
Classification des nanomatériaux selon leur dimensionnalité

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 (ii) 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.

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)

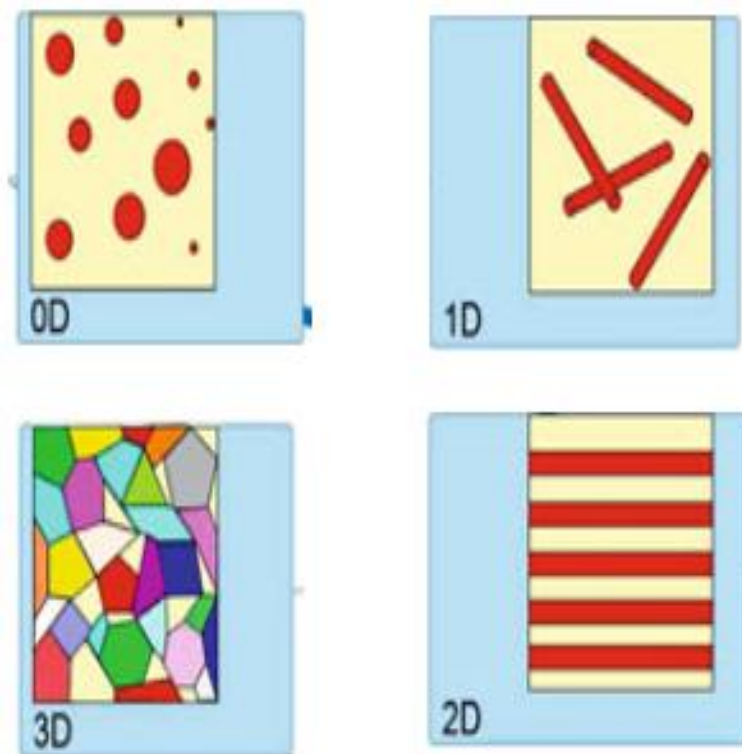


Figure I.1 : Classification des nanomatériaux selon leur dimensionnalité (Ngô, et al 2014).

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.

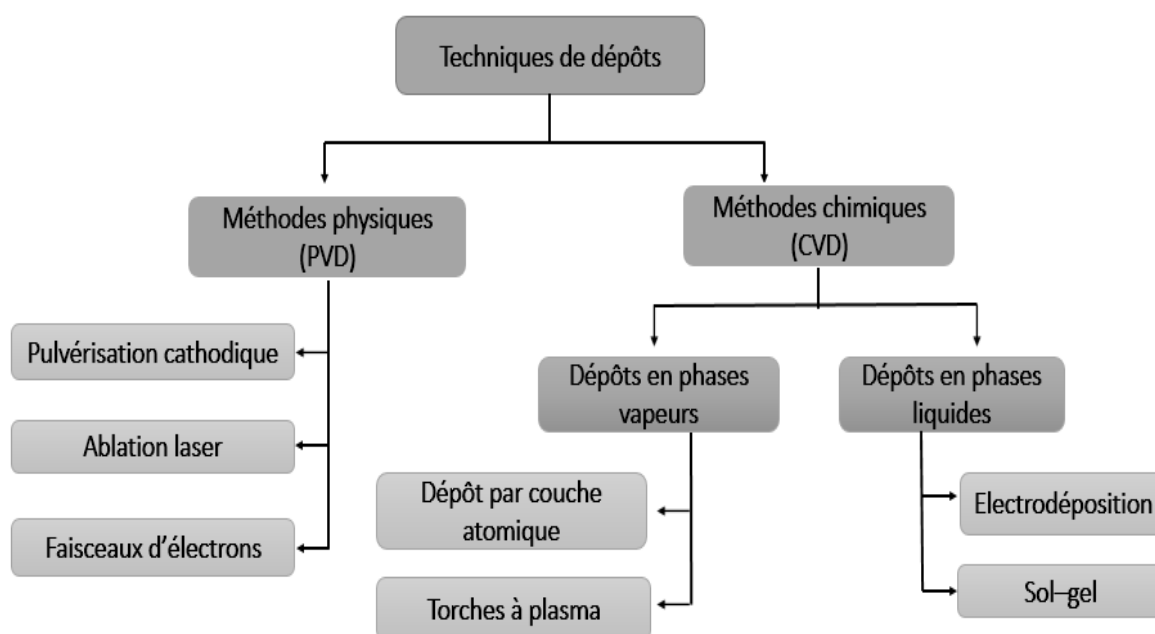


Figure I.2 : Méthodes générales de dépôt.

