ni-P films



in good agreement with the SEM observation. Hence, the XRD patterns were computer fitted using three phases: two Ni(P) solid solutions and Ni₂P phosphide for sample A, and two Ni(P) solid solutions in addition to an amorphous structure for the other samples. Only the Rietveld refinements of the XRD patterns of samples A and C are shown in Fig. 5. The formation of the Ni(P) solid solution with different compositions may be due to the competition between atoms to form a substitutional solid solution by replacing some Ni atoms by P ones. In fact, P dissolves substitutionally into the metal lattice to form a metastable solid solution. According to the very low solubility of P into the Ni

lattice on the one hand and because the Ni-P deposits contain more of the alloying element (P) than the host face-centered cubic (fcc)-Ni matrix can dissolve on the other hand, then the surplus must separate out to give regions that have a high concentration of P as well as chemical compounds such as Ni₂P phosphide. This might explain the presence of two Ni(P) solid solutions with different P concentrations, different lattice parameters, and different crystallite sizes. Since the Ni(P) solid solutions have the same structure, the boundary is still coherent but has some strain (and more energy) associated with it [23]. The rapid diffusion of P into the Ni lattice can be ascribed to the

Fig. 4 XRD patterns of the Ni-P films as a function of plating conditions (potential and time)

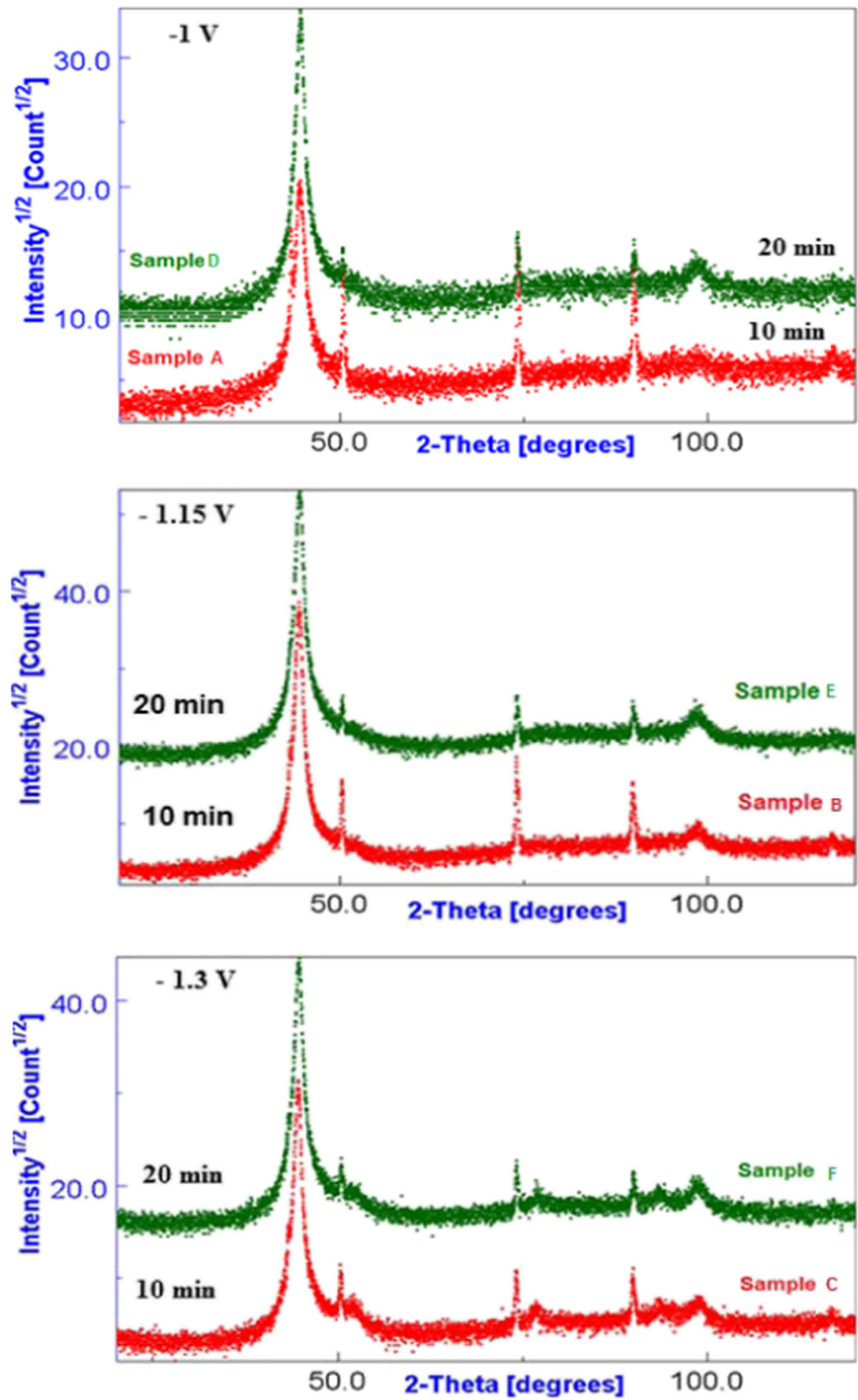
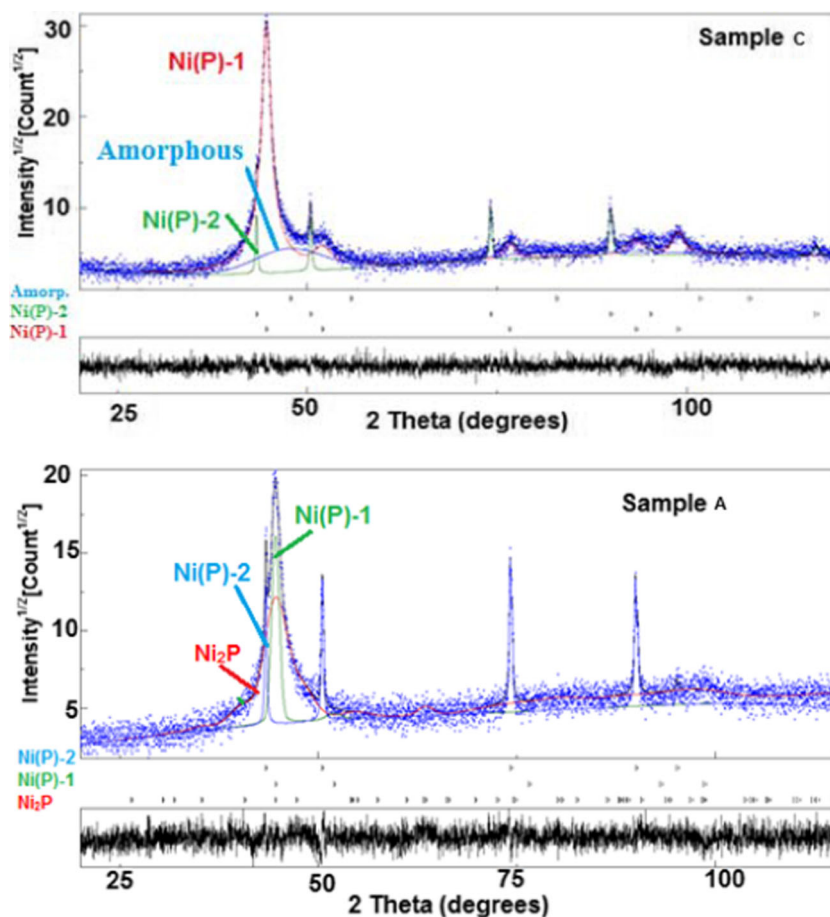


Fig. 5 Rietveld refinement of the XRD patterns of samples A and C. Experimental (dots) and calculated (full line) patterns are shown. Difference between experimental and calculated patterns is given below



enthalpy of mixing which is strongly negative ($\Delta H_{Ni-P} = -26$ kJ/mol). Ni_2P adopts the hexagonal Fe_2P structure with lattice parameters $a = b = 0.5859$ nm and $c = 0.3382$ nm. The structure of the metal-rich phosphide is based on trigonal prisms, which can well accommodate the relatively large phosphorus atoms. The deduced structural and microstructural parameters from the Rietveld refinement are summarized in Tables 3 and 4.

