



**HAL**  
open science

# Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique

Aurélie Godon

► **To cite this version:**

Aurélie Godon. Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique. Autre. Université de La Rochelle, 2010. Français. NNT : 2010LAROS312 . tel-00665264

**HAL Id: tel-00665264**

**<https://theses.hal.science/tel-00665264>**

Submitted on 1 Feb 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université de La Rochelle



Laboratoire d'Études des Matériaux en Milieux Agressifs

ÉCOLE DOCTORALE

Sciences pour l'Environnement Gay Lussac

**THÈSE**

présentée par :

**Aurélié GODON**

soutenue le 03 décembre 2010

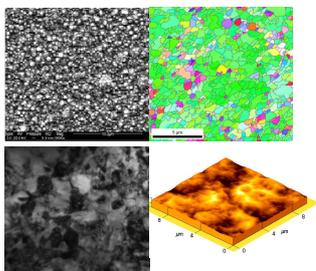
pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle

Discipline : *Génie des Matériaux*

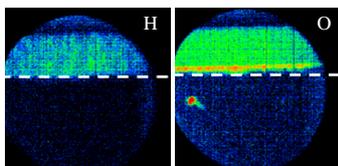
---

**Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés  
de nickel de taille de grain nanométrique**

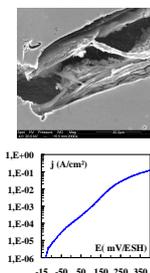
---



*Microstructure*



*Composition*



*Propriétés*

JURY :

Eric ANDRIEU  
Yves BRECHET  
Guy DIRRAS  
Eric HUG  
Maria SARRET  
Xavier FEAUGAS  
Catherine SAVALL

Professeur, ENSIACET-CIRIMAT, Toulouse  
Professeur, SIMaP, Université de Grenoble INP  
Professeur, LPMTM-CNRS, Université Paris 13  
Professeur, ENSICAEN-CRISMAT, Université de Caen  
Professeur, ELECTRODEP, Université de Barcelone  
Professeur, LEMMA, Université de La Rochelle  
Maître de conférences, LEMMA, Université de La Rochelle

*Président  
Rapporteur*

*Rapporteur  
Directeur de Thèse  
Co-Dir. de Thèse*



## **- REMERCIEMENTS-**

*Le travail rapporté dans ce manuscrit a été mené dans le cadre d'un financement ANR jeune chercheur et réalisé au laboratoire d'Etudes des Matériaux en Milieux Agressifs (LEMMA) de l'Université de La Rochelle.*

*J'exprime ma reconnaissance aux deux directeurs du laboratoire M. Philippe Refait et M. Xavier Feaugas pour m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire et permis de réaliser mon stage de master 2 et ce travail de thèse dans les meilleurs conditions.*

*Je remercie M. Yves Brechet, professeur à l'Université de Grenoble, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse. J'adresse également mes remerciements à :*

*M. Guy Dirras, professeur de l'Université de Paris 13*

*Mme. Maria Sarret, professeur de l'Université de Barcelone*

*M. Eric Andrieu, professeur à l'ENSIACET de Toulouse*

*M. Eric Hug, professeur de l'Université de Caen,*

*pour leur participation au jury, l'intérêt porté à ces travaux de recherche, leurs observations et commentaires constructifs.*

*Je remercie tout particulièrement M. Guy Dirras et Mme. Maria Sarret qui ont accepté la charge d'être rapporteurs.*

*Je tiens également à remercier les personnes qui ont encadré mon travail tout au long de ces trois années de thèse.*

*Catherine Savall, qui m'a donné l'opportunité d'effectuer un travail de recherche. Merci Cathy de m'avoir fait confiance, dirigée et supportée pendant ces 3 ans (surtout pendant la rédaction !). J'avoue que ça n'a pas toujours été facile mais ne dit on pas « qui aime bien châtie bien ». Ton soutien et ton expérience m'ont aidé à avancer autant dans mes travaux de laboratoire que dans la mise en forme des rapports. L'envie que tu as de vouloir tout comprendre, tes exigences, ta rigueur (sur la rédaction et la validité des résultats expérimentaux) ont permis d'aboutir à ce manuscrit de thèse. Ton professionnalisme restera pour moi un exemple.*

*Xavier Feugas, qui a également cru en moi et a su me guider dans l'exploitation des résultats. J'ai de nombreuses fois apprécié tes compétences en microscopie électronique en transmission et en mécanique. Je te suis reconnaissante pour ta patience, également pour le temps passé avec moi devant l'ordinateur pour m'expliquer les notions de dureté, contrainte, ... mais aussi pour m'avoir aidé à donner un sens aux différents résultats expérimentaux (trouver les bonnes représentations graphiques).*

*Juan Creus, qui m'a aidé dans mes travaux de recherche. Merci pour ta disponibilité et pour l'écoute que tu m'as accordée ce qui m'a permis dans certains cas je te l'avoue de relâcher un peu la tension. Je te remercie également pour tes conseils scientifiques et pédagogiques (pour les enseignements).*

*Ma gratitude s'adresse également à tout le personnel technique :Christelle, Cyril, Stéphane et Bruno.*

*Christelle, pour nos moments de discussion sur un peu tout, notre super covotage (bon d'accord c'est toujours toi qui conduisait !), ton apprentissage des normes Hygiène et Sécurité et sans oublier René La Taupe.*

*Bruno, le Mac Gyver du laboratoire (y a un problème alors il y a toujours une solution), merci pour tes idées de montages expérimentaux et la préparation comme d'habitude de la fameuse chamarrure.*

*Stéphane, merci d'avoir réalisé les essais de microdureté, pour le temps passé à vouloir comprendre pourquoi la machine de microtraction ne voulait pas nous donner les bonnes valeurs de contraintes, et pour ton aide pour la découpe de tous mes échantillons quel qu'ils soient.*

*Cyril, merci pour ta bonne humeur et ta disponibilité, mais également pour toutes les commandes de produits chimiques que tu as réalisées.*

*Je remercie également Mme Egle Conforto du Centre Commun d'Analyses pour sa disponibilité lors des séances de microscopie électronique à balayage et en transmission, et pour son enseignement de la microscopie afin que je devienne autonome sur le MEB. Merci également pour les conseils donnés pour la préparation d'échantillons pour le MET ce qui m'a permis de découvrir l'univers des petits échantillons et aussi pour les longs moments passés lors des séances EBSD à chercher les conditions les plus appropriées.*

*Merci à M. Luc Pichon, de l'Université de Poitiers, et M. Claude Armand, de L'INSA de Toulouse, pour leur collaboration à ce travail de recherche en ce qui concerne les analyses de composition réalisées par SDL et par SIMS.*

*Je tiens à remercier vivement Danielle (pour son écoute), Jamaa (petites discussions), Martine (organisation de la soutenance), ainsi que l'ensemble du personnel du laboratoire pour la bonne ambiance qui a régné en ces lieux durant ces trois années*

*Une pensée à tous les thésards que j'ai pu rencontrer aux cours de ma thèse (Hafida, David, Andréa, Abdelali, Choukri, Simon, ...). Pour ceux qui ont fini et qui sont partis merci de m'avoir transmis votre savoir et pour les autres, courage pour la suite. Je l'ai fait alors pourquoi pas vous?*

*Merci à tous mes collègues moniteurs de la promotion (2007-2010) avec qui j'ai partagé mes joies de l'enseignement et un atelier projet super sympa : l'Après Pétrole. Mais surtout merci à Andréa, Thomas, Guillaume, Arnaud et Benjamin pour les petites soirées passées entre amis à parler de tout sauf du boulot !!!*

*Pour finir je tiens à remercier vivement ma famille, surtout mes parents (Marie-line et Gérard) qui ont toujours cru en moi, qui m'ont aidée à trouver ma voie, suivie et encouragée à faire des études qui me plaisaient et accompagnée dans les moments de doute. Merci de m'avoir soutenue durant cette thèse et d'avoir supporté les moments de peur et de joie au téléphone.*

*Je n'oublierais pas non plus ma sœur Cilou toujours présente les jours J et mon 'ti' frère Jérôme confident précieux et indispensable.*

*Merci à mes beaux- parents pour leur soutien moral, Martine pour me changer les idées et beau papa (le dimanche pendant le café avec son chocolat) pour « alors ça avance la recherche », moi « ben oui comme d'habitude, je cherche ».*

*Je remercie également, Hans, mon époux, qui a su me remonter le moral pendant mes moments de doute, d'angoisse, parfois de grand stress et qui a eu à supporter mes sautes d'humeur .... Merci pour ton soutien de chaque jour.*

*Enfin comme il n'est pas possible de citer toutes les personnes qui ont de près ou de loin collaboré à la réalisation de ce travail je lance un remerciement général à toutes celles qui se reconnaîtront et aux autres ...*

---

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>5</b>
<b>A – MATERIAUX METALLIQUES NANOSTRUCTURES.....</b>	<b>9</b>
<b>A.I – Généralités.....</b>	<b>9</b>
A.I.1 – Aspects structuraux.....	9
A.I.2 – Différentes techniques d'élaboration.....	12
<b>A.II – Electrodeposition de revêtements métalliques.....</b>	<b>15</b>
A.II.1 – Aspects généraux.....	15
A.II.2 – Mécanismes de l'électrodeposition.....	17
A.II.3 – Aspects cinétiques.....	20
A.II.3.1 – Réaction limitée par le transfert de charge.....	21
A.II.3.2 – Influence du transport de masse.....	21
A.II.4 – Aspects théoriques de l'électrocristallisation.....	23
A.II.4.1 – La nucléation.....	23
A.II.4.2 – Stades initiaux de la croissance.....	26
<b>A.III – Microstructure des revêtements électrodéposés.....</b>	<b>28</b>
A.III.1 – Influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure.....	30
A.III.2 – Taille de grain.....	31
A.III.3 – Morphologie de surface.....	33
A.III.4 – Texture cristallographique.....	34
A.III.5 – Défauts structuraux.....	35
A.III.6 – Contraintes internes.....	36
<b>A.IV – Influence des additifs.....</b>	<b>36</b>
<b>A.V – Influence d'un régime pulsé.....</b>	<b>38</b>
A.V.1 – Généralités.....	38
A.V.2 – Paramètres du régime pulsé.....	39
A.V.3 – Influence sur la cristallisation.....	40

---

<b>B</b>	<b>– CAS DU NICKEL.....</b>	<b>42</b>
<b>B.I</b>	<b>– Caractéristiques des bains de nickelage.....</b>	<b>42</b>
B.I.1	– Composition des bains.....	42
B.I.2	– Bain au sulfamate de nickel.....	43
<b>B.II</b>	<b>– Caractérisation de la microstructure.....</b>	<b>45</b>
B.II.1	– Identification de la texture.....	45
B.II.2	– Identification de la morphologie.....	45
B.II.3	– Influence des paramètres généraux sur la microstructure.....	46
B.II.4	– Influence des paramètres sur la microstructure dans le cas du régime pulsé.....	47
<b>B.III</b>	<b>– Propriétés mécaniques et électrochimiques.....</b>	<b>48</b>
B.III.1	– Propriétés mécaniques.....	48
B.III.2	– Propriétés électrochimiques.....	53
 <b>CHAPITRE II : METHODOLOGIE ET CARACTERISATION.....</b>		<b>57</b>
 <b>A – PRINCIPAUX CONSTITUANTS D’UN MONTAGE D’ELECTRODEPOSITION ET METHODOLOGIE.....</b>		<b>60</b>
<b>A.I</b>	<b>– Bain sulfamate de nickel.....</b>	<b>61</b>
<b>A.II</b>	<b>– Caractéristiques du montage.....</b>	<b>61</b>
A.II.1	– La contre-électrode.....	62
A.II.2	– Le substrat.....	62
A.II.3	– Caractéristiques du potentiostat.....	64
A.II.4	– Protocole utilisé.....	65
<b>A.III</b>	<b>– Techniques électrochimiques.....</b>	<b>66</b>
A.III.1	– Intérêt d’un réacteur d’élaboration des revêtements.....	66
A.III.2	– Etude du comportement électrochimique du bain par voltamétrie cyclique.....	66
A.III.3	– La méthode chronopotentiométrique.....	69
<b>B</b>	<b>– TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....</b>	<b>70</b>
<b>B.I</b>	<b>– Analyse microstructurale.....</b>	<b>71</b>
<b>B.II</b>	<b>– Analyse de composition.....</b>	<b>83</b>

<b>C</b>	<b>– PROPRIETES ETUDIEES.....</b>	<b>87</b>
<b>C.I</b>	<b>– Préparation de surface.....</b>	<b>87</b>
C.I.1	– Préparation des échantillons pour électropolissage.....	87
C.I.2	– Conditions de polissage électrolytique.....	87
<b>C.II</b>	<b>– Analyses électrochimiques : milieu d'étude pour les essais de polarisation.....</b>	<b>88</b>
<b>C.III</b>	<b>– Propriétés mécaniques.....</b>	<b>89</b>
C.III.1	– Microdureté.....	89
C.III.2	– Traction.....	90
<b>CHAPITRE III : ELABORATION ET CARACTERISATION DES REVETEMENTS.....</b>		<b>93</b>
<b>A</b>	<b>– ELABORATION DES REVETEMENTS.....</b>	<b>96</b>
<b>A.I</b>	<b>– Régime continu.....</b>	<b>96</b>
<b>A.II</b>	<b>– Régime pulsé.....</b>	<b>97</b>
<b>A.III</b>	<b>– Conditions étudiées et stratégie de l'étude.....</b>	<b>99</b>
<b>B</b>	<b>– C A R A C T E R I S A T I O N S T R U C T U R A L E E T MORPHOLOGIQUE.....</b>	<b>102</b>
<b>B.I</b>	<b>– Analyse de texture.....</b>	<b>102</b>
<b>B.II</b>	<b>– Morphologie de surface.....</b>	<b>110</b>
<b>B.III</b>	<b>– Bilan structural et corrélation avec les conditions d'élaboration.....</b>	<b>114</b>
<b>C</b>	<b>– C A R A C T E R I S A T I O N M I C R O S T R U C T U R A L E.....</b>	<b>117</b>
<b>C.I</b>	<b>– Notion de taille de grain et nature des joints de grains.....</b>	<b>117</b>
C.I.1	– Analyse de la taille de grain par DRX.....	117
C.I.2	– Analyse par EBSD.....	118
C.I.2.1	– Analyse des cartographies EBSD.....	119
C.I.2.2	– Analyse de la taille de grain.....	120
C.I.2.3	– Nature des joints de grains.....	122

C.I.3	– Analyse et de la taille de grain par MET.....	124
C.I.4	– Corrélation entre les différentes techniques.....	128
C.I.5	– Etude de la distribution de la taille des grains.....	130
<b>C.II</b>	<b>– Microstructures particulières.....</b>	<b>133</b>
C.II.1	– Les sphérolites.....	133
C.II.2	– Morphologie orientée.....	135
C.II.3	– Revêtements bimodaux.....	140
<b>D</b>	<b>– CARACTERISATION DE LA COMPOSITION.....</b>	<b>141</b>
<b>D.I</b>	<b>– Dépôts en régime continu.....</b>	<b>141</b>
D.I.1	– Dépôt 50mA/cm <sup>2</sup> , $\theta = 100\%$ .....	141
D.I.2	– Dépôt 5 mA/cm <sup>2</sup> , $\theta = 100\%$ .....	143
D.I.3	– Dépôt 1 mA/cm <sup>2</sup> , $\theta = 100\%$ .....	145
<b>D.II</b>	<b>– Dépôt en régime pulsé.....</b>	<b>146</b>
<b>D.III</b>	<b>– Estimation du niveau de contamination.....</b>	<b>148</b>
<b>CHAPITRE IV : PROPRIETES MECANIQUES ET ELECTROCHIMIQUES DES REVETEMENTS DE NICKEL.....</b>		
<b>155</b>		
<b>A</b>	<b>— ETUDE DE PROPRIETES MECANIQUES.....</b>	<b>158</b>
<b>A.I</b>	<b>– Généralités sur la microdureté.....</b>	<b>158</b>
A.I.1	– Influence des conditions d’élaboration sur la microdureté.....	159
A.I.2	– Influence de la taille de grain et de l’orientation cristallographique sur la loi de Hall-Petch.....	160
<b>A.II</b>	<b>– Essai de traction simple.....</b>	<b>172</b>
A.II.1	– Déformation par traction simple : généralités.....	172
A.II.2	– Méthodologie.....	173
A.II.3	– Comportement en traction simple et observations MEB.....	174
<b>B</b>	<b>– PROCEDURES DE L’ETUDE POUR LA REACTIVITE.....</b>	<b>179</b>
<b>B.I</b>	<b>– Echantillons d’études.....</b>	<b>179</b>
<b>B.II</b>	<b>– Stratégie de l’étude.....</b>	<b>180</b>

---

<b>C</b>	<b>– ETUDE DES REVETEMENTS PAR POLARISATION ANODIQUE ET CATHODIQUE.....</b>	<b>182</b>
<b>C.I</b>	<b>– Modèle de dissolution du nickel.....</b>	<b>182</b>
<b>C.II</b>	<b>– Modèle décrivant la Réaction d'Evolution de l'Hydrogène (REH).....</b>	<b>187</b>
<b>C.III</b>	<b>– Comportement électrochimique des revêtements.....</b>	<b>189</b>
C.III.1	– Sans préparation de surface.....	189
C.III.2	– Analyse après un pré-traitement cathodique.....	190
C.III.3	– Influence de la rugosité.....	192
C.III.4	– Bilan.....	197
<b>C.IV</b>	<b>– Influence des paramètres métallurgiques sur la réactivité électrochimique</b>	<b>198</b>
C.IV.1	– Influence des joints de grains.....	199
C.IV.2	– Effets concurrentiels.....	202
C.IV.3	– Bilan.....	205
C.IV.4	– Influence de la chimie : le rôle du soufre.....	207
	<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>211</b>
	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>215</b>
	<b>ANNEXES.....</b>	<b>225</b>



## - INTRODUCTION -

Les traitements de surfaces répondent à des besoins d'amélioration des propriétés mécaniques et anticorrosion des matériaux. Depuis quelques années, les nanomatériaux font l'objet d'un intérêt croissant visant à répondre à ces deux exigences, puisque ceux-ci semblent présenter des comportements physiques et chimiques attrayants. Cependant les mécanismes responsables de ces modifications ne sont pas encore élucidés. Les métaux de tailles de grains nanométriques sont caractérisés par un nombre important de joints de grains qui peut affecter de manière significative ces propriétés en comparaison à leurs homologues microcristallins. La plupart des études qui ont été réalisées jusqu'à présent se sont principalement intéressées à l'influence de la diminution de la taille de grain. Cependant ce paramètre seul ne peut expliquer les modifications observées. Effectivement, de nombreuses propriétés (dureté, dissolution, ...) sont conditionnées par l'état métallurgique du matériau (pureté, microstructure, porosités, défauts, ...) qui est largement influencé par la méthode de synthèse.

Les propriétés mécaniques améliorées des métaux nanocristallins sont souvent attribuées à l'affinement de la taille de grain, par exemple l'augmentation de la dureté lorsque la taille de grain diminue [Swygenhoven01]. Cependant, la limite de validité de la loi de Hall-Petch est différente suivant les études. Dans certains cas, celle-ci est vérifiée jusqu'à des tailles de grain de l'ordre de 30 nm en dessous desquelles la dureté semble diminuer, pour d'autres, la limite se trouve autour de 100 nm [Swygenhoven01, Meyers06]. En ce qui concerne les propriétés électrochimiques, les données bibliographiques sont moins nombreuses. L'augmentation du nombre de joints de grains dans les nanomatériaux peut engendrer des différences de réactivité. L'influence de la nanostructuration est pour l'instant controversée puisque suivant les systèmes étudiés, des effets bénéfiques ou au contraire néfastes ont été rapportés [Rofagha91, Kim03, Youssef04, Miyamoto08, Roy08]. En plus de cet effet « taille de grain », la composition semble jouer aussi un rôle important et en particulier le rôle du soufre dans les mécanismes de corrosion a été démontré [Marcus79]. La disparité des résultats publiés, en mécanique et en électrochimie, peut s'expliquer par la difficulté de maîtriser la microstructure et l'influence des imperfections de celle-ci (taux d'impureté, porosité, ...) qui sont rarement évaluées. Le plus souvent la microstructure du matériau d'étude fait l'objet d'une caractérisation succincte de surface et de taille de grain, l'influence des autres paramètres comme la composition chimique, la texture, les défauts, ... n'est pas prise en compte. La taille de grain seule ne permet pas d'expliquer toutes les différences de comportements observées et peu de travaux ont été capables de dissocier les effets d'ordre métallurgique de ceux associés à la chimie du matériau.

L'objectif de notre étude est donc de mieux comprendre l'influence de l'état métallurgique (taille de grain, orientation cristallographique, morphologie, ...) sur les propriétés mécaniques et

anticorrosion. Pour cela, nous avons apporté une attention particulière à la phase d'élaboration, les dépôts sont obtenus par électrodéposition en courant continu ou pulsé dans un bain au sulfamate de nickel sans additifs afin de minimiser les sources de contamination et en particulier l'incorporation du soufre. Les paramètres d'élaboration sont alors modifiés dans le but d'affiner la taille de grain. Ensuite, une caractérisation précise de ces revêtements est effectuée à l'aide de différentes techniques afin d'évaluer la microstructure à différentes échelles et d'identifier les contaminants. L'originalité de notre approche vise à tenter de dissocier différents effets d'ordre structural, morphologique ou chimique afin de mieux comprendre les relations structures/propriétés dans ce type de matériau. Ce manuscrit est constitué de quatre chapitres :

Le **chapitre I** est une synthèse bibliographique relative aux matériaux métalliques nanostructurés et se décompose en deux grandes parties. Dans un premier temps, une présentation générale sur la structure des nanomatériaux est exposée. La technique d'élaboration ainsi que l'influence de ces paramètres sur la microstructure sont alors présentées. Dans cette approche, nous mettons en évidence le besoin d'une caractérisation rigoureuse de la microstructure. Dans une deuxième partie, nous nous focalisons sur la synthèse de revêtement de nickel en présentant les bains de nickelage et l'influence des conditions d'élaboration sur les caractéristiques des dépôts et quelques propriétés.

Dans le **chapitre II**, les protocoles expérimentaux sont exposés, en commençant par le réacteur d'électrodéposition et le protocole de dépôt. L'élaboration est réalisée par une méthode chronopotentiométrique par courant imposé en régime continu et en régime pulsé. Dans une deuxième partie, les techniques d'analyses utilisées pour caractériser les revêtements sont décrites et peuvent être classées en deux groupes : analyse microstructurale (MEB, AFM, DRX, EBSD, MET) et analyse de composition (SIMS, GDOES). En fin de chapitre, les protocoles utilisés pour des essais de polarisation anodique et cathodique sont décrits, ainsi que ceux concernant les tests de microdureté et de traction uniaxiale.

Un récapitulatif des conditions de dépôts qui ont été testées est donné dans le **chapitre III** de même que la stratégie de l'étude qui a été mise en place. L'utilisation de nombreuses méthodes d'analyse permet une caractérisation précise à différentes échelles des états métallurgiques développés en terme de taille de grain, texture, contraintes internes, contaminants. En particulier, nous tenterons d'évaluer l'influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure et de corrélérer les résultats obtenus par les différentes techniques utilisées.

Les propriétés mécaniques et électrochimiques de nos revêtements sont étudiées dans le **chapitre IV**. L'influence de divers paramètres métallurgiques sur ces propriétés est alors abordée. Des essais de microdureté et de déformation par traction simple sont réalisés. Nous discuterons principalement de l'influence de la taille de grain et de l'orientation cristallographique sur les propriétés mécaniques dans le cas des revêtements développés. Pour clore ce chapitre, des courbes de polarisation anodique et cathodique des revêtements de nickel sont réalisées et sont comparées à celles obtenues pour des échantillons étalons présentant des caractéristiques différentes (taille de grain,

composition). Une stratégie d'étude a été mise en place afin d'évaluer l'influence des paramètres de surface (par exemple la rugosité), de taille de grain, de texture et de composition.

Enfin une conclusion générale sera présentée rappelant les résultats que nous avons obtenus, les limites de nos travaux et les perspectives qui sont envisagées.



# ***CHAPITRE I***

## ***SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE***

## ***SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE***

A travers une revue bibliographique, ce chapitre a pour objet de définir la notion de matériaux nanostructurés, le principe d'élaboration ainsi que la microstructure de ceux-ci.

Dans une première partie, les aspects structuraux des matériaux qualifiés de nanostructurés seront abordés afin de nous permettre, par la suite, de mieux comprendre l'influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques et électrochimiques. Après avoir rappelé les différentes méthodes d'élaboration de structures nanométriques, l'obtention des revêtements métalliques par électrodéposition sera décrite plus précisément. Les mécanismes intervenant pendant le procédé d'élaboration seront exposés ainsi que leurs aspects cinétiques. Les caractéristiques de ces revêtements électrodéposés vont être abordées en termes de texture, de taille de grain, de défauts structuraux, ...

Dans une deuxième partie, après une description générale sur les matériaux électrodéposés, nous nous focaliserons sur l'élaboration de revêtements de nickel par électrodéposition, en commençant par présenter les bains de nickel qui peuvent être utilisés ainsi que le choix du bain retenu pour notre étude. Une synthèse de l'état des connaissances sur la microstructure des revêtements électrodéposés de nickel sera exposée afin d'en dégager les lacunes et les axes de réflexions. A la fin de cette partie, l'état de l'art sur l'influence d'une diminution de la taille de grains sur les propriétés mécaniques et électrochimiques de ces dépôts sera présenté.

De cette synthèse se dessinera un plan de travail consistant à développer une bonne maîtrise de l'élaboration en association avec un large panel de techniques de caractérisation.

## **A – MATERIAUX METALLIQUES NANOSTRUCTURES**

### **A.I – Généralités**

- A.I.1 – Aspects structuraux
- A.I.2 – Différentes techniques d'élaboration

### **A.II – Electrodeposition de revêtements métalliques**

- A.II.1 – Aspects généraux
- A.II.2 – Mécanismes de l'électrodeposition
- A.II.3 – Aspects cinétiques
  - A.II.3.1 – Réaction limitée par le transfert de charge
  - A.II.3.2 – Influence du transport de masse
- A.II.4 – Aspects théoriques de l'électrocristallisation
  - A.II.4.1 – La nucléation
  - A.II.4.2 – Stades initiaux de la croissance

### **A.III – Microstructure des revêtements électrodéposés**

- A.III.1 – Influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure
- A.III.2 – Taille de grain
- A.III.3 – Morphologie de surface
- A.III.4 – Texture cristallographique
- A.III.5 – Défauts structuraux
- A.III.6 – Contraintes internes

### **A.IV – Influence des additifs**

### **A.V – Influence d'un régime pulsé**

- A.V.1 – Généralités
- A.V.2 – Paramètres du régime pulsé
- A.V.3 – Influence sur la cristallisation

## **B – CAS DU NICKEL**

### **B.I – Caractéristiques des bains de nickelage**

- B.I.1 – Composition des bains
- B.I.2 – Bain au sulfamate de nickel

### **B.II – Caractérisation de la microstructure**

- B.II.1 – Identification de la texture
- B.II.2 – Identification de la morphologie
- B.II.3 – Influence des paramètres généraux sur la microstructure

B.II.4 – Influence des paramètres sur la microstructure dans le cas du régime pulsé

**B.III – Propriétés mécaniques et électrochimiques**

B.III.1 – Propriétés mécaniques

B.III.2 – Propriétés électrochimiques

## A – MATERIAUX METALLIQUES NANOSTRUCTURES

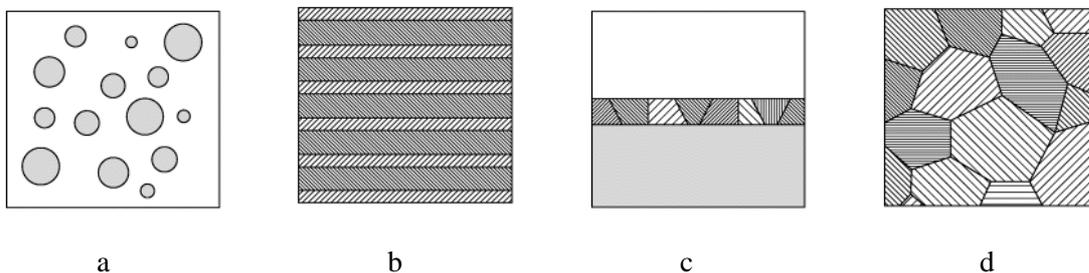
### A.I– Généralités

Dans cette partie, nous allons mettre en évidence les caractéristiques particulières des nanomatériaux, en nous attachant à décrire la structure et la synthèse de ceux-ci.

#### A.I.1 – Aspects structuraux

Les nanomatériaux ou les matériaux nanostructurés sont devenus ces dernières années une alternative prometteuse d'amélioration des propriétés physico-chimiques des matériaux pour des applications très diverses qui vont du secteur de l'automobile à l'électronique. Il existe de nombreuses définitions de la notion même de nanomatériaux basées sur des dimensions caractéristiques s'échelonnant du nanomètre au micromètre. En particulier, selon certains auteurs [Costa01, Swygenhoven01, Tjong04], une dimension structurale inférieure à 100 nm semble être un critère pertinent afin de distinguer les propriétés de cette classe de matériaux en comparaison aux matériaux polycristallins. Nous pouvons distinguer quatre types de matériaux nanostructurés d'après Siegel [Siegel93], présentés figure I.1 :

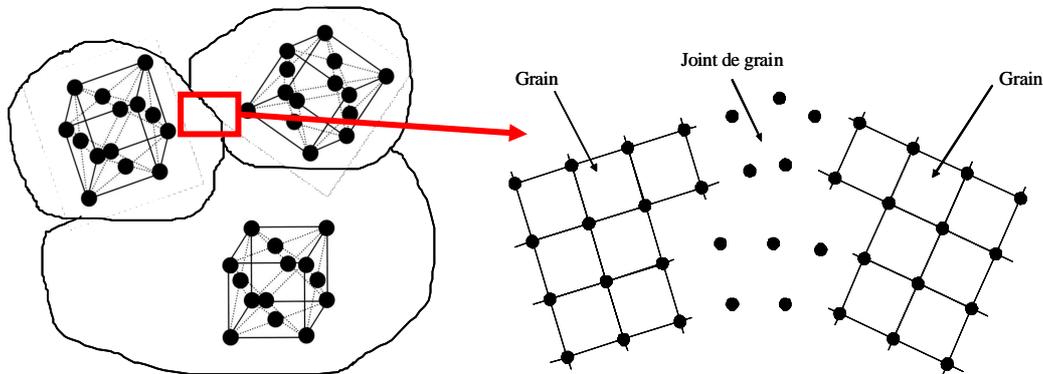
- amas d'atomes nanométriques (a)
- multi-couches nanostructurées (b)
- couches simples nanostructurées de surface ou incluses (c)
- matériaux nanocristallisés (d)



**Figure I.1 :** Différentes classes de nanomatériaux [Siegel93].

Dans le cadre de nos travaux, la dénomination de nanomatériaux correspondra essentiellement à des matériaux polycristallins de taille moyenne de grain inférieure à 100 nm (cas « d » d'après la classification de Siegel). Dans un matériau polycristallin, un « grain » correspond à un ensemble d'atomes appartenant à un même réseau cristallin de même orientation, figure I.2. L'interface entre deux grains voisins orientés différemment est définie comme étant un joint de grain. Le joint de grain

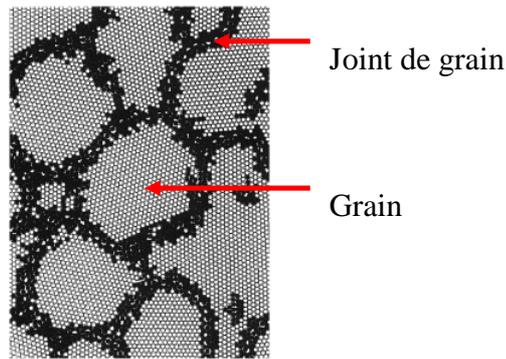
est une zone d'atomes plus ou moins désordonnés qui permet d'adapter la désorientation entre deux grains. En général dans un matériau polycristallin, l'épaisseur du joint de grain est faible devant la dimension du grain.



**Figure I.2 :** Orientation cristallographique des grains et du joint de grain dans un matériau.

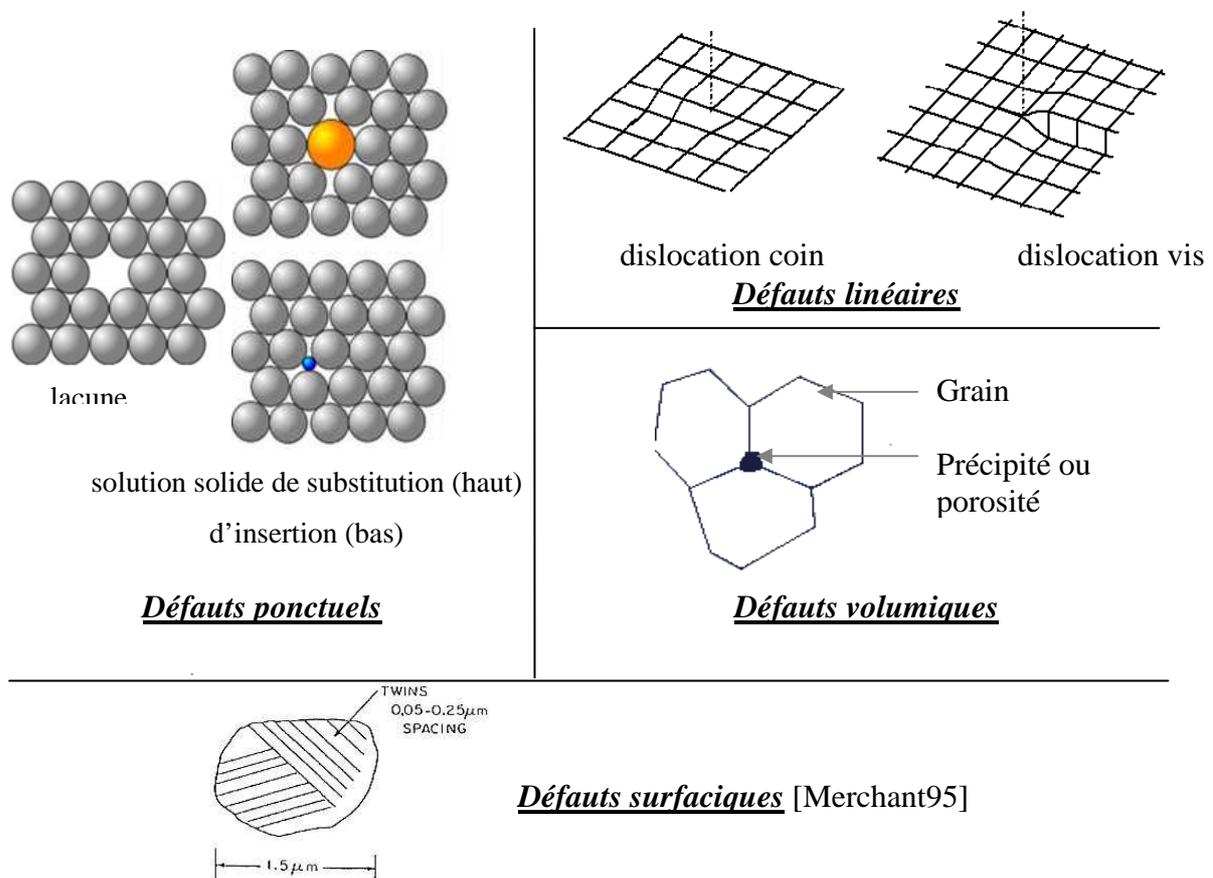
La figure I.3 représente une modélisation de la structure atomique d'un matériau nanostructuré obtenue par dynamique moléculaire avec un potentiel de Morse [Costa01]. Sur cette dernière, sont représentés en noir les atomes aux joints de grains et en gris clair les atomes présents dans les grains. La fraction de joints de grains devient notable en regard du volume occupé par les grains. Différentes études ont essayé de définir la structure du joint de grain dans les nanomatériaux. Certaines et en particulier les études de R. W. Siegel semblent suggérer que la structure du joint de grain des matériaux à grains fins est la même que les matériaux à grosses tailles de grains, alors que d'autres études suggèrent le contraire [Costa01, Swygenhoven01, Tjong04]. Cependant, il est difficile pour le moment d'estimer l'influence des conditions de préparation des matériaux nanostructurés sur la structure du joint de grain. La figure I.3 montre la présence d'espaces libres (lacunes) au niveau des joints de grains impliquant une grande mobilité des joints et favorisant ainsi la croissance des grains. Notons toutefois que cette croissance peut être limitée par la présence d'atomes étrangers aux joints de grains [Costa01]. Dans les nanomatériaux, le nombre de joints de grains augmente considérablement et la densité d'atomes aux joints de grains est beaucoup plus importante que dans les matériaux de tailles de grains micrométriques. D'après Swygenhoven, pour une taille de grains de 12 nm, environ 15% des atomes se situent aux joints de grains [Swygenhoven01].

L'élaboration des matériaux peut également générer des défauts de type ponctuel (lacunes, solution solide d'insertion ou de substitution), linéaire (dislocations), surfacique (joints de grains, surface libre, ...), volumique (porosités, précipités). Ceux-ci sont illustrés sur la figure I.4. La taille de ces défauts peut être de l'ordre du volume d'un atome pour les défauts ponctuels, d'une ligne de plusieurs atomes pour les défauts linéaires et plus importante pour les défauts volumiques et surfaciques. Lorsque la taille des grains diminue, pour des tailles de grains de quelques nanomètres, les propriétés macroscopiques ne sont plus dominées par les interactions atomiques du réseau cristallin mais peuvent être fortement influencées par un nombre de joints de grain important et par les défauts induits lors du procédé d'élaboration.



**Figure I.3 :** Matériau nanostructuré obtenu par simulation des forces interatomiques à l'aide d'un potentiel de Morse [Costa01].

La microstructure d'un matériau peut être évaluée à différentes échelles (surface, volume). Celle-ci peut être caractérisée par la rugosité ou la morphologie de surface mais aussi par l'arrangement, la taille et l'orientation des grains et par la présence de défauts dans le cristal. Les propriétés des matériaux dépendent fortement de leur microstructure et donc de leur réseau cristallin [Swygenhoven01], ce qui implique que de nombreuses propriétés physico-chimiques peuvent être affectées par une échelle dite nanométrique. Dans la suite de nos travaux, nous ne retiendrons que les propriétés mécaniques et électrochimiques associées aux processus de corrosion dans le cas du nickel (§ B.III).



**Figure I.4 :** Défauts ponctuels, linéaires, volumiques et surfaciques.

## A.I.2 – Différentes techniques d'élaboration

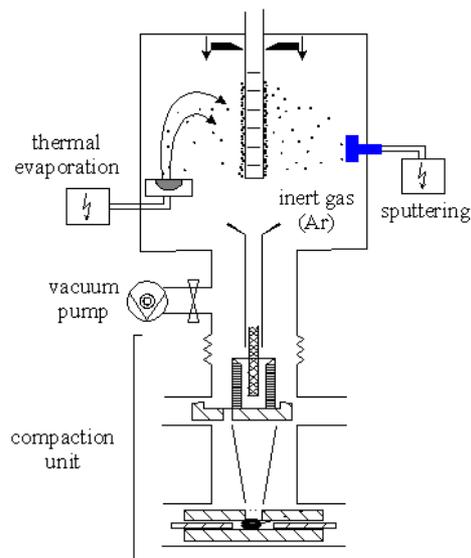
Une liste non exhaustive des différents procédés utilisés pour synthétiser les nanomatériaux est donnée par la suite. Le principe et les avantages de chaque technique seront explicités ainsi que les conséquences de fabrication sur la microstructure obtenue. Les techniques de synthèse peuvent être séparées en deux catégories, les méthodes à un stade et les méthodes à deux stades. Les méthodes à un seul stade produisent directement des nanomatériaux et les méthodes à deux stades passent d'abord par la synthèse d'une poudre ultrafine qui est suivie par une étape de compaction de la poudre afin d'obtenir le nanomatériau [Swygenhoven01].

### a- Métallurgie des poudres [Swygenhoven01, Tjong04]

Pour ce type de procédé à deux stades, l'élaboration des poudres peut être obtenue par différentes méthodes : condensation en gaz inerte, mécanosynthèse, ...

La méthode par condensation en gaz inerte (argon, hélium ou gaz rare) consiste à évaporer un matériau dont on souhaite obtenir une nanopoudre, figure I.5. Ce matériau est placé dans une enceinte contenant un gaz inerte maintenu sous faible pression. Les atomes du matériau évaporé perdent rapidement leur énergie et se refroidissent, par de multiples collisions avec les atomes de gaz. Par suite, une vapeur sursaturée en atomes du matériau évaporé se forme et entraîne une nucléation homogène et une croissance des particules par condensation homogène. Une fois les amas obtenus, ceux-ci sont collectés rapidement sur une paroi froide située dans l'enceinte puis placés dans un dispositif de compactage. Cette méthode permet d'obtenir des nanomatériaux dont la taille de grain est proche de 20 nm. Le principal inconvénient de cette technique est l'incorporation de gaz dans le nanomatériau lors du procédé de compactage [Swygenhoven01].

La mécanosynthèse consiste à partir d'une poudre à gros grains pour obtenir une poudre à grains plus fins et homogènes. Les poudres micrométriques sont introduites dans un broyeur scellé avec des billes en carbure de tungstène ou en acier. L'ensemble est alors fortement agité, ce qui permet de diminuer la taille de grain. La formation de la structure nanométrique est fortement influencée par la température, le temps, la vitesse de broyage, la structure du broyeur, la nature des billes et l'atmosphère de broyage. Le procédé est suivi d'une deuxième étape la compaction. Le principal inconvénient de cette technique est la contamination par les billes de broyage, le broyeur et par l'atmosphère de broyage.

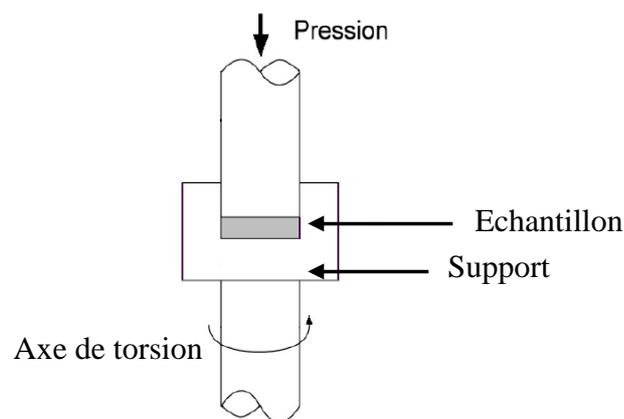


**Figure I.5** : Dispositif d'un montage par condensation en gaz inerte [Tjong04].

**b- Déformation plastique sévère [Swygenhoven01, Tjong04]**

Cette méthode, à un stade, consiste à réaliser une déformation plastique sévère sur un matériau polycristallin par différents procédés afin d'obtenir une faible taille de grains. Les procédés peuvent être une déformation continue par torsion sous une pression élevée (HPT), une extrusion coulée à aires égales (ECAE : Equal Channel Angular Extrusion ou ECAP : Equal Channel Angular Pressing), un traitement de surface SMAT (Surface Mechanical Attrition Treatment), ... Seuls les deux premiers procédés vont être explicités ici, la déformation par torsion sous pression élevée et l'extrusion coulée à aires égales.

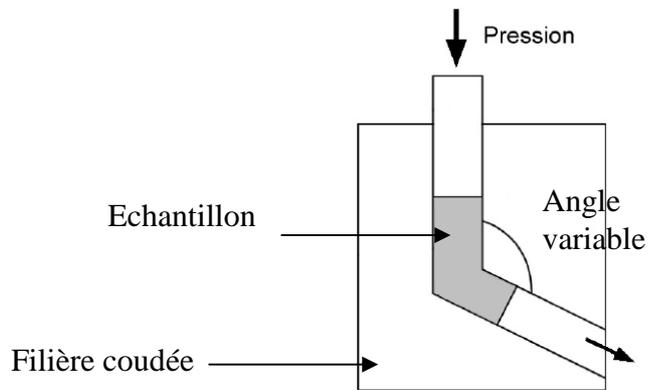
Le principe de déformation par torsion sous pression élevée, HPT, consiste à appliquer sur l'échantillon une torsion sous haute pression (plusieurs GPa), figure I.6. Afin de diminuer la taille de grains de façon homogène sur l'ensemble de l'échantillon, celui-ci doit subir plusieurs torsions. La taille de grains généralement obtenue par ce type de procédé est proche de 100 nm.



**Figure I.6** : Procédure d'une déformation par torsion sous pression élevée [Tjong04].

L'extrusion coudée à aires égales (cf. figure I.7) consiste à faire passer le matériau dans une filière coudée d'angle variable ( $90^\circ$  ou  $120^\circ$ ) sous une pression de 5 à 10 tonnes. Plusieurs passages sont nécessaires pour obtenir une microstructure nanométrique. Lors de ces passages successifs, l'échantillon se déforme et acquiert une microstructure différente.

La taille de grains obtenue est légèrement plus importante que pour la première méthode de l'ordre de 200 à 300 nm.



**Figure I.7** : Schéma d'une procédure ECAE [Tjong04].

Les échantillons qui ont subi une déformation plastique sévère présentent généralement des contraintes résiduelles élevées. La microstructure est dans un état hors équilibre et présente une forte densité de dislocations. Le plus souvent des grains submicrométriques sont également obtenus. L'intérêt de cette technique est d'obtenir un matériau à faible taille de grain sans ajout d'impuretés au sein du matériau, la composition du matériau final étant la même que la composition du matériau initial.

### c- Electrodéposition [Swygenhoven01, Tjong04]

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer. Suivant les conditions d'élaboration (bain d'électrolyse, pH, conductivité, température, additifs, densité de courant, régime continu, régime pulsé, ...), il est possible d'obtenir des tailles de grains nanométriques. Cette méthode sera décrite plus en détail dans le paragraphe A.II. Cette technique d'élaboration peut présenter l'inconvénient d'incorporer dans le revêtement des impuretés présentes dans la solution électrolytique. Ces impuretés sont alors susceptibles d'influencer fortement le comportement physico-chimique du dépôt. Cette méthode de synthèse est souvent utilisée car elle présente plusieurs avantages : faible coût, facilité et rapidité de mise en œuvre. Les dépôts réalisés présentent un faible taux de porosité, des tailles de grains de 10 nm peuvent être obtenues en présence d'additifs. Il est aussi possible d'obtenir des revêtements présentant une texture plus ou moins marquée.

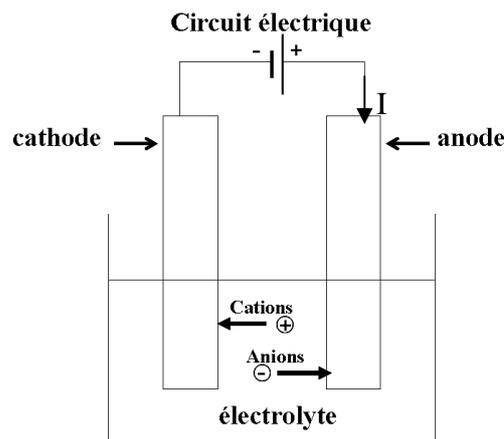
Les défauts spécifiques à chaque procédé d'élaboration vont conditionner les caractéristiques mécaniques et électrochimiques. Dans la suite de nos travaux, l'électrodéposition a été choisie comme méthode d'élaboration et sera donc décrite dans la suite de ce mémoire.

## A.II – Electrodeposition de revêtements métalliques

Dans cette partie, nous allons décrire les différents phénomènes mis en jeu lors de l'électrodéposition. Ces phénomènes qui peuvent influencer la microstructure, sont liés à des paramètres tels que la surtension, le mode utilisé pour l'électrodéposition, la vitesse d'approvisionnement en ions, ...

### A.II.1 – Aspects généraux

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe, figure I.8, présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexants ou des additifs, ... Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre.



**Figure I.8** : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.

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



Pour que cette réaction de réduction soit active, le potentiel de l'électrode de travail est abaissé par rapport à sa valeur d'équilibre. La surtension ( $\eta$ ) correspond à la différence entre le potentiel appliqué  $E$  à l'électrode et son potentiel d'équilibre  $E_{eq}$ . Elle dépend de différents facteurs tels que la nature de l'électrolyte, la densité de courant cathodique et le métal déposé [Puippe86, Costa01, Chassaing06]. La vitesse de formation du dépôt dépend directement de la densité de courant qui traverse la cellule qui est fonction de la surtension. Le temps nécessaire à l'élaboration d'un revêtement est calculé à l'aide de la Loi de Faraday, en supposant un rendement faradique de 100%, les réactions parasites sont alors négligées. La relation utilisée est alors :

$$Q = n_{e^-} \times F = I \times t \quad (1.2)$$

$$n_{\text{métaledéposé}} = \frac{n_{e^-}}{z} = \frac{Q}{z \times F} = \frac{I \times t}{z \times F} \quad (1.3)$$

Q : Quantité d'électricité

I : Courant imposé

F : Constante de Faraday (96485 C.mol<sup>-1</sup>)

t : Temps de dépôt

$n_{e^-}$  : nombre de moles d'électrons échangés

z : Nombre d'électrons échangée

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



C'est le cas par exemple pour le zinc, le cuivre, le nickel, ... Ce phénomène implique qu'une partie du courant appliqué est consommée par cette réaction. Les conséquences de ce dégagement de dihydrogène sont la formation de piqûres dans le revêtement, une diminution du rendement cathodique, une augmentation du pH pouvant engendrer la précipitation d'hydroxydes métalliques, une fragilisation du revêtement, un changement des propriétés mécaniques, ... [Amblard76, Watanabe04]. En général, il est préférable de se placer à des surtensions suffisamment faibles afin de limiter l'influence de cette réaction.

Sur la contre-électrode (anode), une réaction d'oxydation a lieu, par exemple l'oxydation de l'eau, une autre réaction suivant le milieu ou l'oxydation du métal constituant la contre-électrode. Dans le cas d'une contre-électrode en nickel, l'oxydation de cette dernière conduit à la libération d'ions métalliques (relation 1.5) en solution permettant ainsi d'éviter l'appauvrissement de la solution en cations métalliques au cours du temps :



Différents paramètres peuvent influencer les caractéristiques de dépôts. Ces paramètres sont généralement classés suivant deux catégories : les conditions initiales qui sont imposées par

l'expérimentateur et les conditions dites temporelles qui dépendent de l'évolution du système, tableau I.1. Le rôle de ces paramètres est complexe et dépend du système considéré.

La densité de courant affecte fortement la structure et la morphologie des films électrodéposés. En jouant sur la vitesse de dépôt, la taille et la distribution des cristallites peuvent être modifiées [Costa01]. L'utilisation d'additifs peut permettre l'amélioration de la qualité du dépôt ou bien faciliter l'élaboration de celui-ci. Il existe différents types d'additifs : agents mouillants, affineurs-brillateurs, agents nivelants, ... L'influence de ces derniers est détaillée dans le paragraphe A.IV. Cependant l'ajout d'additifs peut s'avérer gênant si la vitesse de désorption de ceux-ci est lente par rapport à la vitesse de croissance du film. La pureté des sels utilisés pour la fabrication du bain d'électrolyte, la pureté de la contre-électrode (montage utilisant une anode soluble), une mauvaise préparation du substrat, ou une dégradation du bain d'électrolyse [Benaben03a] sont susceptibles d'introduire des impuretés au sein du film électrodéposé. Ces impuretés (métalliques et organiques [Benaben03a]) sont à l'origine de la fragilisation du dépôt, du changement des propriétés mécaniques, de formation de taches en surface, ...

Conditions initiales	Conditions temporelles
<ul style="list-style-type: none"> <li>- nature du substrat</li> <li>- préparation du substrat</li> <li>- type d'anode</li> <li>- électrolyte (concentrations, pH, additifs, pureté des sels, ...)</li> <li>- paramètres électriques</li> <li>- distance entre cathode et anode</li> <li>- agitation</li> <li>- température du bain</li> <li>- autres conditions</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- électrolyte (concentration, pH, ...)</li> <li>- évolution de la surface</li> <li>- paramètres électriques</li> <li>- réactions parasites</li> <li>- autres conditions</li> </ul>

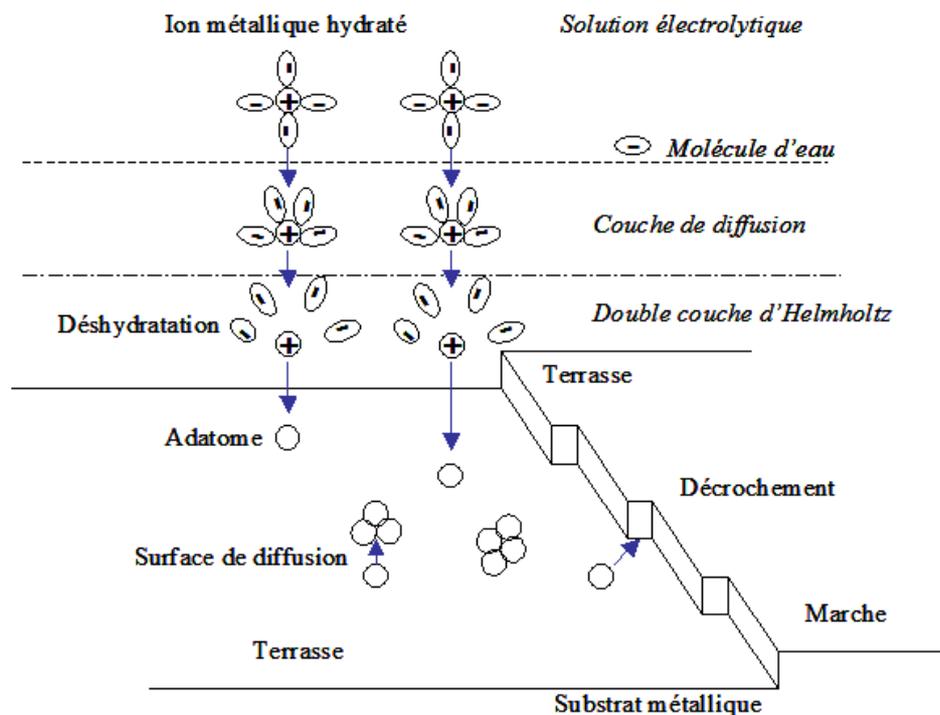
**Tableau I.1** : Conditions influençant les caractéristiques des revêtements.

## A.II.2 – Mécanismes de l'électrodéposition

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les cations présents dans l'électrolyte sont transférés sur la surface de la cathode pour former le dépôt métallique. Il est couramment admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires dont les principales sont décrites ci-dessous [Amblard76, Kanani04].

- Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté du centre de la solution vers la cathode
- Perte d'une partie de l'hydratation de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode
- Transfert de charge avec la formation d'adatom (ou adions) à la surface de la cathode
- Formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des adatoms à la surface de l'électrode
- Rassemblement de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables

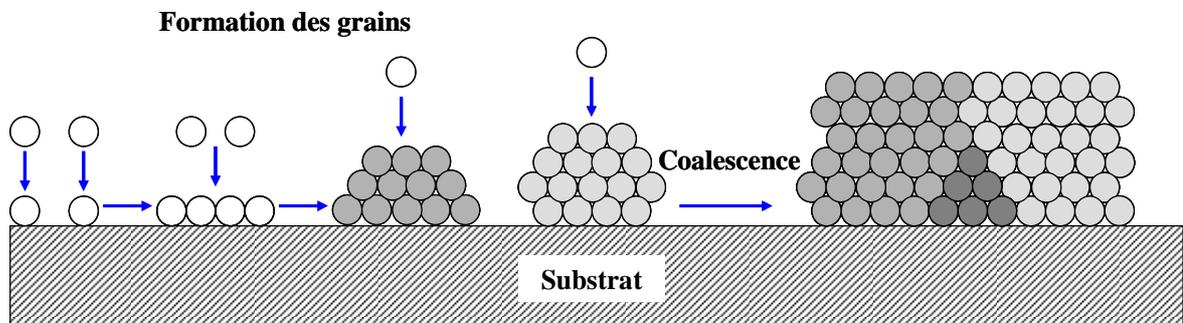
Les différents mécanismes qui interviennent lors de l'électrodéposition sont schématisés sur la figure I.9 dans le cas d'une surface idéale. Les ions métalliques présents en solution sont généralement hydratés ou complexés. Ceux-ci sont transportés vers la cathode à travers la couche de diffusion et la double couche d'Helmholtz. En se rapprochant de la cathode, les ions métalliques se déshydratent ou se décomplexent. Une fois déshydratés ou décomplexés, ceux-ci se déchargent en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode pour former des atomes métalliques à la surface de la cathode (formation des adatoms). Par suite, les adatoms diffusent sur la surface pour trouver des sites stables (marches, coin, émergence de dislocations, ...).