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.

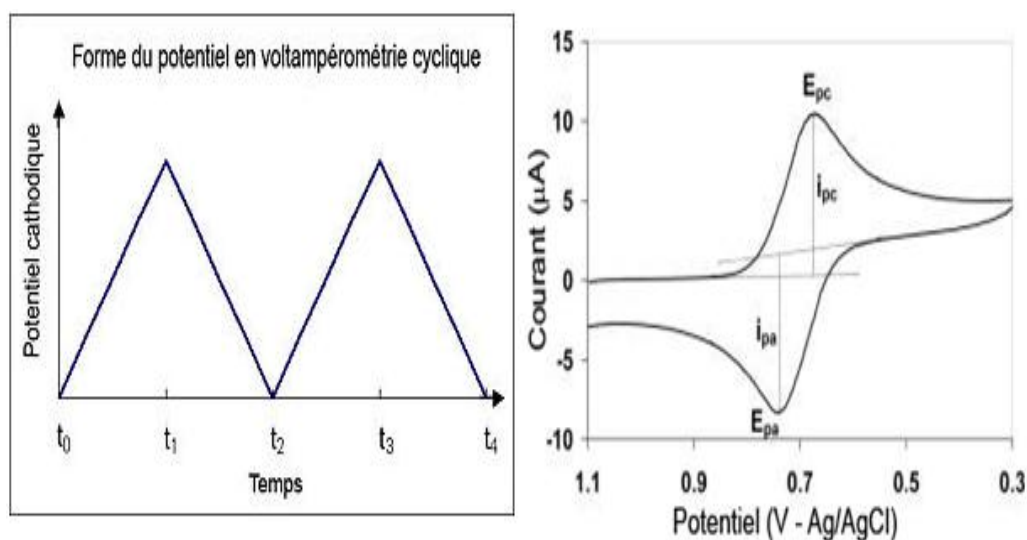


Figure I.3 : Balayage en potentiel et réponse du courant en fonction du potentiel.

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) :

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

- ✓ 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 Ni_3P 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 Ni_3P . Dans les couches électrolytiques Ni–P, la présence du phosphore Ni_3P 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 Ni_3P dans les alliages Ni–8,8P et Ni–8,2P–6,2Re traités thermiquement jusqu'à 773 K (Wojewoda, et al 2016).