According to the phase diagram of the Ni-P system, the equilibrium phases are Ni and Ni_3P for a phosphorous content up to 25 at.% and the maximum solid solubility of P in Ni is 0.32 at.% at the eutectic temperature (870 °C). Therefore, P is practically insoluble in the Ni lattice at the deposition temperature (70 °C). As a result, the formation of an equilibrium Ni(P) solid solution is not thermodynamically favored at this temperature. Consequently, the

Table 3 Structural and microstructural parameters as a function of applied potential for 10 min

Potential (V)	Phases	$\langle L \rangle$ (nm) (± 1)	a (nm) ($\pm 10^{-4}$)	Δa (%)	c (nm) ($\pm 10^{-4}$)
-1.3	Ni(P)-1	10	0.3515	-0.37	-
	Ni(P)-2	93	0.3617	2.52	-
	Amorphous	-	-	-	-
-1.15	Ni(P)-1	09.6	0.3521	-0.20	-
	Ni(P)-2	95	0.3617	2.52	-
	Amorphous	-	-	-	-
-1	Ni(P)-1	98	0.3524	-0.11	-
	Ni(P)-2	100	0.3618	2.55	-
	Ni_2P	96	0.5884	0.42	0.3382

Table 4 Structural and microstructural parameters as a function of applied potential for 20 min

Potential (V)	Phases	$\langle L \rangle$ (nm) (± 1)	a (nm) ($\pm 10^{-4}$)	Δa (%)
-1.3	Ni(P)-1	10	0.3526	-0.05
	Ni(P)-2	51	0.3631	2.91
	Amorphous	-	-	-
-1.15	Ni(P)-1	9.6	0.3527	-0.03
	Ni(P)-2	80	0.3623	2.69
	Amorphous	-	-	-
-1	Ni(P)-1	9.8	0.3532	0.11
	Ni(P)-2	89	0.3631	2.91
	Amorphous	-	-	-

structure of the Ni-P deposits is far from the thermodynamic equilibrium.

Phosphorous can be co-deposited with nickel from solutions containing both Ni and P ions. Electrolytic formation of nickel takes place in the fcc structure and the co-deposition of phosphorous occurs in the octahedral interstitial sites. The amount of P influences the Ni-P alloy structure which undergoes transitions from crystalline to NC and eventually becomes amorphous with increasing P content owing to P atoms disturbing the regular arrangement of Ni atoms [24]. During the co-deposition process, the reduction of Ni^{+2} ions at an active center on the cathode surface is followed by the surface diffusion of the Ni adatom to a suitable crystal lattice site. By increasing the P content in the deposit, the rate of fresh nucleus formation becomes higher than that of growth of an existing crystal nucleus leading to a deposit crystallite size refinement. Therefore, nucleus growth ceases at a critical P content, giving rise to the formation of an amorphous structure having short-range

order over a few atomic distances. Mahalingam et al. have obtained a polycrystalline fcc structure at lower P concentrations (<13.5 at.%) which transformed into an amorphous structure with increasing P content in the deposit [25]. It is generally accepted that low-P alloys are supersaturated NC Ni(P) solid solution, high-P alloys are fully amorphous, while medium-P alloys are a mixture of amorphous and NC structures.

Figure 6 shows the relative proportion of the Ni(P) solid solutions as a function of applied potential for 10 and 20 min. The main component is the low-P-content Ni(P)-1 solid solution. The amorphous fraction reaches a maximum value of about 26 % for sample D. Nevertheless, for a deposition time of 10 min, the amorphous fraction increases slightly from 8 % for sample C to 13 % for sample B. Accordingly, coatings with a phosphorous content of about 10–12 at.% can be regarded as partially amorphous, whereas those with approximately 8 at.% P can be considered NC.