**Figure I.9 :** Stades initiaux intervenant lors de l'électrocrystallisation [Watanabe04].

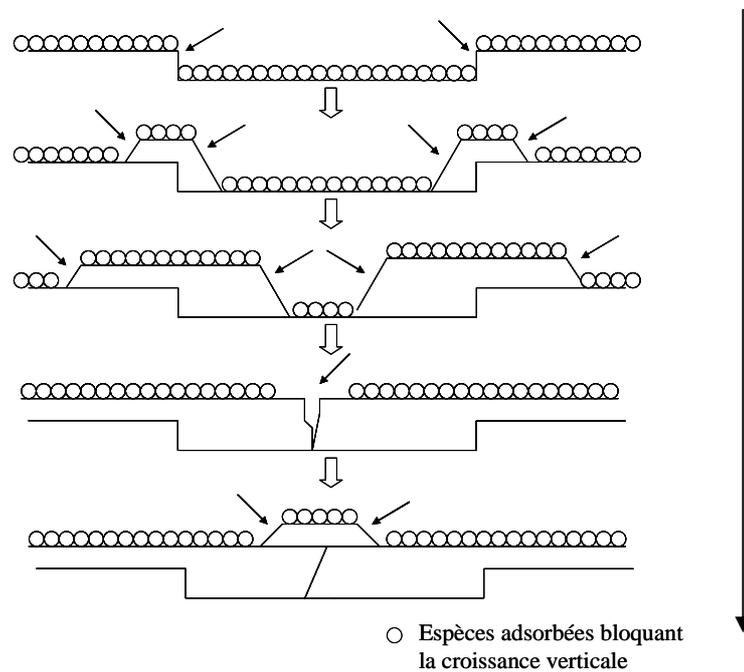
Dans certaines conditions, la formation de l'édifice cristallin se fait par un processus de germination/croissance, figure I.10. La morphologie et la microstructure du dépôt dépendent alors principalement de la compétition de ces deux mécanismes mais aussi des phénomènes de coalescence.

Les adatoms formés à la surface se regroupent sous forme de clusters. Ces clusters vont alors croître perpendiculairement par rapport au substrat mais aussi parallèlement, afin de former des grains. Cependant la croissance de certains grains peut être bloquée par la croissance plus rapide des grains environnants ou des phénomènes de coalescence peuvent se produire.



**Figure I.10** : Processus de germination / croissance et coalescence des grains.

Toutefois, la présence d'espèces adsorbées à la surface de la cathode peut fortement perturber les mécanismes de croissance. Par exemple dans le cas où l'additif bloque la croissance perpendiculairement à la surface, une croissance par couche peut être favorisée, illustrée figure I.11 [Bergstresser95], conduisant à l'élimination des facettes.



**Figure I.11** : Mécanisme mettant en évidence l'influence des espèces adsorbées [Merchant95].

Les différents mécanismes impliqués suivant les systèmes considérés et les conditions expérimentales expliquent la diversité des microstructures obtenues en électrodéposition. Il n'y a pas

pour le moment de théorie de l'électrodéposition permettant de prévoir et d'expliquer les liens entre les conditions et les propriétés des dépôts élaborés.

Les approches « électrochimiques » visent à corréler la microstructure à un paramètre électrique (en général, la surtension qui est reliée à la densité de courant), et aux paramètres de l'électrolyte (concentration en ions métalliques, pH, température, ...). Cependant, en raison de la complexité des phénomènes et sachant que seul un paramètre électrique est mesuré (I ou E), cette théorie ne permet pas d'expliquer de façon satisfaisante tous les faits expérimentaux observés.

Plus récemment, des approches « métallurgiques » ont été développées, en essayant de prendre en compte des paramètres tels que la température de fusion du métal, la structure cristallographique ou la présence d'impuretés. Ces paramètres pourraient expliquer la présence de certains défauts et la formation de microstructures particulières [Merchant95, Watanabe04]. Par exemple dans les métaux cubiques à faces centrées, Merchant propose que la présence des macles qui accommodent les interfaces entre les grains expliquerait la formation de structures colonnaires [Merchant95]. D'après Watanabe, la présence du champ électrique intense qui règne à l'interface et l'énergie échangée lors de la décharge des cations sont susceptibles d'élever la température des adatoms à la surface et de générer différents types de microstructures (suite au refroidissement plus ou moins rapide des structures déposées). Ceci pourrait expliquer la présence de phases métastables dans les revêtements électrodéposés. Les impuretés (et notamment les impuretés non métalliques) souvent négligées pourraient jouer un rôle important dans ce processus.

### A.II.3 – Aspects cinétiques

Le paramètre mesurable qui détermine la vitesse d'électrodéposition est la densité de courant cathodique. La relation qui lie la densité de courant au potentiel de l'électrode permet d'obtenir des informations sur les mécanismes réactionnels. Chacune des étapes du processus d'électrodéposition possède sa propre cinétique et suivant le système considéré peut devenir limitante. Le ralentissement de la cinétique d'une réaction électrochimique se traduit par la présence d'une surtension, qui est d'autant plus grande que la cinétique est ralentie. La surtension totale peut être considérée comme la somme des surtensions associées à chaque étape de la réaction d'électrodéposition, c'est à dire : la surtension de réaction (lorsque les réactions chimiques sont impliquées dans le processus global), la surtension de transfert de charge (transfert des porteurs de charge à travers la double couche), la surtension de cristallisation (processus lié à l'incorporation de l'adatom à réseau cristallin) et la surtension de diffusion (traduit le transport de l'ion métallique du centre de la solution à l'électrode). Mais ces différentes contributions ne sont pas mesurables, et seule la surtension totale est accessible expérimentalement.

### A.II.3.1 – Réaction limitée par le transfert de charge

Dans le cas où la réaction de réduction des ions métalliques est limitée par le transfert de charge, le phénomène peut être décrit par l'équation de Butler-Volmer qui donne une relation entre le potentiel et la densité de courant [Chassaing06].

$$j = j_0 \left\{ \exp \left( \frac{\alpha \times z \times F}{R \times T} \times \eta \right) - \exp \left( - \frac{(1 - \alpha) \times z \times F}{R \times T} \times \eta \right) \right\} \quad (1.6)$$

$j$  : Densité de courant

$T$  : Température

$j_0$  : Densité de courant d'échange

$R$  : Constante des gaz parfait

$\alpha$  : Coefficient de transfert de charge

$\eta$  : Surtension ( $\eta = E - E_{eq}$ )

$z$  : Nombre d'électrons échangés

$F$  : Constante de Faraday

$E_{eq}$  : Potentiel à l'équilibre

Pour les réactions de dépôt électrolytique, le terme correspondant à la partie anodique est souvent négligé et l'équation devient alors [Chassaing06]:

$$j = - j_0 \exp \left\{ - \frac{(1 - \alpha) \times z \times F}{R \times T} \times \eta \right\} \quad (1.7)$$

Cette relation prévoit donc que la densité de courant de réduction augmente en valeur absolue avec la surtension cathodique lorsque l'étape cinétiquement limitante est l'étape de transfert de charge.

### A.II.3.2 – Influence du transport de masse

Le transport de masse vers l'électrode joue un rôle essentiel dans le processus de dépôt puisque le réactif présent à l'interface métal/électrolyte est continuellement consommé par la réaction de réduction de l'espèce métallique. Ce transport de matière s'effectue par migration, convection et diffusion [Amblard76, Kanani04]. La couche de diffusion  $\delta$  correspond à une zone à l'interface entre l'électrode et la solution au sein de laquelle le transfert de masse par convection peut-être négligé. Dans le cas où un électrolyte support transporte la majeure partie du courant ionique, le transport du réactif dans cette couche se fait majoritairement par diffusion. L'épaisseur de la couche de diffusion (comprise entre 0,1 mm et 1  $\mu$ m) dépend de divers paramètres tels que la convection, la viscosité de la solution et le coefficient de diffusion des cations dans la solution [Amblard76, Kanani04].

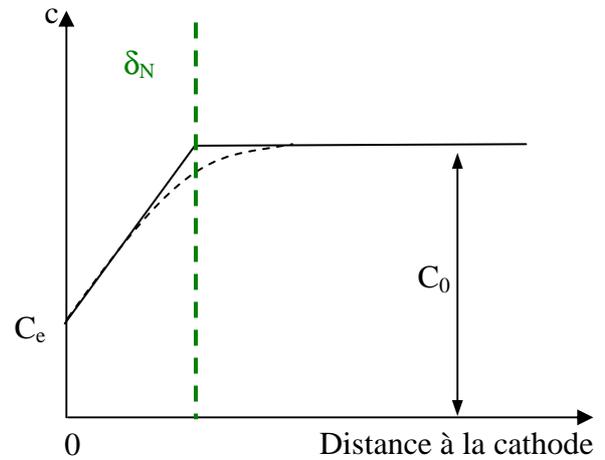
La figure I.12 [Amblard76, Puipe86, Kanani04] montre le profil de concentration en cations métalliques au voisinage de l'électrode de travail dans le cas d'un dépôt en régime continu.

$\delta_N$  : Epaisseur de la couche de diffusion de Nernst

$C_0$  : Concentration au sein de la solution

$C$  : Concentration

$C_e$  : Concentration au niveau de l'électrode



**Figure I.12:** Profil de concentration au voisinage de la cathode en régime continu (en pointillé noir profil réel) [Kanani04].

La diminution de la concentration en espèce métallique à la surface de l'électrode a pour conséquence de limiter le transfert des cations métalliques et donc de diminuer la densité de courant. L'équation de Butler-Volmer devient alors :

$$j = j_0 \left\{ \exp\left( \frac{\alpha \times z \times F}{R \times T} \times \eta \right) - \frac{C_e}{C_0} \exp\left( -\frac{(1 - \alpha) \times z \times F}{R \times T} \times \eta \right) \right\} \quad (1.8)$$

Pour une efficacité de la cathode de 100%, la densité de courant cathodique peut également s'exprimer suivant la relation (1.9) dans le cas où le transport se fait uniquement par diffusion [Kanani04].

$$j = z \times F \times D \times \frac{(C_0 - C_e)}{\delta_N} \quad (1.9)$$

$D$  : Coefficient de diffusion

Dans le cas extrême où la concentration en ions à la surface d'électrode s'annule la relation précédente se simplifie, et permet d'exprimer la densité de courant limite  $j_d$  [Kanani04] :

$$j_d = z \times F \times D \times \frac{C_0}{\delta_N} \quad (1.10)$$

La vitesse de dépôt du métal est donc limitée par la valeur de  $j_d$ , lorsque le transfert de masse devient l'étape cinétiquement limitante. Pour des densités de courant supérieures à  $j_d$ , le dégagement

d'hydrogène intervient. De plus, il est nécessaire de se placer en dessous de  $j_d$  puisque dans le cas où le dépôt s'effectue à  $j_d$  le dépôt sur les saillies est favorisé par rapport au dépôt dans les creux [Kanani04], ce qui conduit à des dépôts rugueux et parfois poudreux et friables.

L'agitation permet de diminuer l'épaisseur de la couche de diffusion [Amblard76, Puipe86, Costa01], et d'augmenter la valeur de  $j_d$  et donc la gamme de densité de courant cathodique applicable à l'élaboration des revêtements dans le cas où l'apport de matière limite le processus.

#### **A.II.4 – Aspects théoriques de l'électrocristallisation**

L'élaboration de l'édifice cristallin fait intervenir des phénomènes de nucléation et de croissance. L'électrocristallisation est l'étude de ces deux phénomènes sous l'influence d'un champ électrique. Ces deux étapes, en compétition l'une par rapport à l'autre [Amblard76], peuvent avoir une influence importante sur la cinétique de formation du dépôt et vont également déterminer la structure et les propriétés du dépôt. Par exemple, plus la vitesse de nucléation est grande plus les grains qui forment le dépôt seront fins. La forme des cristallites dépend des vitesses relatives de croissance latérale et normale au substrat.

Les modèles d'électrocristallisation ont été élaborés à partir des travaux effectués sur la formation de films minces obtenus par évaporation [Amblard76] et sont basés sur le modèle de la surface idéale. Une similitude est alors établie avec les dépôts élaborés en phase aqueuse. Cependant dans le cas de dépôt électrolytique, d'autres paramètres sont à prendre en compte tels que la population d'adatoms occupant la surface de la cathode (provenant de la décharge des cations métalliques), la présence d'un champ électrique important au niveau de la double couche (modification des phénomènes de nucléation/croissance) et la présence de différentes espèces dans l'électrolyte pouvant s'adsorber à la surface.

##### ***A.II.4.1 – La nucléation***

La première étape du dépôt est la formation de clusters. La nucléation est un processus important de l'électrodéposition. Les adions (ou adatoms) adsorbés sur la surface ne sont pas des entités stables. Ils peuvent accroître leur stabilité en formant des clusters, après un processus de diffusion à la surface de l'électrode [Paunovic98].

La forme des germes est déterminée par l'agencement énergétiquement le plus favorable. 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 terme fait intervenir l'énergie nécessaire à la création de la surface du germe.

Nous avons vu précédemment qu'un dépôt se produisait pour une surtension  $\eta = E - E_{eq} < 0$ . Le passage de l'ion à l'état hydraté à l'état d'adatome 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 clusters fait intervenir une énergie de surface  $\phi(N)$ . Nous pouvons alors définir une enthalpie libre totale suivant la relation [Budevski96] :

$$\Delta G(N) = -N \times z \times e \times |\eta| + \phi(N) \quad (1.11)$$

$\Delta G(N)$  : Enthalpie libre

$\eta$  : Surtension

$\phi(N)$  : Energie de surface

$z$  : Nombre d'électron échangé

$e$  : Charge élémentaire

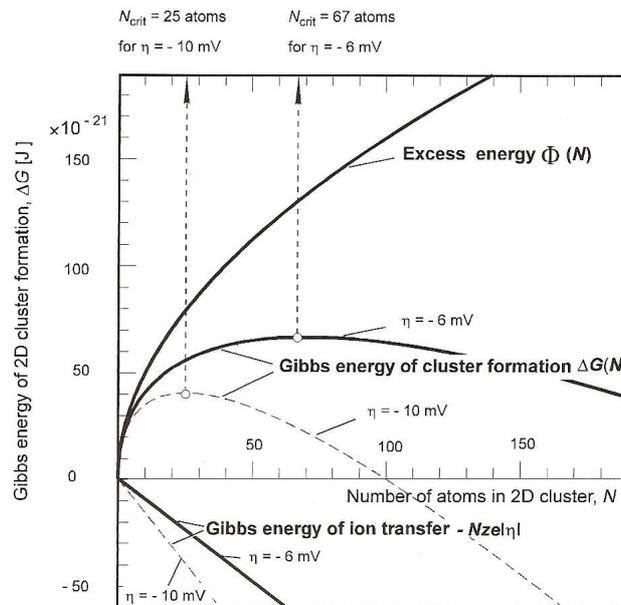
$N$  : Nombre d'atomes transférés

Dans certains cas, par exemple pour le dépôt 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 2D). La figure I.13 représente dans le cas d'une nucléation 2D, l'évolution de l'enthalpie de formation du cluster en fonction du nombre d'atomes qui le constitue. Pour des clusters de petites tailles, l'énergie de surface  $\phi(N)$  est une fonction croissante de  $N$ . Or lorsque  $N$  augmente, le premier terme augmente plus rapidement que le deuxième terme, l'enthalpie libre passe par un maximum avant de diminuer. Le maximum de l'enthalpie libre correspond à une taille de clusters critique, contenant un nombre d'atomes critique  $N_c$ . La taille critique d'un cluster est obtenue lorsque sa probabilité de croître est égale à sa probabilité de se dissoudre.  $\Delta G_{crit}$ ,  $N_{crit}$  et la vitesse de germination peuvent être calculés en fonction du système considéré et de la forme des clusters [Budevski96]. Plus  $|\eta|$  augmente, plus la nucléation est aisée ( $\Delta G_{crit}$  faible) et plus  $N_{crit}$  est faible, ce qui est illustré sur la figure I.13. En conséquence, plus la surtension est grande et plus la vitesse de germination sera importante.

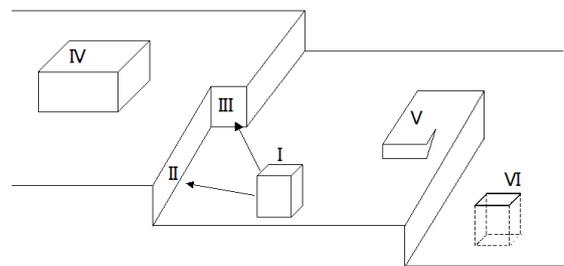
Les germes les plus probables sont ceux qui ont une configuration et une orientation correspondant à une énergie minimale. Dans d'autres cas, et en particulier lorsque l'interaction entre les atomes du film et du substrat est faible, les clusters formés sont plus épais que la monocouche (nucléation 3D). Les expressions de  $\Delta G_{crit}$ ,  $N_{crit}$  et de la vitesse de germination sont modifiées, mais les considérations décrites précédemment s'appliquent. En particulier, lorsque  $|\eta|$  augmente, la vitesse de germination augmente.

La formation du dépôt, résulte d'une compétition entre la croissance de germes déjà formés et la formation de nouveaux germes.

Lorsque la surface de la cathode présente des défauts (marche, cran, coin), la germination va se produire principalement au niveau de ces derniers (qui agissent comme des sites privilégiés), jusqu'à obtenir l'élimination de ce défaut et à se retrouver dans le cas d'une surface idéale. La figure I.14 présente les différents défauts de surface permettant la croissance d'un cristal (suivant le modèle de Kossel-Stranski).



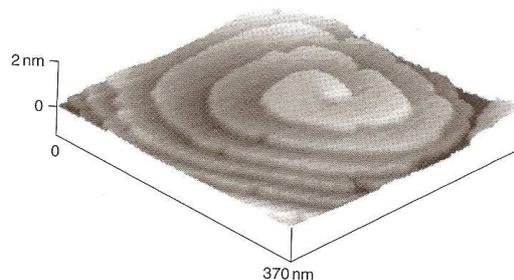
**Figure I.13 :** Évolution de l’enthalpie libre en fonction de N pour le cas d’une nucléation 2D [Budevski96].



- I : Adatome adsorbé sur une terrasse
- II : Marche monoatomique
- III : Coin
- IV: Germe bidimensionnel
- V: Emergence de dislocation vis
- VI : Lacune

**Figure I.14:** Cristal cubique en cours de croissance [Amblard76].

La figure I.15 présente l’influence d’une dislocation vis sur la croissance du dépôt. Comme la marche est hélicoïdale, elle peut progresser indéfiniment et générer des formes particulières de croissance. Cependant ces défauts peuvent être bloqués par des adsorbats et leur influence est souvent limitée.



**Figure I.15:** Image STM in-situ de croissance en spirale d’un dépôt de cuivre sur substrat d’argent ( $1.10^{-3}$  M  $\text{CuSO}_4$  +  $5.10^{-2}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , T = 298 K, E = 80 mV) [Budevski96].

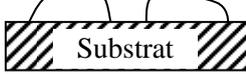
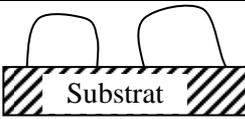
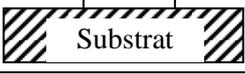
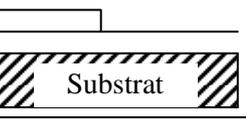
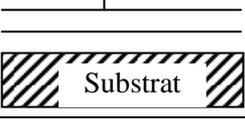
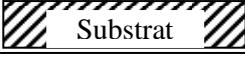
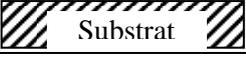
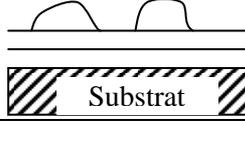
### A.II.4.2 – Stades initiaux de la croissance

Pour les stades initiaux de la croissance sur des surfaces idéales, trois mécanismes principaux sont proposés, déduits de ceux observés en phase vapeur, illustrant l'influence du substrat [Watanabe04], figure I.16. Ceci concerne les stades initiaux de croissance d'un métal sur un métal différent de celui déposé (hétéro-épitaxie), la croissance s'effectuant sur une surface idéale « propre ». Les conditions de dépôts sont considérées proches de l'équilibre, l'influence des cinétiques et de la formation d'alliage sont négligées [Kanani04].

Le modèle de Volmer-Weber prévoit la formation de petits germes individuels à la surface du substrat. Ceux-ci ont une croissance tri-dimensionnelle (3D). A la surface, les germes s'organisent sous formes d'îlots qui ensuite par un phénomène de coalescence s'organisent pour donner une couche mince continue. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat. Cependant la coalescence des germes peut entraîner des défauts au niveau de la couche (porosités, rugosité, ...).

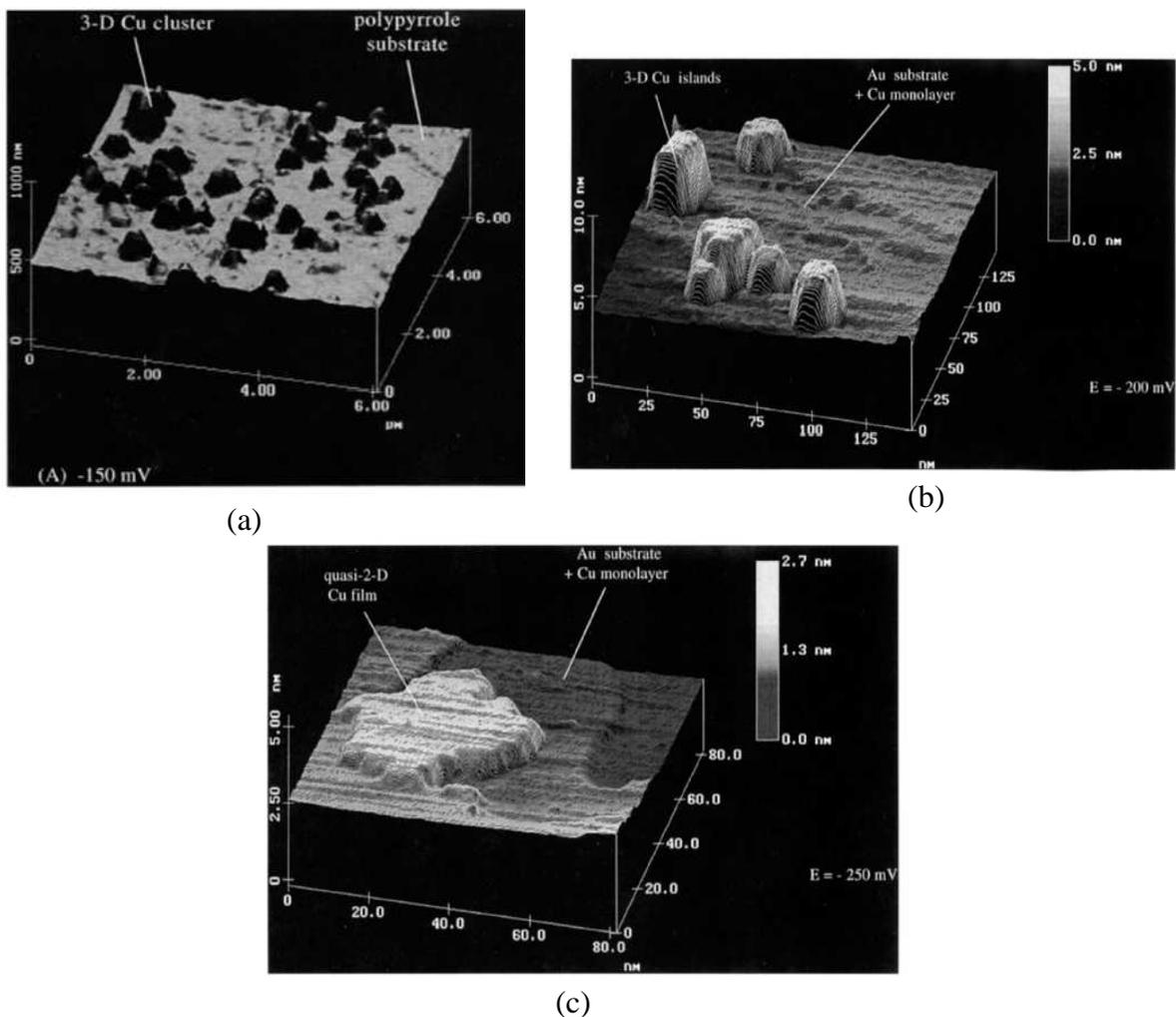
Le modèle de Frank-van der Merwe, prévoit une croissance bidimensionnelle (2D), initiée par la formation de noyaux 2D et la croissance bidimensionnelle de ceux-ci. Ce mode de croissance peut être observé lorsque les atomes déposés ont une taille proche de celle des atomes du substrat et que le désaccord paramétrique est faible. Le modèle de Frank-van der Merwe correspond à une croissance épitaxique entre le substrat et le dépôt par un mécanisme couche par couche. En présence d'un désaccord paramétrique, des dislocations permettent de relaxer les contraintes et d'obtenir des dépôts.

Le dernier modèle de Stranski-Krastanov, est un mode de croissance qui combine les deux modes précédents. Le début de croissance s'effectue suivant un mode 2D pour ensuite passer à une croissance 3D, par exemple lorsque le désaccord paramétrique entre les atomes du film et du substrat est important ou lorsque l'influence du substrat diminue.

Mode de couverture	$\theta < 1 \text{ MC}$	$1 \text{ MC} < \theta < 2 \text{ MC}$	$\theta > 2 \text{ MC}$
Croissance Volmer-Weber (3D)			
Croissance Frank-van der Merwe (2D)			
Croissance Stranski-Krastanov (2D / 3D)			

**Figure I.16:** Représentation schématique des trois mécanismes de croissance des couches minces ( $\theta$  : mode de couverture de la surface, MC : monocouche) [Budevski96].

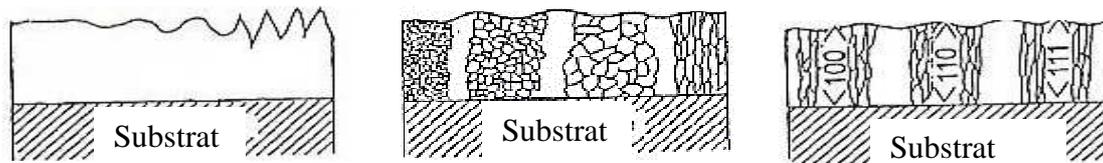
Des images obtenues par microscopie à effet tunnel (STM) ou par microscopie à force atomique (AFM) ont permis de valider ces stades initiaux de croissance en fonction des paramètres d'électrodéposition [Nichols95], pour des systèmes modèles, figure I.17. Cette approche présente un grand intérêt du point de vue théorique puisqu'elle permet d'expliquer les premiers stades des mécanismes d'électrocristallisation sur des surfaces idéales. Cependant l'expérience montre que les dépôts électrolytiques suffisamment épais sont toujours polycristallins. Au-delà d'une certaine épaisseur qui dépend largement du système considéré, l'influence du substrat devient négligeable, et la microstructure du dépôt est contrôlée par les paramètres d'élaboration.



**Figure I.17:** a) Image AFM in-situ d'un dépôt de cuivre sur une surface conductive de polypyrrole sans additifs (0,1 M  $H_2SO_4$  + 1 mM  $CuSO_4$ )  
 b) Image STM in-situ d'un dépôt de cuivre sur un substrat d'or (0,1 M  $H_2SO_4$  + 1 mM  $CuSO_4$ )  
 c) Image STM in-situ d'un dépôt de cuivre sur un substrat d'or (0,1 M  $H_2SO_4$  + 1 mM  $CuSO_4$  +  $3.10^{-4}$  M BT-B)  
 [Nichols95].

### A.III – Microstructure des revêtements électrodéposés

Pour les dépôts plus épais et/ou des conditions moins idéales (cas où la surface n'est pas considérée comme idéale), les films croissent en développant des microstructures particulières qui dépendent du matériau et des conditions d'élaboration (par exemple de façon à présenter des faces cristallines minimisant l'énergie de surface, ce qui explique la formation de pyramides). La figure I.18 illustre le fait que la microstructure peut être évaluée à différents niveaux. Ainsi, elle peut être caractérisée par la rugosité, la morphologie de surface, ou par la taille et la répartition des grains et par leur orientation.



**Figure I.18** : Types de microstructures pouvant être observées [Watanabe04].

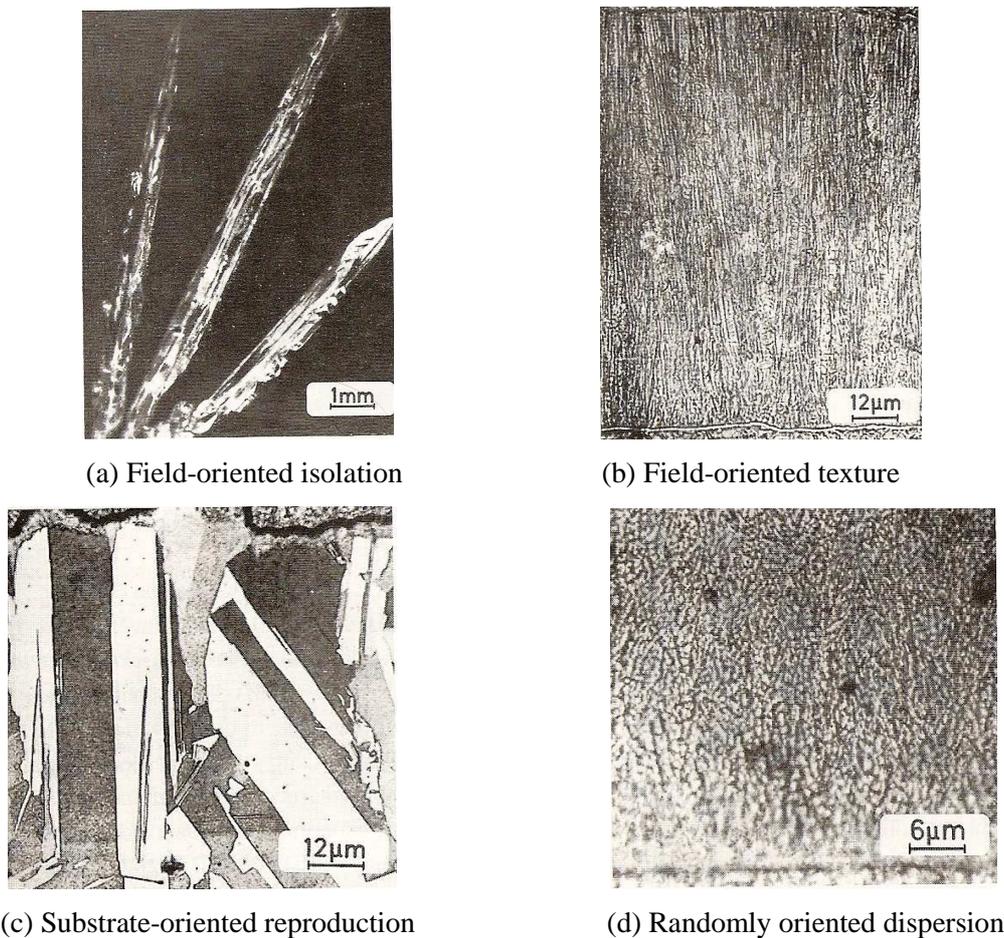
Des observations en coupes transversales montrent que différents types de morphologie de dépôts sont formés. Fischer a établi une classification selon quatre catégories, présentée sur la figure I.19.

Pour les dépôts de type FI (Field-oriented isolated crystals), une nucléation à une dimension est observée. Les germes grossissent séparément les uns des autres et sont fortement influencés par la direction du champ électrique  $\vec{E}$ . Le dépôt est alors considéré comme dendritique.

Pour les dépôts de type BR (Basis oriented reproduction), une nucléation de type bidimensionnelle est observée, fortement influencée par le substrat. Le cas de la croissance bidimensionnelle implique au départ d'avoir une surface parfaitement lisse et exempte de contamination. Les adatoms vont donc se regrouper pour obtenir un germe bidimensionnel. Afin d'obtenir ce type de germe, un seuil de surtension doit être franchi. Ce germe sert ensuite de marche pour les adatoms suivants. Une monocouche est alors obtenue, lorsque cette monocouche a recouvert l'ensemble du substrat une nouvelle croissance bidimensionnelle a lieu pour engendrer une autre couche.

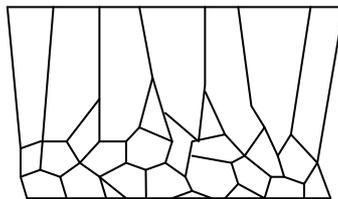
Les dépôts de type FT (Field-oriented texture) présentent une structure compacte formée de cristallite en forme de fibre, qui sont parallèles aux lignes de champ électrique. Les joints sont assez indistincts. Au niveau de ces joints, des impuretés peuvent s'incorporer et modifier les propriétés du dépôt.

Les dépôts de type UD (Unoriented dispersion type) présentent des petites tailles de grains orientées aléatoirement, les germes sont associés à une microstructure très fine. Souvent ce type de croissance incorpore des éléments étrangers qui stabilisent la microstructure [Costa01].



**Figure I.19 :** Différentes classes de cristallites (a : FI, b : FT, c : BR, d : UD) [Budevski96].

La structure colonnaire est une croissance fréquemment observée pour les films électrodéposés. D'après Thompson, si la croissance des grains s'effectue sans coalescence, les grains formés vont avoir tendance à croître perpendiculairement au substrat plutôt que latéralement (formation de grains allongés) [Thompson00]. La figure I.20 présente le schéma en coupe transverse d'une structure colonnaire dans le cas où la taille des cristallites augmente avec l'épaisseur. La morphologie de surface du substrat peut affecter la croissance du dépôt (sur une épaisseur d'environ 1 µm).



**Figure I.20:** Schéma d'une croissance colonnaire [Paunovic98].

Le développement de la structure colonnaire peut-être interprété comme une compétition entre la croissance des différents grains adjacents. Les grains présentant une faible énergie de surface ont une croissance plus rapide que ceux qui ont une forte énergie de surface [Paunovic98]. La croissance

rapide des grains à faible énergie de surface a pour conséquence une augmentation de la taille des grains moyens avec l'épaisseur du dépôt. La croissance colonnaire débute par une croissance de grains fins. Les grains colonnaires tendent à se développer le long de la direction du champ électrique.

### **A.III.1 – Influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure**

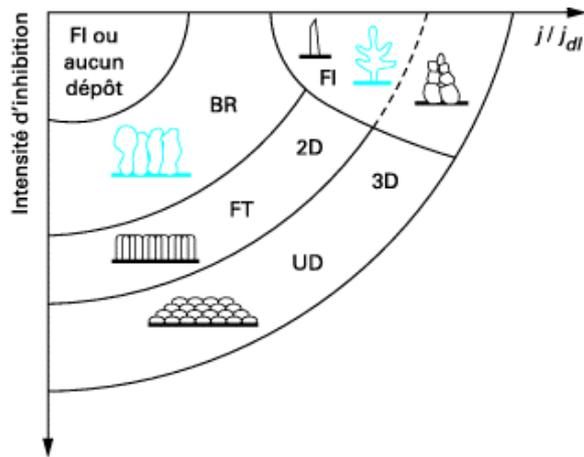
Plusieurs approches empiriques ont essayé de corréliser les microstructures développées aux conditions d'élaboration. Lorsqu'aucune réaction concurrente à la déposition métallique n'intervient (par exemple la réduction des protons) et dans le cas où les phénomènes de transfert de masse n'interviennent pas, nous pouvons nous attendre, aux fortes surtensions à une augmentation de la concentration en adions à la surface. Ceci faciliterait la germination et affinerait la taille de grains.

Plusieurs travaux rapportent que la taille de grain et la microstructure sont affectées par l'adsorption d'espèces qui inhiberaient la croissance des films. D'après Fischer, l'inhibition est due à la présence à la surface de l'électrode d'espèces (molécules, atomes ou ions) qui s'adsorbent sur certains sites, entravent les processus cathodiques et déterminent la microstructure des dépôts. Les inhibiteurs pourraient être différents anions de l'électrolyte ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_2\text{SO}_4^{2-}$ , ...) ou des espèces organiques (additifs). L'inhibition dépendrait de l'affinité d'adsorption à la surface qui serait fonction de paramètres tels que l'orientation cristallographique de celle-ci. Certains métaux tels que le cobalt ou le nickel se caractérisent par un courant d'échange très faible et seraient particulièrement sensible à ce phénomène d'inhibition [Winand94]. L'intensité d'inhibition est donc un paramètre empirique difficile à modéliser.

L'inhibition influence le processus de germination/croissance, et donc la microstructure. R. Winand a développé un diagramme présenté sur la figure I.21 mettant en évidence les différentes microstructures en fonction de deux paramètres [Amblard76, Koch02, Chassaing06, Rasmussen06]. Le premier est lié à la surtension, mais dans la mesure où la surtension de cristallisation n'est pas accessible expérimentalement, Winand a choisi d'exprimer  $j/j_{\text{lim}}$  ou  $j/[\text{Me}^{z+}]$ . Le second est l'intensité d'inhibition qui a été discutée plus haut.

Pour de faibles intensités d'inhibition, les mécanismes précédemment décrits semblent s'appliquer (croissance 3D, 2D ou 2D/3D combinées). Pour de faibles surtensions, il est possible de ne pas avoir de dépôt (pas de nucléation) ou bien des dépôts de type FI générés par l'émergence des dislocations vis. Lorsque la densité de courant augmente, des germes apparaissent et la croissance se fait par un mécanisme couche par couche de type 2D conduisant à un dépôt BR ou FT. Ensuite, des mécanismes de nucléation 3D conduisent aux dépôts UD. Lorsque la densité de courant est beaucoup plus importante, avant ou proche de la densité de courant limite, des dépôts poudreux ou dendritiques sont formés (dégagement de dihydrogène).

- $j_{dl}$  : Densité de courant limite de diffusion  
 2D : Nucléation bidimensionnelle  
 3D : Nucléation tridimensionnelle  
 FI : Dépôt dendritique ou poudreux  
 BR : Dépôt cohérents,  
       rugosité croit avec l'épaisseur  
 FT : Dépôt cohérent, petite taille de grains  
       constante en épaisseur  
 UD : Dépôt cohérent petite taille de grains



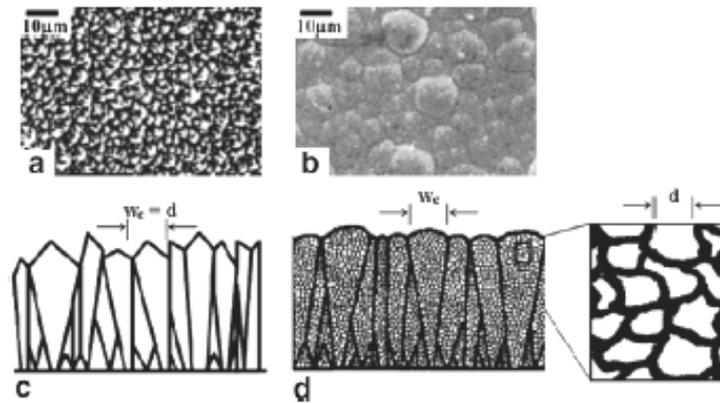
**Figure I.21** : Microstructures observées en fonction du degré d'inhibition d'après R. Winand [Winand94].

Lorsque le degré d'inhibition augmente à densité de courant constante, la croissance se fait selon les mécanismes proposés par Fischer [Winand94]. La croissance débute par un mécanisme de nucléation 2D avec formation de couches polyatomiques par effet d'empilement, l'étendue latérale de ces couches est alors limitée par les adsorbats. Ceci conduit à des dépôts de type BR, puis FT quand le degré d'inhibition augmente. Les dépôts appartenant au type UD sont formés à plus forte intensité d'inhibition et/ou densité de courant et impliquent un processus de germination 3D. Pour des densités de courant trop importantes et un trop fort degré d'inhibition la réaction d'évolution d'hydrogène ou d'autres réactions de réduction ont lieu.

Comme cela a été dit précédemment et montré figure I.18, suivant les études réalisées la microstructure peut être évaluée à différents niveaux, par exemple en estimant la taille de grain, la texture, ...

### A.III.2 – Taille de grain

Ce paramètre microstructural peut être obtenu à l'aide de plusieurs techniques. A titre d'exemple, la diffraction des rayons X permet d'accéder à la taille de grain après une analyse utilisant l'équation de Scherrer [Atkins99]. L'utilisation de la microscopie électronique en transmission est aussi un outil adapté pour obtenir la taille de grain. Néanmoins cette technique présente les inconvénients d'être une analyse très locale et nécessite une mise en œuvre assez longue pour obtenir une statistique représentative de l'échantillon. Certains auteurs se basent alors sur des observations réalisées par microscopie électronique à balayage, mais l'attribution des structures observées à des grains n'est pas toujours justifiée comme le montre la figure I.22. Cette figure illustre le fait que dans le cas de matériau à gros grain la morphologie de surface peut effectivement être attribuée à un grain. Cependant ce n'est pas le cas des matériaux nanocristallins.



**Figure I.22** : Structure de film Co-Ni électrodéposé de taille de grain micro (a et c) et nanométrique (b et d) (a et b vue de dessus, c et d vue en coupe transversale) [Ruan08].

De façon générale, il est considéré que la taille des grains est contrôlée par les processus de germination/croissance en d'autres terme par la surtension imposée et par le degré d'inhibition [Winand94]. L'utilisation d'une surtension élevée permettrait d'obtenir des dépôts de surface lisses, et permettrait d'affiner la taille de grain en augmentant la vitesse de germination (§ A.II.4.1). Néanmoins d'après Watanabe [Watanabe04], qui a observé en MET la taille de grain et en MEB la surface des revêtements de nickel élaborés avec différentes densités de courant, l'augmentation de la densité de courant engendre des dépôts plus lisses, sans que ce ne soit attribuable à une diminution de la taille de grain. Celui-ci a mis en relation les tailles de grain obtenues dans divers dépôts métalliques purs (à une épaisseur de 5 µm) et le point de fusion du métal. La température peut également jouer un rôle important sur la taille de grain [Natter03] puisque de façon générale les facteurs qui favorisent la diffusion superficielle vont conduire à une augmentation de la taille de grain.

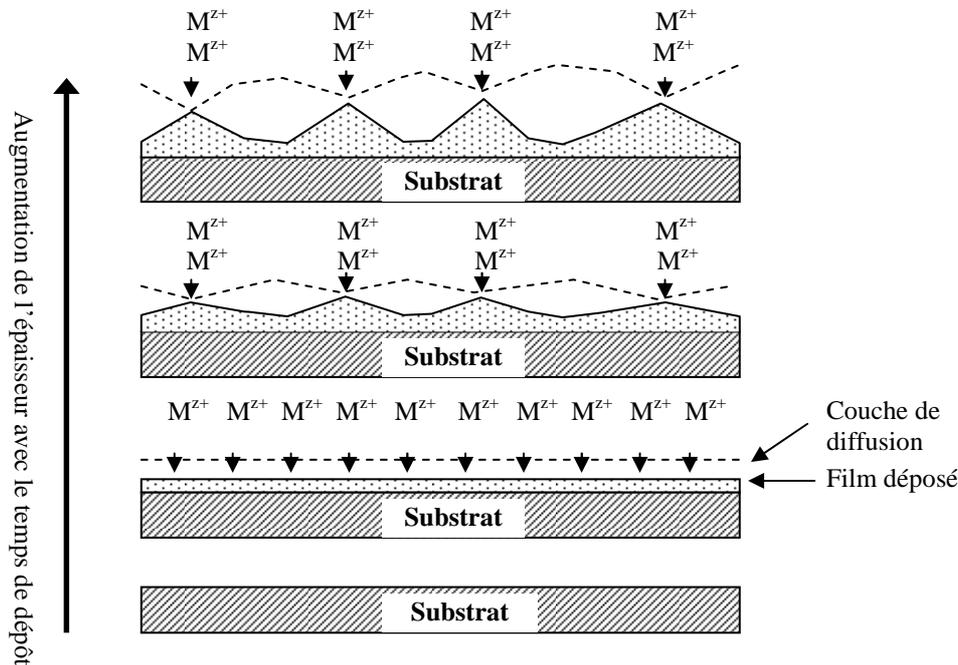
Si la prise en compte des phénomènes d'inhibition permet de rendre compte de façon qualitative des différences de microstructure, l'approche « électrochimique » utilisée jusqu'à présent est insuffisante pour contrôler la microstructure des films. Une approche plus « métallurgique », pourrait permettre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

D'après plusieurs auteurs, il apparaît clairement que les métaux à hauts points de fusion présentent une taille de grains faible, ce qui serait le cas du nickel ( $T_f = 1453^\circ\text{C}$ , taille de grain d'environ 0,5 µm), indépendamment des conditions d'élaboration [Watanabe04]. Lorsque les adatoms se forment, la température de ceux-ci s'élèverait sous l'influence du champ électrique imposé. Ensuite, ces adatoms subirait un procédé de refroidissement rapide juste après le procédé de décharge, tout en diffusant à la surface du film. Les métaux de point de fusion élevé tendraient à se refroidir plus rapidement que ceux qui ont des points de fusion moins élevés, réduisant la distance de diffusion des adatoms, ce qui engendrerait des tailles de grains plus faibles. La taille de grain serait également liée à l'incorporation d'atomes étrangers et en particulier les éléments légers : bore, carbone, phosphore, azote et soufre or la composition des revêtements formés est rarement analysée. Ces différents éléments sont susceptibles d'affecter la microstructure et les propriétés. Des dépôts à

forte taille de grains sont obtenus pour des métaux ayant des points de fusion peu élevés et inversement les faibles tailles de grains sont obtenues pour des métaux présentant des points de fusion élevés.

### A.III.3 – Morphologie de surface

Les revêtements électrodéposés peuvent conduire à des morphologies de surface très différentes (cf. par exemple figure I.22 (a et b), pyramides, fibre, nodules, ...). La morphologie de surface peut être influencée par un certain nombre de facteurs. Selon Bergstresser [Bergstresser95], ces facteurs sont essentiellement (1) la rugosité de surface et l'orientation cristallographique du substrat, (2) le nombre de sites de nucléation sur le substrat, (3) la compétition entre la nucléation et la croissance, (4) l'adsorption d'impuretés (additifs, hydrogène, ...), (5) les conditions de dépôt (densité de courant, ...) et (6) les défauts structuraux (taille de grains, macles, ...). L'influence des facteurs (1), (4) et (6) sont accentués par le transport de masse à la surface de cathode. La rugosité de surface peut être faible si le substrat ne présente pas de défauts, si l'électrolyte est de grande pureté et si la surtension est faible. La morphologie peut changer avec l'épaisseur du dépôt. La figure I.23 illustre l'évolution de la morphologie de surface lorsque l'épaisseur augmente [Watanabe04].



**Figure I.23** : Mécanismes montrant le développement des irrégularités de surfaces [Watanabe04].

Au début du dépôt la couche formée est uniforme, celle-ci ne présente pas d'irrégularités, la couche de diffusion s'établit. L'épaisseur de la couche de diffusion varie en fonction des irrégularités obtenues pendant le dépôt, ce qui a pour conséquence de favoriser la déposition sur les pointes plutôt que sur les vallées. Ce phénomène prévoit alors la création d'une surface dont la rugosité augmente

avec l'épaisseur et le temps de dépôt. La morphologie de surface est aussi dépendante de la surtension [Winand94]. Pour des faibles surtensions la rugosité de surface est importante avec la création d'irrégularités. Une morphologie moins rugueuse est obtenue lorsque la surtension augmente. Pour les faibles densités de courant, les ions métalliques préfèrent se déposer sur les saillies ce qui a pour conséquence d'augmenter la taille des saillies et donc de produire une surface avec de fortes irrégularités [Watanabe04]. Pour les fortes densités de courant, les ions métalliques se déposent plus rapidement en recouvrant la surface de la cathode.

De façon similaire, d'autres facteurs peuvent affecter la morphologie : la température, l'agitation, la composition de l'électrolyte (type d'anions, additifs, impuretés, ...). La morphologie de surface peut donc varier en fonction des conditions d'élaboration (tableau I.1), ces conditions d'élaboration ayant des répercussions sur les processus d'électrodéposition, il est alors difficile de prévoir la morphologie de surface.

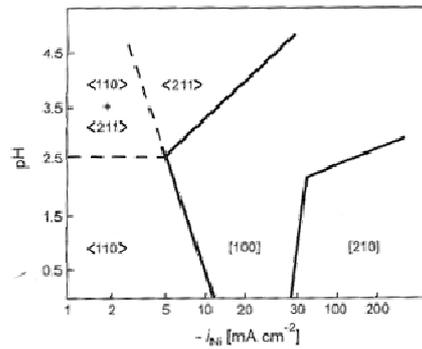
### A.III.4 – Texture cristallographique

Les dépôts électrolytiques, quelle que soit la catégorie microstructurale à laquelle ils appartiennent, présentent le plus souvent une orientation cristallographique préférentielle [Amblard76]. Dans de nombreux cas, les grains sont orientés de façon à ce qu'une direction particulière [hkl] soit approximativement parallèle à la direction des lignes de courant ; on parle alors de texture de fibre. Lors de l'élaboration du dépôt, une texture initiale peut être observée ainsi qu'une texture de croissance. La texture initiale s'étend sur une épaisseur d'environ 1µm et est fortement influencée par le substrat. La texture de croissance est influencée par les paramètres d'électrodéposition [Kozlov02].

La texture cristallographique proviendrait d'une compétition entre plusieurs germes ou plus probablement d'une croissance compétitive de certains grains au détriment des autres [Amblard76, Bergenstorf97], en raison d'une différence de vitesse de croissance selon certains plans cristallographiques. Ces différences de croissance pourraient s'expliquer par des considérations thermodynamiques, les plans denses présentent des vitesses de croissance plus faibles [Bergenstorf97]. La présence de certaines espèces inhibitrices pourrait modifier de façon différente les vitesses de croissance de certains plans et conduire en fonction des conditions d'électrolyse à différents mécanismes de croissance pouvant se traduire par des microstructures et des textures différentes.

D'après Merchant [Merchant95], les revêtements texturés montrent un mélange de grains plus fins et plus grossiers. Les grains grossiers sont orientés et présentent peu de défauts. Les grains fins sont orientés aléatoirement et semblent présenter une forte concentration de défauts. La présence de différentes textures impliquerait donc des mécanismes de croissance différents.

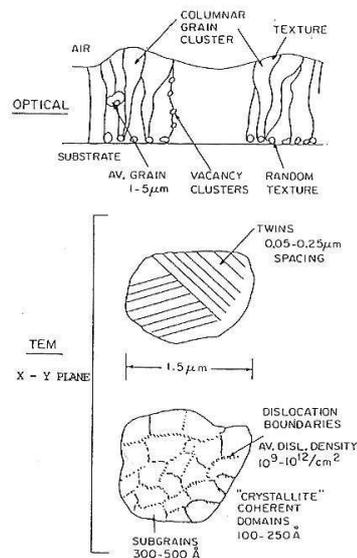
Pour le nickel en bain de Watts, différentes textures ont été observées en fonction des conditions d'élaboration (pH, densité de courant) (figure I.24), ce qui a été interprété par la présence d'espèces inhibitrices à la cathode [Amblard79].



**Figure I.24 :** Domaine de prédominance des différentes textures en fonction de la densité de courant et du pH [Amblard79].

### A.III.5 – Défauts structuraux

Suivant le système considéré et les conditions d'électrodéposition, plusieurs phénomènes se produisent à l'électrode et conduisent à des microstructures diverses pour lesquelles différents types de défauts structuraux peuvent être générés : lacunes, dislocations, macles, joints de grains, ... [Merchant95]. Ces défauts ont été observés par différentes techniques (MET, DRX, annihilation de positrons...) dans des revêtements électrodéposés [Merchant95, Dalla Torre02]. La figure I.25 schématise la microstructure à différentes échelles d'un revêtement électrodéposé [Merchant95] et montre que différentes tailles caractéristiques peuvent être mesurées en fonction de l'outil d'observation. D'après Merchant, la morphologie colonnaire observée en coupe transverse est associée à des zones de faibles densités contenant des amas de lacunes. D'autre part, les colonnes seraient composées d'un grand nombre de grains (dont l'orientation évolue avec l'épaisseur du dépôt), contrairement à ce que l'on nomme habituellement un grain colonnaire [Banovic98, Thompson00].



**Figure I.25:** Tailles caractéristiques mesurées dans les métaux électrodéposés [Merchant95].

Les grains sont représentés par des tailles caractéristiques de 0,05 à 10  $\mu\text{m}$  et comportent en général des sous-grains (taille 0,03 à 0,1  $\mu\text{m}$ , qui sont caractérisés par une faible désorientation cristallographique) et des macles. Le maclage se produit pour permettre d'accommoder un défaut de croissance comme par exemple l'accommodation entre la structure cristallographique du substrat et la structure du revêtement [Merchant95]. La croissance des macles peut traverser le grain entier formant ainsi des lamelles parallèles. La formation de lacunes est propre au procédé d'électrodéposition, et en particulier, les dépôts à haut point de fusion (Cu, Fe, Ni, Cr, ...) présentent généralement une forte concentration en lacune [Merchant95]. Elles engendrent des contraintes résiduelles de tension significatives et s'accumulent pour former des amas ou des micropores au niveau des défauts (marches de croissance, joints de grains ...). Ensuite, les joints de grains contiennent un nombre important de dislocations qui permettent d'accommoder les faibles désorientations entre les sous-joints de grain. Puis, les tailles caractéristiques comprises entre 0,01- 0,1  $\mu\text{m}$  sont des zones de diffusions cohérentes, la taille de ces domaines cohérents est déterminée par la concentration de défauts présents dans les sous-grains qui fixe la distance entre les défauts. La réaction d'évolution d'hydrogène à la cathode conduit à l'incorporation d'hydrogène dans les dépôts qui s'accumule au niveau des amas de lacune [Merchant95].

### **A.III.6 – Contraintes internes**

L'électrodéposition est une méthode qui induit généralement de fortes contraintes internes qui dépendent de la taille de grain [Natter98, Thiele05], celles-ci persistent suite à l'élaboration et sont appelées contraintes résiduelles. D'après Watanabe [Watanabe04], l'origine des contraintes serait due à plusieurs phénomènes : la coalescence de deux grains pour former un seul grain afin de minimiser l'énergie de surface, la différence de coefficient de dilatation thermique entre le dépôt et le substrat ou bien l'incorporation d'hydrogène (incorporation en substitution ou insertion, porosité). Les fortes contraintes internes dans les films électrodéposés peuvent produire des phénomènes de fissuration ou de flexion. Les contraintes internes résiduelles sont influencées par la densité de courant, la température, l'ajout d'additifs, le substrat, ... [Watanabe04].

### **A.IV – Influence des additifs**

Lors de l'électrodéposition en courant continu, le paramètre électrique permettant d'affiner la taille de grain est la densité de courant (ou le potentiel de dépôt, ces deux paramètres étant liés). En général, aux faibles densités de courant, le dépôt a une structure ordonnée, la vitesse de germination est faible. La croissance des germes est alors favorisée par rapport à la germination. Quand les densités de courant sont plus élevées, la germination est favorisée par rapport à la croissance. Ceci explique que, dans de nombreux cas, augmenter la densité de courant conduit à un affinement de la taille de

grain. Ce n'est cependant pas toujours le cas et certains travaux rapportent l'effet inverse. L'élaboration de revêtements nanocristallins nécessite, en courant continu, l'utilisation de certains additifs.

Les additifs peuvent être de différentes natures, organiques ou inorganiques. Ils sont généralement ajoutés en faible quantité au bain d'électrolyse. Ils vont modifier les mécanismes d'électrodéposition en affectant de manière sélective la vitesse de l'étape de germination et/ou de croissance. Les facteurs engendrant une augmentation du nombre de sites de germination vont contribuer à une diminution de la taille de grain [Oniciu91]. L'utilisation d'additifs dans les bains d'électrolyse est nécessaire afin d'améliorer les propriétés du revêtement telles que la microstructure, les propriétés mécaniques et électrochimiques. Cependant, nous ne pouvons pas établir de mode d'action général des additifs, chaque additif a sa propre façon d'agir qui dépend fortement du milieu où il se trouve. Néanmoins, nous savons que les additifs peuvent agir soit sur les cinétiques de réaction, soit par adsorption, adsorption réactive ou complexation [Franklin94].

Il existe trois catégories d'additifs : agents mouillants, affineurs-brillanteurs et agents nivelants.