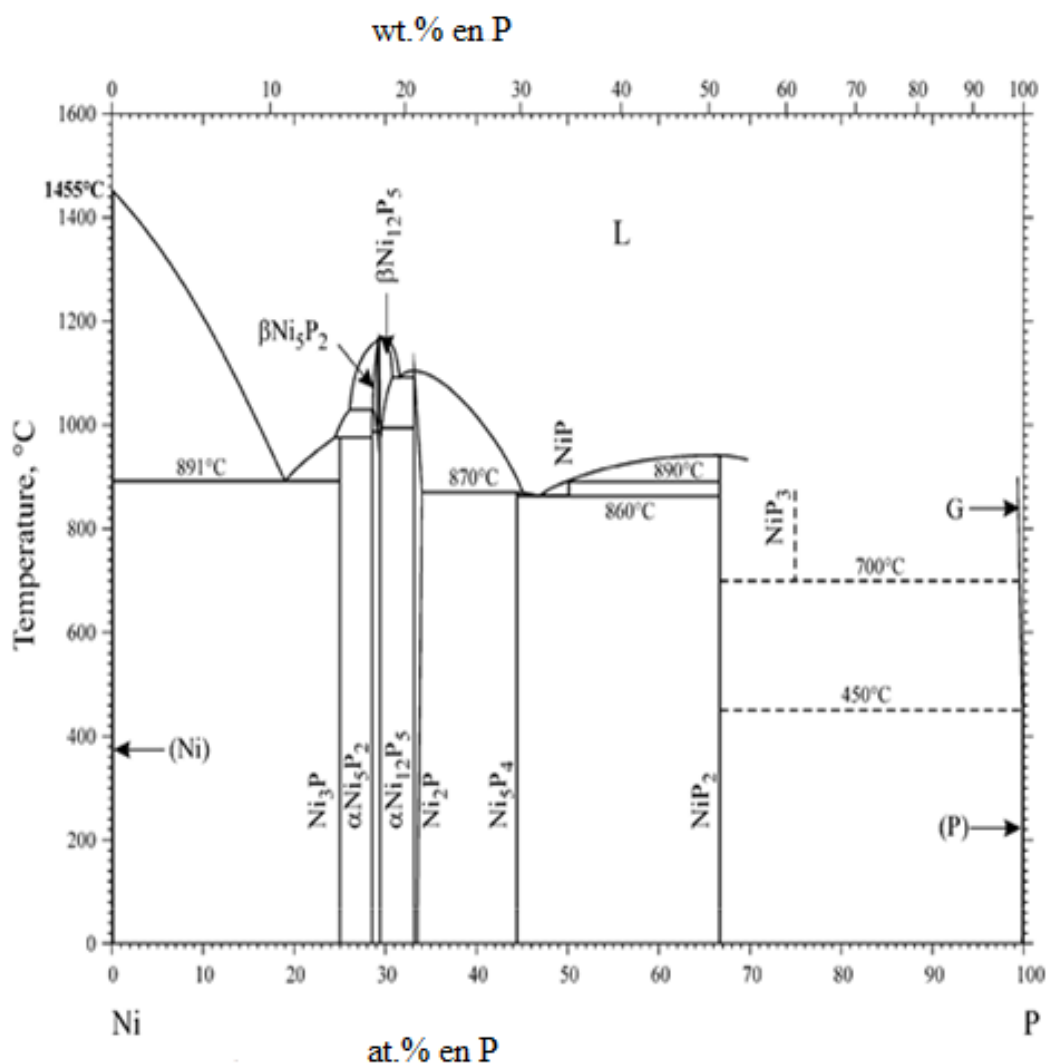


Figure I.4: Diagramme d'équilibre du système binaire Ni-P (Nash 1991).

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 Ni_5P_2 et 27.3 at. % pour Ni_8P_3 . D'après le diagramme d'équilibre, la phase Ni_5P_2 subit une transformation polymorphique à 1025°C. Les structures des phases $\alpha\text{Ni}_5\text{P}_2$ et $\beta\text{Ni}_5\text{P}_2$ sont généralement inconnues (Larsson 1965). Il'nitskaya et al. ont supposé que le phosphore Ni_8P_3 est l'un des polymorphes de Ni_5P_2 (Il'nitskaya, et al 1987). La phase métastable Ni_5P_2 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_3P	Tétraгонаle	0,895	0,895	0,438
28,3	$\alpha\text{Ni}_5\text{P}_2$	Trigonale	1,231	1,231	0,466
29,4– 30,7	$\beta\text{Ni}_{12}\text{P}_5$	Tétraгонаle	0,846	0,846	0,507
29,4	$\alpha\text{Ni}_{12}\text{P}_5$	Tétraгонаle	0,846	0,846	0,507
33,3–34,0	Ni_2P	Hexagonale	0,585	0,585	0,338
27,3	Ni_8P_3	Trigonale	0,661	0,661	3,791
28,7–29,2	$\beta\text{Ni}_5\text{P}_2$	Trigonale	1,231	1,231	0,466
44,4	Ni_5P_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'électronique 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. Hentschel 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'une 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 $\text{Ni}_{90,72}\text{P}_{9,28}$ (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 ($10^{-3} \text{ K cm}^3/\text{mol}$) dans les composés $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$ et $\text{Ni}_{77}\text{P}_{23}$, 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, Sharmaand and Singh 2013, Wang et al 2013).