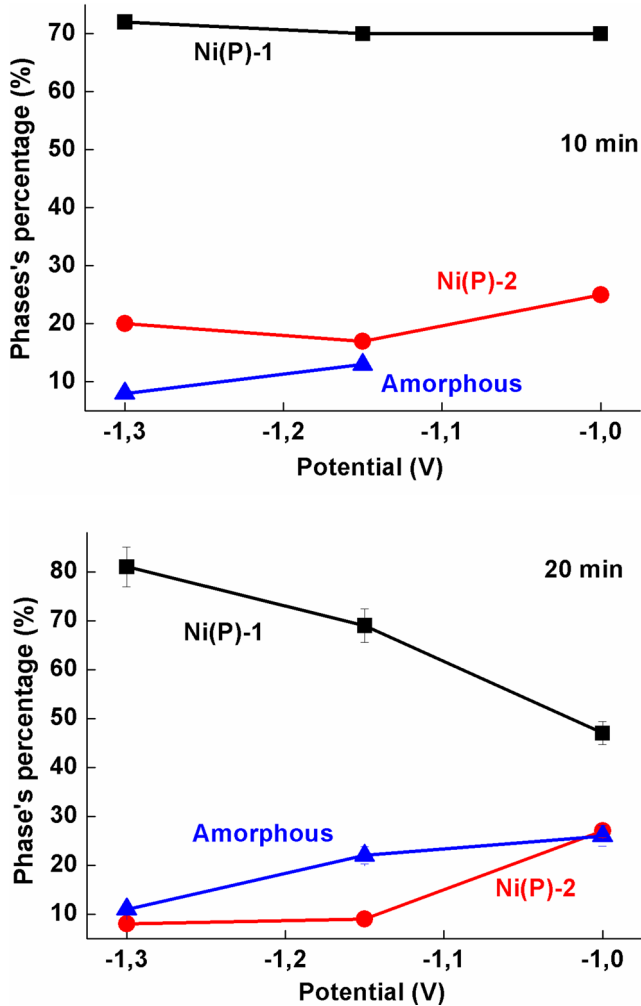


Fig. 6 Evolution of the phases' fraction as a function of the applied potential during 10 and 20 min

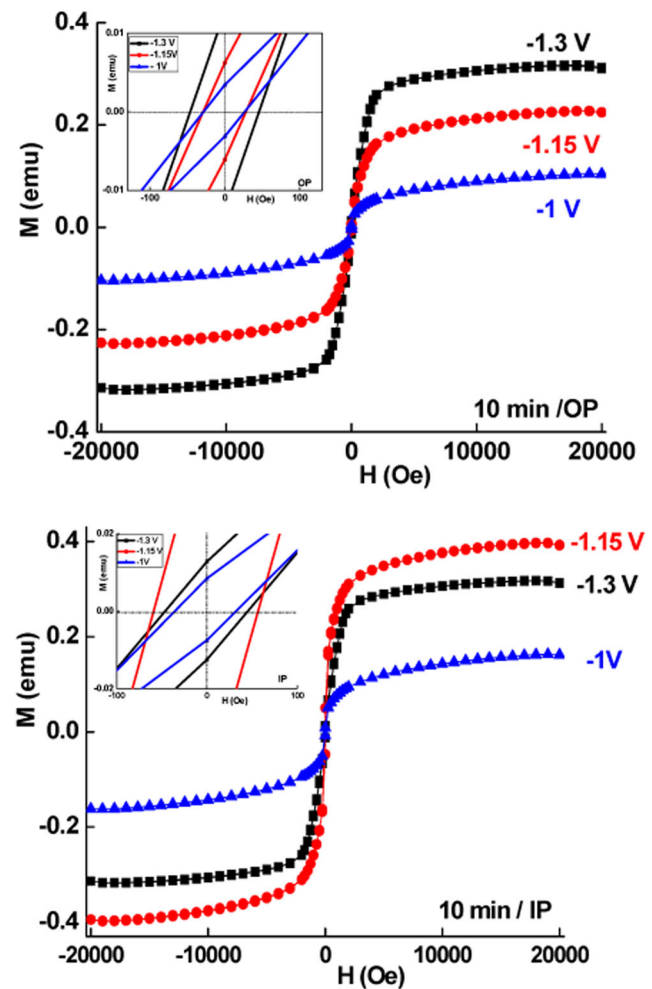


Fig. 7 Magnetic hysteresis curves of the films deposited for 10 min in two applied field directions. The inset is the zoom-in information at low field

The average crystallite size of the Ni(P)-1 solid solution increases from 10 nm at -1.3 V to about 98 nm at -1 V for a deposition time of 10 min, while it remains nearly constant (~ 10 nm) for 20 min (Table 3). In the case of the Ni(P)-2 solid solution, the average crystallite size varies slightly from 93 to 100 nm for a deposition time of 10 min and decreases from 89 nm at -1 V to 51 nm at -1.3 V for a deposition time of 20 min (Table 4). The supersaturating of the Ni structure by P can inhibit the growth of Ni crystallites whose size becomes smaller until complete formation of the solid solution. The significant grain refinement can be due to the grain refiner such as saccharin which is used in the composition bath to retard the grain growth of deposits [1].