### - Agents mouillants

L'utilisation de surfactants comme additifs permet de modifier la tension superficielle de la cathode ou bien de nettoyer la surface de la cathode en enlevant les espèces bloquantes (espèces contaminantes organiques, bulles de H<sub>2</sub>). Dans le cas où l'additif permet l'évacuation des bulles de gaz, les risques de piqûration et d'incorporation de l'hydrogène sont diminués, ceci permet d'améliorer les propriétés mécaniques du dépôt. L'utilisation de laurylsulfate de sodium ou d'acide polyfluorosulfonique permet d'obtenir cet effet [Benaben03b]. Les surfactants forment un film hydrophobe à la surface de la cathode, ce qui permet de bloquer les ions hydrophiles [Franklin94]. Les ions hydratés sont alors plus facilement réduits à la surface de la cathode.

### - Affineurs-brillanteurs

Ces additifs interviennent soit à la surface de la cathode soit en solution. Effectivement, certains affineurs-brillanteur vont s'adsorber à la surface de l'électrode. Ceux-ci permettent d'augmenter le nombre de sites de germination ou bien au contraire de bloquer les sites actifs de croissance (ralentissement de la cinétique de dépôt). Dans d'autres cas, ces affineurs-brillanteurs sont des agents complexants. Les additifs complexants permettent de former un complexe avec l'ion métallique diminuant ainsi la concentration en ions métalliques libres, ce qui permet de décaler le potentiel de réduction dans le domaine cathodique et donc augmenter la surtension et la vitesse de germination afin d'obtenir un affinement de la microstructure. Ce phénomène pourrait être comparé à une inhibition [Benaben03b]. Les additifs complexants peuvent dans certains cas faciliter l'adsorption de l'ion métallique à la surface de la cathode, agissant comme un pont ionique ; le transfert d'électron peut alors se faire sans l'étape de décomplexation [Oniciu91, Franklins94]. La saccharine, l'acide benzène monosulfonique, ... peuvent être utilisés en tant qu'agent brillanteur [Benaben03b].

- Nivelants

Ces additifs permettent d'inhiber certains sites présents à la surface de la cathode et en particulier les points hauts de la cathode. La déposition du métal s'effectue donc dans les cavités car les agents nivelants ne s'adsorbent pas dans les creux. Il s'en suit alors un certain nivellement du dépôt. Dans le cas du nickel par exemple la coumarine ou la thiourée peuvent être utilisées [Benaben03b].

Cependant ces additifs peuvent s'incorporer dans le revêtement, ce qui accroît la teneur en impuretés et peut modifier les propriétés du dépôt. Dans le cas des bains de nickel, la saccharine est souvent utilisée afin d'obtenir un affinement des grains. La saccharine agit en créant de nombreux sites de germination à la surface ce qui permet l'affinement. Cependant l'ajout de saccharine se traduit par une augmentation de la teneur en soufre dans le dépôt [Benaben03b].

## **A.V – Influence d'un régime pulsé**

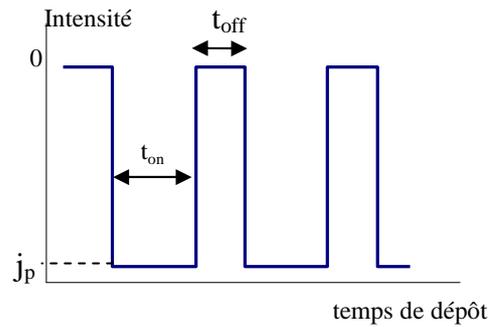
### **A.V.1 – Généralités**

L'électrodéposition en courant pulsé fournit des paramètres supplémentaires comparativement à l'électrodéposition en courant continu [Nguyen98, Benaben03b] : forme, amplitude du signal et fréquence. L'utilisation de cette technique permet donc d'élargir considérablement le champ d'application de l'électrodéposition (diminution des effets de bords, affinement de la structure sans ajouts d'additifs, ...).

Il existe trois régimes différents [Benaben03b] :

- courant pulsé dit simple, pour lequel un courant cathodique  $I$  est imposé pendant un temps  $T$  puis une intensité nulle pendant un temps  $T'$ ,
- courant pulsé avec inversion de polarité, où l'électrode est alternativement anode puis cathode pendant des durées différentes,
- pulsé surimposé consistant à appliquer deux créneaux cathodiques à des valeurs de densités de courant distinctes.

Le régime le plus utilisé est le régime pulsé simple. Un exemple du régime électrique en mode pulsé simple est représenté figure I.26.



**Figure I.26** : Régime de courant cathodique utilisé (régime pulsé simple).

Les paramètres électriques pour un régime pulsé simple sont les suivants :

- Temps de l'impulsion ( $t_{on}$ )
- Temps de relaxation ( $t_{off}$ )
- Densité de courant impulsionnelle cathodique ( $j_p$ )

A partir de ces paramètres, nous pouvons exprimer deux autres paramètres :

- Densité de courant moyenne ( $j_m$ ) :  $j_m = j_p \times \theta$  (1.12)

- Rapport cyclique ( $\theta$ ) :  $\theta = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}$  (1.13)

## A.V.2 – Paramètres du régime pulsé

Les paramètres du régime pulsé sont limités essentiellement par les effets capacitifs et le transport de masse.

- Effets capacitifs

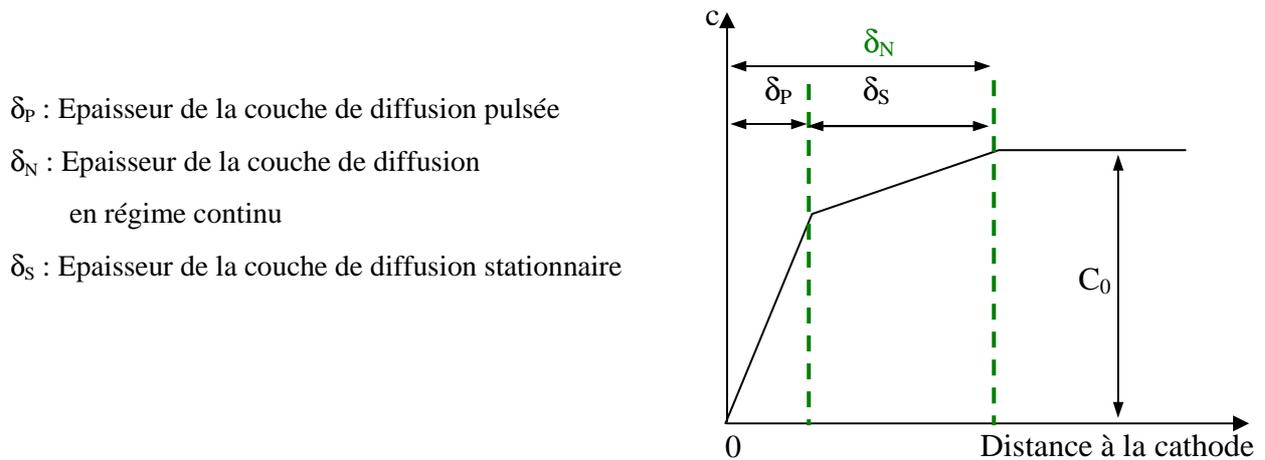
Le chargement et le déchargement de la double couche requièrent un certain temps qui dépend de la densité de courant et d'autres paramètres physico-chimiques du système. Ils doivent être plus courts que le temps d'impulsion ( $t_{on}$ ) et le temps de relaxation ( $t_{off}$ ) sinon les signaux sont distordus. Lorsque la charge et la décharge de la double couche sont plus longs que le  $t_{on}$  et le  $t_{off}$ , on tend alors vers une valeur moyenne continue, l'intérêt du pulse semble alors limité. Le temps de chargement et le temps de déchargement peuvent être estimés à partir de la capacité de double couche et de la densité de courant d'échange [El-Sherik96].

- Effet de transport de masse

Lorsque les pulses sont suffisamment courts, l'utilisation de courant pulsé a pour première conséquence de modifier la couche de diffusion [Puiippe86, Kanani04]. La figure I.27 présente

l'évolution du profil de concentration au voisinage de l'électrode de travail dans le cas du régime pulsé pour des faibles durées de pulses.

- Près de la cathode, la couche de diffusion est appelée couche de diffusion pulsée ( $\delta_p$ ). La concentration dans cette couche diminue pendant le  $t_{on}$  et augmente pendant  $t_{off}$ . L'épaisseur de la couche de diffusion pulsée varie en fonction du courant de pulse. Plus le temps de pulse sera court et plus l'épaisseur de la couche de diffusion pulsée sera faible.
- Les cations métalliques parviennent vers la couche de diffusion pulsée également par un phénomène de diffusion pendant le  $t_{off}$ . Il se produit un gradient de concentration à l'extérieur de  $\delta_p$ . Cette couche de diffusion est essentiellement stationnaire.



**Figure I.27:** Profil de concentration au voisinage de l'électrode de travail dans le cas du régime pulsé [Kanani04].

L'épuisement en cations métalliques dans la couche de diffusion pulsée limite la densité de courant ( $j_{pic}$ ). Dans la partie A.II.3.2, nous avons vu qu'en régime continu,  $j$  doit rester inférieure à  $j_d$  (équation 1.10 et figure I.12). En régime pulsé, l'épaisseur de la couche de diffusion pulsée peut être très faible ( $<0,1 \mu m$ ) lorsque  $t_{on}$  est très court. Celle-ci joue un rôle essentiel dans l'apport en cations métalliques à la surface de l'électrode, toute la surface de l'électrode est alors correctement approvisionnée en ions métalliques [Kanani04]. La valeur de  $j_d$  est donc beaucoup plus élevée qu'en continu et il est possible de réaliser des dépôts avec des  $j_{pic}$  très élevés. Pour un  $j_{pic}$  donné, le  $t_{on}$  ne doit pas dépasser une valeur limite appelée temps de transition ( $t_c$ ). Si  $t_{on} > t_c$  la concentration en cations métalliques devient négligeable et la réduction des protons a lieu. Le temps  $t_{off}$  permet le réapprovisionnement en cations de l'interface, néanmoins pendant ce  $t_{off}$  des espèces peuvent s'adsorber.

### A.V.3 – Influence sur la cristallisation

Comme nous l'avons vu précédemment, la cristallisation d'un métal électrodéposé est une étape très importante de l'électrodéposition car elle détermine directement la structure du dépôt et ces

propriétés. La cristallisation est un processus compétitif entre la formation de germes et la croissance des germes déjà formés, ceci est influencé par différents facteurs. La croissance des germes peut être influencée par la vitesse de diffusion des adatoms à la surface, la population d'adatoms et la surtension. Une faible diffusion des adatoms à la surface, une forte population d'adatoms et une forte surtension favoriseraient la création de nouveaux germes [Puipe86].

En courant pulsé, il est possible d'appliquer un  $j_{pic}$  plus important que celui appliqué en courant continu, la surtension augmente ce qui permet une augmentation du taux de nucléation. Dans le cas d'un dépôt limité par la diffusion, nous pouvons nous attendre à une structure plus fine pour une forte surtension (fort  $j_{pic}$ ). L'intérêt des régimes pulsés, est donc d'obtenir des dépôts à grains fins sans utiliser d'additifs.

La population d'adatoms ou la surtension sont directement influencées par les paramètres électriques. La vitesse de diffusion est fortement influencée par les espèces adsorbées à l'électrode qui jouent le rôle d'inhibiteur. Ces espèces peuvent par exemple ralentir la diffusion superficielle sur l'électrode. Leur effet dépend de plusieurs facteurs : nature chimique, affinité avec la surface, compatibilité avec l'électrolyte, température, ... De plus l'adsorption des espèces dépend du potentiel de l'électrode, donc la nature des espèces adsorbées peut fluctuer en même temps que le potentiel d'électrode. Suivant les vitesses d'adsorption et de désorption des espèces adsorbées, les paramètres du régime pulsé vont influencer les phénomènes de diffusion des adatoms. Ceci peut conduire à des mécanismes de cristallisation différents de ceux observés en régime continu. De plus pendant le  $t_{off}$ , il peut y avoir des phénomènes de recristallisation. Les petits grains thermodynamiquement moins stables que les gros en raison de leurs fortes énergies superficielles, vont avoir tendance à coalescer. Les différentes espèces adsorbées peuvent inhiber la surface et éviter la coalescence. Dans certains cas, l'hydrogène ou d'autres espèces peuvent être adsorbées pendant le  $t_{off}$ , ces espèces adsorbées peuvent stabiliser les petits grains. Il faut donc choisir un  $t_{off}$  suffisamment grand afin de réapprovisionner la surface de la cathode en cations métalliques, cependant ce  $t_{off}$  ne doit pas être trop grand pour éviter la coalescence.

Les régimes pulsés sont connus pour leurs aptitudes à améliorer la qualité des dépôts métalliques. De nombreuses études rapportent qu'il est possible à l'aide de cette technique, d'affiner la taille de grains en réglant parfaitement les paramètres (durée des pulses, densité de courant cathodique, ...), d'avoir une épaisseur du dépôt plus homogène et enfin de limiter les effets de bords qui sont souvent présents en régime continu [Nguyen98]. Cependant la relation entre la taille de grain et les paramètres d'élaboration n'est pas forcément évidente. En ce qui concerne les propriétés mécaniques et électrochimiques, celles-ci se trouvent modifiées par l'utilisation du régime pulsé, ce qui est principalement attribué à une modification de la microstructure.

## **B – CAS DU NICKEL**

Dans cette partie, nous allons principalement nous intéresser à l'élaboration de revêtement de nickel par électrodéposition ainsi qu'à l'étude de l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la microstructure et les propriétés.

### **B.I – Caractéristiques des bains de nickelage**

#### **B.I.1 – Composition des bains**

Il existe quatre principaux bains de nickelage : bain de Watts, bain au Nickel Sulfamate, bain au Chlorure et bain au Fluoborate. Chaque formulation comporte un sel métallique spécifique majoritaire. La composition de ces bains est donnée pour information dans le tableau I.2 [Schlesinger00, Benaben03b].

Le milieu qui va être utilisé pour former le dépôt de nickel dans le cadre de notre étude est un bain au sulfamate de nickel. Celui-ci a des propriétés intéressantes par rapport aux autres bains malgré un coût élevé. En particulier, il permet d'avoir des vitesses de dépôt supérieures à celles obtenues en bain de Watts (les densités de courant appliquées pouvant être plus élevées). Mais le principal intérêt est que les dépôts présentent de faibles contraintes résiduelles, nous offrant donc la possibilité d'obtenir des dépôts de nickel épais sans utiliser d'additifs [Di Bari94, Don Baudrand96, Lin01, Benaben03b]. Les premiers travaux sur les bains de sulfamate de nickel ont été dirigés par R. Piontelli et L. Cambri en 1930 et, depuis, l'étude de ce type de bain n'a cessé d'évoluer pour en améliorer la composition [Don Baudrand96].

Bain de Watts	Sulfate de nickel NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	220 à 280 g/L
	Chlorure de nickel NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	35 à 65 g/L
	Acide borique H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	35 à 45 g/L
	Température	45 à 55 °C
	Densité de courant cathodique	2 à 10 A/dm <sup>2</sup>
	pH	3 à 5
Bain Nickel Sulfamate	Sulfamate de nickel Ni(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	250 à 450 g/L
	Chlorure de nickel NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	5 à 30 g/L
	Acide borique H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30 à 40 g/L
	Température	40 à 60 °C
	Densité de courant cathodique	5 à 20 A/dm <sup>2</sup>
	pH	3,5 à 4,5
Bain au Chlorure	Chlorure de nickel NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	280 à 300 g/L
	Acide borique H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	28 à 30 g/L
	Température	60 à 65 °C
	Densité de courant cathodique	3 à 8 A/dm <sup>2</sup>
	pH	2 à 2,3
Bain au Fluoborate	Fluoborate de nickel Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	200 à 480 g/L
	Acide fluoborique HBF <sub>4</sub>	5 à 40 g/L
	Acide Borique H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30 à 40 g/L
	Température	40 à 80 °C
	Densité de courant cathodique	Jusqu'à 30 A/dm <sup>2</sup>
	pH	2 à 3,5

**Tableau I.2 :** Composition des principaux bains de nickelage [Benaben03b].

### B.I.2 – Bain au sulfamate de nickel

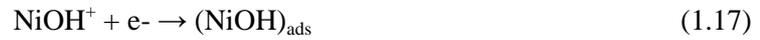
Le bain au sulfamate de nickel est constitué principalement de sulfamate de nickel, d'acide borique et de chlorure de nickel. Le rôle des trois constituants principaux va être précisé [Di Bari94, Don Baudrand96, Marchal01].

Le sulfamate est le constituant principal, le bain étant constitué d'un sel de l'acide sulfamique. La formule brute du sulfamate de nickel est Ni(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O. Grâce à cette formulation, il est possible d'obtenir des concentrations élevées en nickel. Le sulfamate de nickel peut être utilisé jusqu'à une température de 60-70°C, au delà de cette température une dégradation de celui-ci ainsi que la formation de composés indésirables sont rapportés [Benaben03b]. Selon Halmdienst, le mécanisme de dépôt dans le bain au sulfamate fait intervenir deux réactions [Halmdienst07].

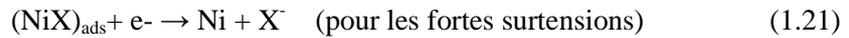
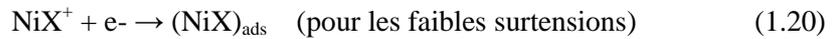


Néanmoins, le mécanisme réactionnel ainsi que la cinétique d'électrodéposition du nickel ont été principalement étudiés dans le bain de Watts.

Selon plusieurs travaux, l'électrodéposition du nickel fait intervenir un intermédiaire adsorbé, selon le mécanisme [Amblard76, Tsuru00, Orinakova06]:



Cependant, un mécanisme supplémentaire pourrait intervenir dans le cas où la concentration en  $\text{NiX}_2$  est supérieure à 0,1 mol/L ( $\text{X}^- = \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{I}^-$ ) [Tsuru00].



L'acide borique permet localement de limiter les variations de pH lors de l'élaboration du dépôt [Marchal01]. Sans ce composé la réduction des protons, qui s'accroît avec la densité de courant conduirait à une élévation du pH et à la formation d'hydroxyde de nickel. Il existe deux couples faisant intervenir l'acide borique [R.Lide95].



En considérant le pKa de l'acide borique ( $\text{pKa}_{(\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-)} = 9,24$ ) le domaine de prédominance de la forme acide peut être déterminé. Celle-ci prédomine pour un pH inférieur à 9,2 ce qui a pour conséquence la possibilité de réduction de cette espèce [Tsuru02] et pourrait éventuellement conduire à une adsorption de bore.

Enfin, le chlorure de nickel diminue la passivation de l'anode, joue un rôle sur les contraintes internes et favoriserait aussi la formation d'une morphologie pyramidale et une texture d'orientation (200) [Di Bari94, Tsuru00].

Notons qu'il est possible, lors de l'élaboration du bain, d'ajouter des additifs, en petites quantités, destinés à modifier certaines propriétés du revêtement. Les additifs les plus couramment utilisés pour le nickel sont : la saccharine, la coumarine, le sodium tétradécyl sulfate, la thiourée, des composés à base de benzène ou d'aldéhyde, ... [Koch02, Benaben03b]. En particulier, certains d'entre eux évitent la formation de piqûres dans le dépôt provoquées par le dégagement de dihydrogène. Dans notre cas, ces additifs ne seront pas utilisés pour éviter d'incorporer des impuretés (comme le soufre) dans les revêtements qui auraient pour effet de modifier les propriétés mécaniques et électrochimiques.

## B.II – Caractérisation de la microstructure

### B.II.1 – Identification de la texture

L'identification de la texture a principalement été menée en bain de Watts d'après les travaux d'Amblard [Amblard76]. L'électrodéposition du nickel est connue pour être un procédé de forte inhibition. Effectivement, d'après les travaux faits dans ce type de bain, il semblerait que la texture [100] soit un mode libre de croissance associé à l'intermédiaire adsorbé ( $\text{NiOH}_{\text{ads}}$ ) conduisant à des cristallites de grandes dimensions ainsi qu'à des dépôts ductiles et peu contraints. Ce mode de croissance est gêné par la présence d'espèces adsorbées telles que  $\text{H}_2$  ou  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  qui peuvent engendrer d'autres modes de croissance associés à différentes textures (cf. figure I.24) [Amblard79]. En ce qui concerne la texture [110], elle résulterait d'une inhibition par l'espèce  $\text{H}_{\text{ads}}$  et ( $\text{NiOH}_{\text{ads}}$ ) [Amblard76, Amblard79]. Les changements de texture seraient associés à une variation de la quantité et de la nature d'espèce inhibitrice à la surface de la cathode.

Pour le bain au sulfamate de nickel, l'identification de la texture est donc basée sur ces différentes études. Ces travaux mettent en évidence une orientation préférentielle suivant la direction (200) (plan perpendiculaire à la croissance) [Chan98, Ebrahimi99, Ebrahimi03a, Rasmussen06, Zhao06]. Une forte orientation suivant cette direction serait alors associée à une augmentation de la taille de grain [Zhao06]. D'autres textures peuvent être mises en évidence, par exemple (210) et (530) qui sont principalement attribuées à une inhibition par l'hydrogène adsorbé [Chan98]. La texture (111) serait liée à une inhibition par l'hydroxyde de nickel [Chan98]. Le passage d'une orientation très marquée à une orientation non texturée aurait pour conséquence une diminution de la taille de grain à l'échelle nanométrique [Ebrahimi99, Qu03].

### B.II.2 – Identification de la morphologie

Les dépôts de nickel en bain sulfamate peuvent présenter différentes morphologies. En régime continu, les dépôts de nickel présenteraient une surface plus lisse à faible densité de courant. Rasmussen a pu observer une morphologie de type pyramidale avec la présence de terrasses et de facettes à fortes densités de courant et une morphologie plus lisse en forme de « chou-fleur » à faibles densités de courant [Rasmussen06, Zhao06]. D'après Zhao [Zhao06], la structure pyramidale est entourée de crevasses, ce qui délimite des colonies formées par un ensemble de petits grains et d'après lui une augmentation de la densité de courant conduit à une augmentation de la taille de grain [Zhao06]. En régime pulsé, il semble que la taille de grain obtenue soit plus faible pour une même densité de courant moyenne qu'en régime continu [Qu03] et le dépôt obtenu est plus uniforme. Néanmoins la microstructure de revêtement de nickel déposée à l'aide d'un bain au sulfamate ne

contenant pas de soufre présente des grains plus larges que les dépôts contenant du soufre [McFadden05].

Des observations en coupes transverses par microscopie électronique en transmission ont été réalisées [Rasmussen06]. Des petits grains ont pu être observés proche du substrat, la taille de ces grains semble augmenter avec l'épaisseur. Les images MET semblent montrer une morphologie de type colonnaire [Rasmussen06]. Une étude par EBSD de coupes transverses montre dans certaines zones une épitaxie avec le substrat [Rasmussen06]. L'observation des joints de grains montre la présence importante de sous-joints de grains (avec une désorientation de  $2^\circ$ ) [Rasmussen06]. Dans une autre étude de Marquis [Marquis06], une analyse de coupes transverses par FIB-SEM montre une morphologie de type fibreuse à faible densité de courant et colonnaire à forte densité de courant.

### **B.II.3 – Influence des paramètres généraux sur la microstructure**

Dans cette partie nous allons préciser l'influence de certains paramètres sur la microstructure, en particulier dans le bain au sulfamate de nickel.

#### **- Influence du pH**

Les réactions cathodiques et anodiques qui ont lieu durant l'électrolyse conduisent à des variations de pH [Nguyen98], il faut donc contrôler ce paramètre régulièrement. Si le pH diminue, un abaissement du rendement cathodique est observé. L'ajustement du pH se fait à l'aide de l'acide sulfamique ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) pour diminuer le pH, pour augmenter ce pH le carbonate de nickel ( $\text{NiCO}_3, 2\text{Ni}(\text{OH})_2, 4\text{H}_2\text{O}$ ) est utilisé. Dans le bain au sulfamate de nickel, un pH entre 4 et 5 permettrait de minimiser les contraintes internes [Marchal01] et d'obtenir des tailles de grains plus fines [Ebrahimi99, Ebrahimi03a].

#### **- Influence de la température**

L'augmentation de la température permet d'accroître les densités de courant limites et donc la vitesse de dépôt. Le bain au sulfamate ne doit pas excéder une température de  $65^\circ\text{C}$  pour éviter la dégradation du sulfamate mais aussi la formation de composés indésirables [Nguyen98]. Une diminution considérable des contraintes internes est observée lors d'une augmentation de température [Schlesinger00]. Cette évolution des contraintes pourrait être reliée à une modification de morphologie et/ou de la texture des dépôts lorsque la température du bain d'électrolyse augmente. D'après une étude [Rasmussen06] dans un bain sans additif, la température aurait une influence limitée sur la microstructure et la dureté.

- la densité de courant

Lorsque la densité de courant augmente, les contraintes résiduelles dans le dépôt augmentent [Schlesinger00, Marchal01]. Il semble qu'une augmentation de densité de courant provoque une augmentation de la taille de grains [Rasmussen06]. Cependant lorsque la densité de courant varie, il en résulte une variation de la microstructure et des propriétés du revêtement.

- Impuretés

L'hydrogène est l'impureté la plus répandue dans les dépôts électrolytiques. Celui-ci s'incorpore au dépôt lors de la réduction des ions métalliques. Cette incorporation peut engendrer une fragilisation du dépôt [Schlesinger00].

Le cobalt est aussi très connu pour s'incorporer au dépôt de nickel. Selon une étude réalisée par Hansal [Hansal06] sur les alliages Ni-Co, l'électrodéposition du nickel s'effectue avec une codéposition anormale de cobalt. L'espèce  $\text{Co}(\text{OH})^+$  s'adsorbe plus facilement que l'espèce  $\text{Ni}(\text{OH})^+$ . Il a été trouvé que dans le bain au sulfamate de nickel la quantité de cobalt incorporé était plus faible que dans les autres bains (Watts, Chlorure) [Hansal06, Tury07]. De plus, suivant la densité de courant imposée la concentration en cobalt dans le dépôt n'est pas la même, l'incorporation est alors plus élevée à faibles densités de courant plutôt qu'à fortes densités de courant [Hansal06]. Le bain de Watts qui incorpore plus de cobalt présente alors une faible taille de grain et une dureté plus élevée que le bain au sulfamate de nickel [Tury07].

L'utilisation d'additif tel que la saccharine est connue pour diminuer les contraintes internes et affiner la taille de grain. Cet additif présente l'inconvénient d'incorporer du soufre dans les revêtements élaborés, ce qui affecte les propriétés mécaniques et électrochimiques. La présence de soufre dans les revêtements permet d'obtenir un effet sur la superplasticité en augmentant le glissement des joints de grains [McFadden05]. Cependant l'incorporation de soufre est néfaste en ce qui concerne la résistance à la corrosion puisqu'elle favorise une corrosion localisée [Marcus79].

#### **B.II.4 – Influence des paramètres sur la microstructure dans le cas du régime pulsé**

Dans le bain au sulfamate de nickel en courant pulsé, nombreux sont les auteurs qui justifient leurs résultats à l'aide de ceux obtenus en bains de Watts. Les densités de courant impulsionnelles utilisées sont généralement élevées entre 15 mA/cm<sup>2</sup> et 4000 mA/cm<sup>2</sup> avec des densités de courant moyennes faibles. Le rapport cyclique est souvent faible (rarement supérieur à 50%) et les temps  $t_{\text{on}}$  et  $t_{\text{off}}$  sont généralement identiques [Chan99, Tsuru00, Fritz01, Fritz02, Hansal06, Tury07].

Le bain au sulfamate de nickel sans additifs a très peu été étudié en régime pulsé. Cependant des travaux ont été menés sur cet électrolyte afin de déposer un alliage ou avec un additif permettant d'affiner la taille de grain et/ou d'éviter la formation de piqûres [Banovic98, Ebrahimi99, Fritz01,

Fritz02, Ebrahimi03b, Marquis06, Tury07]. Les approches sont souvent empiriques, les auteurs utilisant aussi bien les faibles densités de courant que les fortes densités de courant.

Nous pouvons citer les travaux de Chan qui ont montré l'influence du  $t_{on}$  et du  $t_{off}$  en bain au sulfamate de nickel. Une orientation suivant la direction  $\langle 100 \rangle$  a été trouvée, cependant cette texture tend à s'atténuer lorsque le  $t_{off}$  augmente. L'explication de ce changement de texture suggère un blocage de surface associé à l'adsorption de certaines espèces telles que l'hydroxyde de nickel ou du dihydrogène [Chan98]. La valeur du  $t_{on}$  joue sur la grosseur des grains [Thiemig07], si le  $t_{on}$  est trop long, la structure sera formée de larges grains.

### **B.III – Propriétés mécaniques et électrochimiques**

Nous allons maintenant nous intéresser, dans le cas du nickel, à la conséquence d'une diminution de la taille de grain sur les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion.

#### **B.III.1 – Propriétés mécaniques**

La diminution de la taille de grain d'un matériau polycristallin conduit fréquemment à une amélioration des propriétés mécaniques (dureté, ductilité, superplasticité, ...) [Koch02]. Souvent une extrapolation des lois de comportement des matériaux à gros grains est effectuée sur les matériaux à faibles tailles de grains. La plasticité du matériau est affectée par la présence des joints de grains. Suivant la nature énergétique du joint de grain, les dislocations accommodant la déformation vont être bloquées ou bien elles vont pouvoir se propager au grain voisin. De nombreux matériaux cubiques à faces centrées ont été étudiés et en particulier le nickel, le cuivre, le plomb, ... [Koch02]. De ces travaux, se dégagent des effets sur la dureté, les propriétés d'élasticité, la ductilité et la superplasticité. De nombreuses études portent sur les propriétés mécaniques de revêtements de nickel obtenus en bain au sulfamate. Ceux-ci semblent présenter des propriétés plus intéressantes qu'avec les autres bains et en particulier des contraintes internes plus faibles [Benaben03b]. Néanmoins seules la dureté et la plasticité sont le plus souvent abordées dans le cas des revêtements électrodéposés.

- **Dureté**

La dureté d'un matériau est l'une des propriétés mécaniques les plus souvent mesurées. La dureté traduit la résistance du matériau à la déformation plastique, cette dernière étant contrôlée par la formation et le déplacement des dislocations sous l'effet d'une contrainte. Cette propriété traduit un effet local de surface. La déformation plastique provient essentiellement de glissements au niveau des joints de grains ou des défauts linéaires (dislocations) [Rivière06]. La résistance à la déformation plastique peut être augmentée soit en ajoutant un dopant à un matériau initialement dur ou bien en

diminuant la taille de grain. La loi de Hall-Petch prend en compte l'influence de la diminution de la taille de grain sur la contrainte d'écoulement [Tjong04, Tromas06].

$$\sigma = \sigma_0 + k \times d^{-1/2} \quad (1.24)$$

$k$  : Constante du matériau ( $\text{MPa} \cdot \mu\text{m}^{-1/2}$ )       $d$  : Taille de grain       $\sigma$  : Contrainte d'écoulement  
 $\sigma_0$  : Contrainte de friction subie par les dislocations en l'absence de joints de grains

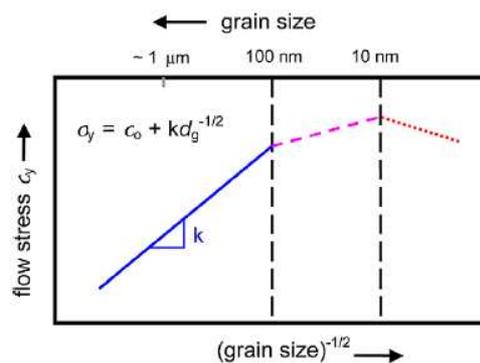
La relation entre la contrainte et la taille de grains pouvant être transposée à la relation entre la dureté et la taille de grain, nous obtenons alors [Tjong04, Rivière06] :

$$H_v = H_{v0} + k \times d^{-1/2} \quad (1.25)$$

$H_v$  : Dureté

$H_{v0}$  et  $k$  : Constantes

Lorsque la taille de grains diminue tout en restant supérieure à 10 nm, une augmentation de la dureté est observée, figure I.28, car la déformation plastique est gouvernée par la formation et le mouvement des dislocations dans les grains (présence de défauts d'empilement à l'intérieur des grains) [Swygenhoven01]. Pour des tailles de grains inférieures à 10 nm, se sont les mécanismes de déformation plastique aux joints de grains qui prédominent. Dans le cas des très petites tailles de grains, une diminution de la dureté est reportée, nous parlons alors d'effet de Hall-Petch inverse.



**Figure I.28** : Représentation de l'évolution de la contrainte en fonction de la taille de grain [Kumar03].

L'étude effectuée par Masumura [Masumura98] synthétise des mesures obtenues sur différents matériaux en fonction de la taille de grains. La figure I.29 présente cette synthèse et montre l'influence de la taille de grain sur la limite d'élasticité. Notons, d'autre part un écart important entre les données expérimentales et la loi de Hall-Petch dans le cas des tailles de grain inférieures à 30 nm. Nous

pouvons remarquer, en particulier qu'en dessous de 30 nm pour certains matériaux l'exposant associé à la taille de grain peut devenir nul (cas du cuivre) ou négatif (cas du nickel phosphore).

Dans le cas des dépôts de nickel, la dureté est influencée par plusieurs paramètres (régime courant pulsé, incorporation d'additifs, éléments d'alliages, densité de courant) [Qu03, Chung07, Halmdienst07, Tury07]. L'utilisation de régime impulsif et de  $j_{pic}$  important permettrait d'obtenir une dureté plus élevée (meilleure organisation du réseau cristallin) [Chung07, Halmdienst07]. Cependant l'application de densité de courant élevée peut entraîner l'incorporation d'hydrogène (dépôt poreux) mais n'induirait pas de modification de dureté [Halmdienst07], cependant Qu prétend l'effet inverse [Qu03].

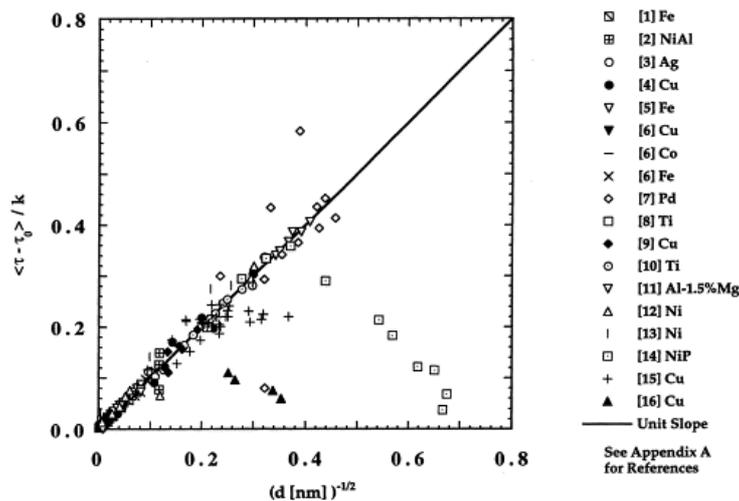


Figure I.29 : Synthèse des différentes limites d'élasticité pour différents matériaux [Masumura98].

• Propriétés d'élasticité

Les propriétés élastiques d'un matériau sont fortement liées à la nature et à la densité de défauts structuraux.

Lors de l'étude du comportement mécanique, une éprouvette modèle est généralement sollicitée en traction simple. Le comportement mécanique obtenu, figure I.30, montre l'existence de deux domaines distincts : le domaine d'élasticité (déformation réversible) et le domaine plastique (domaine irréversible, l'éprouvette présente alors un allongement résiduel permanent). La contrainte est définie comme étant le rapport entre la force appliquée et la section de l'éprouvette.

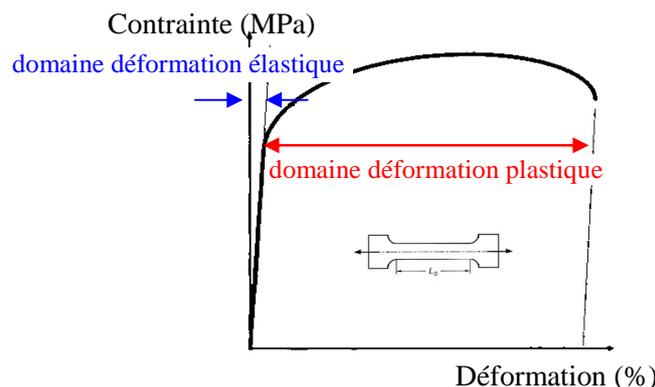


Figure I.30 : Comportement d'une éprouvette modèle en traction uniaxiale.

Dans le cas des matériaux nanostructurés, la forte densité de défauts et de joints de grain, ainsi que la présence de contraintes internes résiduelles permettent d'envisager des effets sur les contraintes élastiques comme le module d'Young ou la limite d'élasticité [Tromas06]. Les premiers résultats concernant la mesure du module d'Young montrent des écarts importants entre les matériaux à faibles tailles de grains (< 100 nm) et les matériaux à grosses tailles de grains (> 1 µm) en raison d'artefacts expérimentaux (porosités, fissures, ...) introduits lors de la synthèse du matériau [Tromas06]. Par la suite, lors d'une meilleure maîtrise des conditions d'élaboration, les écarts se sont révélés moins importants. Effectivement, il a été montré que le module d'Young ne diminue progressivement que pour des tailles inférieures à 10 nm [Tromas06]. Les variations de modules ainsi mesurées ne dépassent pas 10% à 20% de la valeur du matériau de plus grosse taille de grain. La transition élasto-plastique semble être un sujet plus complexe, en effet il est souvent délicat d'obtenir un comportement linéaire correspondant à un régime dit « élastique » pour les matériaux nanocristallin. D'autre part le passage d'un événement discret (émission de dislocation) à une généralisation de la plasticité peut s'échelonner sur une grande plage de déformation [Saada09]. Ainsi il apparaît difficile de définir une limite d'élasticité au sens propre du terme.

- **Ductilité**

La ductilité du matériau caractérise la capacité de celui-ci à se déformer sans se rompre. La ductilité des matériaux de taille de grain micrométrique a été particulièrement étudiée. En ce qui concerne les nanomatériaux, la caractérisation de la ductilité semble plus difficile à mettre en œuvre [Swygenhoven01, Tromas06]. La capacité d'un matériau à se fissurer dépend fortement de la préparation de celui-ci (état de surface initial) mais aussi du type d'essai mécanique réalisé [Tromas06]. D'après Tromas [Tromas06], il semble que certains matériaux qui ont un comportement ductile lorsque leur taille de grain est importante, présenteraient un comportement fragile lorsque la taille de grain est inférieure à 30 nm. Le comportement fragile des nanomatériaux pourrait s'expliquer par un nombre de joints de grain important qui bloquerait la nucléation et le glissement des dislocations [Tromas06].

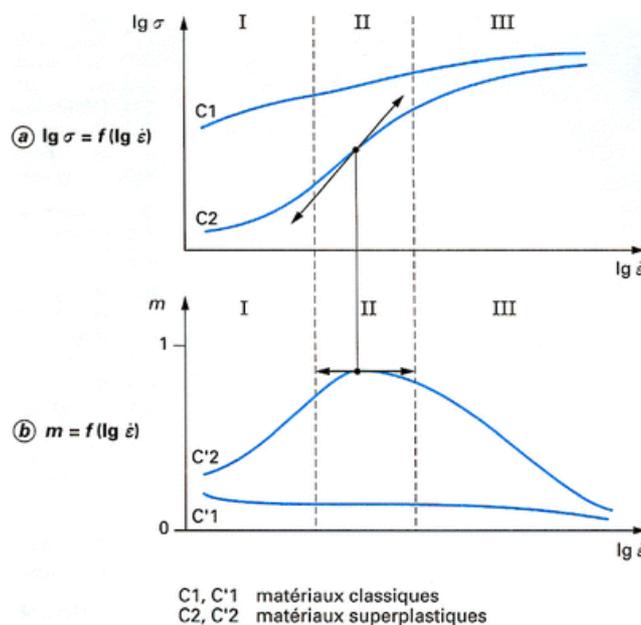
- **Superplasticité**

La superplasticité désigne l'aptitude d'un nanomatériau à se déformer sans apparition du phénomène de striction avant la rupture. Des modifications d'allongement à rupture supérieures à 100% peuvent être obtenues. La superplasticité est un mode particulier de déformation qui s'exprime lorsque les vitesses de déformation sont lentes et pour des températures élevées. De façon générale, la superplasticité n'apparaît que pour des matériaux dont la taille de grains est inférieure à 10 µm et des températures supérieures à une température  $T_{\text{fusion}}/2$ . La superplasticité des matériaux nanocristallins peut être obtenue à des températures relativement basses [Tjong04, Rouxel06]. Un paramètre « m » qui correspond au coefficient de sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation peut être défini, ce paramètre traduit la stabilité de la déformation du matériau ( $\sigma = k \varepsilon_p^{n,m} \dot{\varepsilon}_p$ ). La figure I.31 présente

l'évolution de la contrainte en fonction de la vitesse de déformation pour des matériaux qui se déforment plastiquement de façon conventionnelle (courbe : C1) et pour des matériaux qui présentent un comportement superplastique (courbe : C2). Dans le domaine I, le coefficient « m » prend des valeurs assez faibles inférieures à 0,3. Pour le domaine II, « m » est compris entre 0,3 et 1 et pour le domaine III « m » prend de nouveau des valeurs faibles. Le domaine II correspond au domaine de superplasticité. Le domaine III caractérise une déformation plastique conventionnelle à haute température.

La déformation superplastique est principalement dominée par le glissement aux joints de grains. Les glissements aux joints de grains mettent en jeu des mécanismes d'accommodation qui peuvent s'effectuer par la diffusion aux joints de grains, le mouvement des dislocations ou par une réaction d'interface. Cependant lors de la déformation, une évolution de la microstructure peut apparaître telle que la création de cavités dans le matériau, la coalescence des grains, l'évolution de la texture ou de la forme des grains [Blandin96].

La plasticité de dépôts de nickel électrodéposé (avec et sans soufre) en régime pulsé a été étudiée par McFadden [McFadden05]. Le dépôt de nickel ne contenant pas de soufre (forte taille de grain par rapport à l'autre échantillon) n'a pas d'effet de super plasticité sous les mêmes conditions de température que l'échantillon de nickel contenant du soufre. Pour le nickel contenant du soufre la coalescence des grains (suppression des petits grains) serait inhibée par la présence de soufre aux joints de grains [McFadden05].



**Figure I.31** : Comparaison des matériaux plastiques et superplastiques [Blandin96].

Le comportement mécanique des matériaux nanostructurés dépend fortement de la taille de grain et du nombre de joints de grains présents. Lors de l'étude de ces propriétés, très peu de travaux prennent en compte la composition comme étant un facteur influant. De plus la microstructure n'est généralement pas contrôlée de façon précise. La composition des matériaux ainsi que la microstructure dépendent du procédé d'élaboration, ce qui peut impliquer des différences de comportement notables.

### B.III.2 – Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques comme la résistance à la corrosion ont été peu étudiées en comparaison aux nombreux travaux sur les propriétés mécaniques. Les études rencontrées portent le plus souvent sur le cuivre et le nickel. La corrosion d'un matériau est un processus complexe résultant de plusieurs phénomènes électrochimiques. Dans le cadre de nos travaux, nous nous restreindrons au cas du nickel en milieu acide sulfurique dont le schéma réactionnel associé à la dissolution anodique est présenté sur la figure I.32. Suivant le potentiel de l'électrode, différentes étapes sont favorisées conduisant au comportement électrochimique décrit par la courbe de polarisation ci-dessous, figure I.33, faisant apparaître quatre domaines [Sahal06].

- Domaine I : dissolution contrôlée par  $\text{HSO}_4^-$
- Domaine II : dissolution contrôlée par  $\text{OH}^-$
- Domaine III : passivation
- Domaine IV : passivité

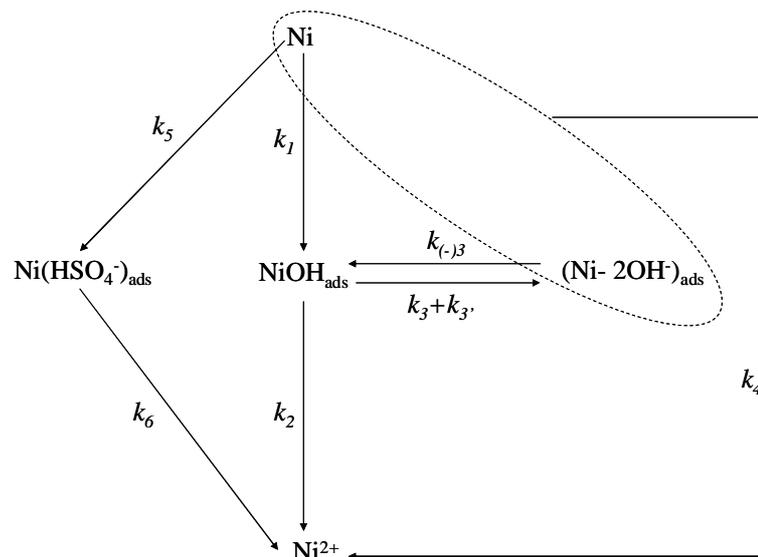


Figure I.32 : Description des différentes étapes du processus anodique [Sahal06].

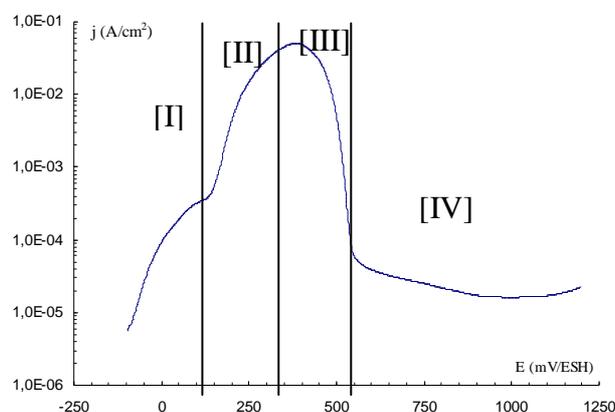
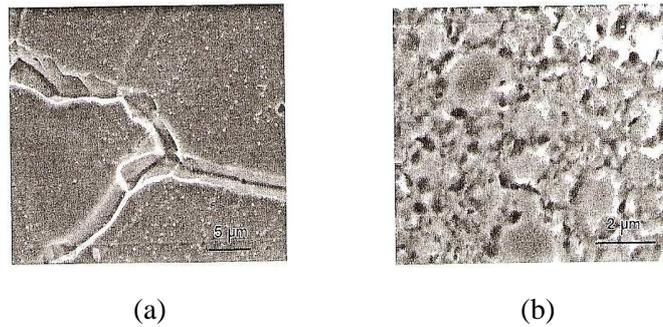


Figure I.33 : Courbe de polarisation du nickel (taille de grain 168  $\mu\text{m}$ ) en milieu acide sulfurique molaire [Sahal06].

Les matériaux nanostructurés comme nous l'avons mentionné précédemment présentent un nombre important de joints de grains. Nous pouvons alors supposer que ces nanomatériaux présentent une moins bonne résistance à la corrosion, les joints de grains constituant des sites préférentiels d'initiation de la corrosion [Koch07]. Cependant la forte densité de joints de grains pourrait également avoir un effet bénéfique, en facilitant la passivation (création d'une couche passive protectrice). Néanmoins, plusieurs études ont montré que la résistance à la corrosion dépend largement du matériau testé et du milieu d'étude, l'effet de la nanostructuration pouvant être bénéfique, peu marqué voire néfaste suivant les cas [Rofagha91, Kim03, Youssef04, Miyamoto08, Roy08]. Il semble donc difficile de décrire des tendances générales relatives à tous les matériaux nanostructurés.

Les propriétés électrochimiques des revêtements de nickel ont principalement été étudiées dans le cas du bain de Watts essentiellement en milieu chlorure de sodium. Les matériaux nanostructurés présentent une forte densité de défauts, ce qui peut modifier les propriétés électrochimiques par rapport à un matériau de taille de grains micrométrique. De nombreux travaux réalisés en milieu alcalin semblent montrer que l'affinement de la taille de grains améliore les propriétés anti-corrosion, cependant très peu de travaux prennent en compte l'influence de la pureté ou des caractéristiques microstructurales autres que la taille de grains sur la réactivité électrochimique. En milieu NaCl à 3,5% [Koch02, Peng06, Zhao06], la diminution de la taille de grain pour le nickel aurait pour effet d'améliorer la résistance à la corrosion.

S'il est difficile d'établir des tendances générales, il semblerait que dans les milieux agressifs (pH faible), la corrosion généralisée soit plus marquée pour les revêtements nanocristallisés [Kim03, Koch07, Roy08]. L'étude menée en milieu acide sulfurique par Rofagha sur du nickel nanocristallin de taille de grains de 32 nm a montré un comportement passif/actif proche du nickel polycristallin de taille de grains de 100  $\mu\text{m}$  [Rofagha91, Rofagha94]. D'après cette étude, les revêtements à faibles tailles de grains catalyseraient la réduction d'évolution d'hydrogène et réduiraient les cinétiques de passivation conduisant à un film passif moins stable. Il semble que dans le cas du nickel de taille de grain nanométrique, le film passif formé présente de nombreux défauts (courant passif plus important) [Rofagha94, Mishra04], ce qui serait à l'origine des différences observées entre les matériaux nanocristallins et polycristallins. La figure I.34 présente les surfaces d'un film de nickel électrodéposé pour des tailles de grain de 32 nm et 100  $\mu\text{m}$  [Rofagha91, Rofagha92] après une polarisation anodique à 1200 mV/ECS pendant 2000 s en milieu acide sulfurique. Le revêtement à forte taille de grain présente une forte corrosion localisée le long des joints de grains, alors que le revêtement nanocristallin présente une corrosion plus uniforme. Une faible quantité d'impuretés (exemple le soufre) présentes dans les revêtements peut entraîner la rupture du film passif et faciliter la corrosion. Cependant Mishra rapporte que la vitesse de corrosion du nickel nanocristallin est inférieure à celle du nickel de plus grosse taille de grain, ce qui semble indiquer un obstacle plus élevé à la dissolution anodique de la surface du nanocristallin [Mishra04].



**Figure I.34** : Microphotographies d'un revêtement de nickel de taille de grains de 100  $\mu\text{m}$  (a) et 32 nm (b) après polarisation anodique en milieu acide sulfurique molaire (2 M) [Rofagha91, Rofagha92].

Le potentiel de piqûres serait plus élevé lorsque la taille de grain diminue [Mishra04], ce qui est en accord avec une meilleure résistance à la corrosion localisée [Roy08]. Les mécanismes permettant d'expliquer ce comportement ne sont pas clairement établis. Plusieurs hypothèses ont été suggérées pour expliquer ce phénomène : une distribution plus homogène de soufre dans les revêtements nanocristallins [Mishra04] ou la présence d'une forte proportion de joints de grains à fort indice de coïncidence (Coincident Site Lattice : réseau des points de coïncidence) [Roy08]. Kim [Kim04] a étudié l'effet de la taille de grain et la ségrégation de soluté sur le comportement à la corrosion pour le nickel polycristallin et nanocristallin contenant une importante quantité en soufre. Un comportement similaire a été trouvé pour les deux échantillons. La résistance à la corrosion localisée dans le nickel nanocristallin s'expliquerait par un phénomène de « dilution de soluté par un affinement des grains » [Kim04].

Cependant très peu d'études montrent l'effet conjoint de la composition et de la microstructure sur la réactivité. L'étude microstructurale se limite le plus souvent à une étude réalisée par diffraction des rayons X, alors qu'une seule étude s'est intéressée à l'influence de la composition [Rofagha91]. Il est alors difficile d'associer un type de comportement à un effet de diminution de taille de grain ou à la composition du matériau [Koch02]. Seuls les récents travaux de Roy [Roy08] se sont attachés à caractériser de façon précise la microstructure d'échantillon de nickel nanocristallins massifs pour expliquer leur résistance à la corrosion.

Comme pour les propriétés mécaniques, il est nécessaire de contrôler parfaitement la pureté et la microstructure du matériau d'étude afin de comprendre l'influence de chaque paramètre. Comme cela l'a été déjà mentionné, celles-ci dépendent largement des procédés d'élaborations utilisés qui sont maintenant succinctement décrits.

La résistance à la corrosion du nickel nanocristallin semble fortement influencée par le milieu d'étude chlorure de sodium ou acide sulfurique mais aussi par la présence des impuretés aux joints de grains. Effectivement la formation du film passif semble plus stable en milieu NaOH, ce qui permettrait une meilleure résistance à la corrosion. En ce qui concerne l'étude en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , il semble que le film passif formé soit de moins bonne qualité, ce qui aurait pour conséquence une corrosion localisée [Koch02, Mishra04].

Synthèse

*Cette synthèse bibliographique nous a permis d'une part de définir les caractéristiques des matériaux métalliques nanostructurés et les techniques qui permettent d'obtenir ce type de revêtements. Nous avons vu que la diminution de la taille de grain, la pureté, la densité de défauts, ... pouvaient affecter les propriétés mécaniques et électrochimiques. Néanmoins, nous avons pu mettre en évidence que ces revêtements nanostructurés n'étaient pas parfaitement caractérisés du point de vue de la microstructure et de la composition alors que ces derniers peuvent influencer fortement le comportement en mécanique et en corrosion. La question que nous pouvons nous poser est la suivante :*

***« Est-ce que les meilleures propriétés mécaniques et électrochimiques sont attribuables à une diminution de la taille de grain seule ou y-a-t-il d'autres paramètres qui doivent être considérés pour expliquer ces observations? »***

*L'objectif de nos travaux est donc de mieux comprendre les relations entre la microstructure des revêtements nanostructurés et leurs propriétés mécaniques et électrochimiques. Nous avons fait le choix d'élaborer des revêtements par électrodéposition en bain sulfamate de nickel, qui permet d'obtenir des revêtements épais avec de faibles contraintes. Les différents phénomènes mis en jeu lors de la mise en œuvre de cette technique ont été explicités. Ceux-ci sont liés à des paramètres tels que la surtension, le mode utilisé pour l'électrodéposition, l'utilisation d'additifs, ... qui peuvent influencer la microstructure du dépôt. Nous avons vu que cette dernière pouvait être évaluée à différents niveaux. Ainsi, celle-ci peut être caractérisée par la morphologie de surface, la taille et la répartition des grains, l'orientation cristallographique, ....*

*Le choix d'élaborer des revêtements de nickel est principalement basé sur la bonne connaissance des propriétés physico-chimiques de ce matériau dans son état polycristallin au sein de notre laboratoire.*

*Nous avons pu mettre en évidence que très peu d'études s'attachent à caractériser parfaitement ce matériau du point de vue métallurgique (taille de grain, pureté, ...) ce qui est primordial pour comprendre la relation entre la microstructure et les propriétés. Dans ce but, nous avons choisi d'étudier les revêtements à différentes échelles à l'aide de différentes techniques de caractérisation et analyser leur composition. Lorsque la caractérisation sera parfaitement réalisée, l'étude de l'influence de l'état métallurgique (taille de grain, pureté, orientation cristallographique, ...) sur le comportement électrochimique et les propriétés mécaniques pourra être abordée.*

## ***CHAPITRE II***

### ***METHODOLOGIE ET CARACTERISATION***

## METHODOLOGIE ET CARACTERISATION

Dans cette partie, nous allons décrire la méthodologie utilisée pour l'élaboration des revêtements de nickel (régime continu et régime pulsé) et la caractérisation de ceux-ci. Dans le chapitre I, nous avons démontré l'importance d'effectuer une caractérisation de la microstructure à différentes échelles en termes de taille de grains, texture, contraintes, type de joints de grains, ... Pour cela, plusieurs techniques expérimentales seront utilisées. Pour compléter cette approche microstructurale, des analyses de composition sont réalisées afin d'identifier les contaminants en fonction des conditions d'élaboration. Tout au long de nos travaux, les techniques de caractérisation multi-échelle, nous ont permis d'effectuer une optimisation du système d'élaboration. La figure II.1 schématise la démarche scientifique utilisée, les dépôts réalisés devant être correctement caractérisés afin d'optimiser le système d'élaboration. Ce chapitre se compose de trois parties. La première, décrit les caractéristiques du montage ainsi que les techniques électrochimiques utilisées pour élaborer les dépôts. La deuxième partie présente les techniques mises en œuvre pour les analyses microstructurales et de composition, et la troisième les essais électrochimiques et mécaniques réalisés.

