

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 hypophosphite 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).

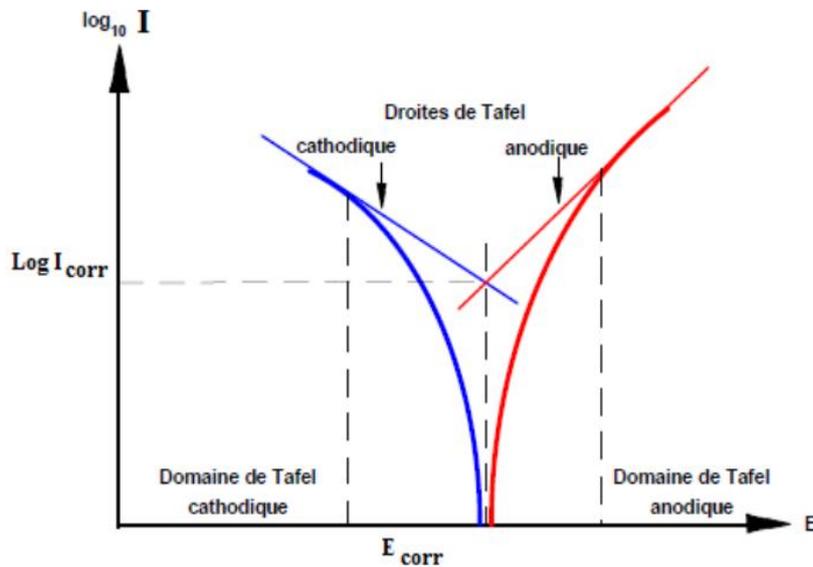


Figure II.11 : représentation d'une courbe du Tafel.

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 :

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