Phosphorous content is essential in establishing the structure of the Ni-P matrix. The lattice parameters of the NC Ni(P) solid solutions (Tables 3 and 4) deviate weakly from the equilibrium value of the perfect Ni crystal $a_0 = 0.3528$

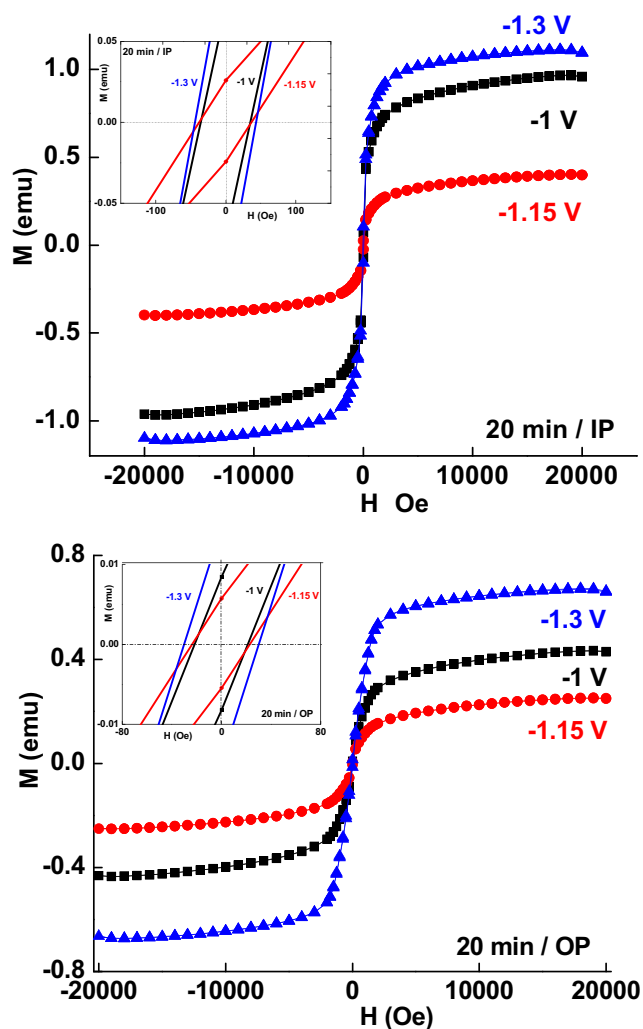


Fig. 8 Magnetic hysteresis curves of the films deposited for 20 min, in two applied field directions. The inset is the zoom-in information at low field

nm. This might be related to the size closeness of the host Ni ($r_{Ni} = 0.135$ nm) and the dissolved P ($r_P = 0.128$ nm) atoms. In fact, P simply replaces some of the host ones to give a substitutional fcc Ni(P) solid solution with a lattice parameter merely identical to that of the fcc Ni structure. The relative deviation $\Delta a = (a - a_0)/a_0$ of the lattice parameter of the Ni(P)-1 solid solution varies between -0.37 and -0.03 %, while that of the Ni(P)-2 is much greater (2.52–2.91 %). Such relative deviations can be ascribed to the variation of the P content in the Ni lattice. Hence, the Ni(P)-2 structure can be considered as a super-saturate solid solution. Indeed, if we suppose that Vegard's law [26] is valid in the case of the Ni(P) solid solution, the P concentration which is calculated from the measured lattice parameter is found to be 0.08–1.05 at.% P for Ni(P)-1 and 7.2–8.31 at.% P for Ni(P)-2. Therefore, the Ni(P)-1 can be considered as an equilibrium solid solution where the solubility limit of P in the Ni lattice is enhanced to 1 at.% because of the lattice strained in nanocrystallines. However, the Ni(P)-2 structure can be considered as a supersaturated solid solution since the P content is about 22.5~25 times the equilibrium solubility of P into the Ni lattice. The P content in the Ni(P) solution nanophase crystallized from an amorphous Ni₈₀P₂₀ alloy was found to be 10~15 times the equilibrium solubility [27]. In spite of the fact that the solid solubility of P in Ni is negligible at lower temperature, it is possible to produce a highly supersaturated Ni(P) solid solution with electrodeposition since the P solubility in the NC Ni solution may be considerably enhanced. It has been reported that the amount of co-deposited P with Ni solid solution in the electrodeposited Ni-P alloys is as high as 12 at.% [28]. In the electrodeposited NC Ni(P) with grain size in the range of 5–10 nm, the P concentration was approximately 1.2 wt% [29]. The large volume fraction of grain boundaries and/or internal interfaces in the NC alloys provides a great potential for the solubility improvement. The enhancement in the solubility during grain size