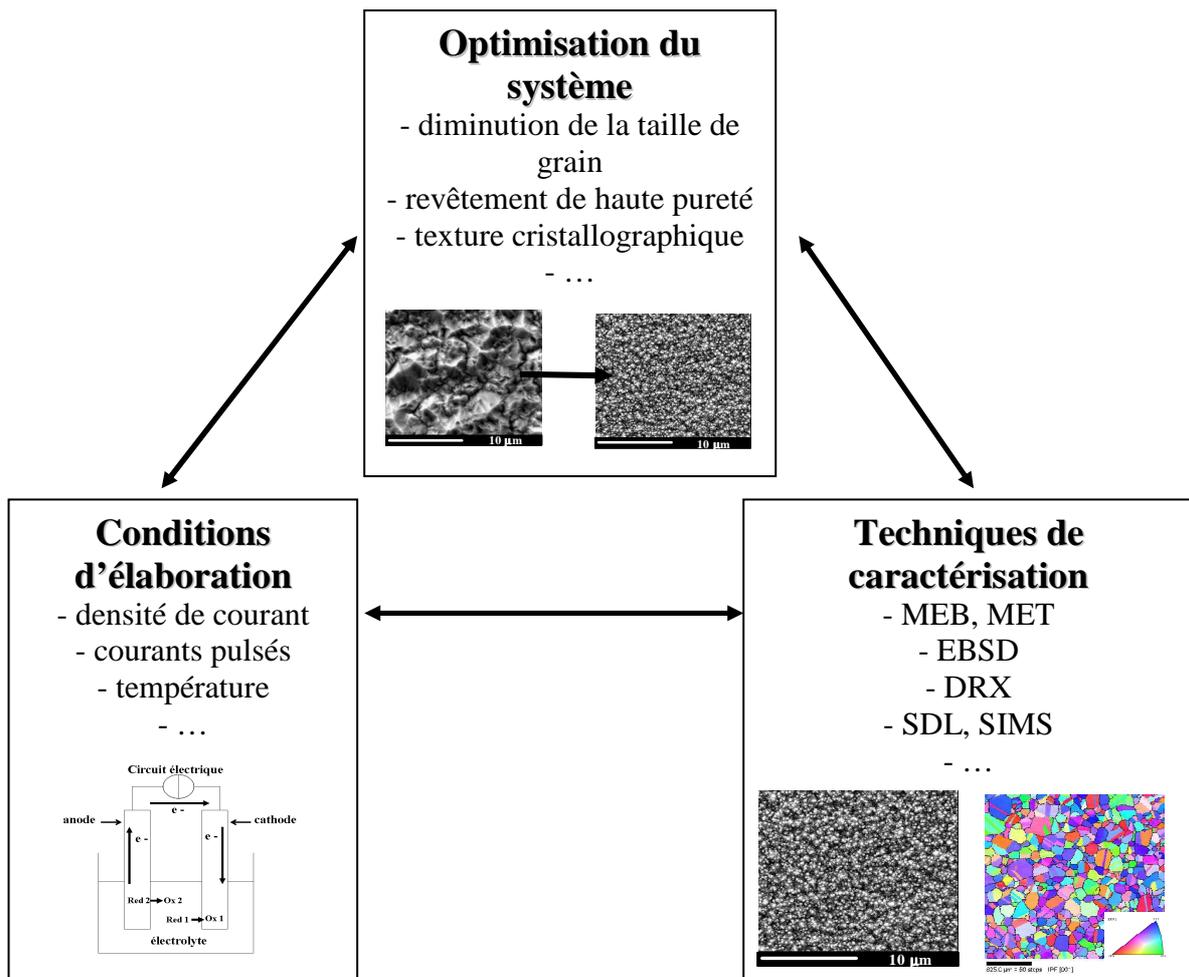


Figure II.1 : Démarche scientifique.

## **A – PRINCIPAUX CONSTITUANTS D’UN MONTAGE D’ELECTRODEPOSITION ET METHODOLOGIE**

### **A.I – Bain au sulfamate de nickel**

### **A.II – Caractéristiques du montage**

A.II.1 – La contre-électrode

A.II.2 – Le substrat

A.II.3 – Caractéristiques du potentiostat

A.II.4 – Protocole utilisé

### **A.III – Techniques électrochimiques**

A.III.1 – Intérêt d’un réacteur d’élaboration des revêtements

A.III.2 – Etude du comportement électrochimique du bain par voltamétrie cyclique

A.III.3 – La méthode chronopotentiométrique

## **B – TECHNIQUES DE CARACTERISATION**

### **B.I – Analyse microstructurale**

### **B.II – Analyse de composition**

## **C – PROPRIETES ETUDIEES**

### **C.I – Préparation de surface**

C.I.1 – Préparation des échantillons pour électropolissage

C.I.2 – Conditions de polissage électrolytique

### **C.II – Analyses électrochimiques : milieu d’étude pour les essais de polarisation**

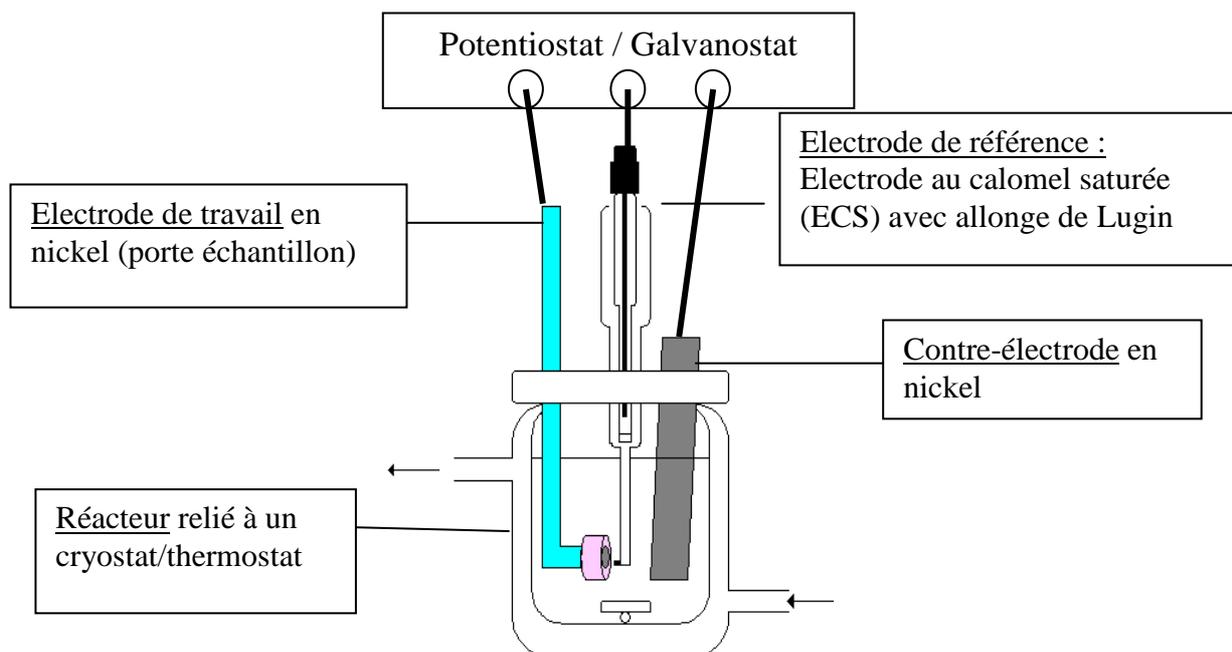
### **C.III – Propriétés mécaniques**

C.III.1 – Microdureté

C.III.2 – Traction

## A – PRINCIPAUX CONSTITUANTS D’UN MONTAGE D’ELECTRODEPOSITION ET METHODOLOGIE

Dans cette première partie, les différents constituants d’un montage d’électrodeposition vont être décrits. Le dispositif expérimental se compose d’un réacteur et de trois électrodes (électrode de travail, électrode de référence et contre-électrode). Ce dispositif est présenté figure II.2.



**Figure II.2:** Dispositif expérimental utilisé.

Le réacteur est constitué d’une cellule en verre pyrex thermostaté à double paroi et d’un couvercle permettant de fixer les trois électrodes utilisées. Ce système permet d’obtenir une température homogène au sein de la solution. Nous utilisons comme électrode de référence une électrode au calomel saturée (ECS) dont le potentiel est de 250 mV/ESH à 25°C avec une allonge de Lugin, une électrode de travail en nickel (2 cm<sup>2</sup>) et une contre-électrode de grande dimension en nickel. Un système de fixation a été étudié pour permettre de contrôler correctement la distance entre les différentes électrodes (distance entre électrode de travail et contre-électrode de 3 cm ainsi qu’une distance de 3,2 mm entre l’allonge et l’électrode de travail). Ce montage permet aussi d’assurer la reproductibilité des résultats. Le volume de la cellule peut accueillir 400 mL de solution. Cette dernière est maintenue à la température choisie (50°C) à l’aide d’un cryostat/thermostat. Le réacteur peut être placé sur un agitateur magnétique. Les électrodes sont reliées à un potentiostat de type VSP Biologic.

Les caractéristiques du bain d’électrolyse, de l’électrode de travail, de la contre électrode ainsi que de l’appareillage utilisé vont être explicités par la suite.

## A.I – Bain au sulfamate de nickel

La composition de la solution de sulfamate de nickel a été choisie suite à l'étude des différentes publications antérieures à nos travaux [Di Bari94, Banovic98, Chan98, Benaben03b, Zhao06]. Elle est répertoriée dans le tableau II.1, le principe de préparation est communiqué en annexe 1. Les critères pris en compte pour l'élaboration de ce bain sont l'utilisation de composés de haute pureté, une température de 50°C et un pH faible. Le premier permet de minimiser l'incorporation d'éléments étrangers au sein du revêtement qui auraient pour effet de modifier les propriétés et ainsi de produire un revêtement le plus pur possible. Le second critère permet de faciliter l'apport d'ions Ni<sup>2+</sup> et de limiter les effets de l'hydrogène et enfin le pH utilisé est susceptible d'affiner la taille de grain.

Fournisseurs	Constituants (pureté en %) et conditions	Composition du bain et conditions
Sigma-Aldrich	Sulfamate de nickel Ni(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O (98%)	300 g/L
Riedel-de Haën	Chlorure de nickel NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (98%)	15 g/L
Riedel-de Haën	Acide borique H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (99,8%)	30 g/L
-	Température	50°C
-	Agitation	Barreau aimanté
-	pH	4,2
-	Volume	400 mL

**Tableau II.1** : Bain de nickelage au sulfamate.

Lors de l'utilisation du bain pendant un chauffage long, l'évaporation peut engendrer une modification des concentrations qui peuvent influencer de manière importante les résultats obtenus. Pour éviter ce phénomène, des ajouts de solution à la même température que le bain (50°C) sont effectués régulièrement, l'ajout de solution n'excédant pas 100 mL au total et aucune modification de pH n'est observée après 74 h d'utilisation. Le bain d'électrodéposition est changé régulièrement afin d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats (après un long chauffage ou après la réalisation de cinq dépôts).

## A.II – Caractéristiques du montage

Dans nos travaux, le nickel sera utilisé comme contre-électrode et comme substrat. Le nickel est un métal présent dans le manteau et le noyau terrestre généralement sous forme d'oxyde ou silicate. Le nickel en tant que métal est essentiellement utilisé dans les accumulateurs sous forme de fils, ou dans la fabrication des pièces de monnaies, mais aussi dans de nombreux alliages métalliques : aciers

inoxydables, base nickel, ... Les revêtements de nickel sont aussi souvent utilisés (en fine couche) afin de protéger les structures contre la corrosion.

La structure électronique du nickel est la suivante [Ar] 3d<sup>8</sup> 4s<sup>2</sup>. La masse molaire et la densité sont respectivement [Benaben03a] :  $M_{Ni} = 58,7 \text{ g/mol}$  et  $\rho_{Ni} = 8,9 \text{ g/cm}^3$ . Le nickel cristallise dans le réseau cubique à faces centrées (c.f.c) dont le paramètre de maille est  $a = 0,3524 \text{ nm}$  [Benaben03a]. Le métal sous forme ionique est essentiellement au degré d'oxydation (+II), le potentiel d'oxydoréduction standard donné par les tables est  $E^\circ = - 0,25 \text{ V/ESH}$  et correspond à la réaction  $Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$  [Benaben03a].

### **A.II.1 – La contre-électrode**

La contre-électrode choisie est en nickel de haute pureté (99,99%, fournie par la société Goodfellow) ce qui permet d'éviter d'incorporer des impuretés à la solution. Le rapport entre la surface de la cathode et de l'anode est d'une grande importance, celui-ci 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 [Marchal01]. La contre-électrode en nickel utilisée est une plaque de grande taille (environ 12 cm<sup>2</sup>).

Avant d'être immergée dans la solution, la contre-électrode va subir un traitement de dégraissage et de décapage (annexe 2) pour éliminer les oxydes qui sont susceptibles d'être présents sur l'électrode. Ce même traitement sera effectué pour nettoyer la contre-électrode avant chaque expérience.

Le principal problème généralement lié à l'utilisation des électrodes en nickel pur est associé à une dissolution préférentielle aux joints de grains ce qui entraîne le déchaussement des grains. Pour éviter que ces grains ne tombent au fond de la cellule et perturbent le système (en étant entraînés vers l'électrode de travail), il est impératif d'utiliser des sacs à anode qui sont inertes vis-à-vis de la solution [Di Bari94, Benaben03a]. Ces sacs sont en polypropylène avec une maille de filtration de 10 à 20  $\mu\text{m}$ . Avant la première utilisation, les sacs sont trempés pendant une durée de 6 h dans une solution à 5% en volume d'acide sulfurique puis rincés à l'eau désionisée [Marchal01].

### **A.II.2 – Le substrat**

Le substrat choisi est du nickel de haute pureté (fourni par la société Goodfellow sous forme de barreaux cylindriques de diamètre 1,65 cm et de hauteur 22 cm). En cours d'étude, nous avons été amenés à vérifier sa composition à l'aide de différentes techniques (GDMS, IGA, SDL, SIMS), afin de disposer d'échantillon de nickel de référence. Il s'avère que ce matériau contient différentes impuretés dont certaines à des teneurs très élevées conduisant à une pureté de 99,7%. Le tableau II.2 présente les

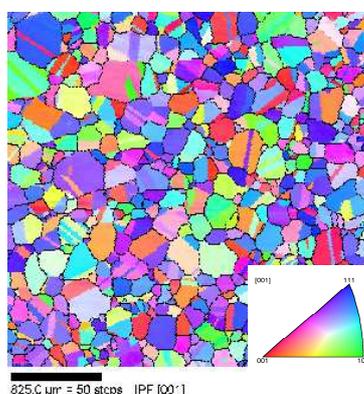
résultats obtenus par les techniques IGA et GDMS (IGA : Instrumental Gas Analysis, GDMS : Glow Discharge Mass Spectrometry)

éléments	B	C	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr
ppm	0,18	97	0,06	470	56	260	0,61	2,6	0,05	0,04	1,6	90	100

éléments	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Mo	Cd	Sn	Pb	N	O	H
ppm	2500	200	2,2	430	0,38	65	<0,01	<0,01	0,45	<1	9,6	0,8

**Tableau II.2** : Impuretés majeures du nickel polycristallin obtenues par IGA/GDMS (les concentrations sont données en ppm massique).

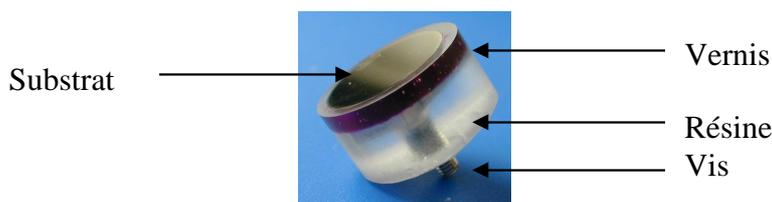
La bonne connaissance du nickel polycristallin au sein du laboratoire nous a amené à choisir ce matériau pour notre étude en tant que substrat et échantillon de référence. Le nickel utilisé a subi un traitement thermique de manière à obtenir un échantillon polycristallin non texturé de taille de grain moyenne de 168  $\mu\text{m}$ . La taille de grain ainsi que la texture de ce substrat ont été vérifiées par EBSD (Electron Back Scattering Diffraction). Une cartographie est présentée en figure II.3, montrant qu'il n'y a pas de texture cristallographique marquée. Les substrats sont découpés dans un barreau en nickel dont l'état métallurgique vient d'être décrit, afin d'obtenir des cylindres ayant des surfaces de 2  $\text{cm}^2$  et une épaisseur de 1 mm à 3 mm selon les analyses à effectuer.



**Figure II.3** : Micrographie EBSD du substrat de nickel polycristallin présentant une taille de grain de 168  $\mu\text{m}$  [Sahal06].

Une préparation de la surface du substrat est nécessaire avant de pouvoir réaliser des dépôts de façon reproductible. Le substrat est enrobé dans une résine transparente de type époxy (résine MECAPREX A2 avec durcisseur). Cette résine permet d'avoir une bonne adhérence avec le métal (faible degré de rétractation). De plus, pour assurer une bonne étanchéité entre l'échantillon et la résine, et limiter les effets dus aux infiltrations engendrées par le retrait de la résine, nous appliquons un vernis (vernis LACROMIT) sur les bords de l'échantillon. Le contact électrique est réalisé sur la face arrière à l'aide d'une vis soudée sur une plaque de cuivre puis l'ensemble est fixé sur

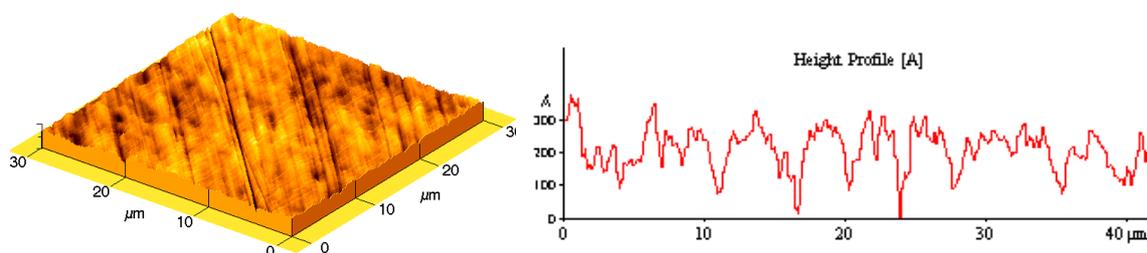
l'échantillon avec de la laque d'argent assurant ainsi une bonne conductivité. Le type d'échantillon utilisé est représenté en figure II.4.



**Figure II.4 :** Type d'échantillon.

L'échantillon subit un polissage mécanique avant dépôt. Ce polissage mécanique consiste à utiliser successivement des papiers recouverts de particules abrasives en carbure de silicium, dont la taille des particules est fine et maîtrisée. Il est recommandé de commencer par un papier à gros grains (granulométrie 800) puis successivement nous passons à un papier à grains plus fins jusqu'à la granulométrie 4000. L'échantillon est rincé à l'éthanol dans un bain à ultrasons suivi d'un rinçage à l'eau désionisée et séché à l'aide d'un gaz pur (SOUFFL' SEC gaz dépoussiérant pur).

Après polissage mécanique, l'état de surface a été observé par microscopie à force atomique, figure II.5. De fines rayures persistent à la surface mais de faible profondeur, la surface ainsi obtenue présente une rugosité de  $R_a = 5$  nm (cf § B.I).



**Figure II.5 :** Caractérisation de la surface par AFM, image 3D et profil.

La résistance de l'échantillon est mesurée (inférieure à  $0,1 \Omega$ ) avant chaque expérience ce qui permet de vérifier la qualité du contact électrique vis/échantillon.

### A.II.3 – Caractéristiques du potentiostat

Un potentiostat VSP Biologic est utilisé pour réaliser les essais de voltamétrie cyclique et les dépôts en régime continu et pulsé. Le potentiostat se compose de deux modules. Le premier module permet d'imposer un courant maximal de 400 mA et de générer des temps de pulse d'au moins 0,4 ms. Le deuxième module est un amplificateur qui peut être raccordé au premier module afin d'obtenir un

courant maximal de 10 A. Cependant l'utilisation de ce module limite la résolution en temps, le plus petit temps de pulse qui peut être obtenu est alors de 0,8 ms. La gamme des densités de courant de pulse qui ont été étudiées est comprise entre 1 mA/cm<sup>2</sup> et 2500 mA/cm<sup>2</sup> suivant la taille des échantillons utilisés. Le pas d'acquisition des données dépend du régime utilisé continu ou pulsé. Dans le cas du régime continu, un point est pris toutes les minutes pour des durées de dépôt qui s'échelonnent entre 1 heure et 74 heures. Pour le régime pulsé, le pas d'acquisition dépend de la durée des pulses.

#### A.II.4 – Protocole utilisé

Une procédure d'élaboration des revêtements a été mise en place, décrit par la figure II.6 suivante :

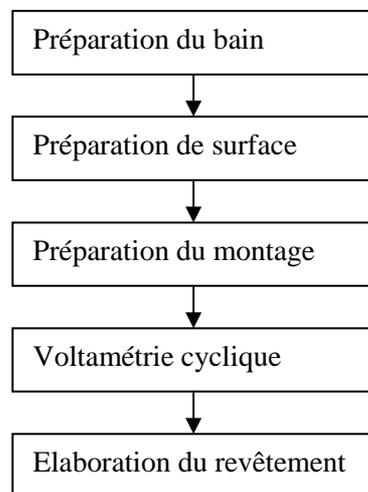


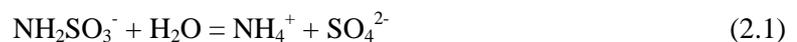
Figure II.6 : Description du protocole.

Le bain d'électrolyse est placé dans le réacteur environ 45 min avant d'effectuer une voltamétrie cyclique, ce qui permet de chauffer ce dernier lentement pour éviter une élévation rapide de la température qui provoquerait une dégradation du bain. Ce temps permet aussi d'obtenir une température homogène au centre de la solution. Le substrat est alors poli mécaniquement jusqu'à la granulométrie 4000 peu de temps avant la voltamétrie cyclique. Le temps entre le polissage et le lancement de l'expérience est tenu constant ( $\approx 7$  min). Par suite les trois électrodes sont montées sur le couvercle. L'anode est recouverte d'un sac à anode permettant de retenir les particules liées à des déchaussements de grains lors de la dissolution de l'anode. Une voltamétrie cyclique est réalisée avant chaque dépôt d'une durée d'environ 2 min. Cette voltamétrie permet de contrôler l'ensemble des connexions et le bain d'électrodéposition. Le substrat est alors de nouveau poli mécaniquement jusqu'à la granulométrie 4000 avant de réaliser le dépôt. La durée des dépôts dépend de la densité de courant appliquée, cette durée pouvant être comprise entre 1 h et 74 h suivant les conditions de densités de courant et d'épaisseur.

### A.III – Techniques électrochimiques

#### A.III.1 – Intérêt d'un réacteur d'élaboration des revêtements

Des essais préliminaires en cellule de Hull nous ont montré que le bain se dégradait rapidement lorsque la température de la solution était mal contrôlée [Godon07], se traduisant par une diminution importante du pH. Des travaux antérieurs [Marchal01, Ebrahimi03b] ont établi que l'électrodéposition du nickel en bain sulfamate ne doit pas excéder une température de 65°C ou un pH inférieur à 3 afin d'éviter l'hydrolyse du sulfamate suivant la réaction :



La cause probable de l'hydrolyse du sulfamate dans le cas de la cellule de Hull est l'utilisation d'une résistance chauffante pour chauffer le bain. Au contact de celle-ci la solution se trouve à une température plus élevée que 65°C. Le réacteur thermostaté décrit précédemment a donc été conçu pour faciliter le chauffage de la solution et éviter les surchauffes.

#### A.III.2 – Etude du comportement électrochimique du bain par voltamétrie cyclique

Cette technique est basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents aux interfaces sous l'effet d'une variation de potentiel entre deux électrodes spécifiques. La voltamétrie nécessite un système à trois électrodes (électrode de travail, contre-électrode et électrode de référence). Dans certains cas, cette technique permet d'étudier les différents mécanismes réactionnels se produisant à l'électrode de travail sur une gamme de potentiel donné et dans un électrolyte donné. Les courbes obtenues présentant la variation de l'intensité en fonction du potentiel sont appelées voltamogrammes. Les voltamogrammes obtenus permettent de déterminer la densité de courant limite et d'éviter de se placer sous contrôle diffusionnel lors de l'élaboration de dépôts.

Comme cela l'a déjà été mentionné précédemment, un essai de voltamétrie cyclique de contrôle est effectué avant chaque dépôt. Pour les premiers essais en voltamétrie cyclique, le potentiostat est réglé pour effectuer un balayage aller de -0,1 V/E<sub>oc</sub> (E<sub>oc</sub> correspond au potentiel d'abandon) jusqu'à -1,56 V/ESH puis un balayage retour de -1,56 V/ESH à 0,241 V/ESH. Les voltamogrammes obtenus pour une vitesse de balayage V<sub>b</sub> = 20 mV/s sont représentés figure II.7, le temps entre le polissage et l'essai étant gardé constant entre 6 et 7 min. Chaque essai est reproduit au moins deux fois pour avoir une reproductibilité des résultats. La première partie du balayage aller présente un palier qui correspond à la réduction de l'oxygène dissous, noté 1 sur la figure II.7. Cette réaction se produit pour

une densité de courant de  $-0,2 \text{ mA/cm}^2$  et sur une gamme de potentiel de  $-120 \text{ mV/ESH}$  à  $-280 \text{ mV/ESH}$ . La partie descendante, notée 2 sur la figure II.7 résulte à la fois de la réduction des protons et de la réduction des ions métalliques du nickel en solution susceptibles de se produire en dessous des potentiels d'oxydoréduction calculés ci-dessous ( $\gamma$  : coefficient d'activité):

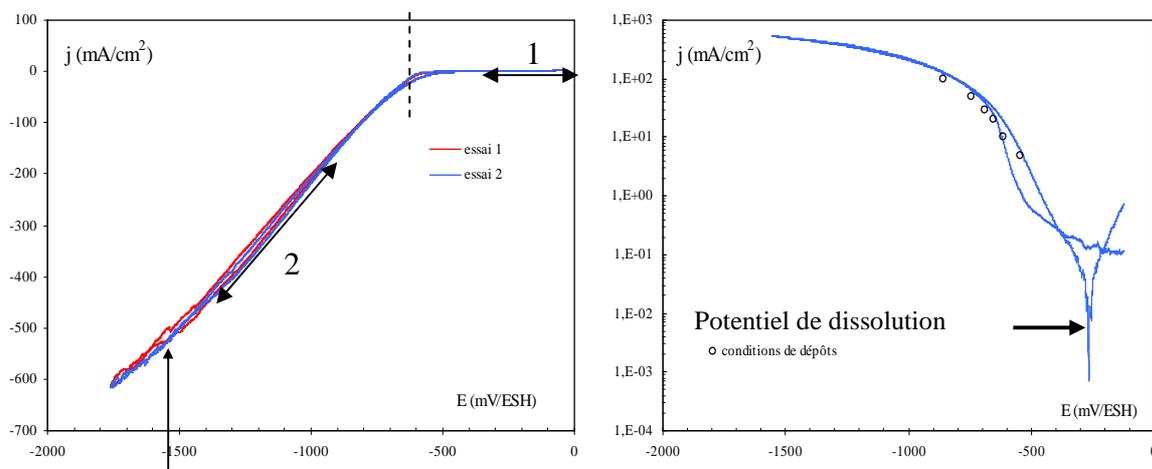
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \times \text{pH} \text{ soit } -0,26 \text{ V/ESH pour un pH de } 4,2 \quad (2.2)$$

$$E_{\text{Ni}_2+/\text{Ni}} = -0,25 + 0,03 \times \log \gamma [\text{Ni}^{2+}] = -0,25 + 0,03 \times \log \gamma [\text{Ni}^{2+}] \text{ V/ESH} \quad (2.3)$$

Le bain d'électrolyse utilisé est fortement concentré en ions nickel, il n'est alors pas possible d'assimiler la concentration à l'activité. Le potentiel d'équilibre du nickel dans la solution est alors déduit d'une estimation du potentiel de dissolution à l'aide du tracé d'une voltamétrie cyclique tracée en échelle semi-logarithmique, figure II.7, nous obtenons un potentiel autour de  $-300 \text{ mV/ESH}$ .

Les deux réactions concurrentes ne sont pas clairement séparées et aucun palier diffusionnel n'est observé. Cependant un ralentissement de cinétique semble se produire en dessous de  $-1,26 \text{ V/ECS}$ . Ce ralentissement de cinétique s'accompagne d'un dégagement gazeux qui augmente au dessus de  $-1,36 \text{ V/ESH}$  associé à la réduction des ions  $\text{H}^+$ .

Notons qu'une très bonne reproductibilité des résultats est obtenue. Ces voltamogrammes sont en accord avec des travaux bibliographiques [Halmdienst07]. Les densités de courant admises sont très élevées, jusqu'à  $400 \text{ mA/cm}^2$ . Cependant nous avons pu constater que le passage de fort courant dans l'électrode de travail (cane + échantillon) produisait un vieillissement prématuré des différents contacts, qui influait fortement sur les voltamogrammes (diminution de la densité de courant, perte de contact au niveau de l'échantillon). Pour limiter ce phénomène, des voltamétries de contrôle du bain ont été effectuées dans les conditions suivantes balayage aller de  $-0,1 \text{ V/E}_{\text{oc}}$  jusqu'à  $-0,71 \text{ V/ESH}$  puis balayage retour de  $-0,71 \text{ V/ESH}$  à  $0,241 \text{ V/ESH}$  et une vitesse de balayage  $V_b = 20 \text{ mV/s}$ .

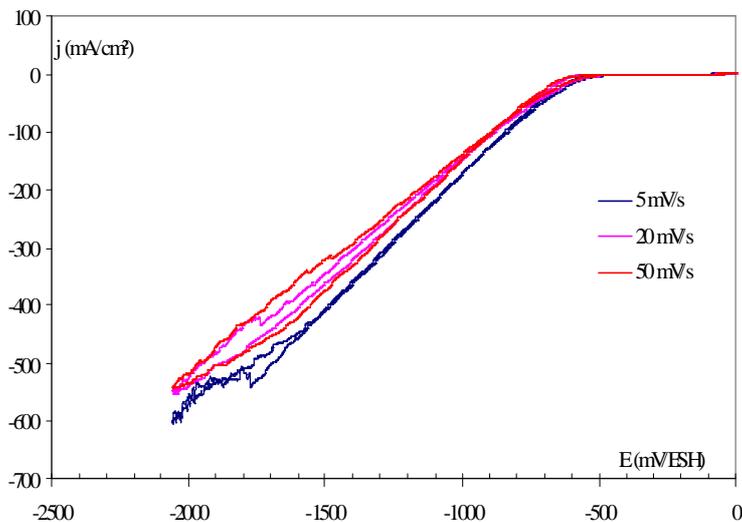


Apparition dégagement gazeux

**Figure II.7 :** Voltamétrie cyclique à  $T = 50^\circ\text{C}$  sous agitation en échelle linéaire (à gauche) et semi-logarithmique (à droite).

( $E_{\text{initiale}} = -20 \text{ mV/ESH}$ ,  $E_{\text{inversion}} = -1760 \text{ mV/ESH}$ ,  $E_{\text{finale}} = -20 \text{ mV/ESH}$ ).

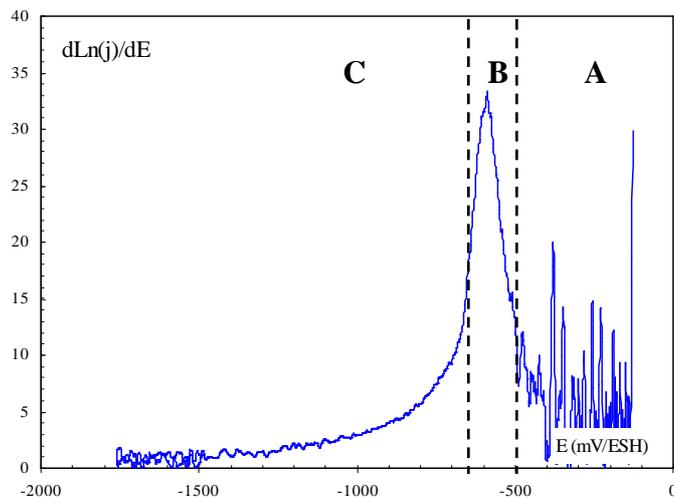
Des essais à différentes vitesses de balayage entre 5 mV/s et 50 mV/s ont été réalisées, figure II.8. Les différences sont peu marquées et les essais n'ont pas permis de mettre en évidence un palier de courant limite associé à la réduction des ions  $\text{Ni}^{2+}$ .



**Figure II.8 :** Voltamétrie cyclique pour différentes vitesses de balayage, 5mV/s, 20mV/s et 50mV/s.

( $E_{\text{initiale}} = -20 \text{ mV/ESH}$ ,  $E_{\text{inversion}} = -2059 \text{ mV/ESH}$ ,  $E_{\text{finale}} = -20 \text{ mV/ESH}$ ).

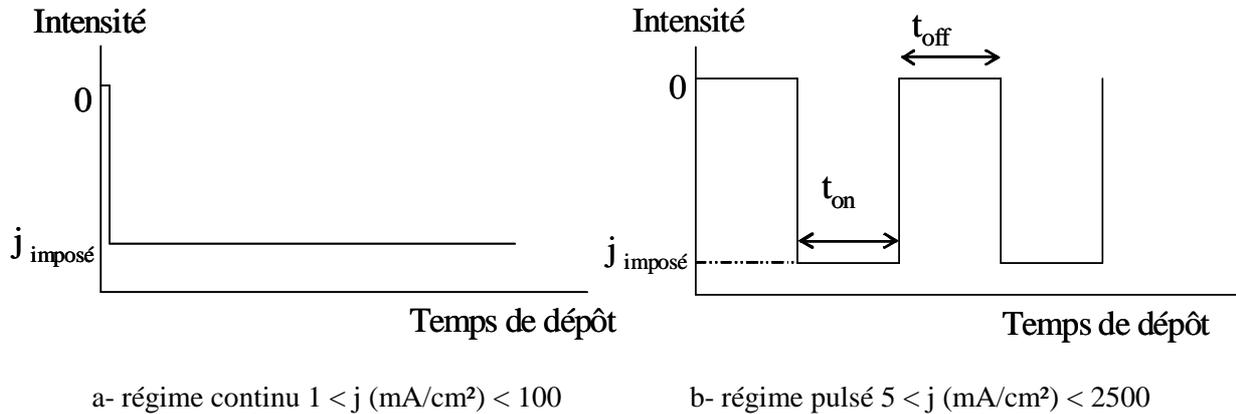
Le tracé de la variation de la valeur absolue de la pente  $d\ln(j)/dE$  en fonction du potentiel permet de délimiter des intervalles de potentiels pour lesquels différents mécanismes sont observés. Sur la figure II.9, trois domaines sont délimités. Le domaine A correspond à un domaine de potentiel qui est caractéristique des dépôts élaborés à faibles densités de courant (inférieure à 2 mA/cm<sup>2</sup>). Le domaine B pour des dépôts obtenus entre 2 mA/cm<sup>2</sup> et 20 mA/cm<sup>2</sup>. Le domaine C pour les dépôts élaborés avec des densités de courant supérieures à 20 mA/cm<sup>2</sup>.



**Figure II.9 :** Evolution de la pente  $d \ln(j)/dE$  en fonction du potentiel.

### A.III.3 – La méthode chronopotentiométrique

Les dépôts sont réalisés en mode courant imposé. L'intensité du courant circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode est maintenue constante par le potentiostat. Les variations du potentiel de l'électrode de travail sont enregistrées en fonction du temps pendant toute la durée du dépôt. La figure II.10 représente les deux régimes utilisés avec leurs caractéristiques.



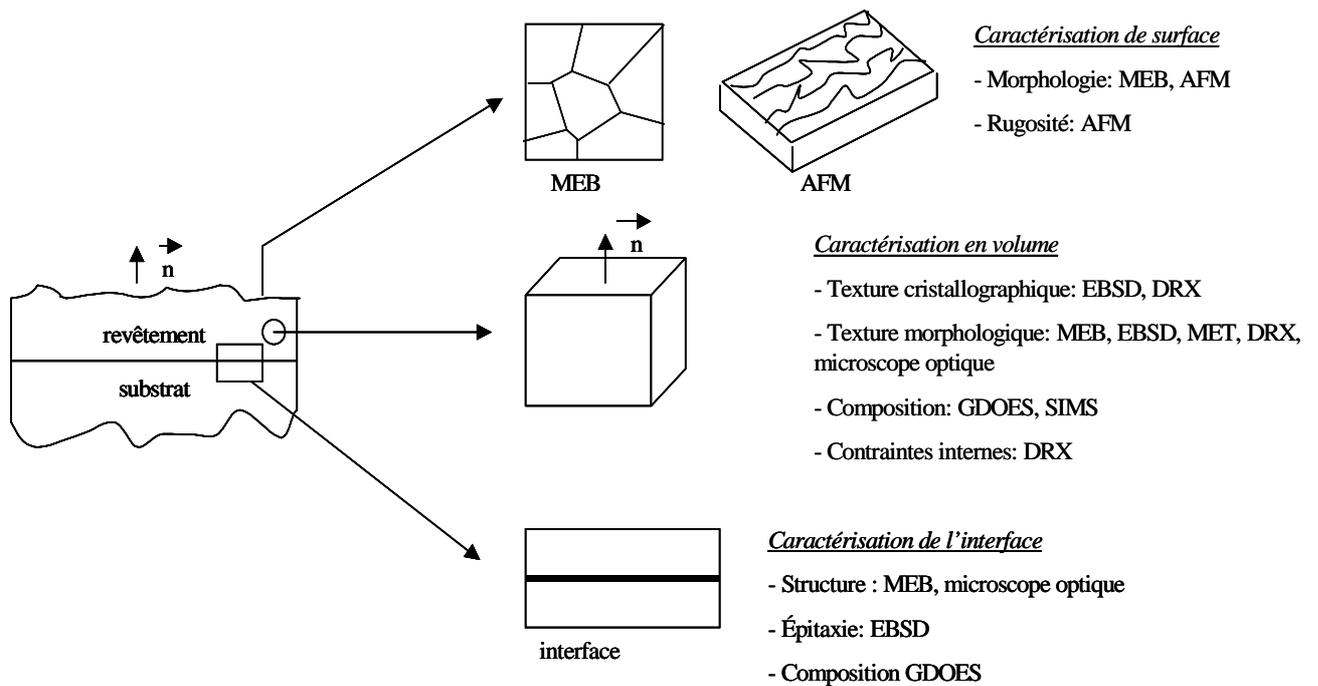
**Figure II.10** : Caractéristiques du régime continu et du régime pulsé.

Dans cette étude, nous avons utilisé des  $t_{on}$  et  $t_{off}$  (temps de pulse et temps de relaxation) de l'ordre de la milliseconde avec un rapport cyclique ( $\theta = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}$ ) compris entre 0,06 et 100 % ainsi que des densités de courant  $j_p$  (densité de courant imposée en mA/cm<sup>2</sup>) variables conduisant à des densités de courant moyennes  $j_m$  ( $j_m = j_p \times \theta$ ) entre 1 et 100 mA/cm<sup>2</sup>

Nous avons choisi de déposer des couches de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur afin de disposer de revêtements suffisamment épais pour tester les propriétés mécaniques et électrochimiques. Pour cela, nous devons calculer le temps nécessaire pour obtenir un tel dépôt à l'aide de la Loi de Faraday (annexe 3). Dans cette estimation, nous supposons un rendement faradique de 100% et les réactions parasites sont négligées (par exemple la réaction de réduction des protons). Le rendement faradique est ensuite corrigé en effectuant des prises de masse avant et après dépôt. Des observations en coupes transverses ont été effectuées pour mettre en évidence d'éventuelles hétérogénéités en épaisseur.

## B – TECHNIQUES DE CARACTERISATION

L'étude bibliographique a démontré l'importance de caractériser rigoureusement les hétérogénéités à différentes échelles et la composition des structures nanocristallines. Trois aspects doivent être considérés : la surface, le cœur du revêtement et l'interface revêtement/ substrat. La figure II.11 illustre la démarche adoptée pour la caractérisation.



**Figure II.11** : Démarche retenue pour la caractérisation des revêtements.

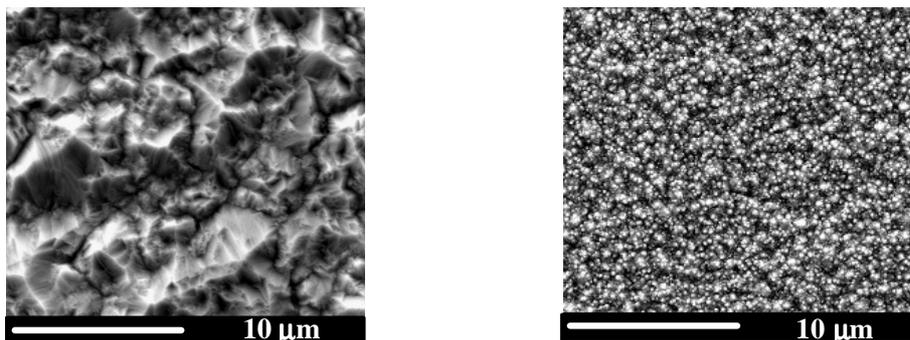
Comme cela a été abordé dans le chapitre I, lors du développement d'un revêtement, deux mécanismes concurrents (germination et croissance) sont actifs et conduisent ainsi, selon les conditions d'élaboration, à des états métallurgiques très différents. D'autre part, il est impossible de supprimer des réactions de réductions d'autres espèces telles que le proton ( $H^+$ ), l'oxygène ou l'adsorption de différentes espèces présentes dans l'électrolyte. Ainsi il est essentiel de connaître précisément la composition des revêtements développés si nous voulons par la suite discuter et comprendre les propriétés physico-chimiques des matériaux élaborés. Pour cela nous avons conduit un certain nombre d'analyses dont la vocation première est d'avoir une évaluation la plus complète d'un revêtement sur le plan métallurgique et chimique.

## B.I – Analyse microstructurale

L'influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure est systématiquement évaluée grâce à deux techniques : la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la Diffraction des Rayons X (DRX). Pour certains revêtements, des observations complémentaires sont effectuées en Microscopie à Force Atomique (AFM), en Microscopie Electronique à Transmission (MET), ainsi que par Diffraction des Electrons Rétrodiffusés (EBSD). Nous résumons ici le principe de chacune de ces techniques et définissons leur cadre d'utilisation dans le cas de notre étude.

### *a - Microscopie électronique à balayage (MEB)*

Cette technique a pour but d'obtenir des informations sur la topographie et la composition chimique de l'échantillon. Le type d'appareil utilisé pour notre étude est un MEB FEI Phillips, quanta 200, FEG/ESEM. Le microscope électronique fonctionne sous une tension d'accélération de 20kV en mode haut vide (vide total de  $1 \times 10^{-6}$  mBar) et présente une résolution de 3 nm. Les trois signaux principalement utilisés en microscopie sont les émissions d'électrons dits « secondaires », d'électrons rétrodiffusés et de rayons X. Les microphotographies de surface présentées figure II.12 ont été réalisées à partir des électrons secondaires (faible énergie), ceux-ci nous renseignent sur la topographie de surface. Les électrons rétrodiffusés réagissent avec la matière et sont réémis avec une énergie cinétique élevée qui dépend de la nature des éléments chimiques. Ceux qui possèdent un numéro atomique élevé produisent davantage d'électrons rétrodiffusés que les autres. Les électrons rétrodiffusés offrent donc une information complémentaire à celle de l'analyse topographique. Les observations en ions rétrodiffusés n'ont pas révélé de contamination des revêtements de même que l'analyse par EDX. Des observations de revêtements en coupe après polissage mécanique et électrochimique ont aussi été conduites en électrons secondaires et rétrodiffusés.

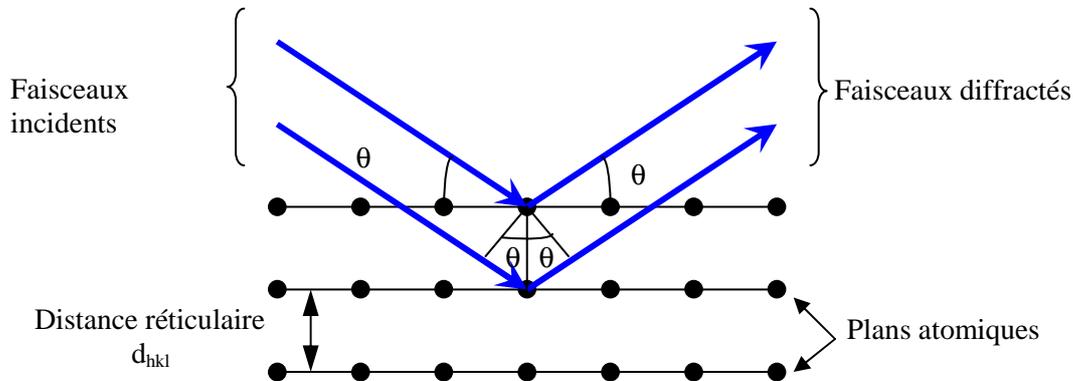


**Figure II.12** : Microphotographies de revêtement de nickel obtenues pour deux densités de courant (à droite pour 50 mA/cm<sup>2</sup> et à gauche pour 1 mA/cm<sup>2</sup>).

### *b - Diffraction des rayons X (DRX)*

Cette technique a pour but d'obtenir des informations sur la structure et la nature du dépôt obtenu. L'appareil utilisé pour notre étude est de type Bruker Advance AXS et un faisceau de rayons X provenant de la raie K $\alpha$  du Cuivre a été utilisé ( $\lambda_{K\alpha Cu} = 0,154056$  nm). L'analyse est réalisée selon la

méthode dite symétrique (analyse en  $\theta/2\theta$ ) qui permet de détecter les plans parallèles à la surface de l'échantillon. Un faisceau parallèle de rayons X monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  généré par la source arrive sous une incidence égale à l'angle de Bragg  $\theta$  sur le matériau polycristallin. Ce faisceau se réfléchit sous le même angle  $\theta$  sur une famille de plans réticulaires (hkl) de distance réticulaire  $d_{hkl}$ . L'illustration de la Loi de Bragg est donnée figure II.13.

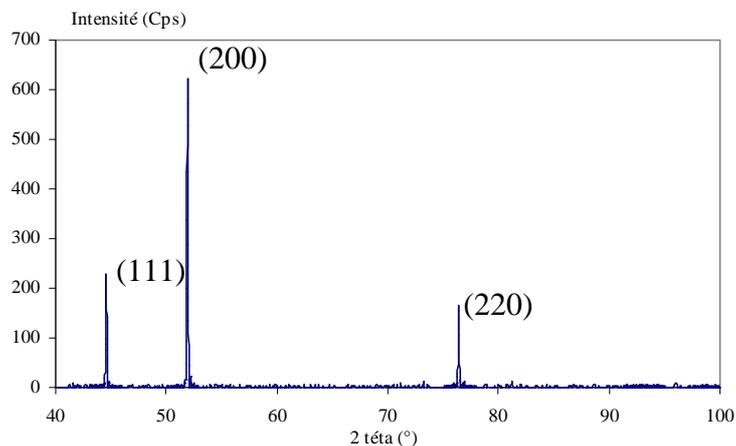


**Figure II.13 :** Illustration de la Loi de Bragg.

Sous ces conditions, la Loi de Bragg est vérifiée lorsque

$$2 \times d_{hkl} \times \sin \theta = n \times \lambda \quad (n \text{ ordre de diffraction}) \quad (2.4)$$

Les diffractogrammes obtenus sont tracés de façon à avoir l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction. Le domaine d'angles balayés est de  $40^\circ$  à  $100^\circ$  (en  $2\theta$ ) avec un pas de  $0,02^\circ$ . Le bruit de fond ainsi que la raie  $K\alpha_2$  du Cuivre ont été supprimés. La comparaison des positions des raies de diffraction et de leurs intensités relatives théoriques (fiche JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standard, numéro: 00-004-0850) avec celles obtenues expérimentalement permet d'identifier les phases et les structures cristallographiques. Elle permet également d'obtenir une indication sur la texture et la taille de grain. Le diffractogramme du substrat utilisé (nickel polycristallin  $168\mu\text{m}$ ) est présenté figure II.14.



**Figure II.14 :** Diffractogramme du substrat.

Pour évaluer le degré de texture d'un revêtement, plusieurs travaux proposent un indice de texture  $N_{\{hkl\}}$  [Watanabe04, Rasmussen06, Zhao06] dont le calcul s'effectue à l'aide des deux relations suivantes [Watanabe04] par exemple pour le plan (111):

- intensité relative des pics  $\mathbf{IF}_{\{111\}} = \mathbf{I}_{\{111\}} / (\mathbf{I}_{\{111\}} + \mathbf{I}_{\{200\}} + \mathbf{I}_{\{220\}} + \mathbf{I}_{\{311\}} + \mathbf{I}_{\{222\}})$  (2.5)  
avec I l'intensité des pics

- indice de texture  $\mathbf{N}_{\{111\}} = \mathbf{IF}_{\{111\}} / \mathbf{IFR}_{\{111\}}$  (2.6)  
avec IFR l'intensité relative des pics théoriques du nickel (annexe 4)

Lorsque  $N_{\{hkl\}}$  est proche de 1 toutes les orientations cristallographiques sont équiprobables. Cet indice de texture permet de mettre en évidence si un revêtement est fortement ou faiblement texturé. Ce type de calcul de texture n'est donné qu'à titre indicatif, de plus l'étude par DRX permet de visualiser les plans suivant (111), (100), (110), (311) et (222) mais pas les autres orientations cristallographiques qui sont susceptibles d'être présentes. Une étude plus complète de la texture sera effectuée par la suite par une analyse EBSD.

Dans certains cas, un élargissement des pics de diffraction est observé, ce qui pourrait être dû à une diminution de la taille de grain. De nombreux travaux estiment la taille de grain à l'aide de l'équation de Scherrer [Atkins99]. L'équation de Scherrer a été établie initialement pour des cristaux de même dimension, de forme et de symétrie cubiques. Cette relation permet d'estimer la dimension moyenne des cristallites mesurées perpendiculairement aux plans qui diffractent.

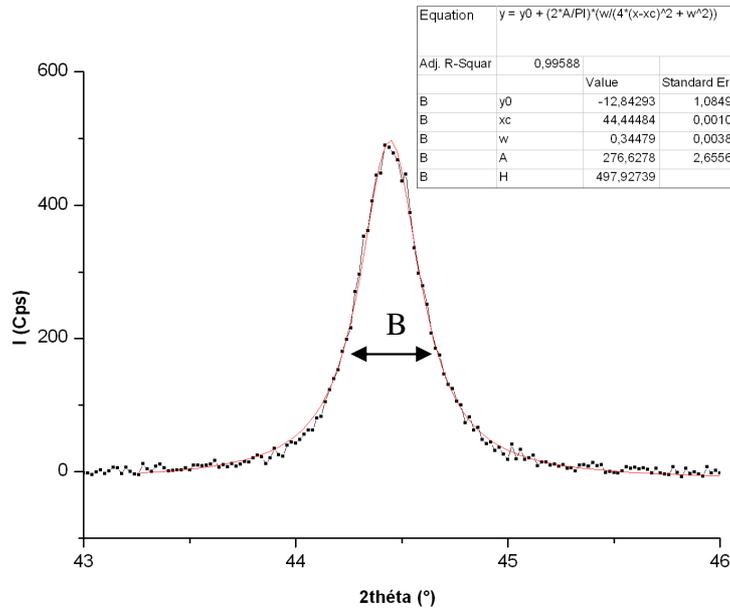
$$B = \frac{k \times \lambda}{L \times \cos \theta} \quad (2.7)$$

B : Largeur à mi-hauteur

L : Dimension linéaire moyenne

k : Constante de Scherrer  $k = 0,9$  [Mishra04]

Le pic (111) est le plus souvent utilisé ainsi que le pic (200) afin d'obtenir la largeur à mi-hauteur [Zhao06, Sansoz08]. Pour nos dépôts qui présentent souvent une texture cristallographique marquée, le pic le plus intense a été ajusté par une distribution Lorentzienne à l'aide du logiciel Origin, figure II.15, afin d'obtenir une estimation correcte de la largeur à mi-hauteur (FWHM = B), après correction par l'élargissement expérimental mesuré en employant un échantillon LaB6 standard. L'utilisation de la formule de Scherrer pour nos revêtements a conduit à des résultats aberrants par rapport aux autres techniques que nous avons utilisées pour accéder à la taille de grains, avec dans certains cas une très nette sous-estimation de ce paramètre. Ceci peut s'expliquer par l'influence des microdéformations présentes dans les dépôts électrolytiques qui ne sont pas prises en compte par la formule de Scherrer et qui contribuent également à l'élargissement des raies de diffraction.



**Figure II.15** : Exemple de distribution de type Lorentzienne obtenue sur le pic (111) avec l'équation utilisée pour cette distribution.

Pour tenir compte des microdéformations, nous avons choisi d'utiliser le modèle développé par Reimann [Reimann97] à partir des travaux de Williamson et Hall et récemment appliqué à des revêtements de nickel électrodéposés [Thiele05]. En considérant que l'élargissement des raies de diffraction est dû à un effet conjoint de la diminution de la taille de grains et des microdéformations, et en prenant en compte l'anisotropie élastique du nickel, ces auteurs ont abouti à la relation suivante [Thiele05]:

$$B \cos \theta = \frac{\lambda}{4 \times d} + \frac{2 \sqrt{\langle \sigma^2 \rangle}}{E_{hkl}} \sin \theta \quad (2.8)$$

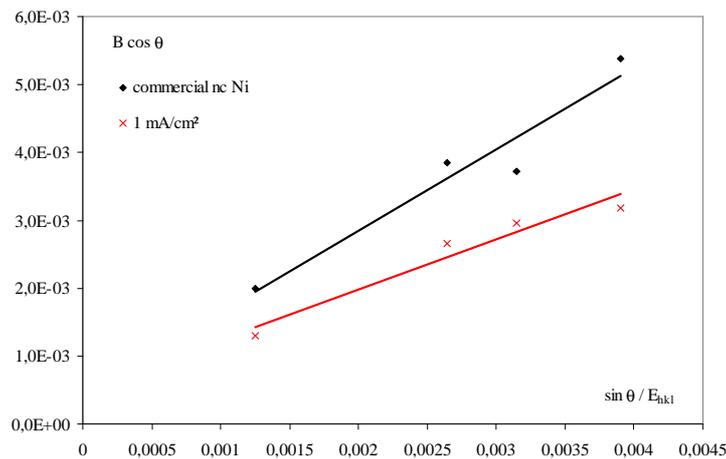
**B** : Largeur à mi-hauteur FWHM

**d** : Taille des régions de diffusion cohérente

**E<sub>hkl</sub>** : Module élastique de chaque famille de plan cristallographique dont les valeurs sont déduites de la bibliographie [Klemm02]

**<σ<sup>2</sup>><sup>1/2</sup>** : Moyenne quadratique des contraintes

En traçant  $B \cos \theta$  en fonction de  $\sin \theta / E_{hkl}$ , nous obtenons les diagrammes de Williamson et Hall, dont un exemple est donné figure II.16. L'ordonnée à l'origine permet d'accéder à la taille des régions de diffusion cohérentes et la pente à la moyenne quadratique des micro-contraintes.



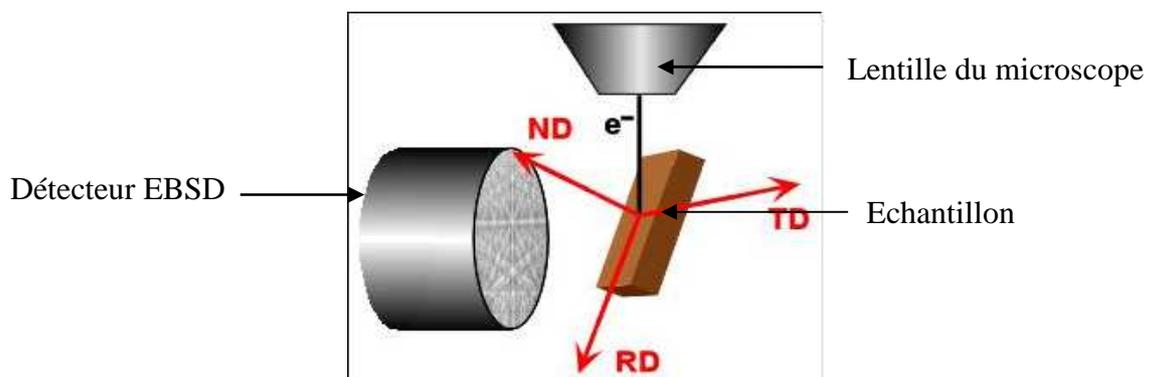
**Figure II.16 :** Diagrammes de Williamson et Hall réalisés pour un revêtement élaboré à 1 mA/cm<sup>2</sup> et pour un échantillon commercial de nickel de taille de grains 42 nm.

Cette analyse ne peut être effectuée sur des revêtements pas ou peu texturés puisqu'il faut disposer de plusieurs pics de diffraction, ce qui n'est pas le cas de tous nos revêtements.

Il a donc été nécessaire de faire appel à une autre technique d'analyse pour accéder à ce paramètre métallurgique.