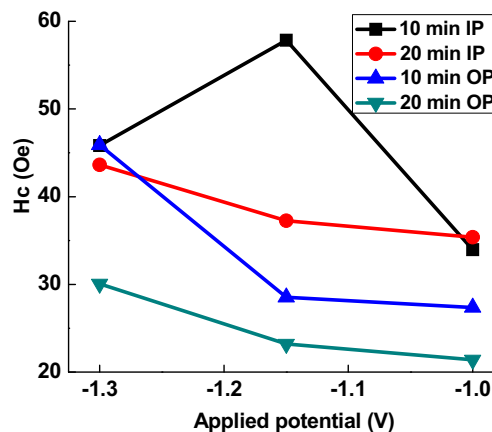


Fig. 9 Variation of coercivity as a function of the applied potential

refinement can be ascribed to the increase of Gibbs free energy resulting from the introduction of high-energy grain boundaries.

The hysteresis loops of NiP samples are presented in Figs. 7 and 8 as a function of the applied potential for 10- and 20-min deposition times, respectively. The insets are the zoom-in information at low fields. One observes that the Ni-P films are magnetic and the hysteresis loops are extremely thin for all samples. Since the amorphous Ni-P alloy and all other Ni-P compounds are paramagnetic, the magnetic properties of the nanocrystalline Ni-P films are due to the presence of bcc Ni(P)-1 and Ni(P)-2 solid solutions.

The shape of a hysteresis curve is determined partly by the domain state which can be distinguished by the squareness ratio M_r/M_s and the coercivity, H_c .

Depending on the morphology and microstructure of samples as well as the direction of the external applied field, significant differences in the coercivity field values are noticed. In fact, the coercivity decreases with increasing the applied potential for all samples except that of sample B when the applied field is parallel to the film plane where H_c reaches a maximum value of about 57.85 Oe (Fig. 9). The soft magnetic character of the deposits can be related to the reduction of the size of coherently diffracting domains.

Figure 10 represents the variation of the squareness ratio M_r/M_s as a function of the applied potential. One observes that the M_r/M_s ratio is plating condition (time and potential) dependent for the in-plane field direction. However, it is nearly constant for the out-of-plane field direction. The reduction of the M_r/M_s ratio can be linked to the amorphization process that leads to a reduction in magnetic anisotropy. From the value of the M_r/M_s ratio, it is possible to differentiate between single-domain (SD) and non-SD particles. Hence, the M_r/M_s ratio values which are in the range of 0.019–0.123 are much lower than the expected value for a random distribution of the easy axis for particles with uniaxial anisotropy (0.5) [30]. For sample B, the M_r/M_s value corresponds to a pseudo-single domain (PSD), while those

of the other samples (< 0.1) correspond to a multidomain (MD) [31]. For the latter, the change of the magnetization can be accomplished by the translation of the domain wall, an energetically easy process, in relatively low fields.

4 Conclusions

Ni-P coatings were prepared by electrodeposition using different plating conditions. The phosphorous content is medium (8.64–12.21 at.%) at the surface and low (4.1–6.59 at.%) across the depth. The deposits exhibit either a composite structure or a mixture of the NC Ni₂P (5 %) compound and Ni(P)-1 and Ni(P)-2 solid solutions. The P content in the Ni(P)-2 nanophase is found to be about 22.5 to 25 times that of the equilibrium solid solubility. All samples exhibit a soft magnetic character with coercivity lower than 58 Oe. The M_r/M_s values (< 0.1) correspond to MD for all samples except that of sample B which corresponds to PSD.

Acknowledgments This work was supported by the DGRSDT/PNR project no. 27/53, 2011 (MESRS) Algeria.

References

1. Tebbakh, S., Messaoudi, Y., Azizi, A., Fenineche, N.E., Schmerber, G., Dinia, A.: *Trans. IMF* **93**, 196 (2015)
2. Kim, D., Park, D.-Y., Yoo, B.Y., Sumodjo, P.T.A., Myung, N.V.: *Electrochim. Acta* **48**, 819 (2003)
3. Jothi, S., Jianshe, L., Wei, S.: *J. Alloys Compds.* **571**, 183 (2013)
4. Mallory, G.O., Hajdu, J.: *Electroless plating: fundamental and applications*. AESF, USA (1990)
5. Jeong, D.H., Erb, U., Aust, K.T., Palumbo, G.: *Scripta Mater.* **48**, 1067 (2003)
6. Daly, B.P., Barry, F.J.: *Int. Mater. Rev.* **48**, 326 (2003)
7. Haidu, J.: *Trans. Inst. Met. Finish* **75**, B7 (1997)
8. Steplewski, W., Dziedzic, A., Borecki, J., Koziol, G., Serzysko, T.: *Circuit World* **40**, 7 (2014)
9. Clark, P., Wang, X., Oyama, S.T.: *J. Catal.* **207**, 256 (2002)
10. Jiaqiang, G., Yating, W., Lei, L., Bin, S., Wenbin, H.: *Mater. Lett.* **59**, 1665 (2005)
11. Zhang, L., Jin, Y.B., Wang, Z., Yang, Y.X., Jianyu, Q.: *Appl. Surf. Sci.* **255**, 1686 (2008)
12. Tjong, S.C., Chen, H.: *Mat. Sci. Eng.* **R45**, 1 (2004)
13. Bonino, J.-P.: *J. Appl. Elect.* **27**, 1193 (1997)
14. Lin, C.S., Lee, C.Y., Chen, F.J., Li, W.C.: *J. Electrochem. Soc.* **152**, C370 (2005)
15. Kumar, P.S., Nair, P.K.J.: *Mater. Process. Technol.* **56**, 511 (1996)
16. Martyak, N.M.: *Chem. Mater.* **6**, 1667 (1994)
17. Brenner, A., Couch, D.E., Williams, E.K.: *J. Rees. Nat. Bar. Stand.* **44**, 109 (1950)
18. MAUD program, www.ing.unitn.it/~maud/
19. Rietveld, H.M.: *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969)
20. Chen, B.H., Hong, L., Ma, Y., Ko, T.M.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 2668 (2002)
21. Sha, W., Murphy, C.J., Quinn, J.: *J. Alloys Compd.* **287**, L7 (1999)

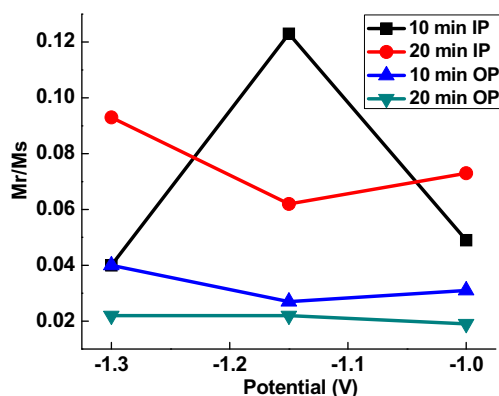


Fig. 10 Squareness ratio M_r/M_s as a function of the applied potential

22. Balaraju, J.N., Millath Jahan, S., Jain, A., Rajam, K.S.: *J. Alloys Compd.* **436**, 319 (2007)
23. Ashby, M.F., Jones, D.R.H.: *Engineering Materials 2: An introduction to microstructure, processing and design*, second ed., vol. 17. Butterworth Heinemann, Oxford (1998)
24. Luborsky, F.E.: *Amorphous Metallic Alloys*. Butterworths, London (1983)
25. Mahalingam, T., Raja, M., Thanikaikarasan, S., Sanjeeviraja, C., Velumani, S., Moon, H., Kim, Y.D.: *Materials* **58**, 800 (2007)
26. Hentschel, T.H., Isheim, D., Kirchheim, R., Müller, F., Kreye, H.: *Acta Mater.* **48**, 933 (2000)
27. Färber, B., Cadel, E., Menand, A., Schmitz, G., Kirchheim, R.: *Acta Mater.* **48**, 789 (2000)
28. Lu, K., Sui, M.L., Lück, R.: *Nano Struct. Mater.* **4**, 465 (1994)
29. Fournet, G.: *J. Phys. Radium* **14**, 374 (1953)
30. Stoner, E.C., Wohlfarth, E.P.: *R. Soc. Lond. A* **240**, 599 (1948)
31. Fallot, M.: *Ann. Phys.* **6**, 305 (1936)