**c – Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD, Electron BackScatter Diffraction)**

Cette technique a pour but l'étude de la microstructure des matériaux. Par exemple nous pouvons déterminer l'orientation ainsi que la taille des différents grains dans un matériau polycristallin. L'échantillon est placé dans la chambre du microscope électronique précédemment décrit et est incliné en direction du détecteur à 70° par rapport à la lentille du microscope [Pouchou02] comme indiqué figure II.17. La distance de travail utilisée est de 15 mm. Un faisceau d'électrons incidents est alors focalisé sur la surface. Afin d'obtenir une parfaite focalisation, la fonction « focalisation dynamique » du microscope est activée. D'autres paramètres sont également fixés tels que l'astigmatisme du faisceau, taille de spot (6), tension d'accélération, ...



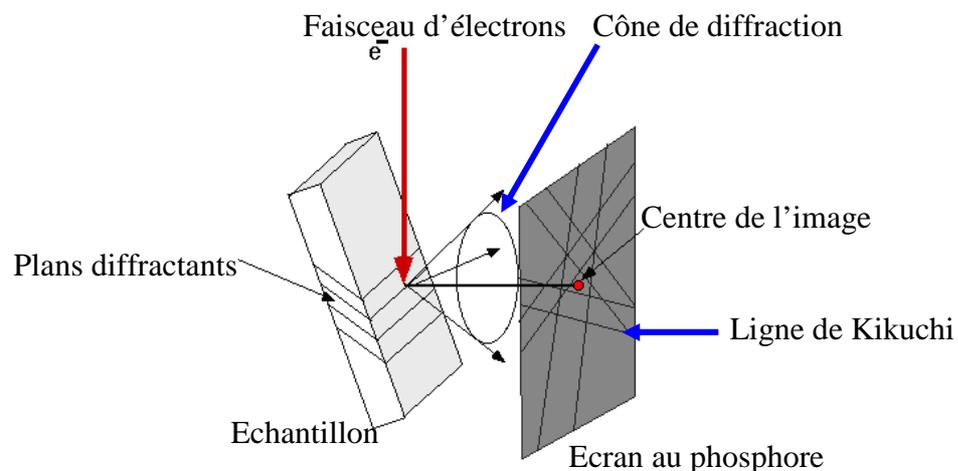
**Figure II.17:** Position de l'échantillon par rapport au détecteur EBSD.

Lorsque les électrons incidents (tension d'accélération de 25kV) viennent frapper la surface de l'échantillon, ils pénètrent la surface sur une certaine profondeur et une partie de ces électrons incidents est ensuite rétrodiffusée hors de l'échantillon. Une fraction des électrons rétrodiffusés peut avoir subi la diffraction de Bragg sur certaines familles de plans cristallographiques. La diffraction se fait sur  $360^\circ$  et chaque plan qui diffracte crée un « cône de diffraction » dont le sommet se situe au point d'impact du faisceau d'électrons primaires. Couplé à un capteur, le détecteur EBSD est composé d'un écran phosphorescent qui se trouve directement dans la chambre d'analyse du microscope (figure II.18). Il existe donc autant de cônes de diffraction que de plans diffractants. L'espacement entre ces différents cônes permet d'obtenir la distance entre les plans cristallins. L'indexation des plans cristallographiques s'effectue par l'acquisition des lignes de Kikuchi.

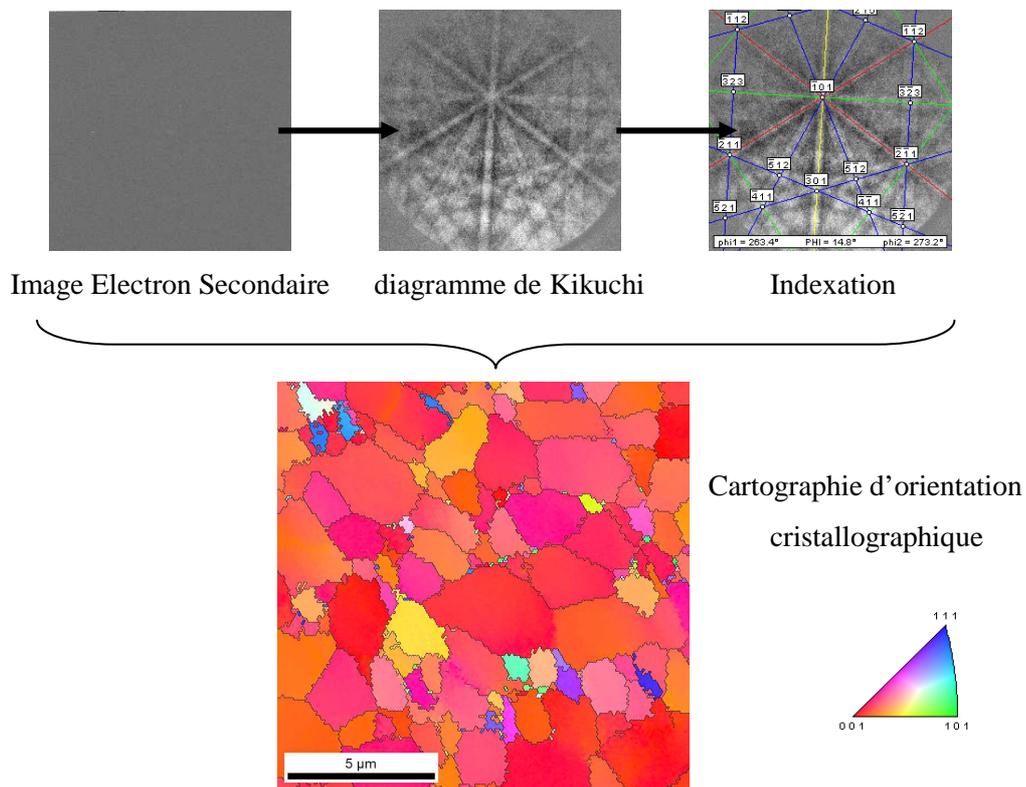
La résolution des cartographies dépend essentiellement du pas, lors de nos analyses le pas varie entre 30 nm et 50 nm suivant le type d'échantillon (30 nm pour les échantillons à faibles tailles de grains et 50 nm pour des échantillons à plus grosses tailles de grains). Le pas permet aussi de déterminer le temps d'acquisition.

Une préparation de surface de l'échantillon est nécessaire pour effectuer une analyse par EBSD afin d'obtenir une bonne qualité des diagrammes de diffraction. Un polissage électrolytique, dont le protocole sera présenté paragraphe C.I.2, est réalisé sur les revêtements pour les cartographies en vue de dessus et un polissage mécanique/chimique à l'OPS pour les coupes transverses. Le polissage OPS (suspension active aux oxydes) est un polissage final qui permet d'obtenir une surface sans aucune rayure ni déformation. La figure II.19 présente la démarche qui est mise en place pour obtenir une cartographie EBSD.

L'analyse EBSD nous permet d'obtenir une cartographie d'orientation cristallographique de l'échantillon cristallin (orientation cristallographique, joints de grains, désorientation, ...) et les figures de pôles (texture).



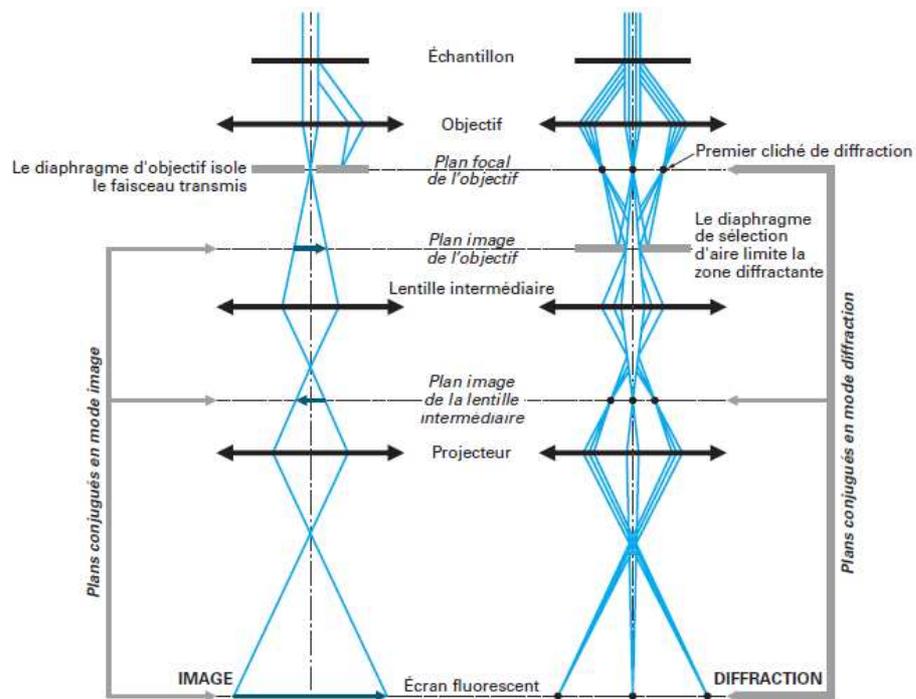
**Figure II.18** : Cône de diffraction et formation des lignes de Kikuchi.



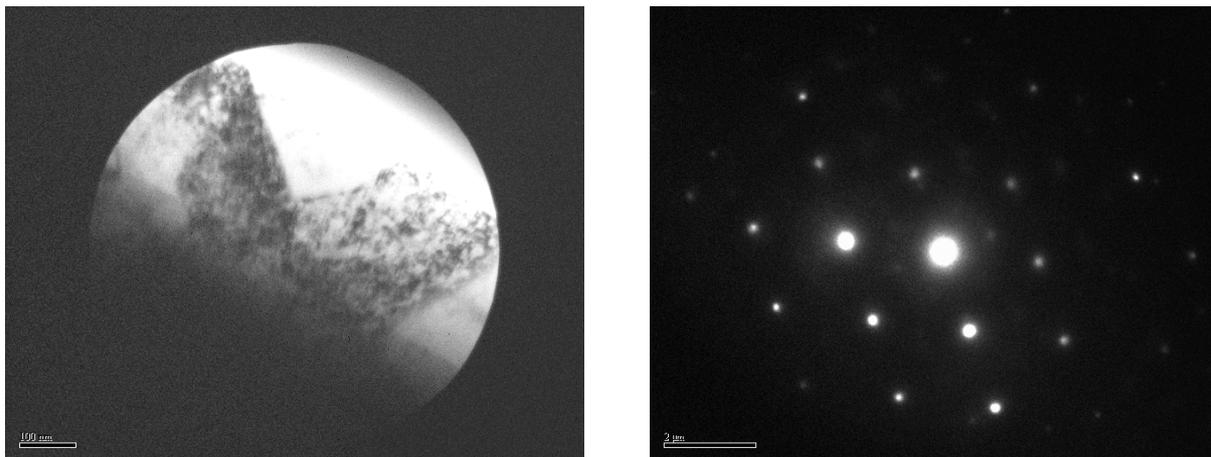
**Figure II.19** : Démarche de l'indexation et de l'acquisition d'une cartographie EBSD.

***d – Microscopie électronique en transmission (MET)***

Cette technique a été utilisée afin de caractériser la microstructure à une échelle plus fine. Celle-ci permet d'observer l'échantillon par transparence à l'aide d'un faisceau d'électrons. L'appareil utilisé est de type JEOL JEM 2011. Le faisceau d'électrons est obtenu en chauffant une pointe en LaB6. Les électrons ainsi libérés sont accélérés grâce à une différence de potentiel (200kV). Pour que ce faisceau se propage correctement dans la colonne du microscope, un vide est imposé, de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-10}$  mbar. Avant d'arriver sur l'échantillon, le faisceau passe à travers différents systèmes composés essentiellement de lentilles magnétiques et ce afin de focaliser correctement le faisceau. Les images sont obtenues par la projection des électrons sur un écran fluorescent, figure II.20. Suivant la focalisation du faisceau, plusieurs modes d'imagerie sont obtenus, figure II.21 (images en champ clair, image en champ sombre, image de diffraction). Les différents modes d'imageries donneront des informations différentes sur le matériau avec une résolution de l'ordre de  $10^{-10}$  m.

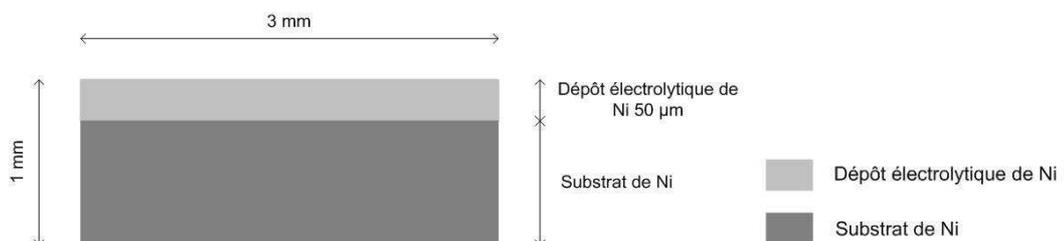


**Figure II.20** : Parcours des électrons permettant d’obtenir soit une image soit un cliché de diffraction [Karlik08].



**Figure II.21** : Image obtenue en mode image en champ clair (à gauche) et en mode diffraction (à droite) sur un revêtement de nickel.

Pour cette analyse, la partie supérieure du substrat revêtu est découpée de façon à disposer d’échantillons décrits par la figure II.22.

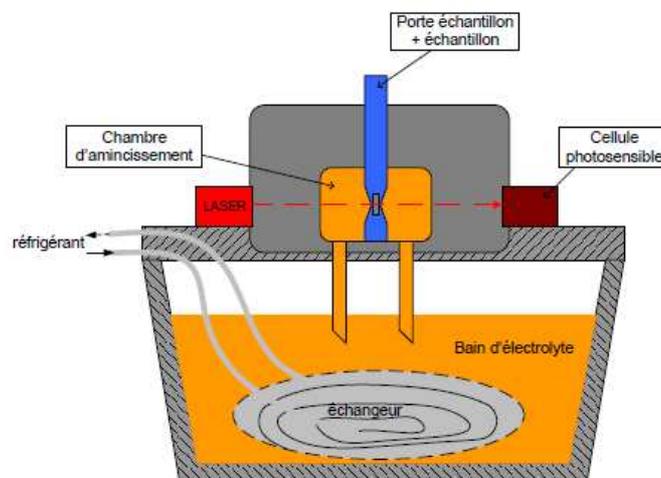


**Figure II.22** : Partie découpée pour une analyse MET.

Par suite deux méthodes d'amincissement ont été testées.

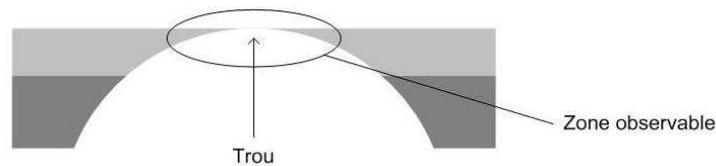
- Première méthode : amincissement électrochimique par double jet

Des carrés ayant pour dimension 4 mm × 4 mm sont découpés puis arrondis pour obtenir des lames de diamètre 3 mm. La lame obtenue étant trop épaisse (autour de 1 mm), elle doit être amincie jusqu'à 120 - 150 µm au moyen d'une polisseuse en utilisant les papiers abrasifs de granulométrie 1000 et 1200. L'échantillon est aminci petit à petit grâce à un plot muni d'une vis micrométrique. Sachant que nous souhaitons observer la microstructure du revêtement, l'amincissement de la lame se fait du côté substrat. Avant d'effectuer l'amincissement chimique de la lame, une cuvette est amorcée par l'utilisation d'un Dimpler Grinder sur l'échantillon afin de servir de guide. L'échantillon se trouve sur un support en rotation et une meule en rotation vient se positionner perpendiculairement sur l'échantillon. L'abrasion est obtenue grâce à l'ajout d'une pâte diamantée (1/4 µm) entre l'échantillon et la meule humidifiée. Par la suite, l'amincissement chimique double jet (Tenupol-5) est utilisé pour le polissage électrochimique, figure II.23. Cette technique consiste à dissoudre la surface de l'échantillon grâce à l'action hydrodynamique d'un jet de dissolvant. Elle permet ainsi d'obtenir des surfaces brillantes sans aspérité et de supprimer l'éventuel écrouissage dû à la préparation mécanique. L'échantillon se trouvant dans le porte échantillon fait office d'anode et une cathode est placée de part et d'autre de l'échantillon. L'amincissement se fait des deux cotés de l'échantillon. Pour éviter l'amincissement des deux côtés, du vernis LACROMIT est placé du côté couche. Une différence de potentiel est imposée entre les buses et l'échantillon et l'électrolyte est envoyé sous forme de jet au travers des buses sur l'échantillon. Petit à petit l'échantillon est dissous dans le bain et s'amincit jusqu'à former un trou. L'électrolyte utilisé est une solution de 25% d'acide nitrique dilué dans du méthanol, refroidi à -20°C. La différence de potentiel est de 13 V et l'intensité mesurée autour de 110 mA. Lors de l'amincissement, la formation du trou est perçue grâce à un faisceau laser et une cellule photosensible.



**Figure II.23 :** Amincissement chimique double jet.

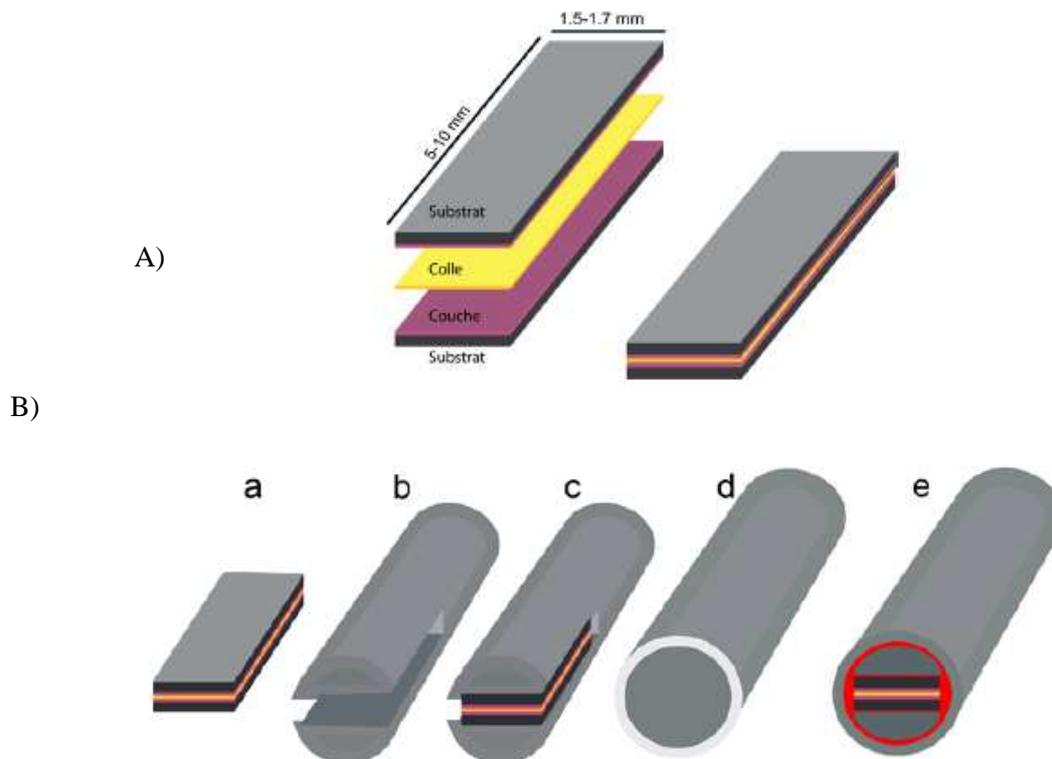
Lorsque l'échantillon est percé, le faisceau lumineux passe au travers et celui-ci est détecté par la cellule, figure II.24.



**Figure II.24 :** Echantillon aminci et percé pour étude au MET.

- Deuxième méthode : bombardement ionique

L'utilisation de cette technique a été destinée pour l'étude de revêtement en coupe. Cette méthode consiste à coller deux lames d'échantillon (préalablement découpées suivant la figure II.22) face à face puis à insérer le sandwich dans une pince en laiton, figure II.25.A et figure II.25.B [Watanabe04]. Cet assemblage (e) est découpé en tranche de 1 à 1,5 mm d'épaisseur puis aminci à la polisseuse avec du papier SiC, en diminuant la granulométrie (jusqu'à 4000). Ces lames minces ne doivent pas dépasser 100 µm d'épaisseur. Lors de la préparation le cylindre (c) peut perdre sa rigidité, il est alors possible de coller un anneau de renfort en cuivre sur l'une des faces.



**Figure II.25 :** A- Préparation du sandwich.

B-Préparation de la lame (a : sandwich, b : pince en laiton, c : insertion du sandwich dans la pince, d : tube extérieur, e : assemblage final).

L'échantillon subit ensuite un bombardement ionique effectué à l'aide d'un PIPS (Precision Ion Polishing System). Le fonctionnement de cet appareil repose sur le bombardement de l'échantillon par

un faisceau d'argon ionisé, figure II.26. Le PIPS est composé d'une enceinte à vide où est placé l'échantillon en rotation. Ce vide (de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa à  $10^{-3}$  Pa) est nécessaire pour la bonne propagation du plasma (évite ainsi les impacts avec les molécules contenues dans l'air, et donc une perte d'énergie) et pour aspirer les poussières et particules résultant du bombardement. Les avantages et les inconvénients des deux méthodes sont donnés dans le tableau II.3.

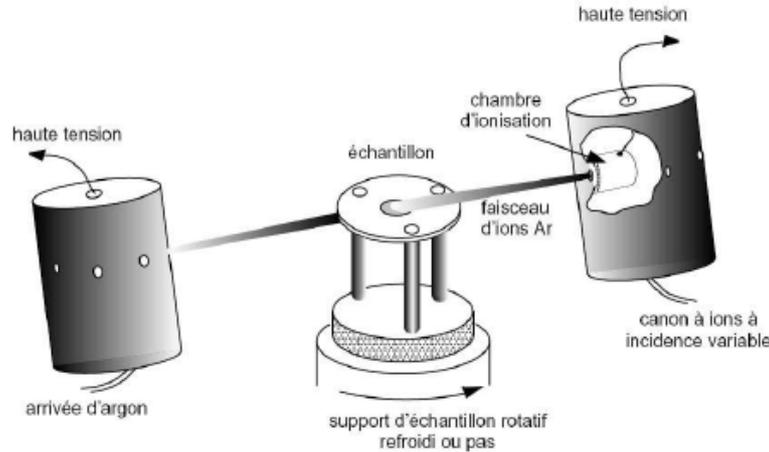


Figure II.26 : Principe de fonctionnement du bombardement ionique.

**Amincissement électrochimique**

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rapidité</li> <li>- Cuvette obtenue sans rugosité et polie</li> <li>- Amincissement sans contraintes mécaniques, ou d'écrouissages</li> <li>- L'obtention de la cuvette permet de garder les bords de l'échantillon intacts, donc plus solides</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Difficulté de trouver un bain électrolytique adéquat</li> <li>- Ne convient pas aux matériaux composites ou avec des phases différentes (risque de dissolution sélective)</li> <li>- Produits utilisés très toxiques et corrosifs (méthanol, acides, azote liquide)</li> </ul>

**Bombardement ionique**

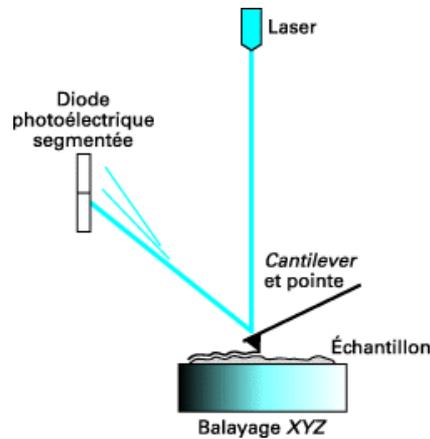
Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Amincissement sans écrouissage quelque soit la dureté du matériau</li> <li>- Amincissement des matériaux mixtes (ex : composites)</li> <li>- Adapté à la méthode sandwich</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Méthode longue et fastidieuse</li> <li>Risques : <ul style="list-style-type: none"> <li>- de transport de matière d'une surface à l'autre</li> <li>- attaque sélective</li> <li>- d'implantation d'ions Ar</li> <li>- de diffusion chimique</li> <li>- de dégâts thermiques</li> </ul> </li> </ul>

Tableau II.3 : Avantages et inconvénients des deux techniques de préparation.

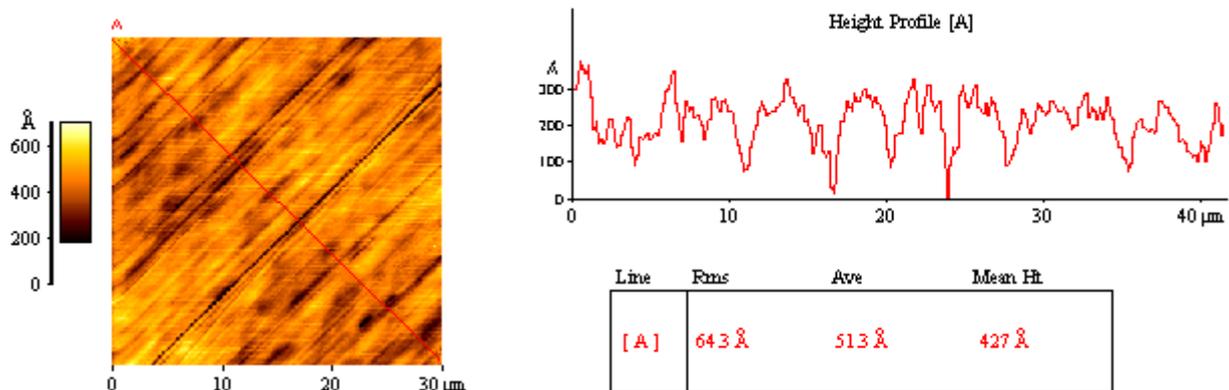
**e – Microscopie à force atomique**

Cette technique permet d'accéder à la morphologie de surface des revêtements en balayant la surface de l'échantillon à l'aide d'une pointe très fine. L'appareil utilisé est un AutoProbe CP –

Research – VECCO en mode contact. Le principe est basé sur les interactions entre l'échantillon et la pointe. L'échantillon est balayé suivant les directions X et Y. La pointe est placée sur un levier, la déflexion du levier permet alors de caractériser les différences de hauteurs présentes sur l'échantillon et d'obtenir la topographie de la surface en 3D. Le schéma de principe est donné figure II.26. Une image AFM obtenue ainsi qu'un profil de rugosité pour un substrat poli mécaniquement ont été présentés figure II.27.



**Figure II.26** : Schéma de principe du fonctionnement du microscope à force atomique [Rivoal05].



**Figure II.27** : Cartographie (la ligne rouge définit la direction du profil topographique) et profil topographique obtenus par AFM sur substrat de nickel poli mécaniquement.

L'analyse par AFM, nous permet également d'accéder à des paramètres géométriques de la surface telle que la rugosité et la surface active.

- Surface active et surface géométrique : la surface active ( $S_a$ ) correspond à la surface spécifique. Elle considère la surface réelle de l'échantillon, ce qui n'est pas le cas de la surface géométrique. La surface géométrique ( $S_g$ ) ne prend en compte que les dimensions de l'objet.

La rugosité peut être définie suivant deux façons : la rugosité moyenne ( $R_a$ ) et la rugosité ( $R_{rms}$ ) (root-mean-squared-roughness) qui ne sera pas définie ici.

- Rugosité moyenne : la rugosité moyenne ( $R_a$  en nm) est donnée comme étant la déviation moyenne des hauteurs sur une surface contenant N points. Pour une ligne contenant N points (N pixel), la rugosité moyenne est déterminée en utilisant la relation suivante :

$$R_a = \sum_{n=1}^N \frac{|z_n - \bar{z}|}{N} \quad (2.9)$$

$z_n$  : Hauteur en un point N

$\bar{z}$  : Hauteur moyenne

## B.II – Analyse de composition

Les impuretés présentes dans les revêtements peuvent induire une modification des propriétés mécaniques et électrochimiques, il est donc nécessaire de connaître parfaitement la composition de nos couches afin de bien séparer l'influence de la microstructure de celle des impuretés. Deux techniques ont été choisies afin d'étudier la composition des revêtements.

### a – Spectrométrie d'émission de décharge lumineuse radiofréquence (SDL ou RF GD-OES : Glow Discharge Optical Emission Spectrometry).

*Etude effectuée en collaboration avec Monsieur Luc Pichon à l'Institut P' de l'Université de Poitiers*

Cette technique est basée sur l'étude de la lumière émise lorsqu'un atome a subi une excitation. Lors de sa désexcitation l'atome émet des radiations dont la longueur d'onde est caractéristique des espèces présentes dans l'échantillon. Cette méthode permet d'obtenir une analyse de la composition chimique du matériau (matériaux conducteurs). Le procédé consiste à plaquer l'échantillon à analyser sur une anode en cuivre de diamètre 2 mm (diamètre du joint extérieur entre 9 et 10 mm), présentée figure II.28. Ensuite un vide secondaire est établi dans l'enceinte, l'échantillon se trouve alors en contact avec de l'argon qui se trouve dans la chambre.

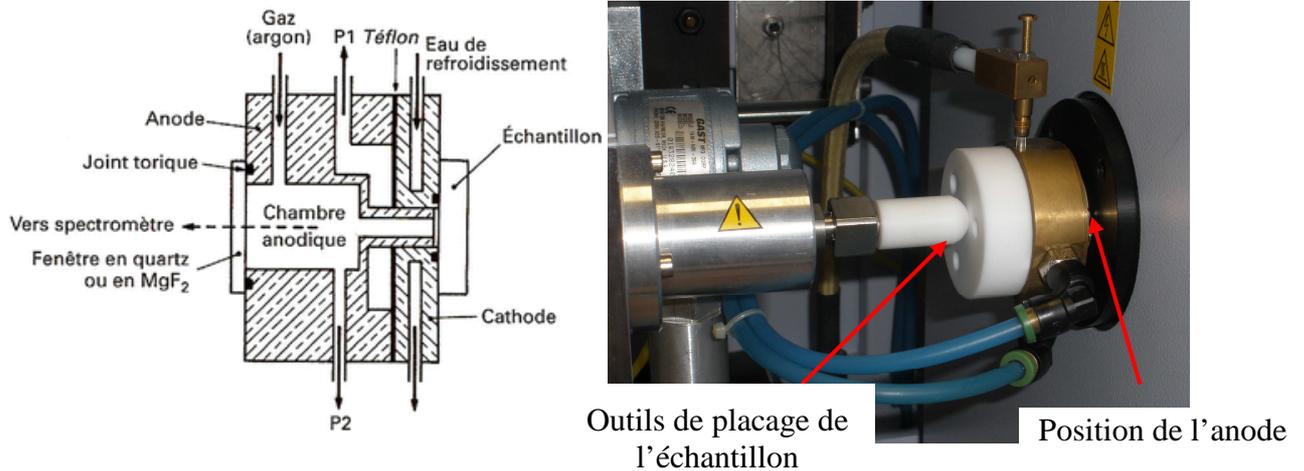


**Figure II.28** : Anode de cuivre utilisée pour les analyses.

Le gaz est alors ionisé par la polarisation radiofréquence, l'argon ionisé vient ensuite pulvériser l'échantillon. Des atomes de la surface se trouvent alors éjectés et s'ionisent à leur tour, ce qui conduit

à la création d'un plasma dans l'enceinte d'analyse. Par la suite la désexcitation de ces ions émet des raies caractéristiques. Les différentes longueurs d'ondes (raies) émises sont séparées par le polychromateur et envoyées sur des détecteurs. Chaque position de détecteur correspond une longueur d'onde et donc un élément [Moncel91]. Une analyse quantitative est obtenue grâce à une comparaison avec une courbe d'étalonnage réalisée avec différents étalons de différente pureté.

L'appareil utilisé est de type GD profiler<sup>TM</sup> (Jobin Yvon, Horiba), figure II.29.

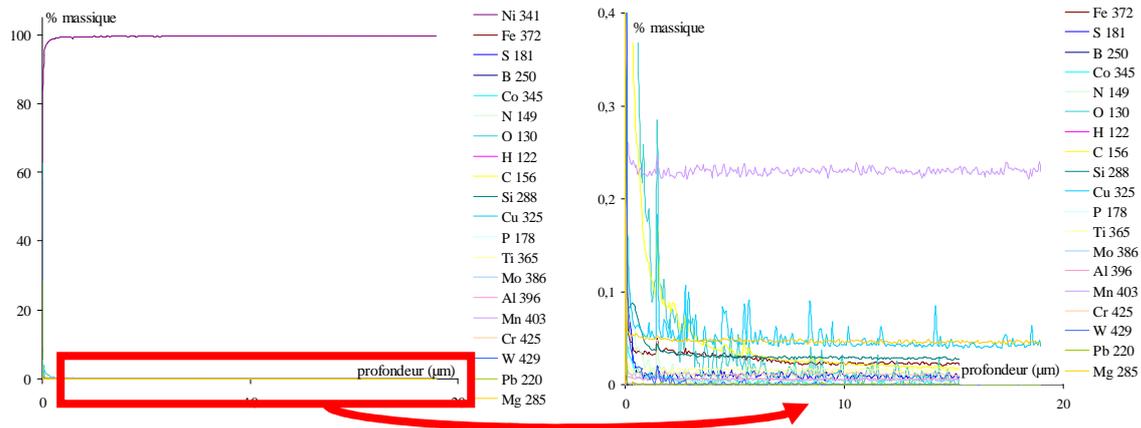


**Figure II.29** : Spectromètre d'émission de décharge lumineuse radiofréquence, coupe transverse de la lampe [Hocquaux97].

Afin de pouvoir quantifier les éléments en profondeur, une droite d'étalonnage est établie pour chaque élément. Cette droite d'étalonnage est réalisée grâce à des échantillons étalons de différentes puretés dont la composition en éléments X est parfaitement connue. La matrice peut aussi interférer sur les droites d'étalonnage. Suivant le type de matrice, la vitesse de pulvérisation est différente. Dans ce cas, afin d'établir des droites d'étalonnage correctes, la vitesse de pulvérisation de la matrice est prise en compte [Therese05].

Avant chaque analyse, un plasma doux est utilisé afin de nettoyer l'échantillon et de réduire la contamination de surface [Molchan09]. Cette procédure nous a permis d'obtenir un peu plus de sensibilité sur certains éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre. Un exemple de profil obtenu est présenté figure II.30.

Les résultats ont montré une surestimation pour certains éléments légers (O, C) et une sensibilité insuffisante pour l'hydrogène et le silicium. Par ailleurs certains éléments lourds causent des problèmes : forte interférence avec le cobalt et fiabilité des résultats par l'utilisation d'une anode en cuivre. Des analyses complémentaires par spectrométrie de masse à ionisation secondaire ont été nécessaires.



**Figure II.30** : Exemple de spectre obtenu pour le substrat en nickel.

### ***b – Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry).***

#### ***Etude effectuée en collaboration avec Monsieur Claude Armand à l'INSA de Toulouse***

L'analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires est une méthode de caractérisation destructive et très locale. L'appareil utilisé est un analyseur ionique IMS 4FE6 de CAMECA. Le principe consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'ions ( $\text{Cs}^+$  ou  $\text{O}_2^+$ ) sous une énergie de 5,5 à 14,5 KeV afin de provoquer une pulvérisation locale de l'échantillon. L'analyse s'effectue sous ultraviolette. Les ions secondaires extraits de l'échantillon sont ensuite séparés dans un spectromètre de masse [Moncel91]. L'analyse permet d'obtenir soit des cartographies de la répartition des différents éléments à l'aide d'une caméra CCD, soit des profils (figure II.32) de la concentration (en Coups/s) en fonction de la profondeur (en  $\mu\text{m}$ ). Le schéma de l'analyseur utilisé est présenté figure II.31.

Cette technique permet d'analyser tous les éléments du tableau périodique. En ce qui nous concerne, nous avons dédié cette technique aux revêtements qui nous semblaient les plus intéressants. Cependant la détection de l'azote étant difficile, cet élément n'a pu être analysé. Effectivement, l'azote a un très mauvais rendement d'ionisation. De plus celui-ci interfère souvent avec d'autres éléments ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{Si}^{2+}$ , ...). C'est pour ces raisons que sa détection est plus difficile. Sa limite de détection est donc beaucoup plus élevée que la plupart des autres éléments.

La taille des échantillons est de 4 mm  $\times$  8 mm avec une épaisseur de 1mm. Avant l'analyse un léger décapage (pulvérisation de l'échantillon sans analyse) de la surface est réalisé, afin de supprimer l'oxydation et la contamination de surface.

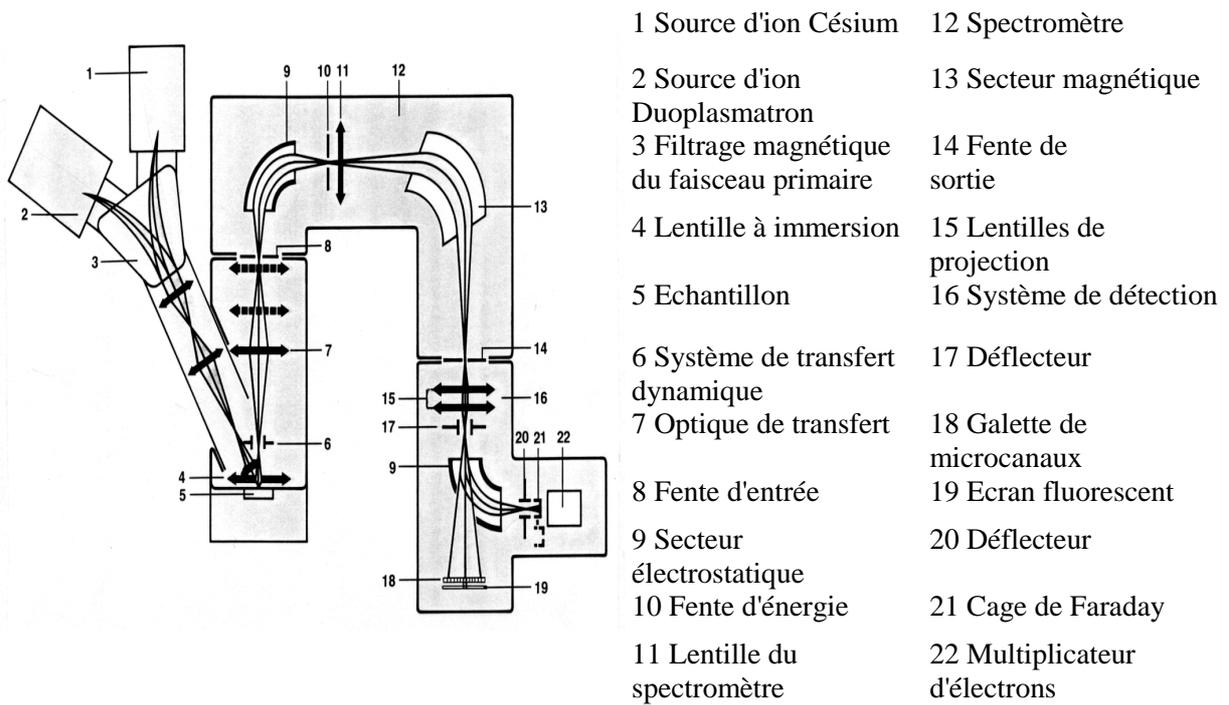


Figure II.31 : Analyseur à spectromètre magnétique (IMS 4F), [Darque-Ceretti98].

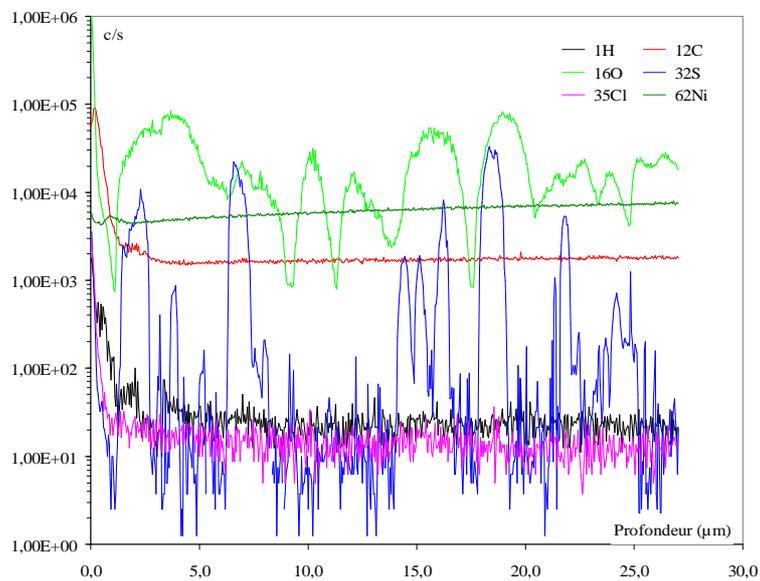


Figure II.32 : Profil obtenu pour le substrat en nickel.

## **C – PROPRIETES ETUDIEES**

Lors de l'étude des propriétés électrochimiques et mécaniques des revêtements, une préparation de surface peut être nécessaire. Dans ce qui suit, une description de la préparation de surface est explicitée ainsi que les propriétés étudiées.

### **C.I – Préparation de surface**

Une préparation de surface des échantillons après dépôt est nécessaire pour effectuer les analyses par EBSD, les essais de traction et pour étudier l'influence des paramètres métallurgiques (taille de grains, contraintes internes, pureté, texture) sur la réactivité en milieu acide. Un polissage électrolytique est alors réalisé sur les échantillons bruts de dépôt. Cette préparation consiste à éliminer les effets de surface tels que l'oxydation ou la contamination de surface, la rugosité, mais aussi pour diminuer les effets de bords qui peuvent apparaître lors de processus d'élaboration.

#### **C.I.1 – Préparation des échantillons pour électropolissage**

Les revêtements sont réalisés avec une épaisseur plus importante de 75  $\mu\text{m}$ . Par la suite ils sont électropolisés dans un bain d'électropolissage composé d'un mélange  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{OH}$  afin de supprimer 25  $\mu\text{m}$ . Ceci permet après électropolissage de disposer de revêtements de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. A l'aide de cette préparation nous obtenons des surfaces très lisses.

#### **C.I.2 – Conditions de polissage électrolytique**

Le bain d'électropolissage utilisé a été développé par M. Sahal dans le cadre de sa thèse sur du nickel massif [Sahal06]. Le polissage électrolytique dissout la partie supérieure du revêtement. Le bain d'électrolyse utilisé consiste en un mélange d'acide sulfurique (40 mL) et de méthanol (280 mL). La distance entre l'échantillon et la contre électrode en acier inoxydable est de 18 mm. Les conditions d'électropolissage sont données dans le tableau II.4 [Sahal06, El Alami07]. Après électropolissage, l'échantillon est soigneusement rincé à l'eau Milli-Q plusieurs fois et séché à l'aide d'un gaz pur.

Un effet miroir est observé sur la surface après électropolissage, correspondant à une rugosité (AFM) inférieure à 2 nm.

Densité de courant	260 mA/cm <sup>2</sup>
Durée de polissage	4 min
Distance entre électrodes	18 mm
Température	17 °C
Agitation	Barreau aimanté

**Tableau II.4** : Conditions d'électropolissage utilisées

## C.II – Analyses électrochimiques : milieu d'étude pour les essais de polarisation

Après le polissage électrolytique, l'échantillon est transféré dans la cellule d'étude utilisée pour les essais de polarisation. Dans le cas du nickel, la formation d'une couche d'oxyde natif à la surface de l'échantillon dans une atmosphère oxygénée est très rapide. Nous avons donc choisi de limiter le temps de contact entre l'air et l'échantillon. Un temps de transfert inférieur à 3 min est préconisé, ce qui d'après les essais de Mohamed Sahal sur un polycristal massif garantirait une surface non passivée [Sahal06].

Le milieu d'étude est une solution d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) à 1 mol/L. Cette solution est préparée à l'aide d'une solution commerciale de pureté 97% et d'eau ultra pure de résistivité 18,2 MΩ.cm. La cellule électrochimique est un montage à trois électrodes, figure II.33. L'échantillon est placé à l'électrode de travail. Nous utilisons comme contre-électrode une grille en platine de grande surface. L'électrode de référence est une électrode au sulfate saturé (ESS) muni d'une allonge de Lugin. Le potentiel de l'électrode au sulfate saturé est de 655 mV/ESH. Dans la suite du mémoire, toutes les valeurs de potentiel seront référées par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH). La solution d'acide sulfurique est placée dans un réacteur fermé et thermostaté à 20 ± 1 °C. Elle est ensuite désaérée pendant 1 h par un flux d'argon à la pression de 1,4 Bar à l'aide d'un bulleur et agitée. L'acquisition des données s'effectue à l'aide d'un potentiostat SI 1280 (Schlumberger) piloté par le logiciel solartron Corrware.

Deux types de polarisation sont réalisés dans cette cellule, des essais de polarisation anodique et des essais de polarisation cathodique. Pour la polarisation anodique, le balayage s'effectue du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  jusqu'à 1 V/ESH avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/s, figure II.34. Pour la polarisation dans le domaine cathodique, le balayage s'effectue du potentiel de corrosion jusqu'à -500 mV/ESH avec la même vitesse de balayage. Les essais ont été reproduits au moins deux fois pour s'assurer d'une bonne reproductibilité des résultats.

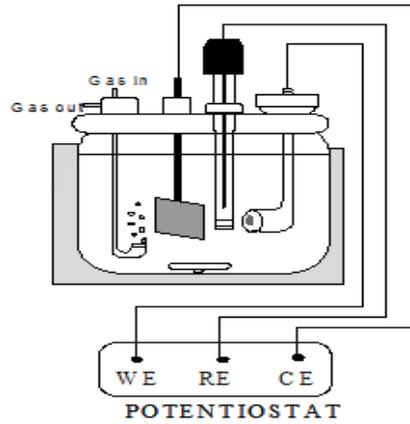


Figure II.33 : Schéma de la cellule de mesures électrochimiques.

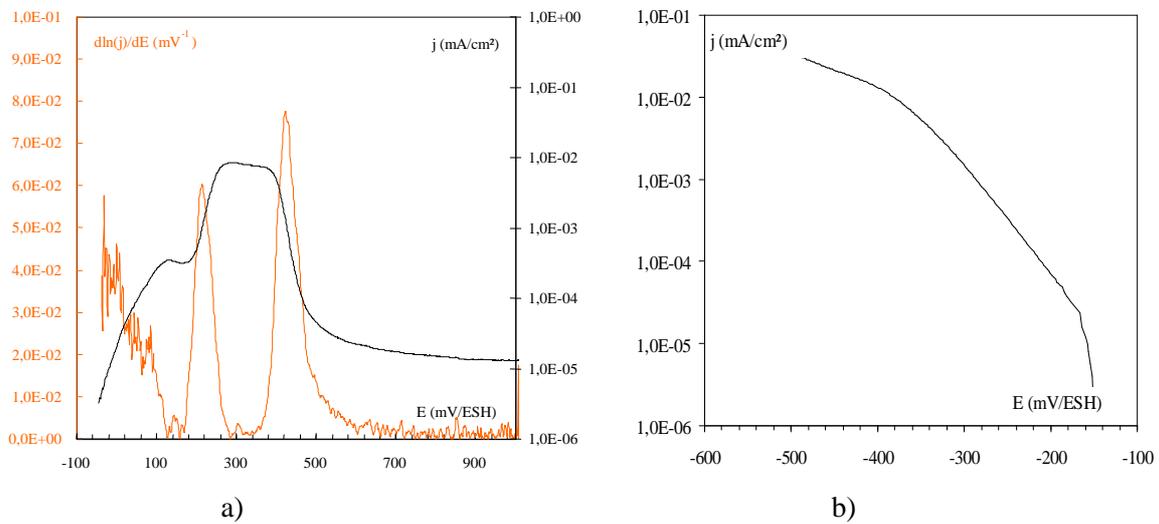


Figure II.34 : a : Polarisation anodique sur un substrat en nickel après polissage mécanique,  
 b : Polarisation cathodique sur un substrat en nickel après polissage électrochimique.

### C.III – Propriétés mécaniques

#### C.III.1 – Microdureté

La microdureté Vickers est obtenue à l'aide d'un microindenteur de type Shimatzu sous une charge de 0,2 kg. Le pénétrateur est une pyramide de base carrée et d'angle au sommet de 148°. La microdureté  $H_v$  est alors obtenue à l'aide de la relation suivante :

$$H_v = \frac{1}{g} \times \frac{2 \times F \times \sin 74}{d^2} \quad (2.10)$$

F : Force appliquée

g : Constante de gravitation

d : Moyenne des deux diagonales (m)

Le pénétrateur est appliqué pendant une durée de 20 s à la surface du matériau. Au bout de ces 20 s le pénétrateur est retiré, laissant une empreinte. A l'aide de cette empreinte la diagonale moyenne est obtenue grâce à l'empreinte laissée par les deux diagonales, figure II.35. De plus, la valeur de microdureté pour chaque échantillon correspond à une moyenne réalisée sur dix pointés.

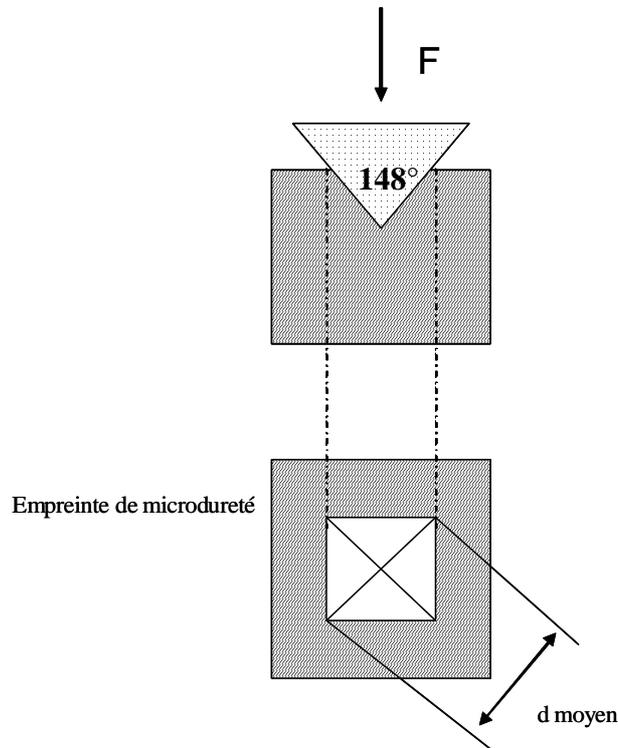


Figure II.35 : Exemple d'essai de microdureté Vickers ( $d_{moyen} = \frac{d_1 + d_2}{2}$ ).

### C.III.2 – Traction

Les éprouvettes de traction utilisées sont usinées dans des plots de nickel polycristallin, elles sont ensuite revêtues par un dépôt de nickel. Dans chaque plot de nickel, 16 éprouvettes de traction sont réalisées. Les cotes des éprouvettes utilisées sont données sur la figure II.36.

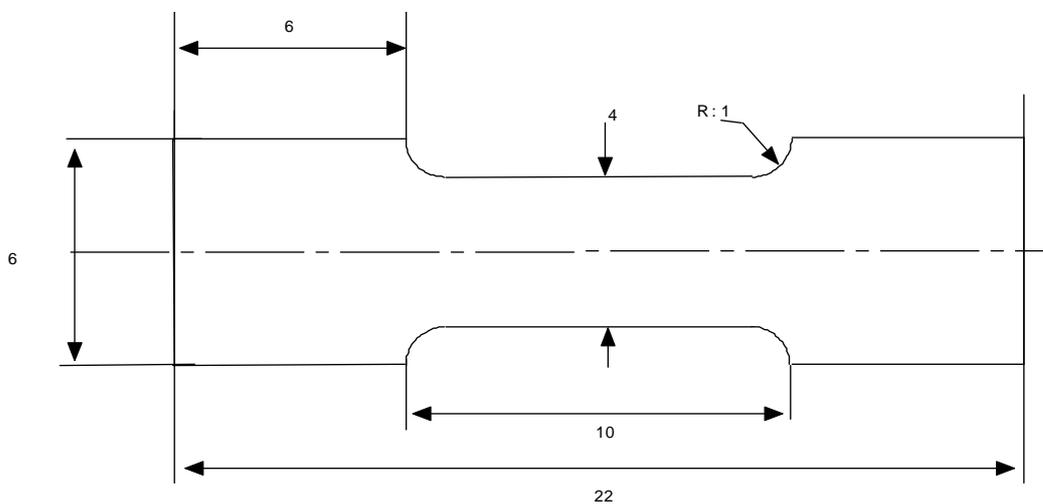
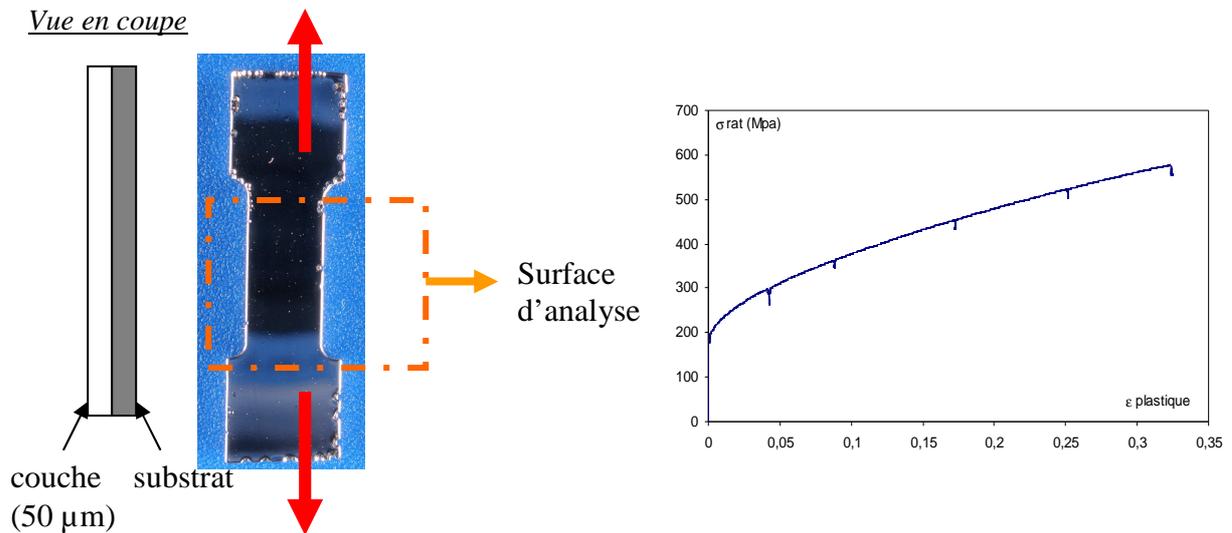


Figure II.36 : Cotes éprouvette de traction (distances en mm).

Les éprouvettes sont déformées plastiquement par traction uniaxiale. Les déformations plastiques ont été réalisées sur une micromachine de traction de type DEBEN MICROTTEST, 5 kN, pilotée en déplacement à vitesse de déformation imposée. Afin de suivre la déformation au cours de la traction, la machine est placée dans l'enceinte du MEB-FEG environnemental décrite précédemment. Différents niveaux de déformation plastique ont été réalisés. La figure II.37 montre l'axe de traction et la courbe de déformation obtenue.



**Figure II.37** : Eprouvette de traction d'un revêtement de nickel avant essai (à droite) et courbe d'évolution de la contrainte en fonction de la déformation (à gauche).

### Synthèse

*Les revêtements sont élaborés par électrodéposition dans un bain au sulfamate de nickel dans une cellule thermostatée à 50°C. Ce bain est composé essentiellement de sels de haute pureté. Le dispositif expérimental se compose d'un montage à trois électrodes. La contre-électrode utilisée est en nickel, elle permet en particulier le réapprovisionnement de la solution en ions nickel lors de la réalisation du revêtement. L'électrode de travail est également en nickel et sert de support pour le dépôt. Ce substrat est poli mécaniquement avant dépôt. Les revêtements sont élaborés par la méthode de chronopotentiométrie en régime continu ( $\theta = 100\%$ ) ou en régime pulsé. Les temps de dépôts sont calculés afin d'obtenir des épaisseurs de 50  $\mu\text{m}$ .*

*Ces revêtements sont ensuite caractérisés par différentes techniques microstructurales et chimiques (morphologie, rugosité, texture cristallographique, taille de grain).*

*A la suite de la caractérisation des revêtements, nous pouvons étudier l'influence de l'état métallurgique sur le comportement électrochimique en réalisant des courbes de polarisation anodique et cathodique. Les propriétés mécaniques sont également abordées par des tests de microdureté et des essais de traction uniaxiale.*

## ***CHAPITRE III***

# ***ELABORATION ET CARACTERISATION DES REVETEMENTS***

## ***ELABORATION ET CARACTERISATION DES REVETEMENTS***

Les conditions d'élaboration des dépôts induisent des modifications structurales, morphologiques et chimiques. Dans le chapitre I, nous avons mis en évidence les différents paramètres qui peuvent influencer la microstructure (additifs, densités de courant, régime continu, régime pulsé, ...). Nous allons élaborer des revêtements par la méthode chronopotentiométrique en bain sulfamate de nickel en utilisant deux techniques de dépôts : l'électrodéposition en régime continu et en régime impulsif. Pour la première technique, seule l'influence de la densité de courant sera étudiée. Pour la seconde, nous avons choisi de faire varier trois paramètres électriques ( $t_{on}$ ,  $t_{off}$ ,  $j_p$ ). Ce chapitre est donc consacré à l'étude de l'influence des conditions d'élaboration sur les caractéristiques des dépôts (taille de grain, texture, morphologie, nature des joints de grains, ...). Cette analyse microstructurale est menée à différentes échelles par plusieurs techniques de caractérisation de la surface, du volume et de l'interface (cf. figure II.11, chapitre II).

Dans une première partie, une étude systématique par Diffraction des Rayons X et Microscopie Electronique à Balayage a été conduite afin de déterminer les caractéristiques des dépôts et d'établir l'influence des conditions d'élaboration sur la microstructure des revêtements. Puis, dans une deuxième partie, une étude plus approfondie de cette microstructure sera effectuée. Nous pourrions aborder la notion de taille de grain et de joints de grains dans les couches électrodéposées. Nous procéderons alors à une confrontation des différentes méthodes d'analyse afin d'établir une corrélation sur les différentes tailles caractéristiques obtenues par ces techniques. La dernière partie concernera l'analyse de la composition sur plusieurs dépôts. Cette partie nous permet de déterminer les impuretés présentes dans les revêtements et d'estimer leur concentration par une étude « globale » (GDOES) et une méthode « locale » (SIMS).

Très peu de travaux s'attachent à définir parfaitement l'état métallurgique des matériaux élaborés. L'objectif de cette démarche est d'obtenir une parfaite caractérisation structurale (à différentes échelles) et chimique du matériau élaboré avant d'en étudier les propriétés mécaniques et électrochimiques.

## **A – ELABORATION DES REVETEMENTS**

- A.I – Régime continu**
- A.II – Régime pulsé**
- A.III – Conditions étudiées et stratégie de l'étude**

## **B – CARACTERISATION STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE**

- B.I – Analyse de texture**
- B.II – Morphologie de surface**
- B.III – Bilan structural et corrélation avec les conditions d'élaboration**

## **C – CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE**

- C.I – Notion de taille de grain et nature des joints de grains**
  - C.I.1 – Analyse de la taille de grain par DRX
  - C.I.2 – Analyse par EBSD
    - C.I.2.1 – Analyse des cartographies EBSD
    - C.I.2.2 – Analyse de la taille de grain
    - C.I.2.3 – Nature des joints de grains
  - C.I.3 – Analyse et de la taille de grain par MET
  - C.I.4 – Corrélation entre les différentes techniques
  - C.I.5 – Etude de la distribution de la taille des grains
- C.II – Microstructures particulières**
  - C.II.1 – Les sphérolites
  - C.II.2 – Morphologie orientée
  - C.II.3 – Revêtements bimodaux

## **D – CARACTERISATION DE LA COMPOSITION**

- D.I – Dépôts en régime continu**
  - D.I.1 – Dépôt 50mA/cm<sup>2</sup>,  $\theta = 100 \%$
  - D.I.2 – Dépôt 5 mA/cm<sup>2</sup>,  $\theta = 100 \%$
  - D.I.3 – Dépôt 1 mA/cm<sup>2</sup>,  $\theta = 100 \%$
- D.II – Dépôt en régime pulsé**
- D.III – Estimation du niveau de contamination**

## A – ELABORATION DES REVETEMENTS

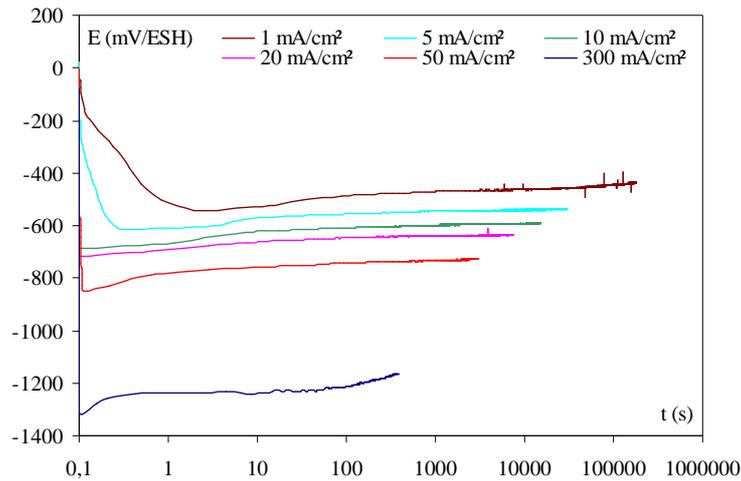
Nous avons pu voir précédemment que les caractéristiques des revêtements de nickel pouvaient être influencées par plusieurs paramètres d'élaboration (tableau I.1 chapitre I). Le choix du bain d'électrodéposition est un paramètre important. Dans le chapitre II, § A.I, nous avons exposé les raisons qui nous ont conduit à utiliser un bain au sulfamate de nickel. La formulation de celui-ci a été choisie suite à l'étude de plusieurs travaux bibliographiques [Di Bari94, Banovic98, Chan99, Benaben03b, Zhao06]. Cet électrolyte permet d'obtenir des revêtements épais avec de faibles contraintes [Di Bari94, Don Baudrand96, Lin01, Benaben03b]. Des sels de haute pureté ont été utilisés afin de minimiser l'incorporation d'impuretés. L'étude par voltamétrie cyclique (chapitre II § A.III.2) lors de travaux antérieurs [Godon07] a permis de le caractériser et d'optimiser le protocole. Des essais préliminaires à deux températures (20°C et 50°C) nous ont amené à travailler à 50°C afin de limiter les effets de l'hydrogène et de faciliter l'apport d'ions Ni<sup>2+</sup> [Godon07]. Les dépôts sont alors réalisés en imposant la densité de courant, suivant la méthode chronopotentiométrique décrite dans le chapitre II, § A.III.3 en régime continu ou en régime pulsé.

### A.I – Régime continu

Des revêtements ont été élaborés à différentes densités de courant entre 1 et 300 mA/cm<sup>2</sup>. Les courbes potentiostatiques en échelle semi-logarithmique sont données figure III.1. Pour la gamme de densité de courant explorée, les potentiels varient entre -400 et -1200 mV/ESH. Pour de fortes  $j_p$  (supérieures à 100 mA/cm<sup>2</sup>), le dégagement de dihydrogène devient plus intense, ce qui semble être associé à une augmentation du potentiel de dépôt au cours du temps qui s'explique probablement par une augmentation de la rugosité de surface.

Sur le plan visuel, les dépôts élaborés entre 1 et 10 mA/cm<sup>2</sup> ont un aspect mat et homogène. Ceux élaborés entre 20 et 300 mA/cm<sup>2</sup> sont plus brillants mais des piqûres apparaissent, d'autant plus nombreuses que la densité de courant augmente en valeur absolue. Des effets de bords importants sont observés dès 50 mA/cm<sup>2</sup>, qui ont une conséquence directe sur l'épaisseur moyenne du dépôt. Le revêtement est alors plus épais au bord qu'au centre avec une différence pouvant aller jusqu'à 20 µm. En raison des effets de bords et des piqûres associées au dégagement de dihydrogène la densité de courant maximale utilisée sera de 50 mA/cm<sup>2</sup> afin de disposer de revêtements présentant un aspect de surface correct.

Afin de pouvoir explorer des densités de courant plus élevées, qui d'après les résultats obtenus sur l'électrodéposition en bain de Watts permettraient d'obtenir des tailles de grain plus fines, nous avons choisi d'utiliser le régime pulsé.



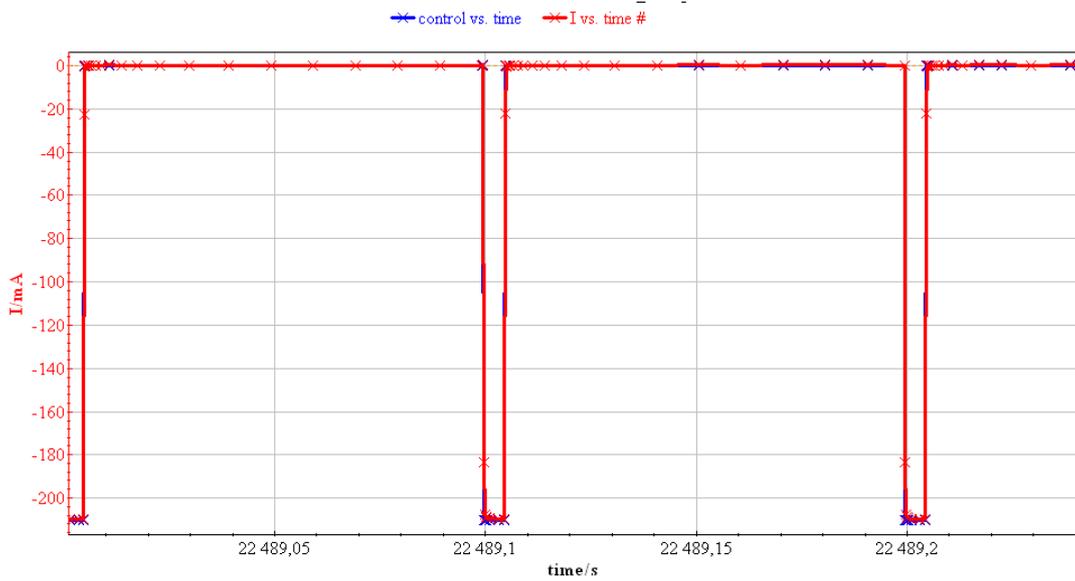
**Figure III.1** : Courbes potentiostatiques à 50°C sous agitation pour différentes densités de courant.

## A.II – Régime pulsé

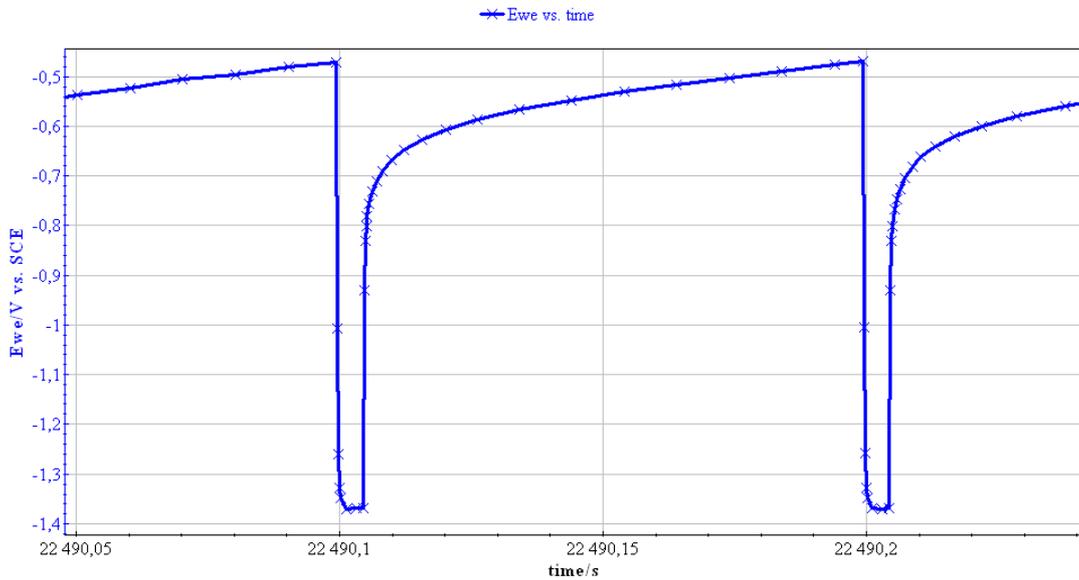
Dans le chapitre I, § A.V.2, nous avons vu qu'un des intérêts de ce régime pulsé, est de pouvoir imposer des densités de courant de pulse élevées à  $t_{on}$  faible [El-Sherik96, Chan98, Tsuru00, Qu03, Natter08].

Cette technique est décrite dans le chapitre II (§ A.III.3). Celle-ci a été utilisée dans le cas du bain de Watts, mais très peu en bain de sulfamate. Les études en bain de Watts ont montré que pour un faible  $t_{on}$ , il est possible d'imposer une forte valeur de  $j_p$ , ce qui aurait pour effet d'affiner la morphologie de surface et la taille de grain [El-Sherik96]. De même, il semble que le  $t_{off}$  ait une influence sur la morphologie des dépôts et en particulier la croissance des grains (morphologie plus grossière) [El-Sherik96]. Cependant pour le moment aucune tendance de ce type n'a pu être mise en évidence dans le cas du bain au sulfamate. Notre première approche a donc été de travailler plutôt avec de faibles  $t_{on}$  (et des fort  $j_p$ ), afin d'étudier l'influence du  $t_{off}$ . Néanmoins, les paramètres imposés dépendent des performances de l'appareillage utilisé pour l'élaboration des dépôts (limitation par l'appareil).

La figure III.2 présente un exemple de transitoire  $I(t)$  obtenu en régime pulsé ( $t_{on} = 5$  ms,  $t_{off} = 95$  ms et  $j_p = 100$  mA/cm<sup>2</sup>). Cette courbe montre en bleu le courant de consigne et en rouge la réponse en courant qui sont dans ce cas superposés. La figure III.3 illustre l'évolution du potentiel en fonction du temps. Nous pouvons constater que le potentiel est stable pendant le  $t_{on}$  mais que celui-ci est en constante augmentation pendant le  $t_{off}$ , figure III.3. Cette évolution peut s'expliquer par une modification de la capacité de double couche pendant le réapprovisionnement en espèces électroactives.



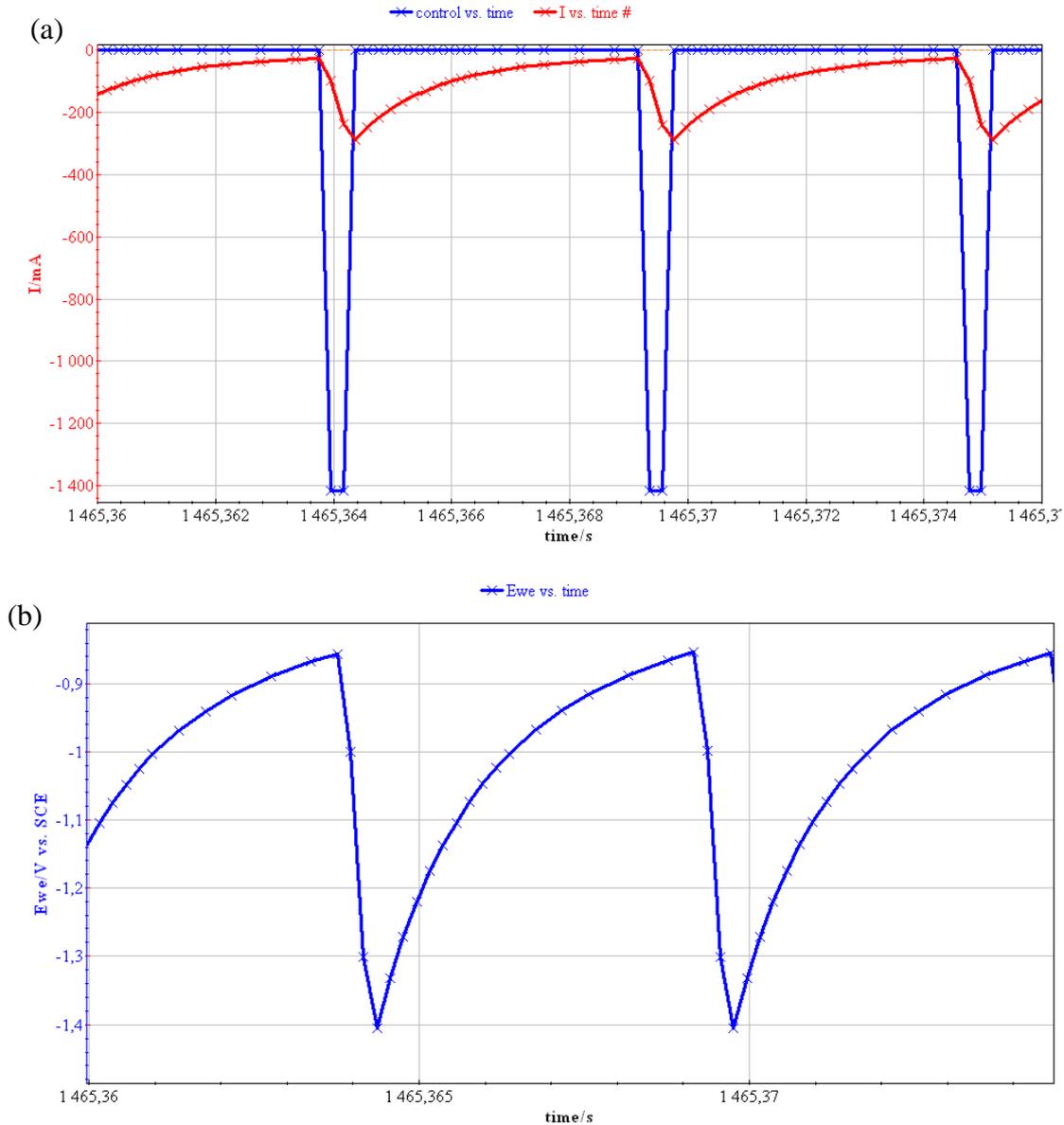
**Figure III.2 :** Exemple de transitoire  $I(t)$  observé pour  $j_p = 100 \text{ mA/cm}^2$ ,  $j_m = 5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t_{on} = 5 \text{ ms}$  et  $t_{off} = 95 \text{ ms}$ .



**Figure III.3 :** Evolution du potentiel en fonction du temps lors de l'élaboration d'un revêtement en régime pulsé, pour  $j_p = 100 \text{ mA/cm}^2$ ,  $j_m = 5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t_{on} = 5 \text{ ms}$  et  $t_{off} = 95 \text{ ms}$ .

Cependant sous certaines conditions (forte  $j_p$  et faibles temps de pulses), les réponses en courant et en potentiel ne suivent pas la consigne, en raison des limitations de la vitesse de régulation du potentiostat. Un exemple est donné sur la figure III.4. Sans l'amplificateur, la valeur minimale de  $t_{on}$  peut être de 0,4 ms pour avoir une réponse correcte mais le courant de pulse est alors limité à 0,4 A. Entre cette valeur et 3,2 A, l'utilisation de l'amplificateur limite la plus faible valeur de  $t_{on}$  à 2 ms. Pour tous les dépôts présentés dans ce mémoire, nous nous sommes placés dans des conditions pour lesquelles la réponse en courant suivait correctement la consigne, afin d'être en mesure d'assurer des résultats reproductibles.

Pour exploiter l'intérêt des régimes pulsés, nous avons choisi de travailler avec des faibles  $t_{on}$  en général entre 0,4 et 5 ms. Nous avons étudié l'influence de la densité de courant ( $j_p$ ) à  $t_{on}$  et  $t_{off}$  fixes mais aussi du  $t_{off}$  à  $t_{on}$  et  $j_p$  constants afin de vérifier si les résultats de la littérature obtenus en bain de Watts peuvent être transposés dans le bain au sulfamate [El-Sherik96, Natter08].



**Figure III.4 :** Exemples de signaux distordus (a) dans le cas d'un transitoire  $I(t)$  et (b) sur un transitoire  $E(t)$  pour  $j_p = 675 \text{ mA/cm}^2$ ,  $j_m = 50 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t_{on} = 0,4 \text{ ms}$  et  $t_{off} = 5 \text{ ms}$ .

### A.III – Conditions étudiées et stratégie de l'étude

L'utilisation du régime continu (condition particulière du régime pulsé  $\theta = 100 \%$ ) et du régime pulsé, nous a permis de faire varier plusieurs paramètres et donc d'obtenir plusieurs conditions de dépôts. Les revêtements réalisés ont une épaisseur de  $50 \mu\text{m}$ . La nomenclature utilisée pour désigner les échantillons en fonction des conditions d'élaboration est expliquée ci-dessous. La première lettre

nous renseigne sur le mode d'élaboration (continu ou pulsé) suivi de la densité de courant moyenne. Pour les régimes pulsés la densité de **courant moyenne** est suivie de  $t_{on}$  et du  $t_{off}$ .

$C_{jm}$

$P_{jm}t_{on}t_{off}$

Par exemple :

C1 : dépôt en régime *continu* avec un  $j_p$  de 1 mA/cm<sup>2</sup> ;

P5045 : dépôt en régime *pulsé* avec  $j_m = 5$  mA/cm<sup>2</sup> et  $t_{on} = 0,4$  ms et  $t_{off} = 5$  ms

Le tableau III.1 présente toutes les conditions de dépôts testées ainsi que les rendements obtenus. L'évaluation du rendement faradique s'effectue par la mesure de la prise de masse avant et après dépôt. La valeur des rendements obtenus est très élevée, supérieure à 98% dans le cas des dépôts élaborés en régime continu pour des densités de courant comprises entre 10 mA/cm<sup>2</sup> et 100 mA/cm<sup>2</sup>. Ce résultat est en accord avec les données bibliographiques [Di Bari94, Tsuru02]. Pour les fortes valeurs de  $j_p$  le rendement diminue légèrement en raison de l'augmentation de la contribution de la réaction de réduction des protons. Ce phénomène est confirmé par le fait que quelques bulles sont présentes sur l'échantillon pour  $j_p \geq 20$  mA/cm<sup>2</sup>. Lorsque  $j_p$  augmente, les bulles et les effets de bords augmentent eux aussi. En dessous de 10 mA/cm<sup>2</sup>, la valeur du rendement diminue plus fortement, ce qui n'est pas dû au dégagement de dihydrogène. Une autre réaction concurrence le dépôt de nickel sur la gamme de densités de courant 1 – 10 mA/cm<sup>2</sup>. Sur la courbe de voltamétrie cyclique de la figure II.7 (chapitre II), nous avons observé un palier qui correspond à la réduction du dioxygène dissous, aux alentours de -0,2 mA/cm<sup>2</sup>. La chute du rendement peut alors être expliquée par l'intervention de cette réaction concurrente. Nous pouvons observer une diminution similaire de rendement dans le cas du régime pulsé lorsque la densité de courant moyenne est faible ou lorsque le  $j_p$  est trop important.

Lorsque les revêtements sont élaborés, ils sont ensuite caractérisés par différentes techniques à différentes échelles. Une étude systématique et préliminaire consiste à étudier les revêtements par Diffraction des Rayons X (DRX) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Ces deux techniques ont permis de mettre en évidence différentes familles de dépôts. Ensuite certains d'entre eux ont été sélectionnés pour une étude plus approfondie par Diffraction des Electrons Rétrodiffusés (EBSD) ou bien encore par Microscopie Electronique en Transmission (MET).

Nombre de dépôts réalisés	Nom	t <sub>on</sub> (ms)	t <sub>off</sub> (ms)	θ (%)	j <sub>p</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	j <sub>m</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	Rendement (%)
1	C1		-	100	1	1	80
2	C5	-	-	100	5	5	96
3	C10	-	-	100	10	10	98
4	C20	-	-	100	20	20	99
5	C30		-	100	30	30	100
6	C50	-	-	100	50	50	98
7	C100	-	-	100	100	100	98
8	C300		-	100	300	300	97
9	P5045	0,4	5	7,4	67,5	5	100
10	P50045	0,4	5	7,4	675	50	86
11	P500496	0,4	9,6	4	1250	50	80
12	P5041276	0,4	127,6	0,31	1600	5	100
13	P5008392	0,8	39,2	2	2500	50	63 ?
14	P5028	2	8	20	250	50	98
15	P2028	2	8	20	100	20	99
16	P128	2	8	20	5	1	80
17	P228	2	8	20	10	2	91
18	P528	2	8	20	25	5	97
19	P50250	2	50	3,84	1300	50	84
20	P3250	2	50	3,84	100	3,84	94,4
21	P52598	2	598	0,3	1500	5	93
22	P123198	2	3198	0,062	1600	1	95
23	P255	5	5	50	5	2,5	93
24	P5055	5	5	50	100	50	98
25	P555	5	5	50	10	5	95
26	P5595	5	95	5	100	5	96
27	P50595	5	95	5	1000	50	91
28	P25245	5	245	2	100	2	93,5
29	P12080	20	80	20	5	1	84

Tableau III.1 : Récapitulatif des différentes conditions testées.

## B – CARACTERISATION STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE

### B.I – Analyse de texture

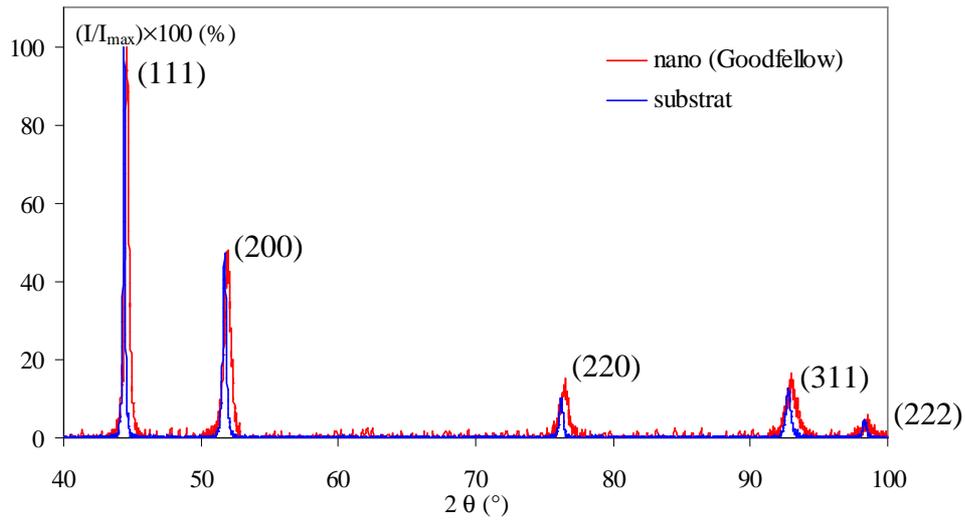
Tous les revêtements élaborés ont fait l'objet d'une analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) en mode symétrique ( $\theta/2\theta$ ) suivant le protocole décrit dans le chapitre II (§ B.I). Certains revêtements seront analysés par EBSD afin de compléter l'analyse de texture par des figures de pôles. Le tableau III.2 récapitule, dans le cas d'un nickel non texturé (d'après la fiche JCPDS, numéro : 00-004-0850), la position de chaque pic de diffraction, les indices de Miller (hkl) du plan cristallographique correspondant, ainsi que l'intensité normalisée obtenue dans le domaine balayé ( $40^\circ - 100^\circ$ ).

$2\theta$ ( $^\circ$ )	h	k	l	Intensité (%)
44,508	1	1	1	100
51,847	2	0	0	44,7
76,372	2	2	0	21,7
92,947	3	1	1	23,4
98,449	2	2	2	6,8

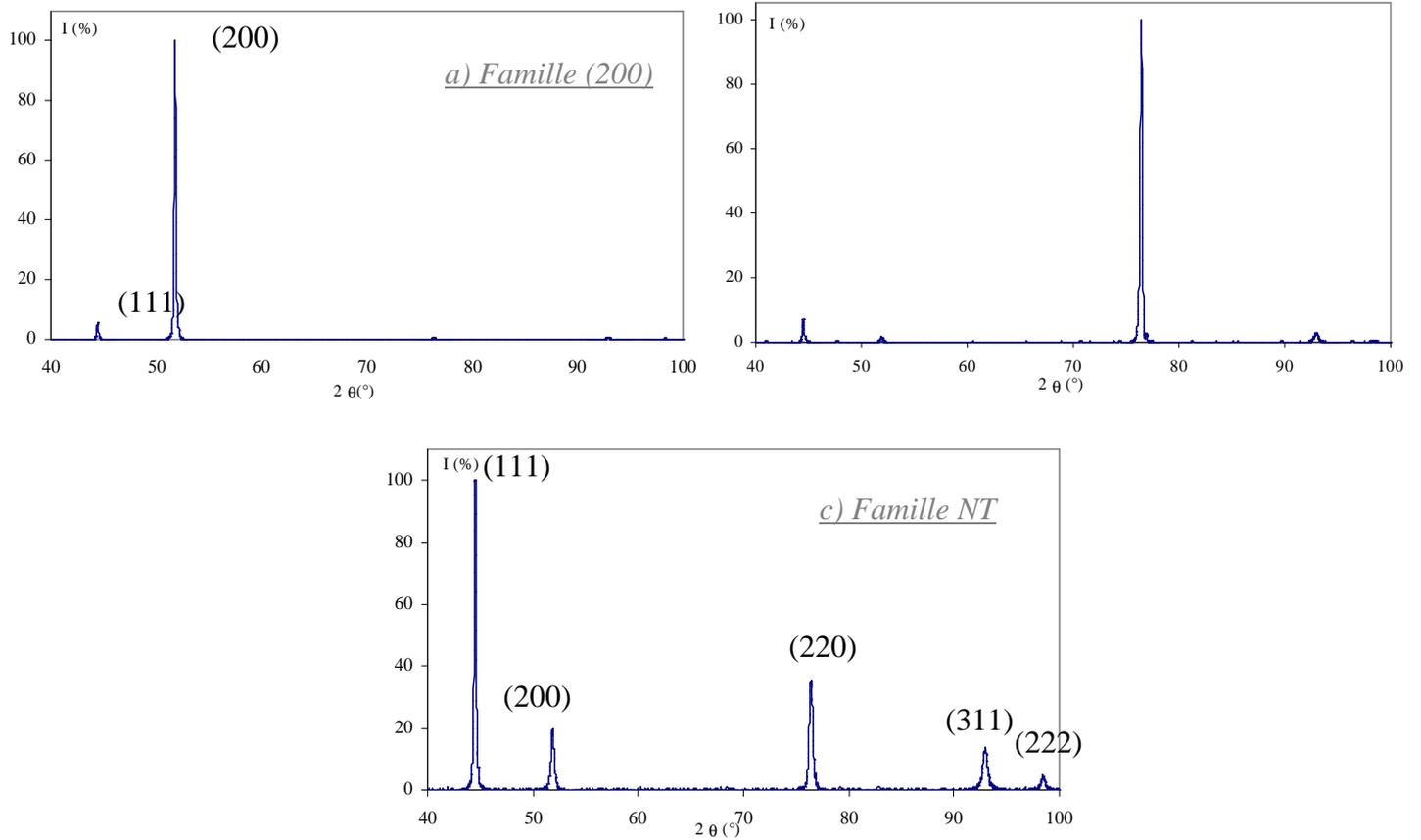
**Tableau III.2 :** Récapitulatif de la position et de l'intensité des plans.

Cependant nous avons fait le choix de comparer les dépôts à deux échantillons de référence : le nickel polycristallin qui nous sert de substrat (taille de grain moyenne  $168 \mu\text{m}$ ) et un nickel nanocristallin commercial (fourni par la société Goodfellow) de taille de grain nominale 20 nm. Les diffractogrammes de ces échantillons sont donnés figure III.5. Les spectres DRX obtenus ne montrent pas de texture marquée. De plus pour l'échantillon nanocristallin commercial, nous pouvons noter un élargissement des pics de diffraction lié à la faible taille de grain du matériau. Sur la figure III.5, un léger décalage des pics est à souligner. Ce dernier peut être dû à un problème de planéité lors du placement de l'échantillon pour l'analyse ou encore à des contraintes internes présentes dans le matériau (ou par l'incorporation d'éléments étrangers qui induirait une distorsion de la maille cristallographique). L'intensité relative des pics obtenus semble être en accord avec ceux de la fiche JCPDS pour le nickel non texturé.

L'analyse des revêtements nous a permis de mettre en évidence trois types de diffractogrammes suivant les conditions d'élaboration, présentés figure III.6, ce qui nous a amené à classer les dépôts suivant trois familles, tableau III.3.



**Figure III.5 :** Diffractogrammes obtenus pour un nickel nanocristallin de taille de grain 20 nm et le substrat en nickel de taille de grain 168  $\mu\text{m}$ .



**Figure III.6 :** Spectres DRX obtenus dans le cas des trois familles de textures (a : famille (200), b : famille (220), c : famille NT).

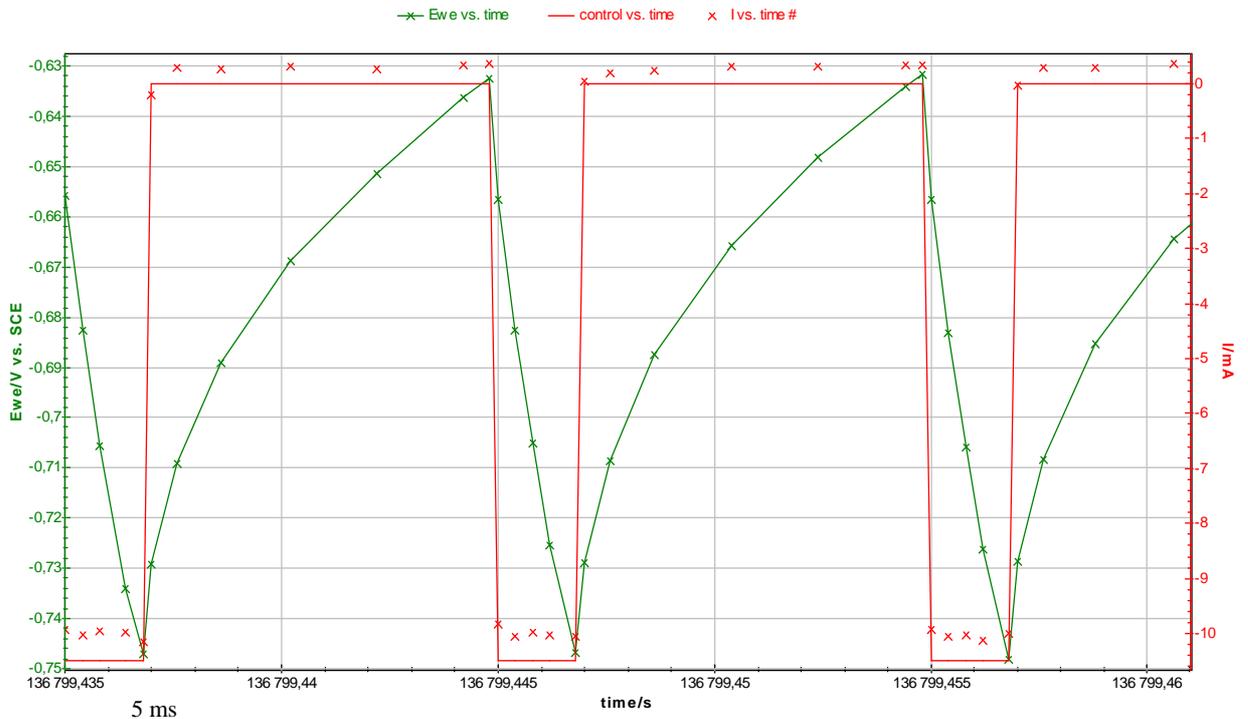
Famille	Orientation cristallographique
(200)	Orientation préférentielle suivant la direction (200)
(220)	Orientation préférentielle suivant la direction (220)
Non texturé (NT)	Pas d'orientation préférentielle marquée

**Tableau III.3** : Classification des dépôts suivant leurs orientations préférentielles.

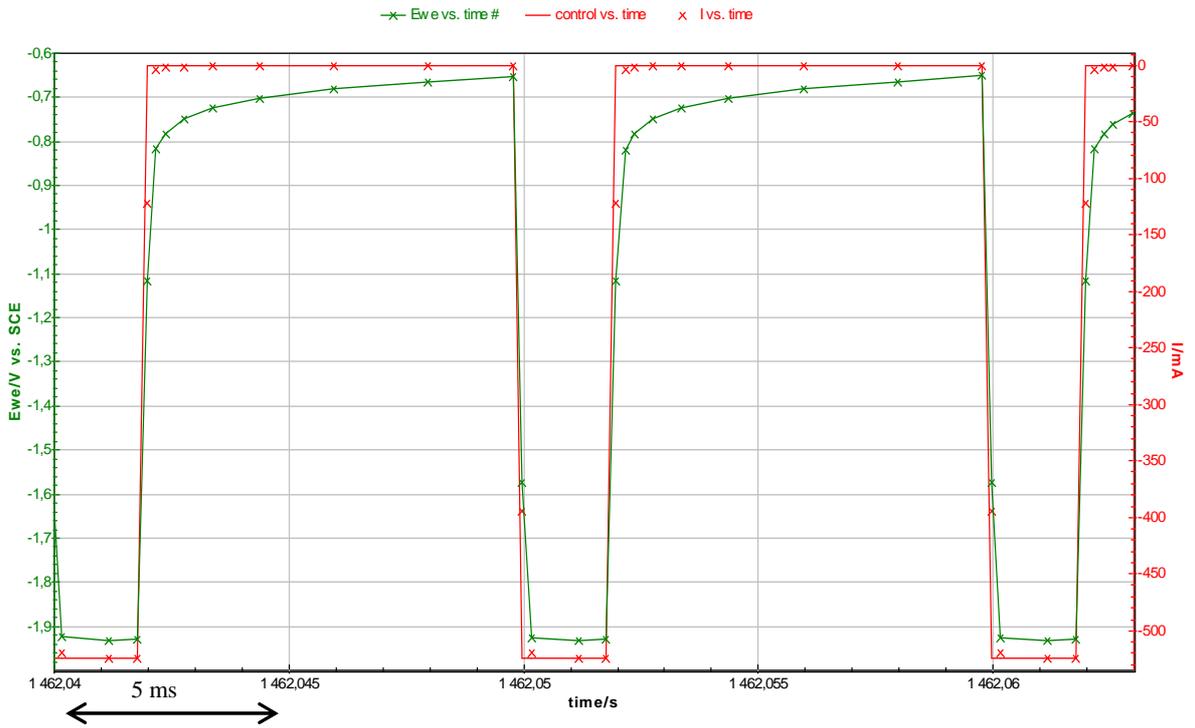
Les dépôts appartenant à la famille (200) sont caractérisés par une orientation préférentielle marquée selon cette direction, figure III.6.a. Pour ceux de la famille (220), figure III.6.b, une orientation préférentielle selon la direction (220) est observée, mais les pics (111) et (311) sont également présents. Les dépôts de la famille NT, figure III.6.c, ne semblent pas présenter d'orientation préférentielle marquée. Ce point est à modérer puisque les analyses en  $\theta/2\theta$  ne permettent de détecter que les plans parallèles à la surface, mais nous verrons en fin de paragraphe que cette absence de texture marquée sera confirmée par les figures de pôles obtenues en EBSD. Néanmoins, nous remarquons que les intensités relatives de ces pics de diffraction ne correspondent pas tout à fait à la fiche JCPDS. De plus, nous n'avons observé aucun décalage significatif des pics de diffraction

Il semble que la texture des revêtements de nickel dépend largement des conditions d'élaboration (densité de courant, pH, additifs, température, ...) [Bergensstof97] et en particulier celle-ci serait directement liée à la densité de courant [Rasmussen06, Zhao07]. De nombreux travaux relatifs à des dépôts de nickel obtenus en bain au sulfamate rapportent une texture marquée selon la direction [100] [Tsuru02, Ebrahimi03b, Rasmussen06, Zhao06] qui est remplacée par une texture [110] à de faibles densités de courant [Fritz02, Arnould03, Goods06]. Dans un bain de Watts sans additifs, les textures reportées suivant les conditions d'élaboration sont : [100], [110], [211], [210] [Amblard79, Kollia93]. L'orientation (220) a été également observée dans le cas de ce bain aux plus faibles densités de courant et est attribuée à une forte inhibition par  $H_{ads}$  [Amblard76]. Des revêtements ne présentant pas de texture marquée ont pu être observés dans le bain de Watts par El Sherik et dans le bain au sulfamate avec additifs par Lin et Ebrahimi. D'après ces auteurs l'absence de texture serait associée à une diminution de la taille de grain [El Sherik96, Ebrahimi99, Lin01, Fritz02]. Dans le cas de nos dépôts, l'observation des transitoires  $E(t)$  suggère que des phénomènes d'adsorption interviennent à faible densité de courant. Pour le régime continu, la figure III.1 montre un ralentissement de cinétique (blocage de surface) au début des courbes pour les dépôts réalisés en dessous de  $5 \text{ mA/cm}^2$ . Pour le régime pulsé alors que nous ne sommes pas limités par le potentiostat pour les paramètres imposés, la figure III.7.a montre un ralentissement de la réponse en potentiel à faible densité de courant mais pas à fort  $j_p$ , figure III.7.b. L'adsorption d'une espèce particulière pourrait résulter de la réduction de l'oxygène dissous. En effet pour de faibles densités de courant, nous observons une diminution du rendement que nous avons attribué à cette réaction.

A l'aide des diffractogrammes, nous avons évalué le degré de texture pour chaque dépôt grâce à l'indice de texture  $N_{hkl}$ , calculé suivant la méthode décrite dans le chapitre II. Les résultats obtenus avec ce type de méthode sont répertoriés dans le tableau III.4 pour les différents dépôts.



(a) pour  $j_p = 5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $j_m = 1 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t_{on} = 2 \text{ ms}$  et  $t_{off} = 8 \text{ ms}$  (P128).



(b) pour  $j_p = 250 \text{ mA/cm}^2$ ,  $j_m = 50 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t_{on} = 2 \text{ ms}$  et  $t_{off} = 8 \text{ ms}$  (P5028).

**Figure III.7** : Exemple de transitoire  $I(t)$  pour deux dépôts et transitoire  $E(t)$  montrant un phénomène d'inhibition de la surface (a) et sans inhibition (b).

**Famille (200)**

Nom	Conditions de dépôt		Intensité relative des pics					Indice de texture				
	$\theta$ (%)	$j_p$ (mA/cm <sup>2</sup> )	IF <sub>{111}</sub>	IF <sub>{200}</sub>	IF <sub>{220}</sub>	IF <sub>{311}</sub>	IF <sub>{222}</sub>	N <sub>{111}</sub>	N <sub>{200}</sub>	N <sub>{220}</sub>	N <sub>{311}</sub>	N <sub>{222}</sub>
P50595	5	1000	0,058	0,941	-	-	-	0,115	4,141	-	-	-
C50	100	50	0,051	0,941	0,001	0,003	0,001	0,106	4,133	0,015	0,022	0,045
C20	100	20	0,046	0,939	0,010	0,005	-	0,090	4,129	0,090	0,044	-
P5028	20	250	0,066	0,933	-	-	-	0,130	4,102	-	-	-
P5055	50	100	0,067	0,932	-	-	-	0,132	4,102	-	-	-
C100	100	100	0,062	0,931	0,001	0,003	0,002	0,123	4,095	0,012	0,021	0,060
P123198	0,06	1600	0,088	0,869	0,042	-	-	0,173	3,826	0,379	-	-
P52598	0,3	1500	0,101	0,811	0,083	0,004	-	0,199	3,567	0,751	0,038	-
P5041276	0,31	1600	0,036	0,632	-	-	-	0,072	2,783	-	-	-

**Famille (220)**

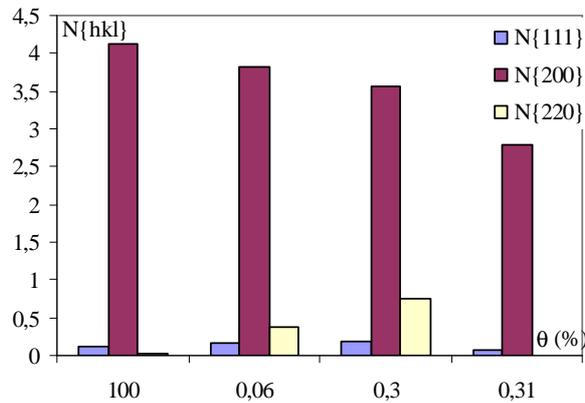
Nom	Conditions de dépôt		Intensité relative des pics					Indice de texture				
	$\theta$ (%)	$j_p$ (mA/cm <sup>2</sup> )	IF <sub>{111}</sub>	IF <sub>{200}</sub>	IF <sub>{220}</sub>	IF <sub>{311}</sub>	IF <sub>{222}</sub>	N <sub>{111}</sub>	N <sub>{200}</sub>	N <sub>{220}</sub>	N <sub>{311}</sub>	N <sub>{222}</sub>
P5008392	2	2500	-	-	1	-	-	-	-	9,059	-	-
P50250	3,84	1300	0,045	0,015	0,926	0,012	-	0,088	0,068	8,390	0,105	-
P500496	4	1250	0,054	0,021	0,903	0,02	-	0,107	0,094	8,185	0,171	-
P5045	7,4	67,5	0,07	0,016	0,890	0,023	-	0,139	0,071	8,064	0,193	-
P12080	20	5	0,107	-	0,862	0,030	-	0,212	-	7,810	0,252	-
C5	100	5	0,160	0,047	0,725	0,055	0,011	0,277	0,179	6,877	0,419	0,257
P3250	3,84	100	0,166	0,077	0,752	0,037	0,016	0,326	0,121	6,820	0,313	0,474
C10	100	10	0,118	0,055	0,750	0,063	-	0,232	0,242	6,798	0,530	-
P2028	20	100	0,093	0,153	0,713	0,040	-	0,183	0,674	6,463	0,337	-
P528	20	25	0,217	0,042	0,700	0,039	-	0,427	0,186	6,348	0,332	-
P50045	7,4	675	0,170	0,082	0,694	0,53	-	0,335	0,361	6,286	0,447	-
P25245	2	100	0,209	0,052	0,674	0,044	0,020	0,411	0,229	6,11	0,368	0,583
P5595	5	100	0,218	0,047	0,666	0,051	0,017	0,429	0,206	6,035	0,427	0,510
P555	50	10	0,220	0,048	0,664	0,067	-	0,432	0,213	6,021	0,562	-

**Famille NT**

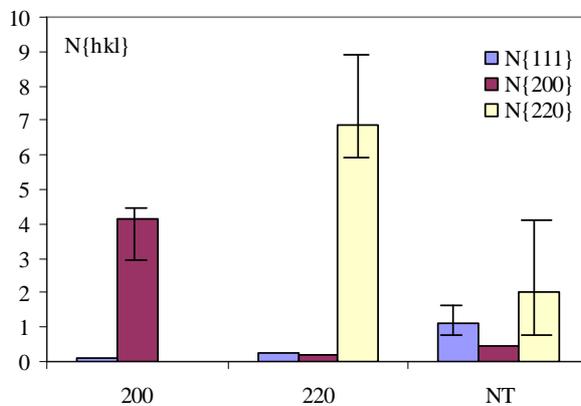
Nom	Conditions de dépôt		Intensité relative des pics					Indice de texture				
	$\theta$ (%)	$j_p$ (mA/cm <sup>2</sup> )	IF <sub>{111}</sub>	IF <sub>{200}</sub>	IF <sub>{220}</sub>	IF <sub>{311}</sub>	IF <sub>{222}</sub>	N <sub>{111}</sub>	N <sub>{200}</sub>	N <sub>{220}</sub>	N <sub>{311}</sub>	N <sub>{222}</sub>
P255	50	5	0,364	0,062	0,473	0,077	0,022	0,715	0,274	4,287	0,651	0,650
P228	20	10	0,396	0,065	0,450	0,066	0,020	0,779	0,288	4,078	0,561	0,588
C1	100	1	0,563	0,107	0,225	0,076	0,027	1,107	0,473	2,041	0,641	0,799
P128	20	5	0,577	0,117	0,202	0,079	0,023	1,135	0,516	1,836	0,664	0,679

**Tableau III.4** : Calcul de texture pour les dépôts.

Pour les dépôts de la famille (200), l'indice de texture pour l'orientation (200) est très nettement supérieur à 1 (autour de 4) alors que pour les autres orientations l'indice est nettement inférieur à 1. Cependant nous pouvons remarquer que pour des rapports cycliques inférieurs à 1%, ce qui correspond à des densités de courant supérieures à 1500 mA/cm<sup>2</sup>, l'indice de texture  $N_{\{200\}}$  diminue et passe à une valeur inférieure à 4, figure III.8. Pour les revêtements de type (220), l'indice de texture suivant l'orientation (220) a plus de variabilité que dans le cas de la famille (200) puisqu'il peut être compris entre 6 et 9. La diminution de cet indice de texture s'accompagne d'une augmentation des indices de texture  $N_{\{311\}}$ ,  $N_{\{200\}}$  et  $N_{\{111\}}$ . Néanmoins la diminution de l'indice de texture (220) ne semble pas pouvoir être corrélée à la variation d'un paramètre d'élaboration. Pour la famille NT, l'indice de texture le plus marqué est l'indice  $N_{\{220\}}$  et celui-ci peut varier de 2 à 4, mais les indices de texture  $N_{\{111\}}$ ,  $N_{\{200\}}$ ,  $N_{\{311\}}$ ,  $N_{\{222\}}$  présentent des valeurs proches de 1. La figure III.9 permet de visualiser les indices de texture ( $N_{\{220\}}$ ,  $N_{\{200\}}$  et  $N_{\{111\}}$ ) pour les dépôts élaborés en régime continu ( $\theta = 100\%$ ) ainsi que la variation de ces indices dans chaque classe de dépôt.



**Figure III.8** : Evolution de l'indice de texture en fonction du rapport cyclique pour les dépôts de texture (200).



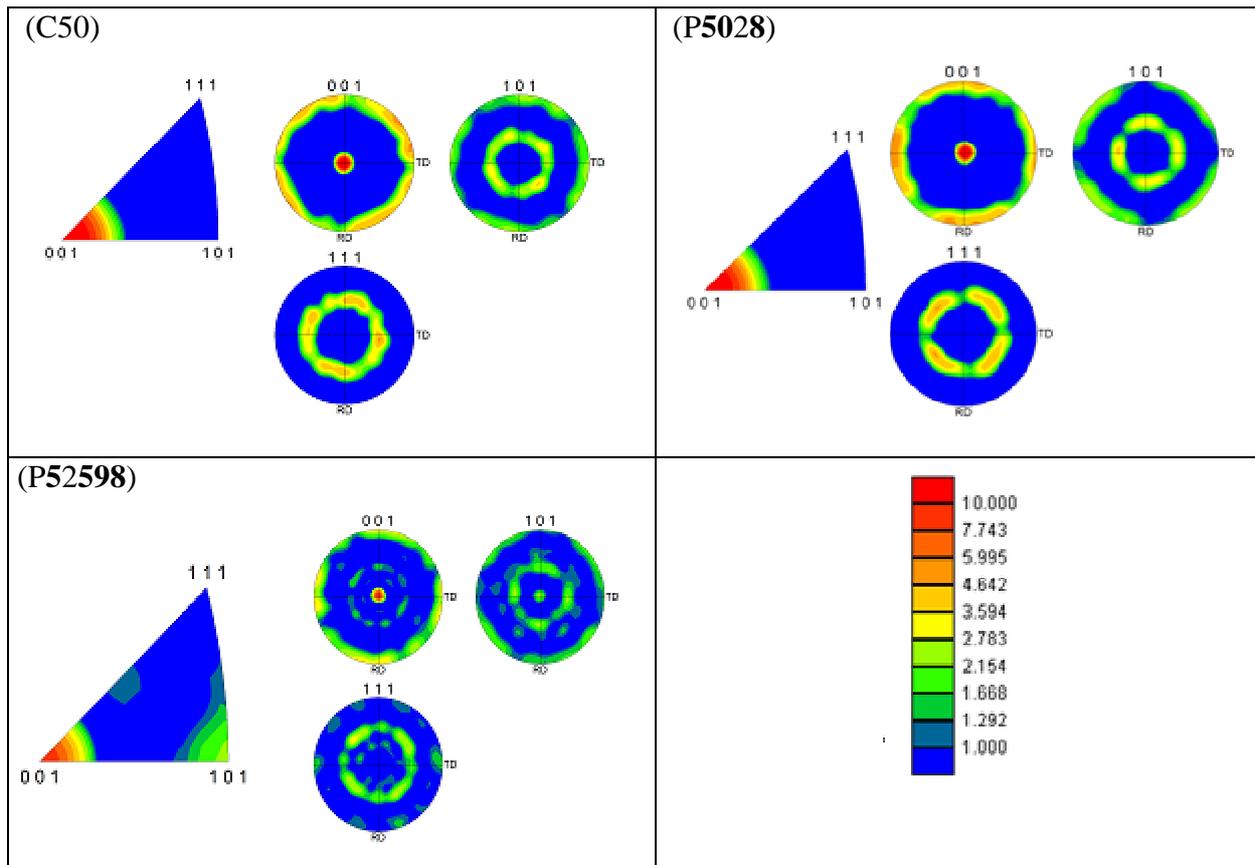
**Figure III.9** : Indice de texture pour chaque famille de dépôt en régime continu.

Il faut souligner que cet indice de texture n'est donné qu'à titre indicatif, une étude complémentaire de texture a été effectuée par EBSD. Nous avons fait le choix de caractériser par EBSD au moins trois dépôts dans chaque classe de texture (un continu et deux pulsés). Cette analyse consiste à obtenir des figures de pôle (FP) ou des figures de pôle inverse (IPF) qui vont nous permettre d'acquérir des informations sur les orientations cristallographiques des grains. Une figure de pôle  $\{hkl\}$  permet de visualiser la répartition dans le repère de l'échantillon (chapitre II, figure II.17), de la normale des plans  $\{hkl\}$  de chaque grain. C'est donc une vue globale de la texture donnée par l'ensemble des orientations cristallographiques des grains de l'échantillon. Les figures de pôle inverse correspondent à la répartition de l'orientation de la normale à l'échantillon pour chaque grain dans le repère du cristal (dans notre cas dans le système cubique à faces centrées). Les conditions qui ont été étudiées sont répertoriées dans le tableau III.5 et les figures III.10 (a, b et c) montrent les résultats obtenus pour quelques dépôts pour chacune des familles dans le cas de cette analyse.

Nom	$\theta$ (%)	$j_p$ (mA/cm <sup>2</sup> )	famille
<b>P52598</b>	0,3	1500	(200)
<b>P5028</b>	20	250	(200)
C50	100	50	(200)
<b>P50250</b>	3,8	1300	(220)
<b>P5595</b>	5	100	(220)
<b>P12080</b>	20	5	(220)
<b>P2028</b>	20	100	(220)
C5	100	5	(220)
<b>P128</b>	20	5	NT
<b>P228</b>	20	10	NT
<b>P255</b>	50	5	NT
C1	100	1	NT

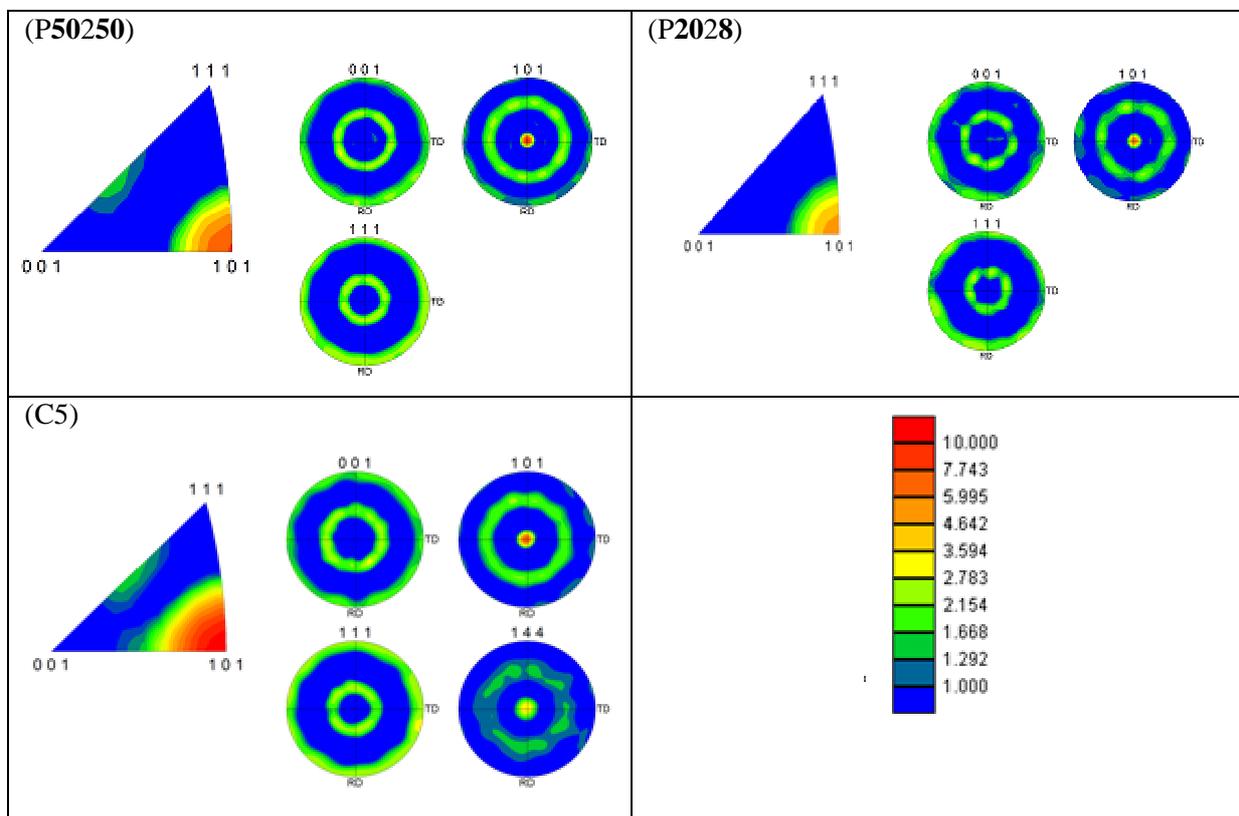
**Tableau III.5** : Récapitulatifs des dépôts caractérisés par EBSD.

**Famille (200)**

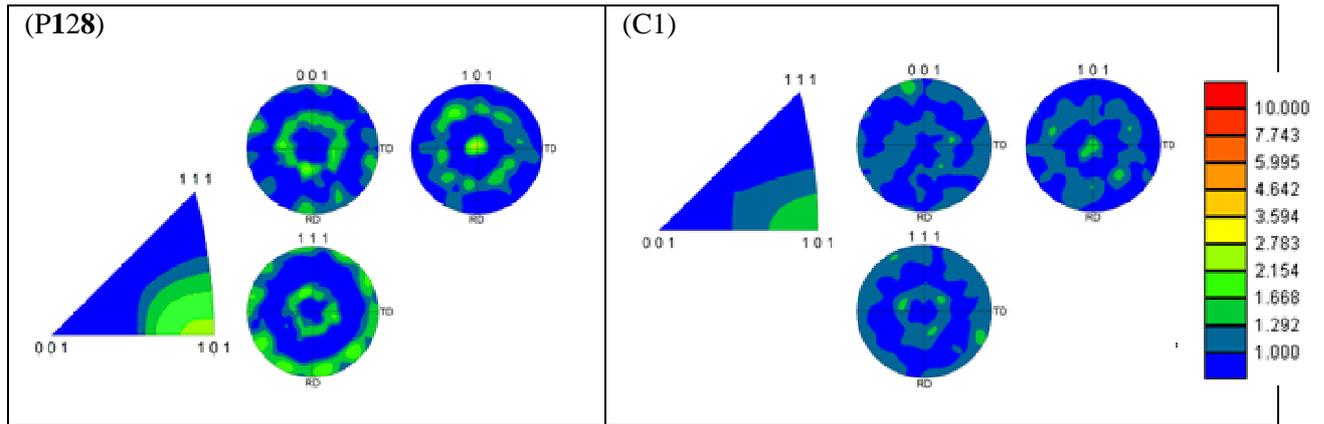


**Figure III.10.a** : Figures de pole et figures de pole inverse pour la famille (200).

**Famille (220)**



**Figure III.10.b** : Figures de pole et figures de pole inverse pour la famille (220).

**Famille NT**

**Figure III.10.c :** Figures de pole et figures de pole inverse pour la famille NT.

Dans le cas de la famille (200), seule l'orientation suivant cette direction est mise en évidence pour les deux premiers échantillons, en bon accord avec les résultats obtenus par DRX. Donc la majorité des grains ont leur plan (200) parallèle à la surface. Cependant dans cette classe, nous pouvons constater pour le dépôt **P52598** l'apparition de la texture (220), ce qui suggère que ce dépôt serait dans une zone de transition entre les classes (200) et (220). Ce résultat est en accord avec les indices de texture obtenus en DRX, puisque pour cet échantillon les indices  $N_{\{200\}}$  et  $N_{\{220\}}$  sont respectivement 3,5 et proche de 0,75. Pour la deuxième famille de dépôt, une orientation préférentielle suivant la direction (220) est observée, cependant, pour certains dépôts, la présence d'une autre orientation cristallographique (144) est mise en évidence, cette dernière ne pouvant être détectée par DRX. Il y a donc une proportion de grains minoritaires qui sont orientés différemment par rapport à la direction (220). Pour la famille NT, une légère texture selon la direction (110) est observée. Ce résultat concorde avec l'analyse DRX qui présentait un indice  $N_{\{220\}}$  supérieur à 2.

L'étude par EBSD nous a donc permis de confirmer les textures obtenues par DRX. L'analyse des figures de pole donne des résultats en bon accord avec les indices de textures, mais l'EBSD permet de montrer dans le cas de la famille (220) une autre orientation cristallographique qui ne peut pas être mise en évidence sur les diffractogrammes. Maintenant, nous allons étudier les évolutions de morphologie de surface par microscopie électronique à balayage (MEB).

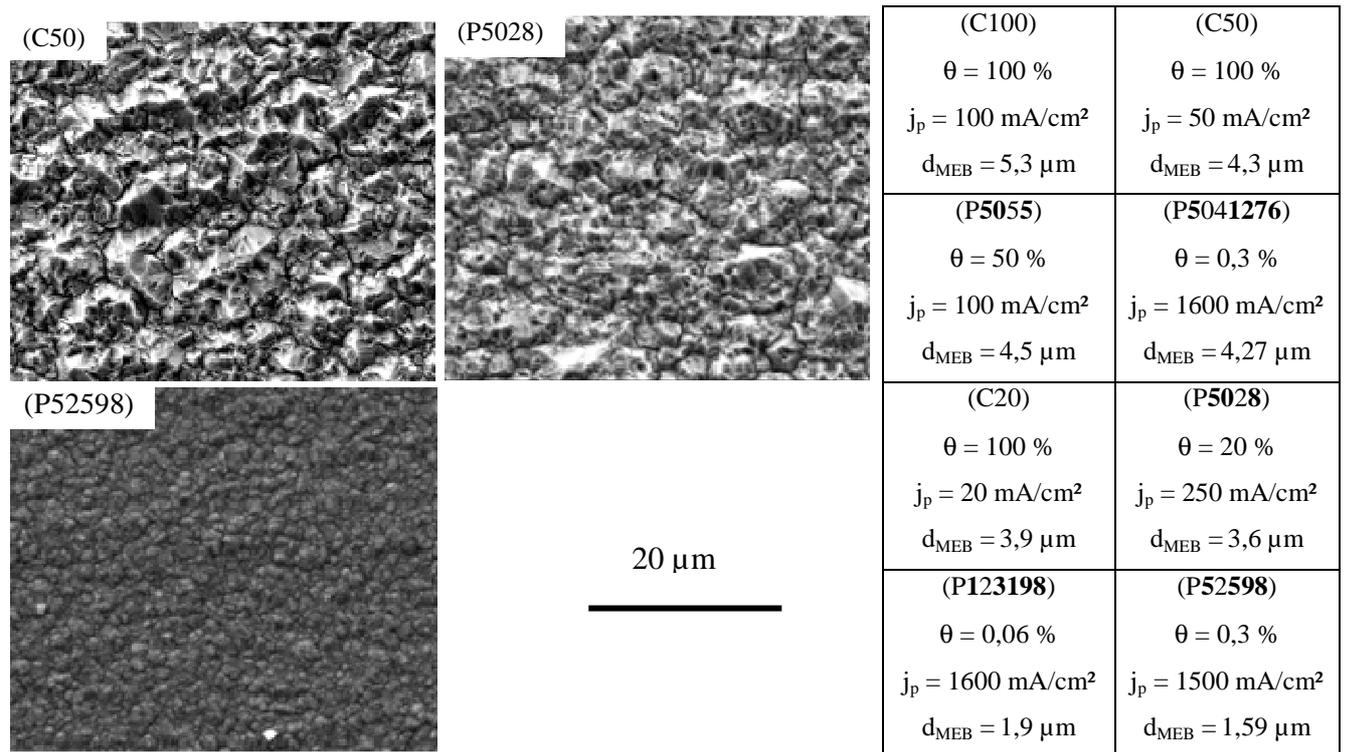
## **B.II – Morphologie de surface**

L'étude par MEB a permis de mettre en évidence deux morphologies, l'une de type pyramidale et l'une de type nodulaire et a révélé que les revêtements présentent une surface homogène.

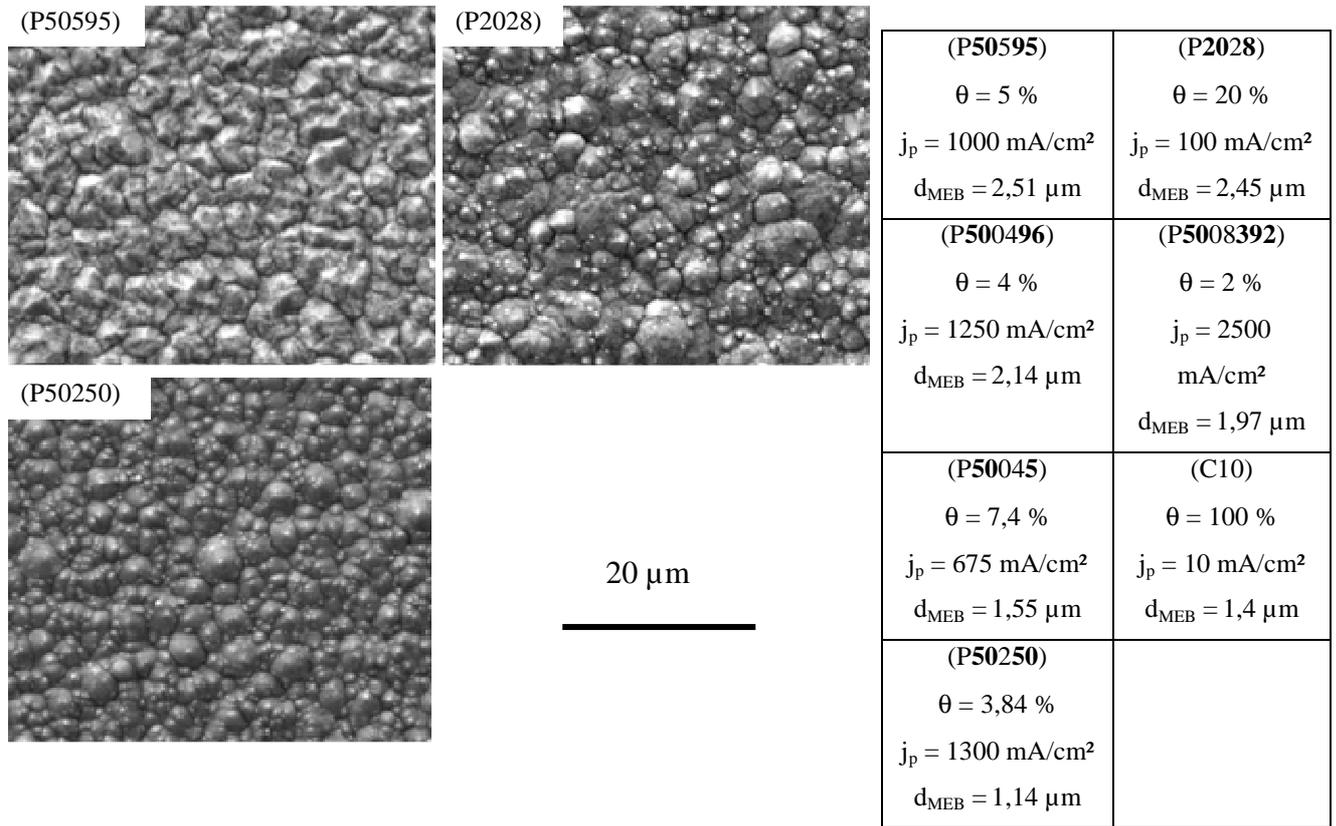
Les figures III.11 (a, b et c) présentent les morphologies obtenues pour chaque classe de dépôts. Pour les dépôts de la famille (200), une morphologie de type pyramidale (P) est observée. Celle-ci est grossière avec beaucoup de facettes. Chaque pyramide semble séparée par des crevasses et certaines zones présentent des renforcements sous forme de cratères. Les dépôts non texturés ont une

morphologie nodulaire très fine. Les dépôts de la famille (220) sont nodulaires (N), figure III.11.b.2 mais certains d'entre eux semblent présenter une morphologie intermédiaire P/N, figure III.11.b.1. Pour chaque condition, une étude statistique nous a permis d'évaluer la morphologie de surface en termes de taille de nodules ( $d_{MEB}$ ). Les tailles caractéristiques sont déterminées en utilisant la méthode des interceptes. Celle-ci consiste à établir un quadrillage de l'image MEB et à obtenir une taille moyenne de nodules sur chacune des lignes du quadrillage.

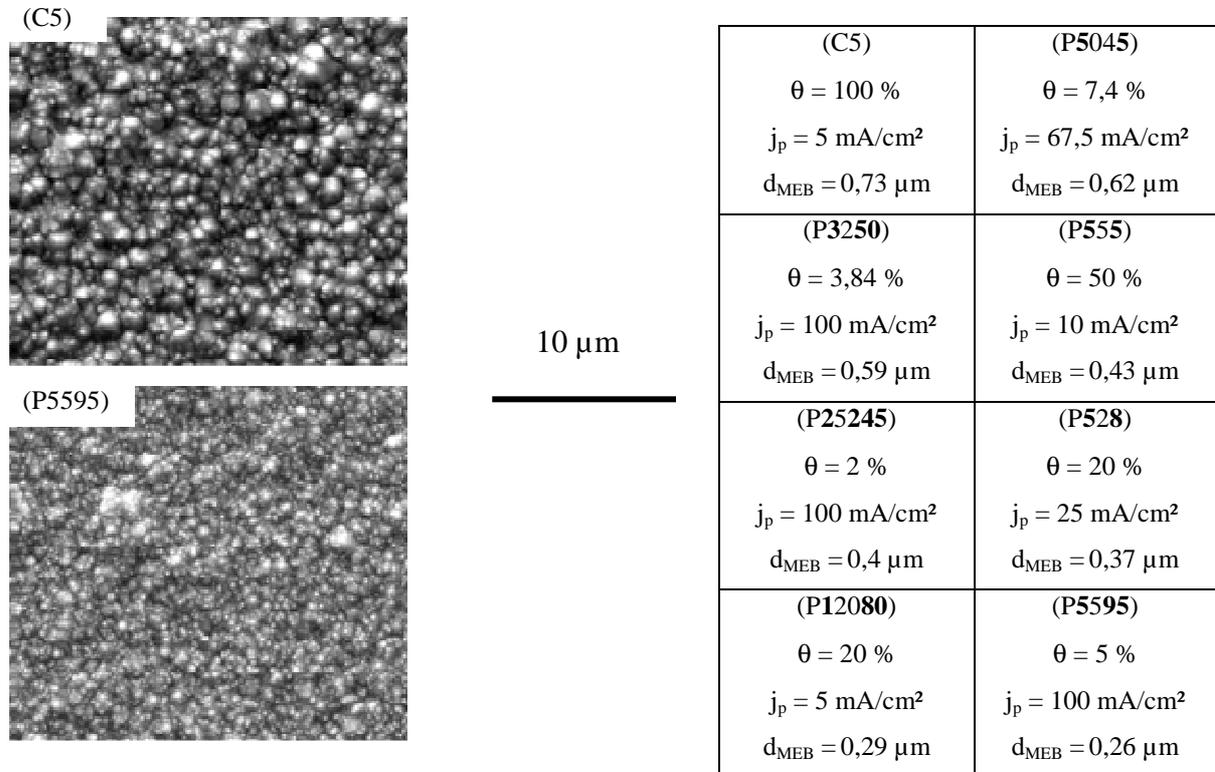
La figure III.12 récapitule tous les dépôts observés en MEB et met en évidence l'évolution de la taille des nodules dans une même famille de texture.



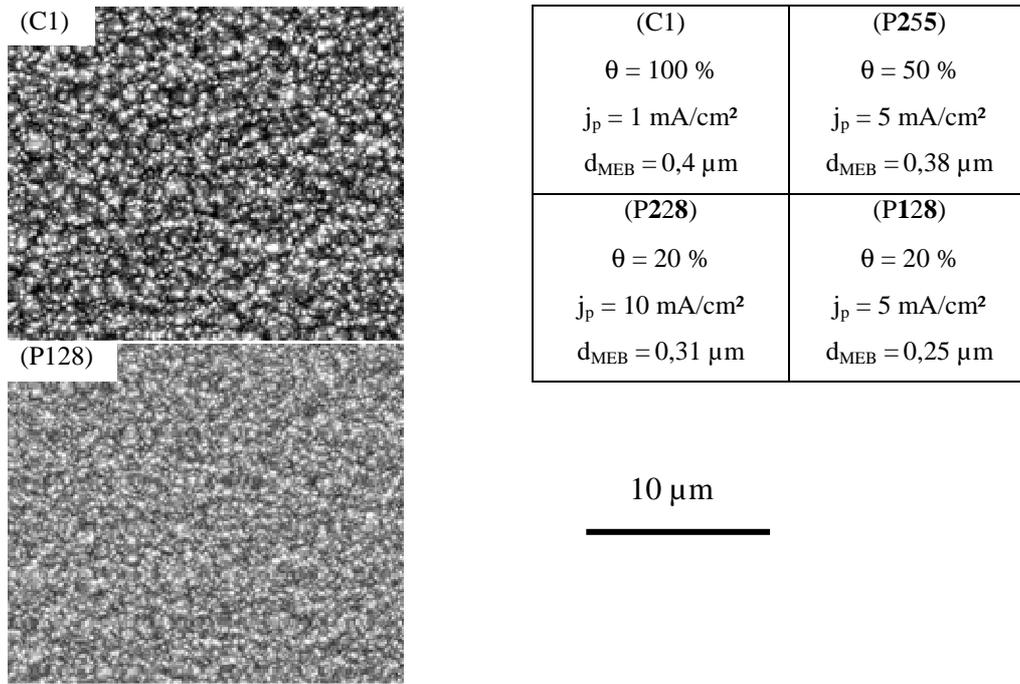
**Figure III.11.a** : Morphologie pyramidale de quelques dépôts appartenant à la famille (200)  
(grossissement  $\times 3000$ ).



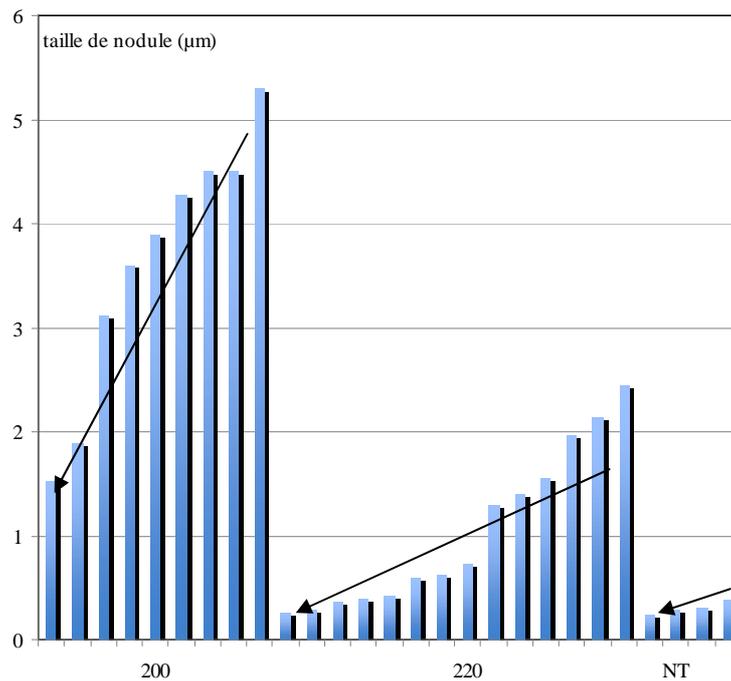
**Figure III.11.b.1** : Morphologie de trois dépôts appartenant à la famille (220) et mettant en évidence la transition entre les deux morphologies (grossissement  $\times 3000$ ).



**Figure III.11.b.2** : Morphologie nodulaire de deux dépôts appartenant à la famille (220) (grossissement  $\times 3000$ ).



**Figure III.11.c :** Morphologie nodulaire de deux dépôts appartenant à la famille NT (grossissement  $\times 3000$ ).



**Figure III.12 :** Taille de nodules évaluée pour chaque famille de texture.

Dans une même famille de texture, nous sommes donc capables de faire varier la taille des nodules de surface. Cependant nous pouvons constater que la catégorie (200) présente la taille de nodules la plus importante mais aussi la diminution la plus rapide. La famille (220) correspond à une taille de nodules plus faible et la diminution de la taille des nodules est moins marquée. Pour les dépôts NT, les tailles caractéristiques sont très faibles et la diminution très peu marquée.

Le schéma de la figure III.13 permet de visualiser les domaines d'existence des différentes familles en fonction de la taille des nodules, soulignant le lien entre morphologie et texture. Les dépôts pyramidaux ont une taille de nodules variant entre 1,5  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ . Les effets de bords ainsi que la densité de piqûres augmentent lorsque la morphologie de surface devient plus grossière. Pour les revêtements de la classe (220), la taille de nodules est comprise entre 0,25  $\mu\text{m}$  et 2,5  $\mu\text{m}$ . Lorsque cette taille augmente les effets de bords et la piqûration apparaissent. Pour les dépôts NT, la taille des nodules de surface est très faible entre 0,25  $\mu\text{m}$  et 0,4  $\mu\text{m}$ , et nous n'observons ni piqûre, ni effet de bords.

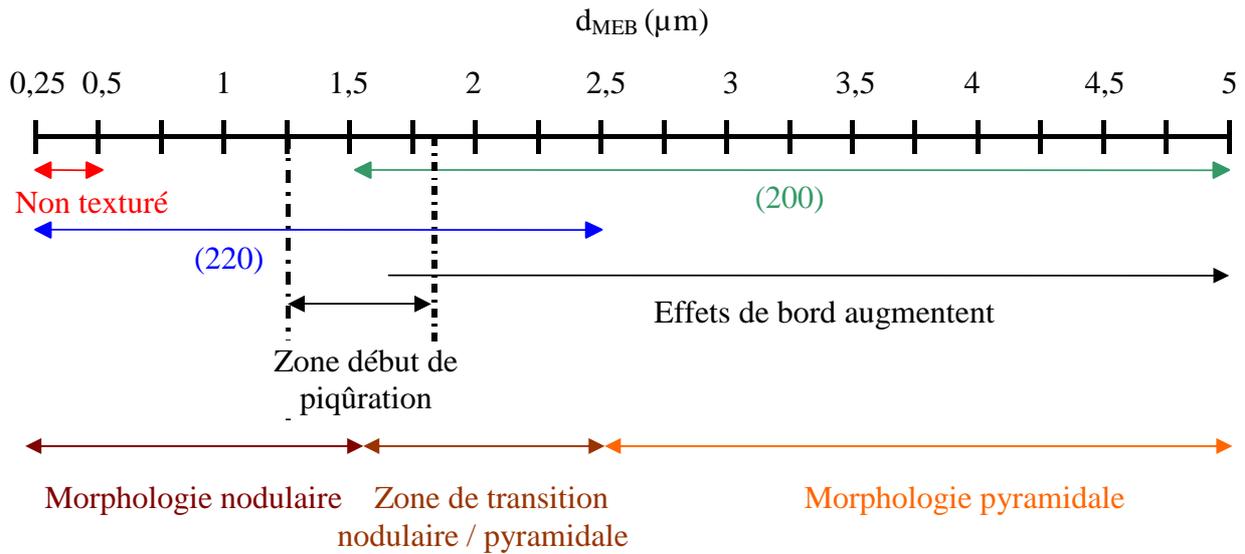


Figure III.13 : Récapitulatif des familles de texture, morphologie et taille des nodules.

### B.III – Bilan structural et corrélation avec les conditions d'élaboration

Cette première partie de nos résultats a permis d'établir un lien entre la morphologie observée en surface et l'orientation cristallographique. Cependant nous avons tenté de corréler les microstructures observées précédemment aux conditions d'élaboration sous forme de diagramme. Des diagrammes de stabilité des différentes textures développées en bain de Watts ont été proposés [Amblard79, Kollia90, Kollia93] en fonction de deux paramètres ( $j_p$  ou pH). En présence d'additif, ces diagrammes font intervenir la concentration en additif et mettent en évidence le rôle inhibiteur de certaines substances [Amblard79]. Dans un bain de Watts sans additif, Amblard [Amblard79] a pu mettre ainsi en évidence cinq domaines de texture en fonction de la densité de courant et du pH (cf. figure I.24). Néanmoins la stabilité de ces domaines peut être différente suivant les conditions de température. En régime pulsé, Kollia, a observé des corrélations similaires entre la texture, la fréquence des pulses et le rapport cyclique [Kollia90, Kollia93]. Ces diagrammes permettent de mettre en évidence l'influence du régime pulsé (fréquence des pulses et rapport cyclique) et de la densité de

courant sur l'orientation cristallographique [Kollia90, Kollia93]. Ce type de diagramme n'est cependant valable que pour un bain particulier, les résultats obtenus ne peuvent pas être généralisés.

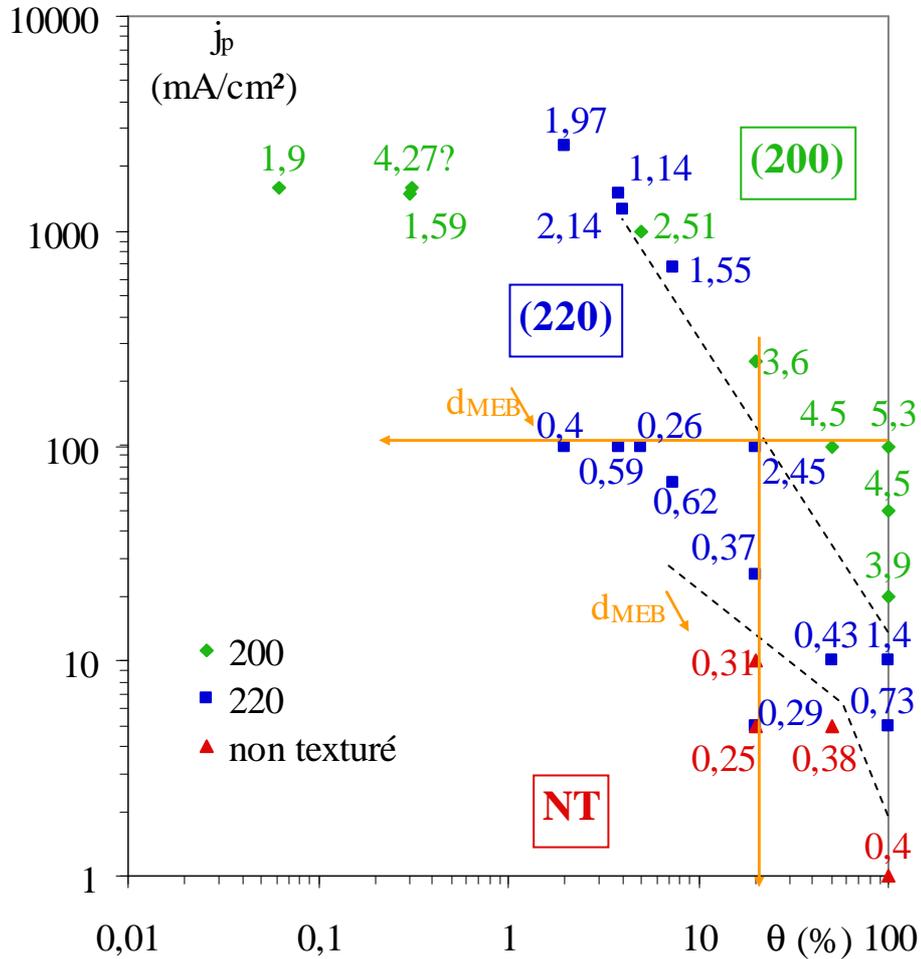
En ce qui concerne le bain au sulfamate de nickel aucun diagramme de ce type n'a été établi, même si certaines tendances ont été mises en évidence. Effectivement la morphologie pyramidale a pu être observée par différents auteurs, celle-ci étant associée à des grains grossiers [Fritz02, Goods06]. De plus, elle est souvent observée pour des fortes densités de courant ( $j_p$  élevée) [Banovic96, Fritz02, Goods06, Ramussen06, Zhao06] et associée à une texture (200), en accord avec nos résultats. Plusieurs auteurs par des observations MEB ont pu montrer un affinement à faible  $j_p$  [Banovic96, Goods06, Rasmussen06] associé à la formation de texture (220) [Goods06], conformément à ce que nous avons observé. Cependant plusieurs études en bain au sulfamate de nickel sans additifs et en régime pulsé rapportent une diminution de la taille de grain lorsque  $j_p$  augmente [Chan99, Qu03, Chung07, Halmdienst07], le même résultat étant obtenu dans un bain avec additifs [Wong99, Thiemig08]. Des revêtements ne présentant pas de texture marquée ont pu être observés dans le bain de Watts par El-Sherik et dans le bain au sulfamate avec additifs par Lin et Ebrahimi. D'après ces auteurs l'absence de texture serait associée à une diminution de la taille de grain [El-Sherik96, Ebrahimi99, Lin01, Fritz02], ceci semble être en accord avec nos observations réalisées par MEB et DRX, figure III.14. Les revêtements qui présentent la morphologie de surface la plus fine sont également ceux qui appartiennent à la famille NT.

Nous avons donc essayé d'établir des corrélations entre les structures observées (morphologie et texture) et les paramètres d'élaboration. La figure III.14 permet de synthétiser les conditions d'élaboration et de mettre en relation la densité de courant imposée, le rapport cyclique, la taille des nodules (en  $\mu\text{m}$ ) et la texture des différents dépôts réalisés. Les dépôts pyramidaux de texture (200) correspondent à des densités de courant  $j_p$  comprises entre 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$  et 1600  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Les dépôts présentant une texture (220) de type nodulaire sont obtenus pour des densités de courant comprises entre 5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  et 2500  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , cette famille est aussi la plus fréquemment obtenue. Les dépôts de la famille NT sont seulement obtenus pour des  $j_p$  faibles compris entre 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$  et 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Nous pouvons constater que lorsque le rapport cyclique diminue pour un même  $j_p$  la morphologie de surface devient plus fine, les mêmes observations sont obtenues à rapport cyclique constant et pour une diminution de  $j_p$ . La morphologie s'affine en passant d'une morphologie pyramidale à une morphologie de type nodulaire. La limite entre les deux morphologies dépend des conditions d'élaboration. Pour des rapports cycliques ( $\theta$ ) entre 5 et 100%, la transition N/P se fait pour des  $j_p$  de plus en plus élevés lorsque  $\theta$  diminue.

Les plus petites tailles de nodules ( $< 500 \text{ nm}$ ) sont obtenues pour des  $j_p < 25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Ce résultat semble donc montrer que pour affiner la microstructure nous devons utiliser des faibles densités de courant. Ceci semble donc en contradiction avec ceux obtenus en bain de Watts [El-Sherik96, Natter98, Natter08] et pour certains en bain sulfamate [Chan99, Wong99, Qu03, Chung07, Halmdienst07, Thiemig08] qui préconisent l'utilisation d'une forte densité de courant pour affiner la morphologie. Par contre la réalisation de revêtements de taille de grain submicronique (150 et 500 nm)

avec des faibles densités de courant (en continu ou en pulsé) a été rapportée dans un bain au sulfamate [Thiele05], ce qui semble en accord avec nos résultats.

Afin de caractériser plus précisément la microstructure, des analyses supplémentaires ont été effectuées par EBSD et MET.



**Figure III.14** : Synthèse des conditions de dépôt et influence sur la texture et la morphologie de surface (taille de nodules  $d_{MEB}$  reportée en chaque point expérimental).

## **C – CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE**

Dans le chapitre I, nous avons montré la difficulté de définir la taille de grain (figure I.22). Une étude récente sur des échantillons électrodéposés de nickel a permis de montrer que la taille de grain dépendait largement de la technique d'observation, ce paramètre doit donc être évalué à différentes échelles [Thiele05]. Des études complémentaires sont donc nécessaires pour caractériser plus précisément la microstructure en terme de taille de grain. Une analyse des profils de raies par diffraction de rayons X a été réalisée, mais également deux techniques permettant de visualiser les grains ont été utilisées (MET et EBSD). Nous allons chercher à établir des corrélations entre ces différentes techniques. Puis, une étude de la distribution de la taille de grain sera réalisée par EBSD, MEB et MET. Enfin la nature des joints de grain sera étudiée par EBSD.

### **C.I – Notion de taille de grain et nature des joints de grains**

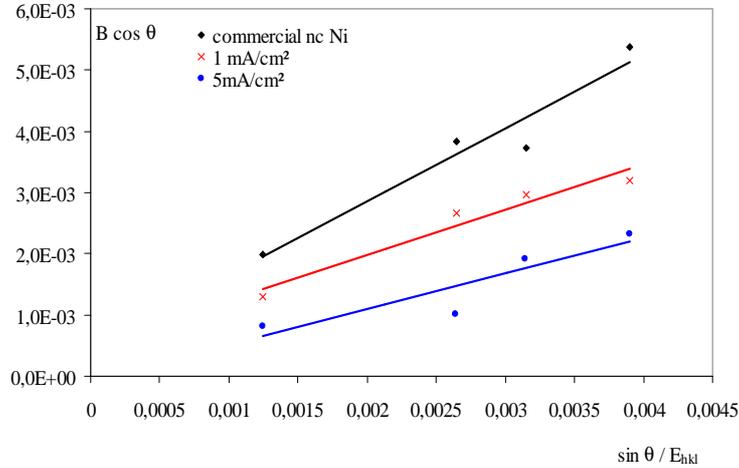
#### **C.I.1 – Analyse de la taille de grain par DRX**

L'analyse par DRX permet d'obtenir la texture des dépôts, mais celle-ci peut aussi nous renseigner sur la taille de grains ou les microdéformations au sein des revêtements. Notons que sur la figure III.6, un élargissement des pics de diffraction est observé pour la famille NT. Une analyse des profils de raies a donc été effectuée à partir d'une approche basée sur la méthode de Williamson et Hall [Thiele05]. Cette méthode décrite au chapitre II considère que l'élargissement des raies de diffraction est dû à un effet conjoint de la diminution de la taille de grain et des microdéformations. Cette analyse ne peut être effectuée que sur les dépôts ne présentant pas de texture marquée. Cette méthode nécessitant plusieurs pics de diffraction, elle n'est donc pas utilisable pour les dépôts de la famille (200) où un seul pic de diffraction est observé. De plus, nous pouvons souligner que pour cette famille de dépôts les raies de diffraction sont plus étroites que pour les autres classes, ce qui suggère la présence de grains plus grossiers, en bon accord avec les observations morphologiques. La figure III.15 présente les diagrammes de Williamson-Hall obtenus dans le cas de deux revêtements élaborés en régime continu. Les revêtements sont comparés à un échantillon de nickel nanocristallin commercial.

La pente de la droite représente l'influence des contraintes. Plus la pente est forte plus les microcontraintes sont importantes. L'ordonnée à l'origine fait intervenir la taille de grain. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.6 et suggèrent des tailles de grains largement inférieures à 100 nm pour certains dépôts de morphologie nodulaire.

Cependant, cette analyse montre que l'élargissement des pics de diffraction n'est pas seulement lié à une diminution de la taille de grain, mais aussi à la présence de microdéformation au sein des revêtements. Celles-ci sont plus importantes dans le nickel nanocristallin commercial. De façon

générale, il semble donc que plus la taille de grain diminue, plus les contraintes internes deviennent importantes. Ces résultats sont en accord avec les observations obtenues par Thiele dans le cas de dépôts de nickel réalisés dans des conditions voisines des nôtres [Thiele05]. Il faut souligner que les élargissements observés étant relativement faibles, l'incertitude sur les valeurs obtenues est élevée.



**Figure III.15** : Diagrammes de Williamson-Hall pour deux revêtements obtenus en régime continu (1 mA/cm² (C1) et 5 mA/cm² (C5))

Cette analyse nous a donc permis de mettre en évidence un affinement de la taille de grain pour certains revêtements. Deux autres techniques (EBSD et MET), nous permettant d'accéder à la taille de grain, seront utilisées pour compléter cette analyse (notamment pour les revêtements pour lesquels cette approche n'a pas pu être utilisée).

Nom	P5595	C5	P255	C1	P128	P228	Ni nano commercial
Texture	(220)	(220)	NT	NT	NT	NT	NT
$d_{DRX}$ (nm)	54	385	385	77	53	77	85
$\sigma$ (GPa)	0,37	0,31	0,42	0,37	0,47	0,35	0,6
$R^2$	0,88	0,79	0,997	0,95	0,94	0,9	0,94

**Tableau III.6** : Taille de grain et microcontrainte obtenus par DRX.

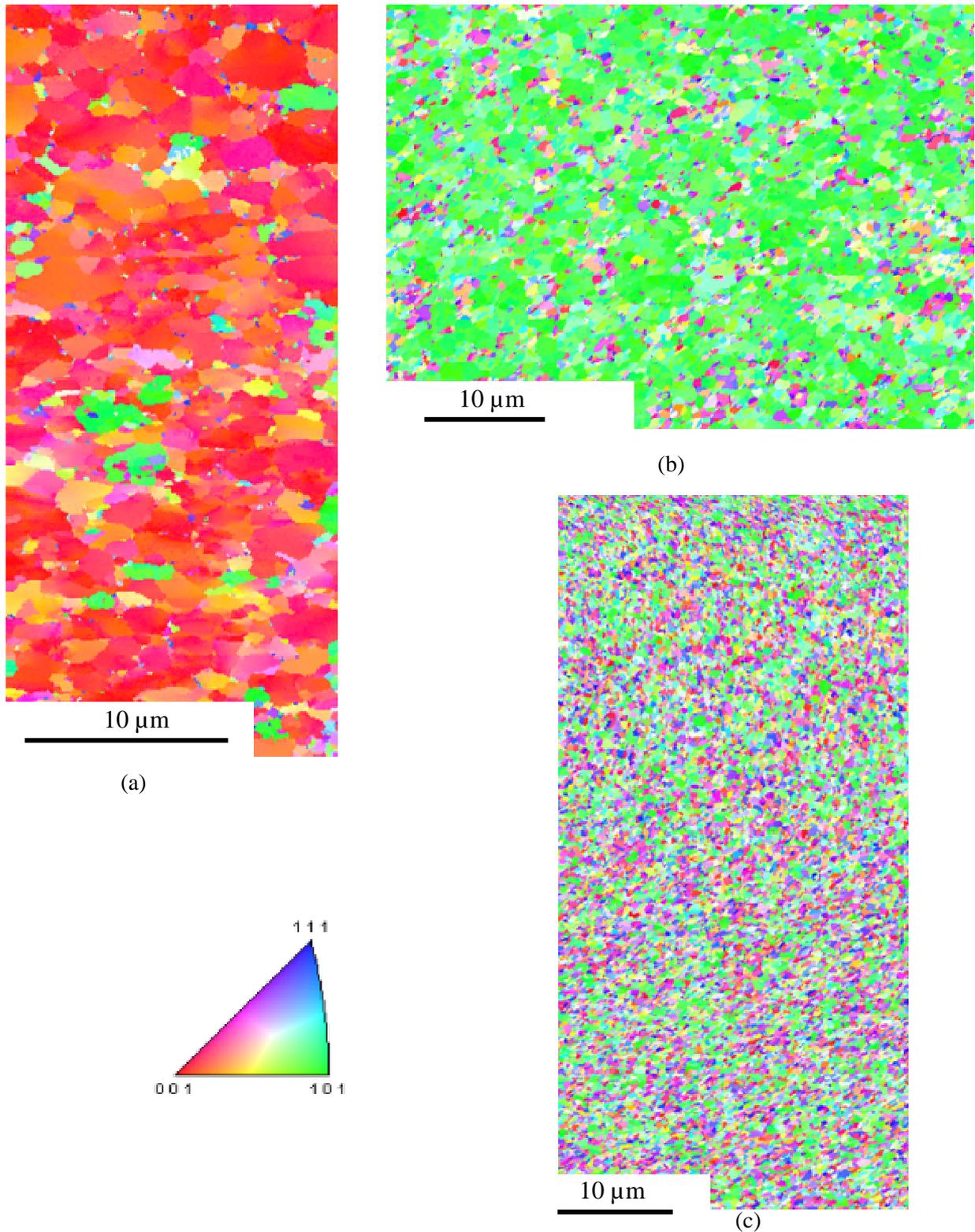
### C.I.2 – Analyse par EBSD

Des cartographies ont été réalisées à la surface de plusieurs revêtements qui ont subi au préalable un polissage électrolytique. De cette analyse, plusieurs caractéristiques du revêtement peuvent être obtenues telles que la taille de grains et leur distribution, l'orientation cristallographique de chaque grain, les désorientations entre les grains, ...

### ***C.I.2.1 – Analyse des cartographies EBSD***

Plusieurs dépôts appartenant à chaque famille de texture ont été étudiés. Ces cartographies EBSD confirment les orientations cristallographiques obtenues précédemment et l'affinement qui avait pu être observé sur la taille des nodules par MEB. De plus, elles permettent de visualiser l'orientation cristallographique de chaque grain. La figure III.16 présente les cartographies obtenues dans le cas du régime continu (dépôts : C50, C5 et C1 du tableau III.5) pour les trois familles de texture et mettent en évidence un affinement de la microstructure lorsque la densité de courant diminue. Cet affinement est aussi bien observé en régime continu qu'en régime pulsé. Les autres cartographies sont présentées en annexe 5.

Le dépôt C50 présente de larges grains ayant une orientation préférentielle suivant la direction (100). Quelques grains de taille plus petite sont désorientés et présentent une orientation suivant les directions (111) et (110) ce qui coïncide avec les analyses DRX, les figures de pôles et les figures de pôle inverses obtenues par EBSD. L'observation MEB de ce dépôt (figure III.11.a) montrait de larges pyramides coexistant avec une structure plus fine. Il semble alors que celles-ci aient leur axe de croissance  $\langle 100 \rangle$  perpendiculaire à la surface et que la sous structure soit désorientée par rapport à cette direction. Le dépôt C5, figure III.16.b, présente une majorité de grains orientés suivant la direction (110) et de petits grains présentant une orientation suivant la direction (100), en accord avec les analyses de texture précédente. La figure III.16.c montre un dépôt appartenant à la famille NT, formé de grains très fins orientés de façon aléatoire.



**Figure III.16** : Cartographies EBSD pour des revêtements élaborés en continu  
 (a : 50 mA/cm<sup>2</sup> (200), b : 5mA/cm<sup>2</sup> (220), c : 1mA/cm<sup>2</sup> (NT)).

### *C.I.2.2 – Analyse de la taille de grain*

L'analyse de la taille de grain par EBSD est effectuée par le logiciel TSL OIM-Analysis 5 software. Ce logiciel permet de définir la désorientation entre deux grains. Plusieurs auteurs rapportent

qu'une désorientation de 15° permettrait de séparer chaque grain [Thiele05, Priester06]. Pour  $\theta < 15^\circ$  les joints de grain sont des joints de faible désorientation et pour  $\theta > 15^\circ$  les joints de grain de forte désorientation. Par exemple, pour une désorientation de 15°, toutes les désorientations inférieures à cette valeur sont associées au même grain. Cependant dans le cas d'échantillon nanocristallin, la désorientation de 15° n'est peut-être pas pertinente. Nous avons donc choisi d'étudier l'influence de deux autres désorientations (5° et 0,5°) qui sont des désorientations proches de celles relatées pour les sous-joints de grain et les cellules de dislocations. Par suite, nous souhaitons connaître l'influence de ces désorientations sur la taille de grain déterminée par cette technique. L'analyse a été réalisée sur une statistique de plus de 5000 grains pour chaque revêtement.

Le tableau III.7 permet de comparer la taille de grain obtenue par EBSD pour différentes désorientations à celle obtenue par DRX et à la taille de nodules déterminée par MEB. Ce tableau montre que la taille de grain mesurée dépend très fortement de la désorientation choisie. Néanmoins pour les désorientations de 5° et 15°, les tailles obtenues sont relativement proches. Quelle que soit sa valeur, la taille des nodules (MEB) est toujours supérieure à celle obtenue par EBSD. Cependant pour les dépôts faits à très faible  $j_p$  (famille NT) la différence entre  $d_{\text{EBSD}}$  et  $d_{\text{MEB}}$  est relativement faible pour des désorientations de 15° et 5° mais il semble que la corrélation avec les résultats DRX soit meilleure pour une désorientation de 0,5°. Pour les revêtements de texture (110) et (100) il paraît évident que les objets observés par MEB ( $d_{\text{MEB}}$ ) correspondent en fait à un ensemble de grains.

Nom	C50	P5028	P52598	P2028	P50250	C5	P12080	P5595	C1	P255	P228	P128
famille	(200)	(200)	(200)	(220)	(220)	(220)	(220)	(220)	NT	NT	NT	NT
$d_{\text{MEB}}$ (nm)	4300	3600	1590	2450	1140	730	290	260	400	380	310	220
$d_{\text{DRX}}$ (nm)	-	-	-	-	-	385	-	125 ± 70	130 ± 50	385	77	75 ± 25
$d_{\text{EBSD}} (15^\circ)$ (nm)	1509	825	192	189	147	362	206	129	262	222	210	194
$d_{\text{EBSD}} (5^\circ)$ (nm)	1080	807	190	181	146	345	193	124	254	214	205	180
$d_{\text{EBSD}} (0,5^\circ)$ (nm)	202	454	83,6	81	63	208	110	63	160	130	80	80

**Tableau III.7 :** Comparaison des tailles caractéristiques obtenues en MEB, DRX et en EBSD.

L'affinement de la microstructure déjà observé en MEB est également mis en évidence pour deux familles de texture (NT et (220)). Cependant deux dépôts de la classe (220) ne suivent pas l'affinement prédit, ces dépôts ont une morphologie intermédiaire N/P (figure III.11.b.1, P2028 et P50250), il est difficile d'établir la vraie taille de grain. Pour la dernière famille (200), la diminution des tailles caractéristiques obtenues en MEB est également observée en EBSD sauf pour la dernière désorientation de 0,5°.

L'analyse par EBSD permet d'accéder à d'autres paramètres telle que la nature des joints de grain, qui est le sujet du paragraphe suivant.

### C.I.2.3 – Nature des joints de grains

Les joints de grains peuvent être décrits en terme de désorientation (AGB : Angle Grains Boundaries) ou d'indice de coïncidence (CSL : Coincidence Site Lattice). Les joints de grains de faibles désorientations sont définis par  $\theta < 15^\circ$  (LAGB) et ceux de fortes désorientations, par  $\theta > 15^\circ$  (HAGB). L'indice de coïncidence ( $\Sigma$ ) permet de nous informer sur la concordance entre deux grains. Un exemple de CSL de type  $\Sigma 3$  (joint de macles), qui est un joint de grains de forte coïncidence est présenté sur la figure III.17. Dans ce cas là, 1 atome sur 3 est commun aux deux grains. Dans le cas où la désorientation et  $\Sigma$  augmentent, les joints de grains deviennent moins bien organisés.

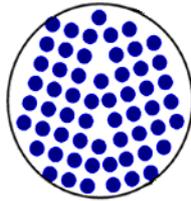


Figure III.17 : CSL de type  $\Sigma 3$ .

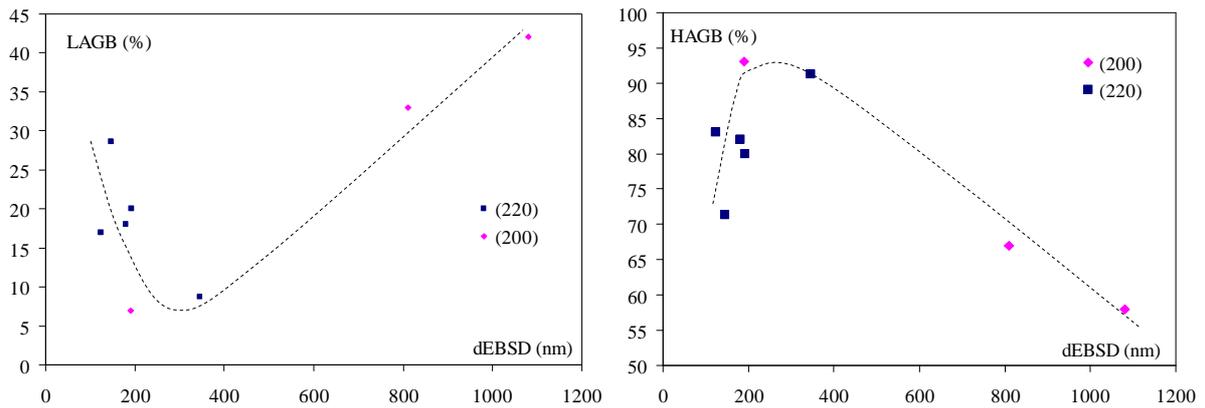
Le tableau III.8 récapitule les pourcentages de grains de faible désorientation (LAGB) et de forte désorientation (HAGB) ainsi que les fractions de grains de forte coïncidence (LCSL) et de faible coïncidence (HCSL) des revêtements étudiés. Pour la famille NT, nous avons une proportion importante de joints de forte désorientation, en accord avec les cartographies EBSD. Cependant il n'y a pas d'évolution de ce paramètre dans cette famille. Pour les familles (220) et (200), la désorientation entre les grains est généralement moins élevée, le nombre de LAGB est plus important, les cartographies EBSD confirment ce résultat en mettant en évidence un certain nombre de grains de même orientation cristallographique. La figure III.18 montre l'évolution de la désorientation en fonction de la taille de grain et de l'orientation cristallographique. Dans le cas des dépôts (200) lorsque la taille de grain diminue le nombre de LAGB diminue également, l'effet inverse est observé dans le cas des revêtements (220).

Dans le tableau III.8, les dépôts non texturés présentent un pourcentage de LCSL et HCSL qui évolue peu, ce qui n'est pas le cas dans les deux autres familles de texture. Les figures III.19.a et III.19.b présentent l'évolution des joints de grains de type  $\Sigma 1$ ,  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 9$  pour les dépôts (200) et (220). Pour la classe (200), nous pouvons observer une diminution du nombre de joints de grains de type  $\Sigma 1$  et une augmentation des  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 9$  lorsque la taille de grain diminue. L'effet inverse est observé pour la famille (220). Donc dans le cas des textures (200), lorsque  $d$  diminue la coïncidence entre les grains devient moins importante. Le contraire est mis en évidence pour les revêtements (220).

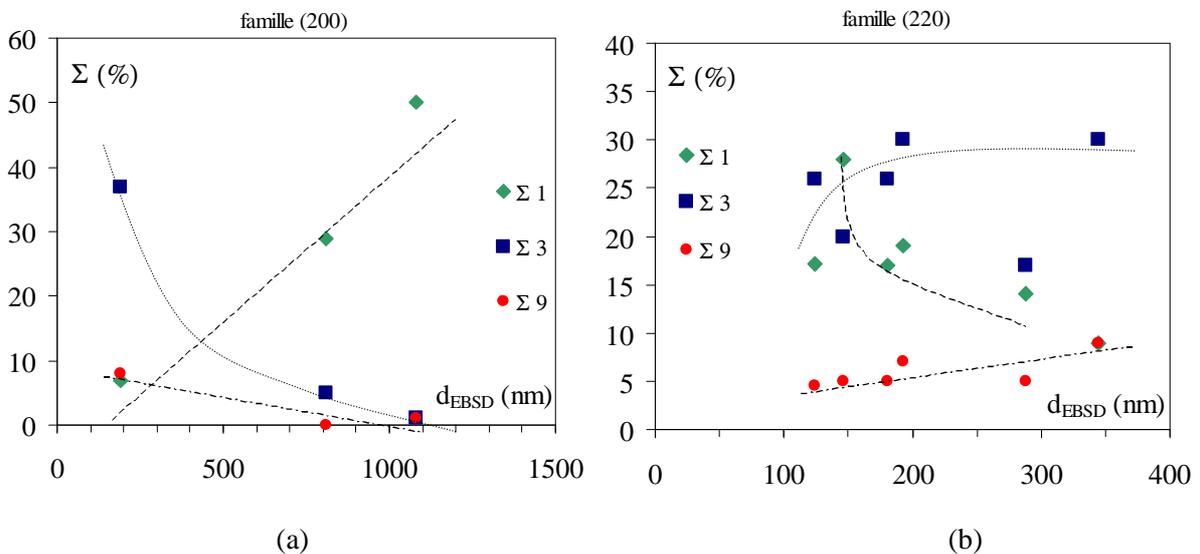
Nom	Texture	$d_{\text{EBSD } 5^\circ}$ (nm)	LAGB (%)	HAGB (%)	LCSL (%)	HCSL (%)
P128	NT	180	6	94	45 ( $\Sigma 3 = 27\%$ )	55
P228	NT	205	14	86	48 ( $\Sigma 3 = 23\%$ )	52
P255	NT	214	7	93	48 ( $\Sigma 3 = 28\%$ )	52
C1	NT	254	7	93	42 ( $\Sigma 3 = 23\%$ )	58
P5595	(220)	124	17	83	54 ( $\Sigma 3 = 26\%$ )	46
P50250	(220)	146	28,6	71,4	60 ( $\Sigma 3 = 28\%$ )	40
P2028	(220)	181	18	82	61,3 ( $\Sigma 3 = 26\%$ )	38,7
P12080	(220)	193	23	77	62 ( $\Sigma 3 = 30\%$ )	38
C5	(220)	345	8,7	91,3	56,7 ( $\Sigma 3 = 30\%$ )	43,3
P52598	(200)	190	7	93	60 ( $\Sigma 3 = 37\%$ )	40
P5028	(200)	810	33	67	42 ( $\Sigma 1 = 29\%$ )	58
C50	(200)	1080	42	58	57 ( $\Sigma 1 = 50\%$ )	43

**Tableau III.8:** Récapitulatif des désorientations (AGB) et des CSL

(joint de grain de forte coïncidence : LCSL  $\Sigma \leq 29$  et joint de grain de faible coïncidence : HCSL  $\Sigma \geq 29$  ; joint de grain de faible désorientation : LAGB  $< 15^\circ$  et joint de grain de forte désorientation : HAGB  $> 15^\circ$ ).



**Figure III.18 :** Evolution de la désorientation pour les dépôts (200) et (220).



**Figure III.19 :** Evolution des LCSL dans le cas des dépôts (200) (a) et (220) (b).

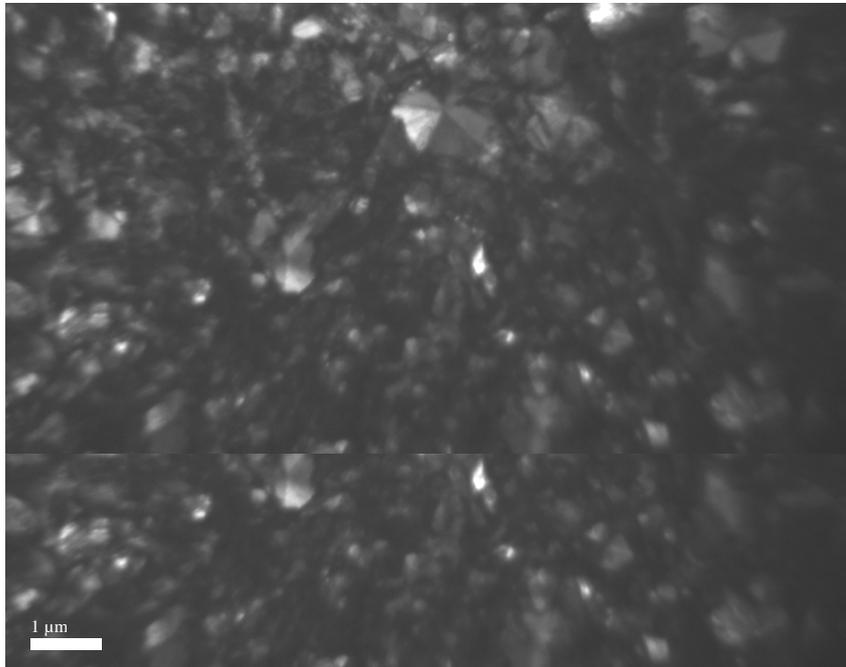
### C.I.3 – Analyse et de la taille de grain par MET

Afin de compléter notre analyse microstructurale, une étude par microscopie électronique à transmission a été réalisée. Celle-ci nous permettra de caractériser la taille de grain des revêtements qui n'ont pu être étudié en DRX (dépôt de la texture (200)) et de confirmer cette taille pour les autres dépôts.

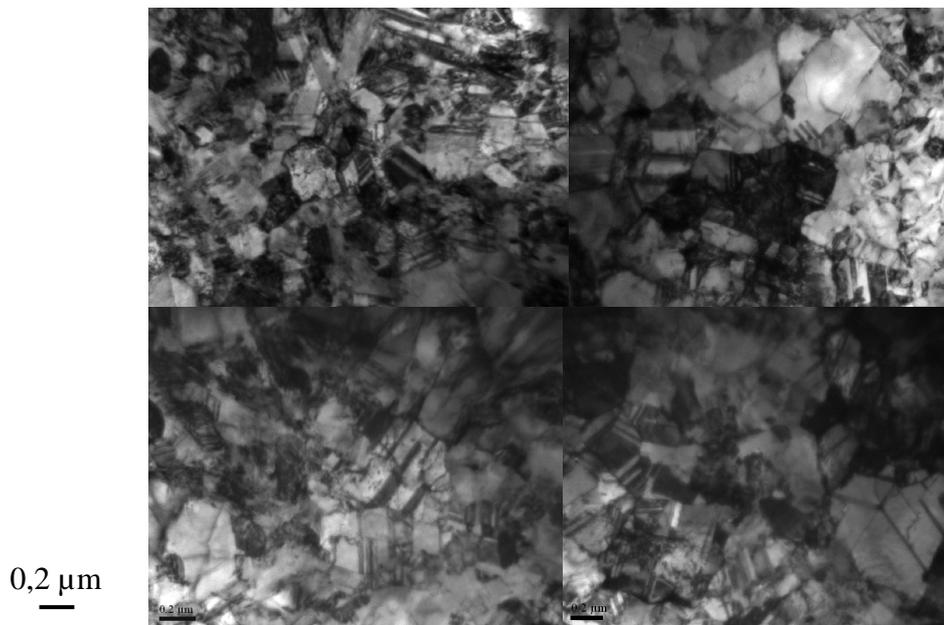
Une analyse par MET a été effectuée sur six revêtements en utilisant les conditions de préparations décrites dans le chapitre II. Nous avons choisi pour chaque texture les deux conditions de dépôts conduisant à la taille de grain la plus petite et la plus grande. Les figures III.20 (a-d) présentent des images obtenues pour quatre dépôts. Les différentes micrographies mettent en évidence la microstructure des différents revêtements en confirmant l'affinement déjà observé en MEB et EBSD. Sur les figures III.20 (b et c) nous pouvons constater un nombre important de macles. Celles-ci ne sont présentes que pour les dépôts de la famille (220) en accord avec les travaux d'Amblard et de Merchant [Amblard79, Merchant95]. Il est bien connu que les métaux cubiques à faces centrées (c.f.c) se maclent facilement [Amblard76]. La présence de macles dans cette famille permet de confirmer les résultats obtenus précédemment par EBSD, ou un nombre important de joints de grains de type  $\Sigma 3$  avait été observé, figure III.19. Selon Merchant, les macles permettent d'accommoder les défauts de croissance et les désorientations perpendiculairement à la croissance, les macles s'orientant dans la direction de croissance du film déposé [Merchant95]. Ces macles permettent donc soit d'accommoder les différentes désorientations, figure III.21.a et III.21.b, ou d'accommoder les contraintes par émissions de dislocations parfaites ou partielles, figure III.22 (a et b) (c'est donc un mode de formation de micromacles). Dans les c.f.c, les macles dépendent des conditions d'élaboration avec un plan de macle suivant les plans  $\{111\}$  et de direction  $\langle 112 \rangle$ . Ces macles ont déjà pu être observées par différents auteurs en bain de Watts et en bain sulfamate [Amblard79, Lin01]. Une augmentation de la surtension serait à l'origine d'une augmentation du nombre de macles, ce qui ne semble pas être en accord avec nos résultats, les macles ont été uniquement observées pour la famille (220). Leurs nombres et leurs orientations seraient déterminés par l'épaisseur et la texture du dépôt [Merchant95]. Sur certaines micrographies, nous pouvons noter la présence de dislocations. D'après Merchant, les grains d'environ 1  $\mu\text{m}$  ou plus sont constitués de sous grains séparés par des dislocations ou des joints de macles [Merchant95]. Ces dislocations seraient produites dans les revêtements électrodéposés par nucléation incohérente sur des impuretés adsorbées, de plus tout ce qui pourrait gêner la nucléation engendrerait une augmentation de la densité de dislocation ainsi qu'une augmentation de la surtension [Merchant95].

Lors de l'étude du revêtement de la figure III.20.a, nous avons pu noter la présence de nombreuses sphérolites, dont une présente sur cette même figure. La création de sphérolites résulterait d'une différence de vitesse de croissance entre la direction perpendiculaire à la surface et le plan du substrat. Selon Amblard ce type de croissance est un « maclage multiple à symétrie pseudo-pentagonale » [Amblard76]. Les macles se regroupent sous forme d'étoile à cinq branches autour d'un axe commun  $\langle 110 \rangle$ , ce qui favorise une croissance préférentielle dans cette même direction [Amblard76]. Le centre

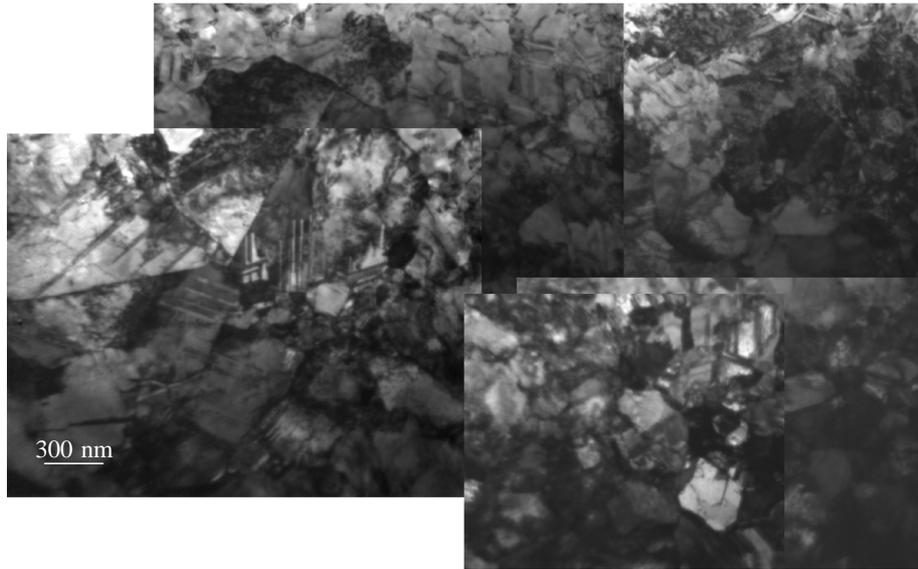
de l'étoile agirait alors comme site de nucléation en engendrant une croissance hélicoïdale. Ce type de croissance serait dû aussi à une anisotropie des énergies de surface et des interfaces ainsi qu'à une croissance préférentielle des grains induite par l'énergie de désorientation du joint de grains [Granasy05]. Ces sphérolites ont été observées dans notre cas pour la famille de texture (200) et pour une forte densité de courant, figure III.20.a.



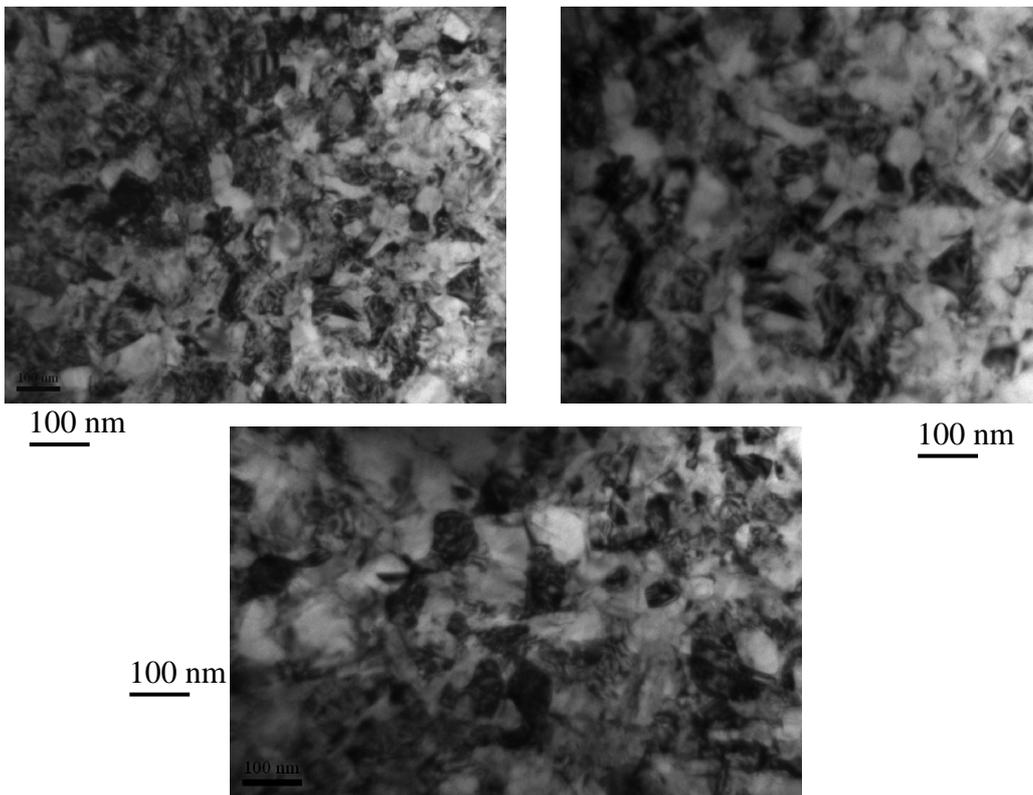
**Figure III.20.a** : Micrographies d'un revêtement élaboré en régime pulsé  $j_p = 250 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\theta = 20\%$  appartenant à la famille (200) (P5028).



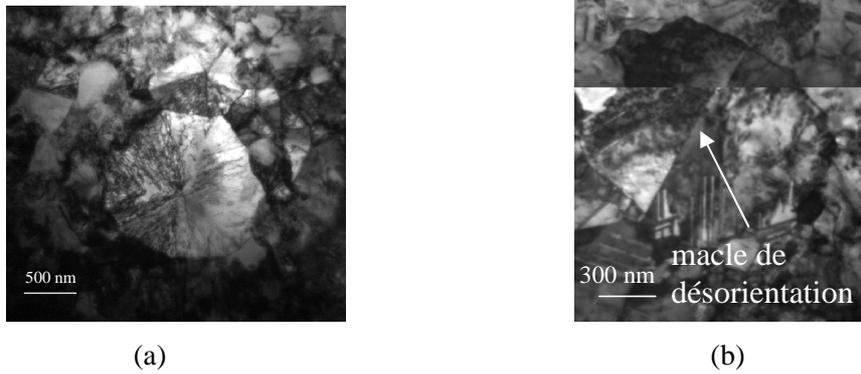
**Figure III.20.b** : Micrographies représentatives d'un dépôt élaboré en régime continu  $j_p = 5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\theta = 100\%$  de texture (220) (C5).



**Figure III.20.c** : Micrographies d'un revêtement élaboré en régime pulsé  $j_p = 100 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\theta = 20\%$  appartenant à la famille (220) (P2028).



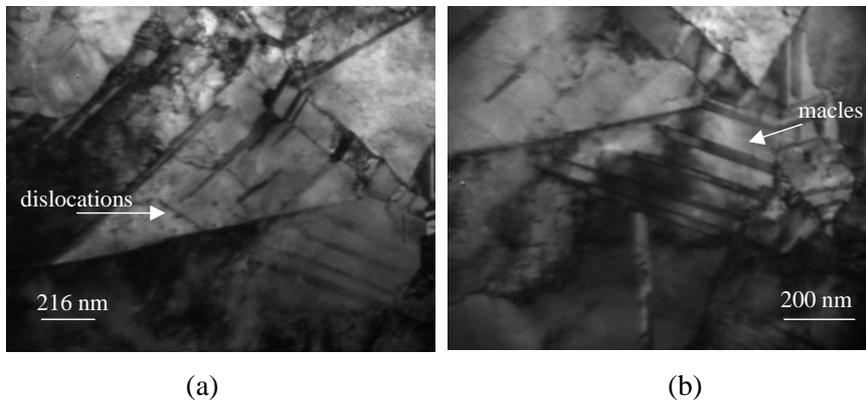
**Figure III.20.d** : Micrographies représentatives d'un dépôt élaboré en régime pulsé  $j_p = 5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\theta = 20\%$  appartenant à la famille NT (P128).



**Figure III.21** : Micrographies représentant une sphérolite avec de nombreuses dislocations

(a : pulsé  $j_p = 250 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\theta = 20\%$ , P5028) et macle de désorientation

(b :  $j_p = 100 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\theta = 20\%$ , P2028).



**Figure III.22** : Micrographies permettant d'observer des dislocations (a) et un grain maclé (b)

pour le dépôt pulsé  $j_p = 100 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\theta = 20\%$  appartenant à la famille (220) (P2028).

Cette technique permet de caractériser la taille de grain de chaque dépôt. Une analyse statistique sur les images MET a été réalisée sur environ 150 grains pour chaque dépôt. Le tableau III.9 récapitule la taille de grain obtenue pour chacun d'eux par les différentes techniques.

Nom	C50	P5028	P52598	P2028	P50250	C5	P12080	P5595	C1	P255	P228	P128
famille	(200)	(200)	(200)	(220)	(220)	(220)	(220)	(220)	NT	NT	NT	NT
$d_{\text{MEB}}$ (nm)	4300	3600	1590	2450	1140	730	290	260	400	380	310	220
$d_{\text{DRX}}$ (nm)	-	-	-	-	-	385	-	$125 \pm 70$	$130 \pm 50$	385	77	$75 \pm 25$
$d_{\text{EBSD}} (15^\circ)$ (nm)	1509	825	192	189	147	362	206	129	262	222	210	194
$d_{\text{EBSD}} (5^\circ)$ (nm)	1080	807	190	181	146	345	193	124	254	214	205	180
$d_{\text{EBSD}} (0,5^\circ)$ (nm)	202	454	83,6	81	63	208	110	63	160	130	80	80
$d_{\text{MET}}$ (nm)	750	483	-	428	-	180	-	-	120	-	-	48

**Tableau III.9** : Récapitulatif des tailles caractéristiques obtenues par diverses méthodes.

La diminution de la taille de grain déterminée par les trois autres techniques (MEB, DRX et EBSD) est également mise en évidence en MET. Pour les revêtements (200), nous pouvons souligner

des écarts importants donnés par les différentes techniques. Pour le dépôt, P2028, les tailles caractéristiques obtenues par les diverses méthodes montrent des écarts importants, celui-ci appartenant à la morphologie intermédiaire (figure III.11.b.1) il est difficile d'estimer sa taille de grain. Pour les autres dépôts, la taille de grain obtenue par MET semble plutôt coïncider avec les tailles caractéristiques trouvées par EBSD 5° et 0,5°, ce qui suggère que la désorientation de 15° ne permet pas de définir la taille de grain. Pour les dépôts NT et un dépôt (220) nous pouvons constater une concordance entre les résultats obtenus par la DRX, le MET et la désorientation de 0,5° en EBSD.

### C.I.4 – Corrélation entre les différentes techniques

Comme nous avons pu le voir chaque technique permet de mesurer des tailles caractéristiques, rappelées dans le tableau III.10. En se basant sur l'étude réalisée par Thiele [Thiele05], nous avons donc essayé de corréler les différentes techniques entre elles. La figure III.23 présente la corrélation entre le MEB, le MET, la DRX et l'EBSD. Celle-ci montre que pour chaque technique, une relation linéaire peut être établie entre la taille de nodules observés en surface (MEB) et la taille de grain obtenu par DRX, EBSD 5° et MET. Cette relation peut se mettre sous la forme :

$$\langle d \rangle_x = A \langle d \rangle_{\text{MEB}} \quad (\text{avec } x: \text{DRX, MET, EBSD } 5^\circ \text{ et } A \text{ le coefficient directeur})$$

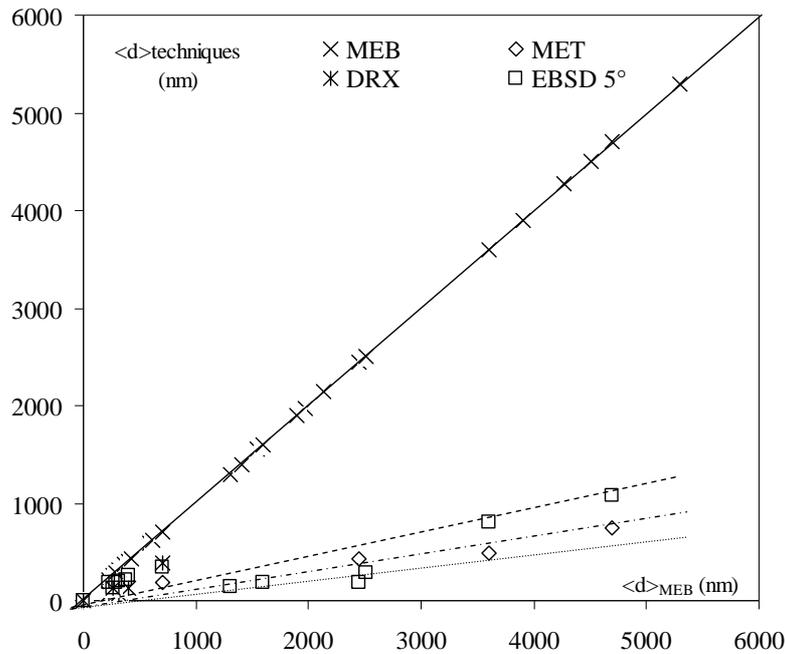
La valeur de ces coefficients directeurs obtenue pour chaque technique est donnée ci-dessous :

$$A(\text{DRX}) = 0,54 \quad (R^2 = 0,65) \quad A(\text{MET}) = 0,16 \quad (R^2 = 0,97) \quad A(\text{EBSD } 5^\circ) = 0,24 \quad (R^2 = 0,7)$$

Ceci suggère une relation dite « d'échelle » entre ces diverses techniques ou plutôt entre les différentes morphologies qu'elles permettent de mesurer. Les pentes obtenues en MET et EBSD (5°) sont voisines démontrant que ces dernières mesurent des dimensions associées aux mêmes objets, contrairement à la DRX. Cependant ce résultat est à modérer car le domaine de taille de « grain » exploré par cette technique est plus étroit que celui analysé par les deux autres (EBSD, MET) conduisant à une incertitude sur le résultat. Les morphologies de surface sont environ cinq fois plus grande que celle associée aux MET ou EBSD ce qui suggère qu'elles sont constituée d'un agrégat de grains.

Techniques	Taille
MEB	Taille de nodules
EBSD	Taille de grains
MET	Taille de grains
DRX	Zone de diffusion cohérente

**Tableau III.10** : Récapitulatifs des tailles mesurées par chaque technique.



**Figure III.23 :** Tailles caractéristiques mesurées par les différentes techniques en fonction de la taille des nodules observée en MEB.

L'analyse dans le domaine de taille de « grain » associée à la DRX (résultats inférieurs à  $1 \mu\text{m}$ ) montre que les mesures EBSD avec une désorientation de  $5^\circ$  s'écartent de la corrélation mise en évidence précédemment, figure III.24. La coïncidence entre DRX, MET, EBSD n'est obtenue que pour un angle de désorientation de  $0,5^\circ$ . La pente commune aux trois techniques est alors de  $A = 0,32$ . Cette désorientation se rapproche de celle clairement relatée pour les sous joints et les murs de dislocations polarisées (de l'ordre de  $0,1^\circ$ ). Pour ces échelles dimensionnelles la notion de grain est donc intermédiaire entre celle définie pour les matériaux polycristallins et celle des cellules de dislocations.

Il semble donc que pour ce domaine de taille de grain la relation entre les différentes techniques ne soit pas évidente et en particulier le choix de la désorientation en EBSD. Les figures III.23 et III.24 montrent donc que le choix de la désorientation entre deux grains est primordial pour obtenir une parfaite corrélation entre la taille de grains obtenue par EBSD, DRX et MET. Cette étude nous a permis de mettre en évidence que même si l'analyse effectuée par MEB permet de détecter l'affinement de la microstructure, il est important d'utiliser plusieurs techniques pour caractériser le plus précisément possible la microstructure. L'utilisation d'une seule technique ne permet en aucun cas de définir la taille de grain. Si la microscopie électronique en transmission permet d'accéder à la taille de grain, il est important de l'associer à des techniques moins locales telles que l'EBSD. Par la suite, la taille de grain sera définie par le paramètre  $d_{\text{MET}}$  qui est alors soit mesuré ou extrapolé par la relation donnée plus haut ( $\langle d \rangle_{\text{MET}} = 0,16 \langle d \rangle_{\text{MEB}}$ ).

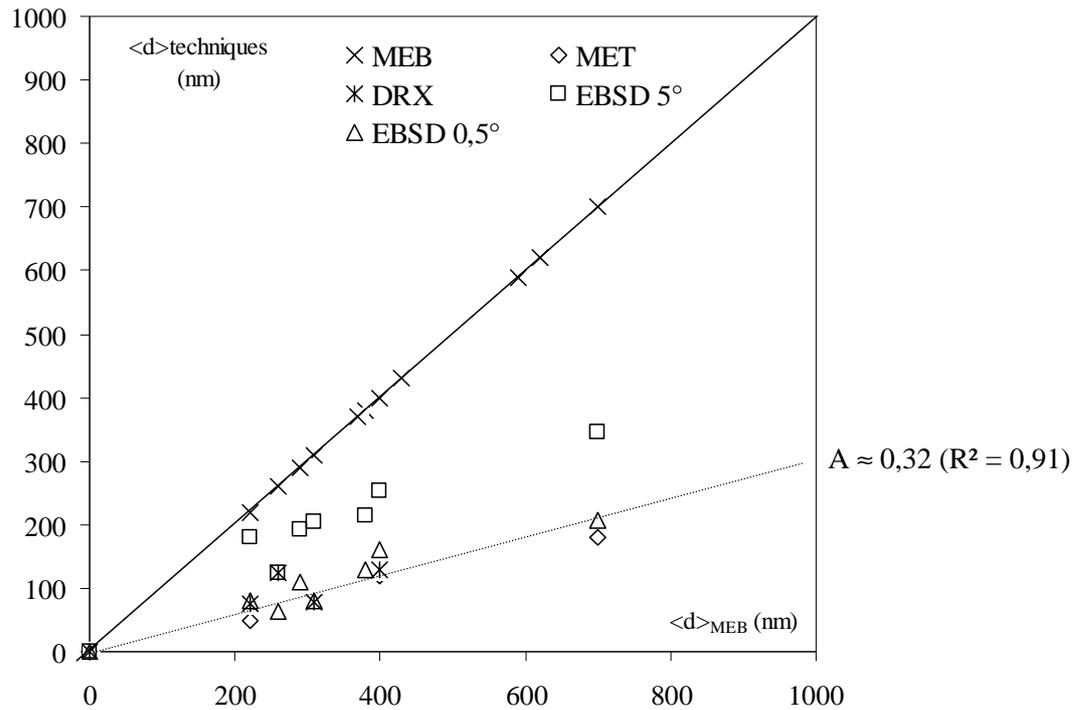


Figure III.24 : Corrélation entre les techniques pour les résultats inférieurs à 1 μm.

### C.I.5 – Etude de la distribution de la taille des grains

A l'aide des analyses EBSD, MET et MEB, nous avons pu mettre en évidence différentes tailles caractéristiques pour un même dépôt. Des distributions statistiques des objets observés sont associées à chacune des caractéristiques. Une fois normalisées, ces distributions deviennent indépendantes de la valeur moyenne et leur variance apporte une information complémentaire quant aux mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration des diverses structures.

Ces distributions sont bien décrites par une loi statistique de type gamma ( $\Gamma$ ) suivant la relation [Haddou03]:

$$f(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha + 1) \beta^{\alpha + 1}} x^\alpha \exp\left[\frac{-x}{\beta}\right] \quad \text{avec} \quad f(x) = P \cdot <d> \quad \text{et} \quad x = \frac{d}{<d>} \quad (3.1)$$

où  $\Gamma$  est l'intégrale d'Euler :  $\Gamma(x) = \int_0^\infty u^{x-1} e^{-u/\beta} du$  ( $x > 0$ ), la variance s'exprime comme

$\sigma^2 = \beta^2 (\alpha + 1)$  et  $<d>$  représente la valeur moyenne de la taille de grain.

La figure III.25 (a, b et c) présente les résultats obtenus (pour chaque technique d'observation) pour trois revêtements appartenant chacun à une famille de texture donnée. Pour les autres dépôts testés certaines de ces distributions sont rapportées en annexe 5.

Indépendamment des techniques et des microstructures, nous notons une bonne concordance entre les résultats obtenus et la courbe simulée. La variance de la distribution gamma obtenue pour chaque revêtement et chaque méthode est rapportée dans le tableau III.11 et présentée sur la figure III.26 (la taille de grain qui est donnée dans le tableau est celle obtenue à l'aide de la régression linéaire établie précédemment au § C.I.5). Il semble que cette variance soit indépendante de la taille de grains. En effet,  $\sigma^2$  n'évolue que très peu avec une valeur proche de 0,5 pour chaque technique ( $\sigma^2_{\text{EBSD}} = 0,5 \pm 0,07$  ;  $\sigma^2_{\text{MEB}} = 0,45 \pm 0,15$  ;  $\sigma^2_{\text{MET}} = 0,43 \pm 0,06$ ). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Haddou [Haddou03] pour des tailles de grain plus importantes sur des échantillons de nickel polycristallin ( $d$  supérieur à 18  $\mu\text{m}$ ). Celui-ci avait mis en évidence une variance proche de 0,45. Ce résultat suggère un processus de germination/croissance similaire sur une large plage de tailles de grain (45 nm à 180  $\mu\text{m}$ ). De plus les résultats obtenus sur la variance confirment ceux déjà présentés sur les valeurs moyennes, confirmant ainsi l'existence d'une « loi d'échelle ».

Nom	P52598	P5028	C50	P50250	P5595	P12080	P2028	C5	P128	P228	P255	C1
d (nm)	254	574,6	750	207,5	73	41,5	391	112	35	49,5	61	64
$\sigma^2_{\text{MEB}}$	0,44	0,3	0,44	0,5	0,44	0,5	0,44	0,6	0,3	0,4	0,57	0,57
$\sigma^2_{\text{MET}}$	-	0,44	-	-	-	-	0,37	0,5	0,44	-	-	-
$\sigma^2_{\text{EBSD}}$	0,577	0,5	0,447	0,57	0,57	0,5	0,57	0,5	0,44	0,5	0,5	0,408

**Tableau III.11** : Variances obtenues par la distribution de loi gamma ( $\Gamma$ ).

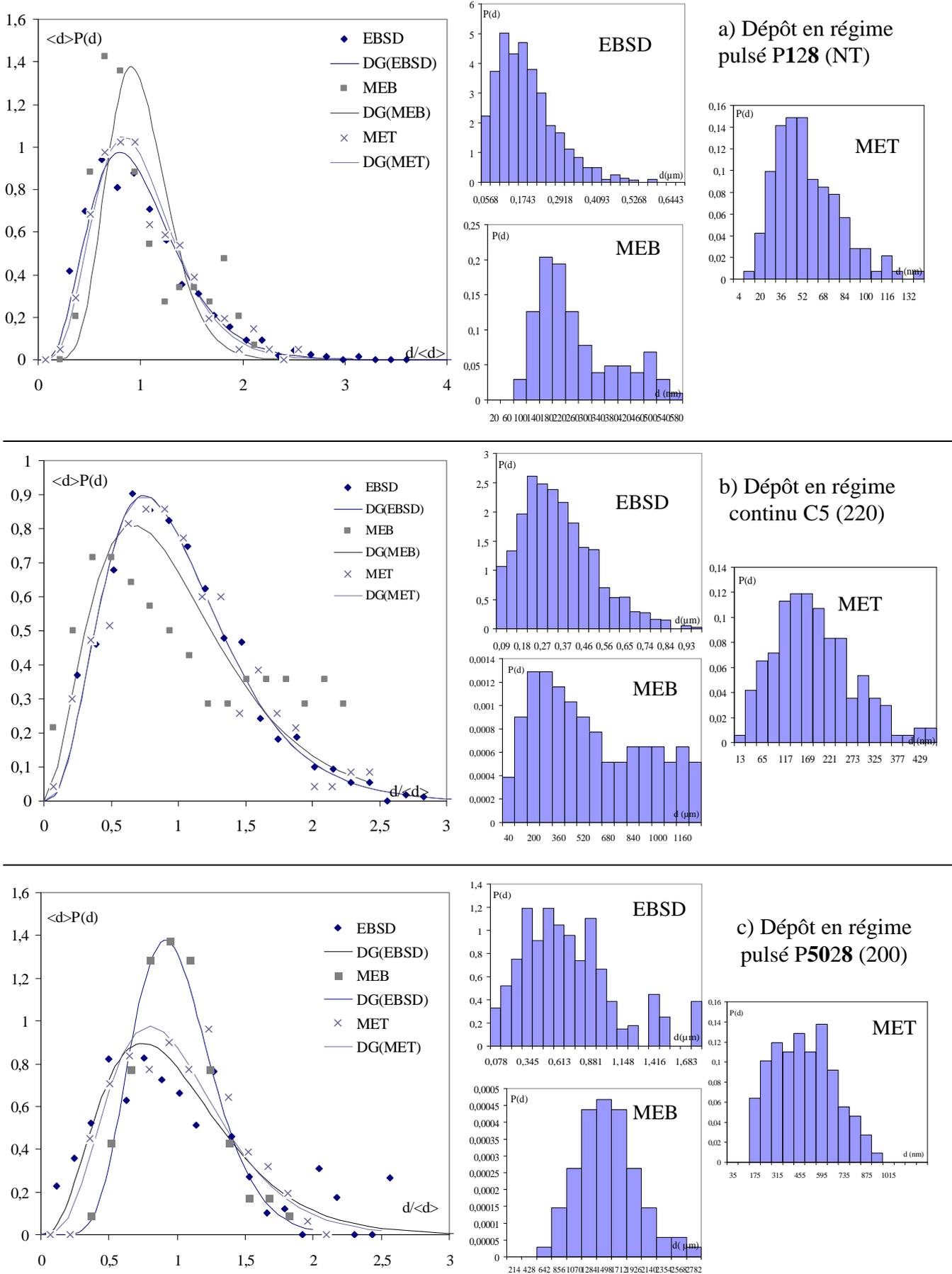
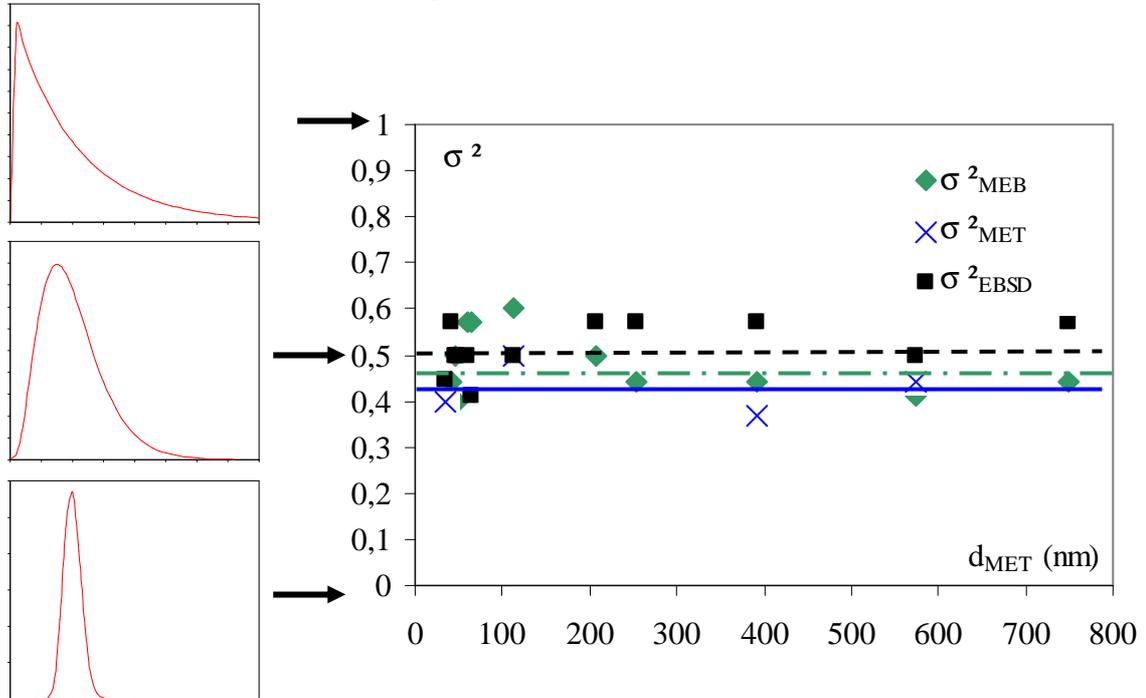


Figure III.25 : Distributions de la taille de grains obtenus par EBSD, MEB et MET pour trois revêtements (a : famille NT, b : famille (220), c : famille (200)).



**Figure III.26 :** Relation entre la variance obtenue par trois techniques et la taille de grain.

## C.II – Microstructures particulières

Dans certains cas, des microstructures particulières ont pu être observées et sont présentées ci-dessous.

### C.II.1– Les sphérolites

Sur certains dépôts, quelques grains ont une organisation particulière en forme de sphère. Cette organisation est dite de type sphérolitique. Amblard avait déjà observé ce type de morphologie dans le cas de dépôt élaboré en bain de Watts par MET, figure III.27 [Amblard79]. La formation de ces sphérolites serait due à un arrangement particulier des macles lors de l'élaboration, celles-ci apparaissent en tant que cinq lignes se réunissant en un point [Amblard76, Merchant95]. Amblard a montré que les sphérolites étaient formées principalement de cinq faces avec une texture (110) [Amblard76], ces structures seraient associées à une croissance préférentielle suivant la direction  $\langle 110 \rangle$  [Amblard76].

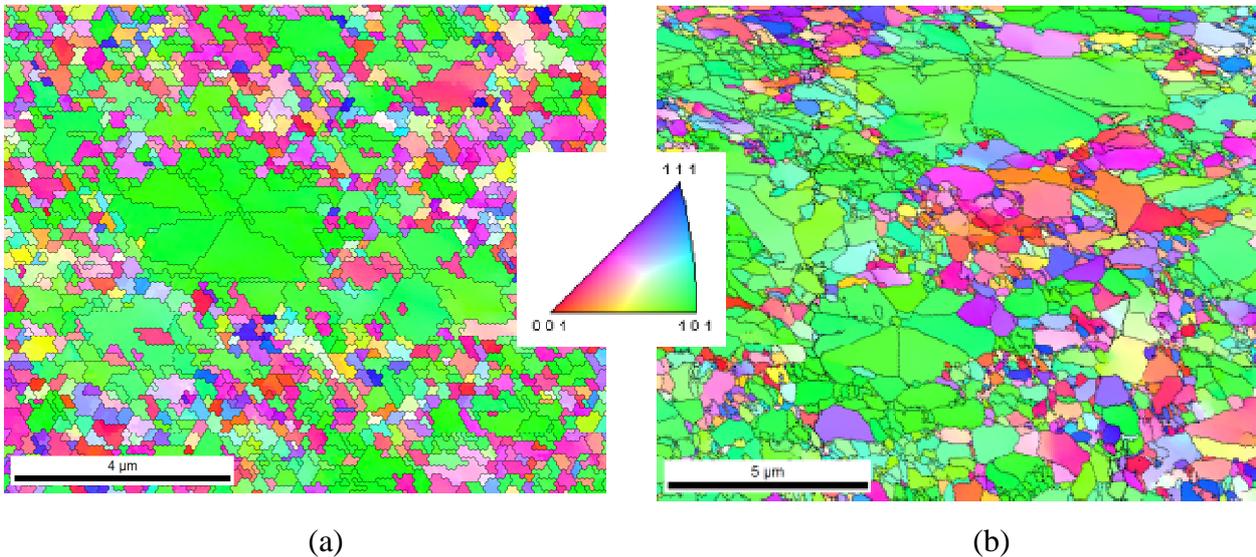
Ce type de morphologie a été observé sur des cartographies EBSD, figure III.28.a et figure III.28.b, et sur des micrographies MET, figure III.29, pour des dépôts appartenant aux familles (220) et (200). Dans le cas du bain au sulfamate de nickel, les sphérolites semblent pouvoir présenter cinq et sept faces suivant les conditions d'élaboration ou d'observation, sept faces pour les sphérolites observées par EBSD et cinq faces pour celles observées par MET avec une orientation

cristallographique (110). Sur la figure III.29, nous pouvons constater la présence d'un nombre important de dislocations à l'intérieur de ces sphérolites.

Les dépôts présentant ce type de microstructure se situent dans la zone intermédiaire des dépôts (220) c'est le cas du **P2028** et du **P50595** ou proche de la zone de transition pour le revêtement **P5028** appartenant à la famille (200), cette microstructure serait associée à des modes de croissances perturbés.

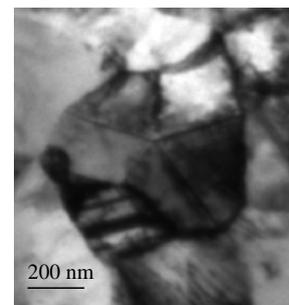
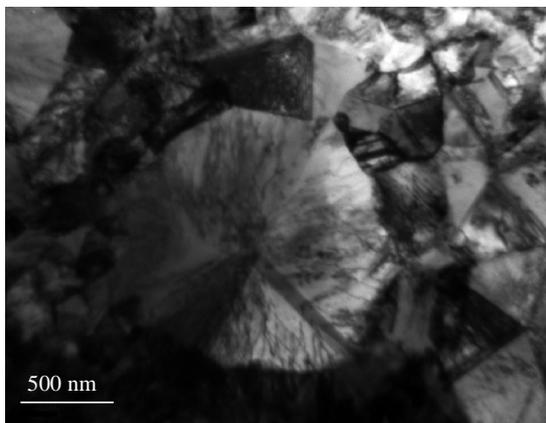


**Figure III.27** : Sphérolite obtenue dans le cas d'un bain de Watts [Amblard79].



**Figure III.28** : Sphérolites par EBSD pour deux dépôts de texture (110)

(**P50595** (a)  $j_p = 1000 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\theta = 5\%$ , **P2028** (b)  $j_p = 100 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\theta = 20\%$ ).



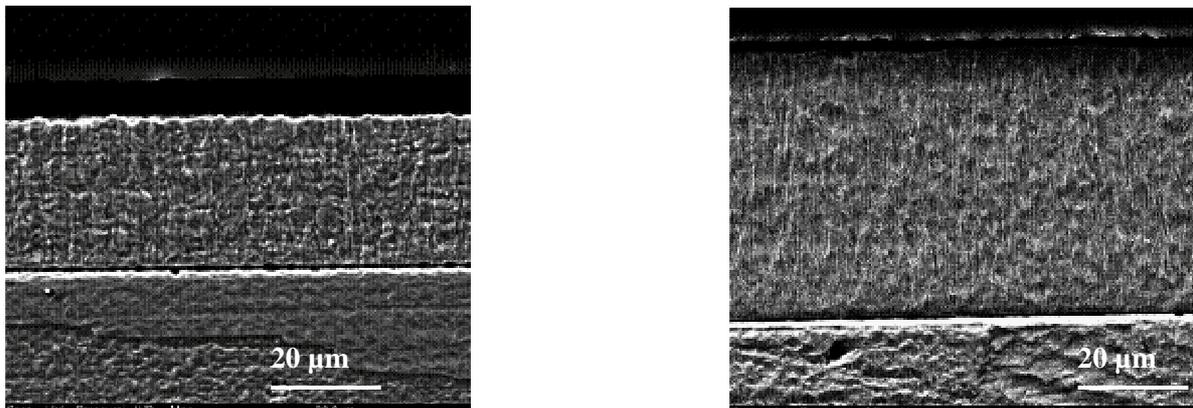
**Figure III.29** : Sphérolites obtenues par MET sur un revêtement (**P5028**)

$j_p = 250 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\theta = 20\%$  appartenant à la famille (200).

### C.II.2– Morphologie orientée

Des observations en coupes transverses ont été réalisées sur les dépôts obtenus en régime continu afin de compléter l'analyse microstructurale. Plusieurs études ont été réalisées en coupes transverses afin de caractériser la microstructure (chapitre I, §A.III). Les dépôts sont enrobés à l'aide d'une enrobeuse sous vide puis découpés au moyen d'une microtronçonneuse. Les échantillons sont ensuite polis sur une polisseuse automatique jusqu'au papier 4000 (granulométrie de 5  $\mu\text{m}$ ). Afin de ne pas générer d'artefacts sur le revêtement par le papier de polissage, le dernier papier est utilisé parallèlement au substrat. Pour finir la préparation, la microstructure du revêtement est révélée à l'aide d'un mélange eau/acide acétique/acide nitrique pendant 20 à 30 secondes. Cette méthode nous a permis de mettre en évidence différentes morphologies à partir d'observations réalisées en microscopie optique ou à balayage.

Les résultats obtenus sont présentés figure III.30 (MEB) et figure III.31 (microscopie optique).

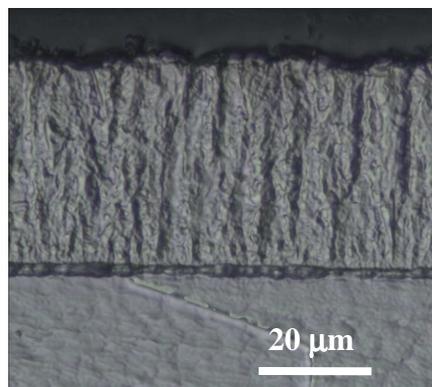


(a)

(b)

**Figure III.30** : Coupes transverses pour des dépôts élaborés en régime continu

(a : 50 mA/cm<sup>2</sup> (C50); b : 5mA/cm<sup>2</sup>(C5)).



**Figure III.31** : Image obtenue par microscopie optique sur un revêtement élaboré à

50 mA/cm<sup>2</sup> (C50) en régime continu.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence des effets de bords importants pour le dépôt fait à fortes densités de courant. Pour les faibles densités de courant très peu d'effets de bords ont été observés. Les dépôts ne semblent pas présenter de porosités.

D'après les figures III.30 et III.31, nous pouvons constater que pour le dépôt élaboré à forte densité de courant, une morphologie sous forme de colonne est observée. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Rasmussen qui présentent des microphotographies obtenues par microscopie électronique à transmission, mais aussi avec les travaux de Banovic et Marquis qui ont obtenu des microphotographies par MEB, celle-ci sont similaires aux coupes transversales que nous avons obtenues [Banovic98, Marquis06, Rasmussen06]. Nous observons plusieurs zones où les colonnes semblent s'élargir au fur et à mesure de la croissance.

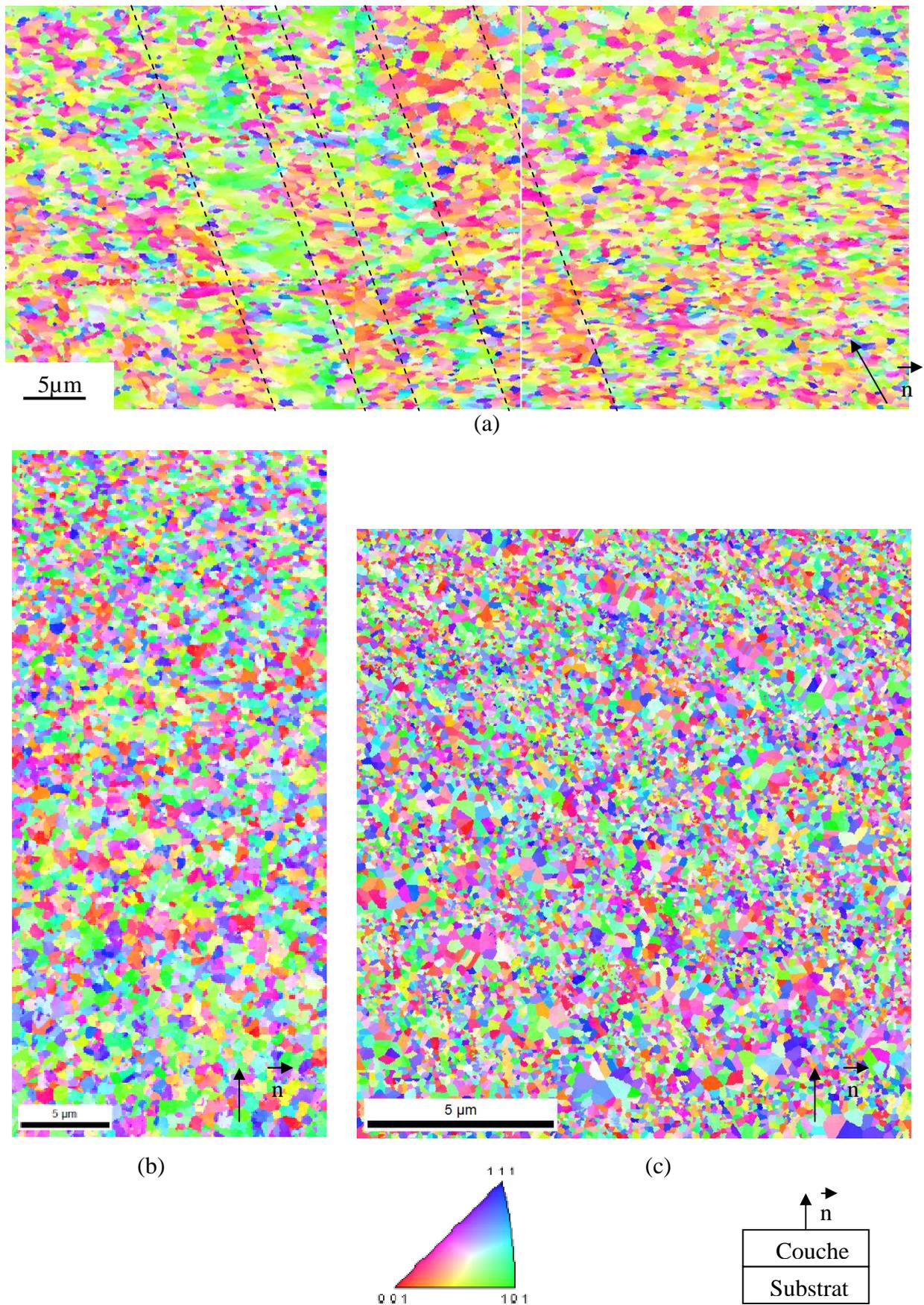
Pour les faibles densités de courant une morphologie fibreuse a été mise en évidence. Les fibres se propagent à travers le revêtement perpendiculairement à la surface du substrat. Des liaisons entre certaines de ces fibres sont parfois observées d'où un changement de direction par rapport à la direction de croissance. Certaines de ces fibres croissent perpendiculairement au substrat sans jamais se lier. De nombreux auteurs ont associé ce type de morphologie à une structure colonnaire [Thompson00].

Plusieurs études [Lin01, Goods06, Rasmussen06] rapportent ce type de morphologie colonnaire par EBSD (chaque colonne serait principalement formée d'un seul grain), ou par MET [Lin01, Rasmussen06]. Nous avons donc réalisé une étude des coupes transverses par EBSD afin de vérifier ce comportement.

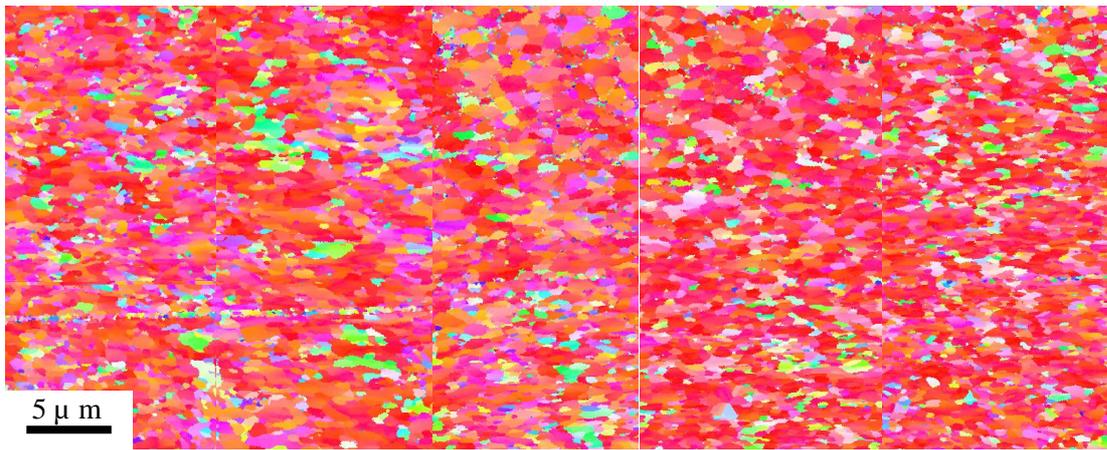
La figure III.32 montre les cartographies obtenues sur les coupes (obtenue après un polissage à l'OPS). Nous pouvons constater que le dépôt C50, réalisé à forte densité de courant présente des zones où les grains ont la même orientation cristallographique. Les colonnes observées en MEB peuvent être interprétées en EBSD par un ensemble de grain ayant la même orientation cristallographique (délimité en pointillé sur la figure). Par contre en ce qui concerne les dépôts faits avec de faibles densités de courant, figures III.32.b et III.32.c, il ne semble pas y avoir de rapport entre la morphologie fibreuse et les grains observés. Ce résultat semble être en contradiction avec les travaux de Rasmussen et de Goods qui présentent des coupes EBSD de nickel. Sur ces coupes les colonnes semblent s'orienter parallèlement aux lignes de courant mais elles semblent aussi être formées par un seul et même grain [Goods06, Rasmussen06]. Néanmoins la représentation des images par ces mêmes auteurs est différente de la nôtre.

Sur la figure III.33, le repère de l'image III.32 a été changé afin de visualiser l'orientation des grains par rapport à la normale  $\mathbf{n}$  au substrat, confirmant que la plupart des grains ont leur axe  $\langle 100 \rangle$  orienté perpendiculairement à la surface du substrat.

Cependant le même changement de repère a été réalisé sur les deux autres revêtements mais aucune orientation cristallographique n'a pu être mise en évidence.



**Figure III.32** : Cartographies EBSD des coupes transverses pour trois revêtements élaborés en régime continu appartenant aux trois familles de texture (a : 50 mA/cm<sup>2</sup>, b : 5 mA/cm<sup>2</sup>, c : 1 mA/cm<sup>2</sup>).



**Figure III.33** : Changement de repère sur un dépôt C50.

L'association de ces deux techniques permet de montrer que l'attaque chimique réalisée dans le cas des observations par microscopie optique et microscopie électronique à balayage entraîne la révélation de certains sites préférentiellement par rapport à d'autres. Cette attaque chimique provoquerait donc des artefacts qui rendent l'interprétation de ces images délicate.

Le dépôt élaboré à 50 mA/cm<sup>2</sup> a fait l'objet d'une étude plus poussée par MET en coupe transverse, celui-ci présentant des hétérogénéités de tailles de grains en vue de dessus mais également une grande disparité entre les différentes tailles de grains obtenues par les différentes techniques, tableau III.9. Une statistique a été faite sur 56 grains sur différentes zones de l'échantillon. Nous avons mis en évidence différentes populations de grains qui sont caractérisées par les angles  $\Psi(100)$ ,  $\Psi(110)$  et  $\Psi(111)$ ,  $\Psi(hkl)$  correspondant à l'angle entre le plan (hkl) et la normale au substrat. Les résultats sont donnés dans le tableau III.12.

	$\Psi(100)^\circ$	$\Psi(111)^\circ$	$\Psi(110)^\circ$	Pourcentage des grains (%)	$d_{MET}$ (nm)
V - 1	$4 \pm 4$	$51 \pm 4$	$40 \pm 4$	62	500 – 1000
V - 2	$15 \pm 4$	$43 \pm 4$	$30 \pm 4$	20	140
V - 3a	$36,5 \pm 4$	$20 \pm 4$	$30 \pm 4$	18	250
V - 3b	$36,5 \pm 4$	$24 \pm 4$	$20 \pm 4$		

**Tableau III.12** : Observations obtenues par MET après analyse par projection stéréographique.

La population V-1 correspond aux grains les plus gros de l'échantillon et sont en proportion la plus importante. Cette population présente un angle  $\Psi(100)$  proche de la normale au substrat, en accord avec les observations obtenues par EBSD et DRX. Cependant deux autres populations V-2 et V-3 qui correspondent aux autres orientations cristallographiques vues en EBSD et DRX peuvent être observées (figure III.16). La taille de grain pour ces deux populations est inférieure à celle de la population V-1. Les figures III.34 (a et b) montrent cette hétérogénéité microstructurale, avec une zone présentant de larges grains entourés de grains plus petits et une zone où seules les populations minoritaires sont visibles.

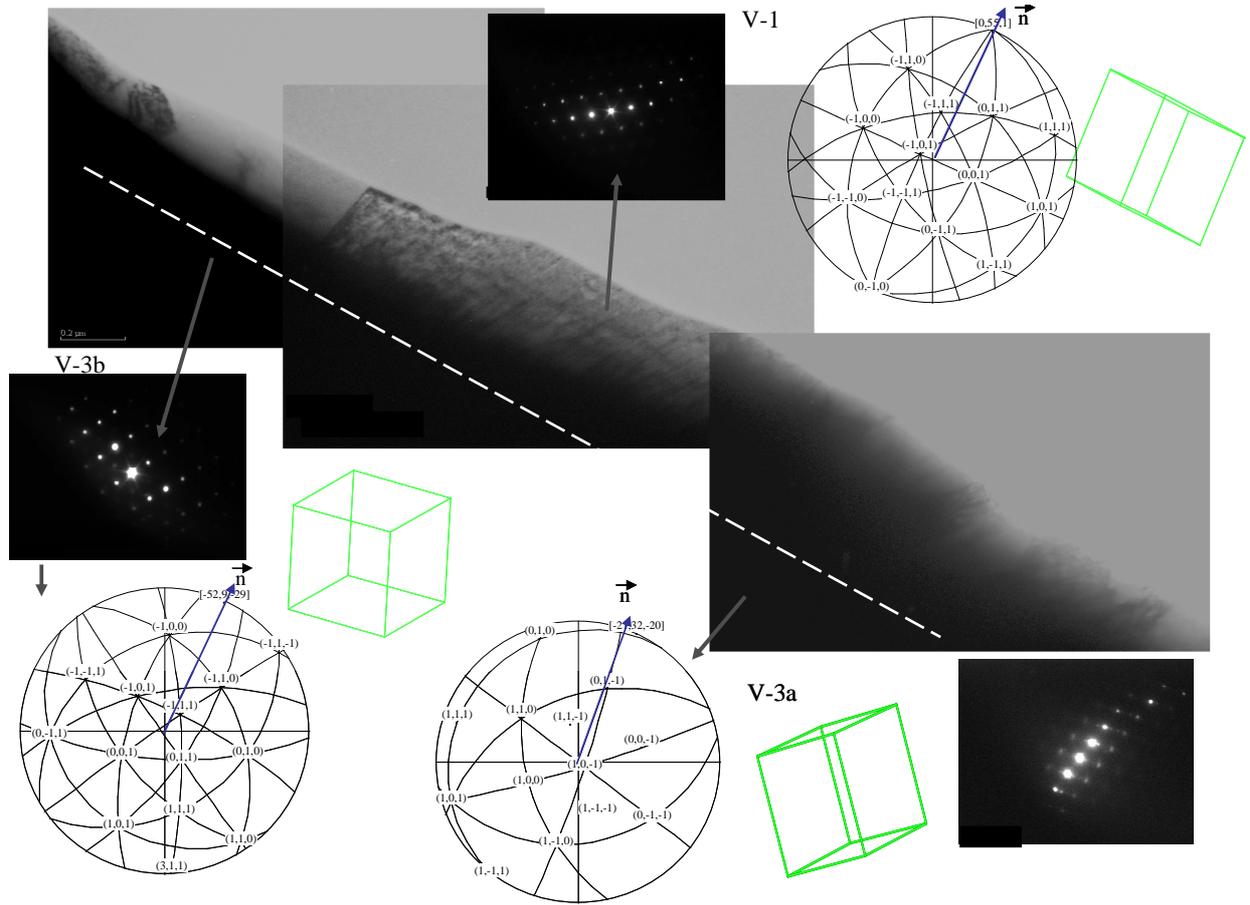


Figure III.34.a : Micrographies MET des zones présentant les populations V-1 et V-3.

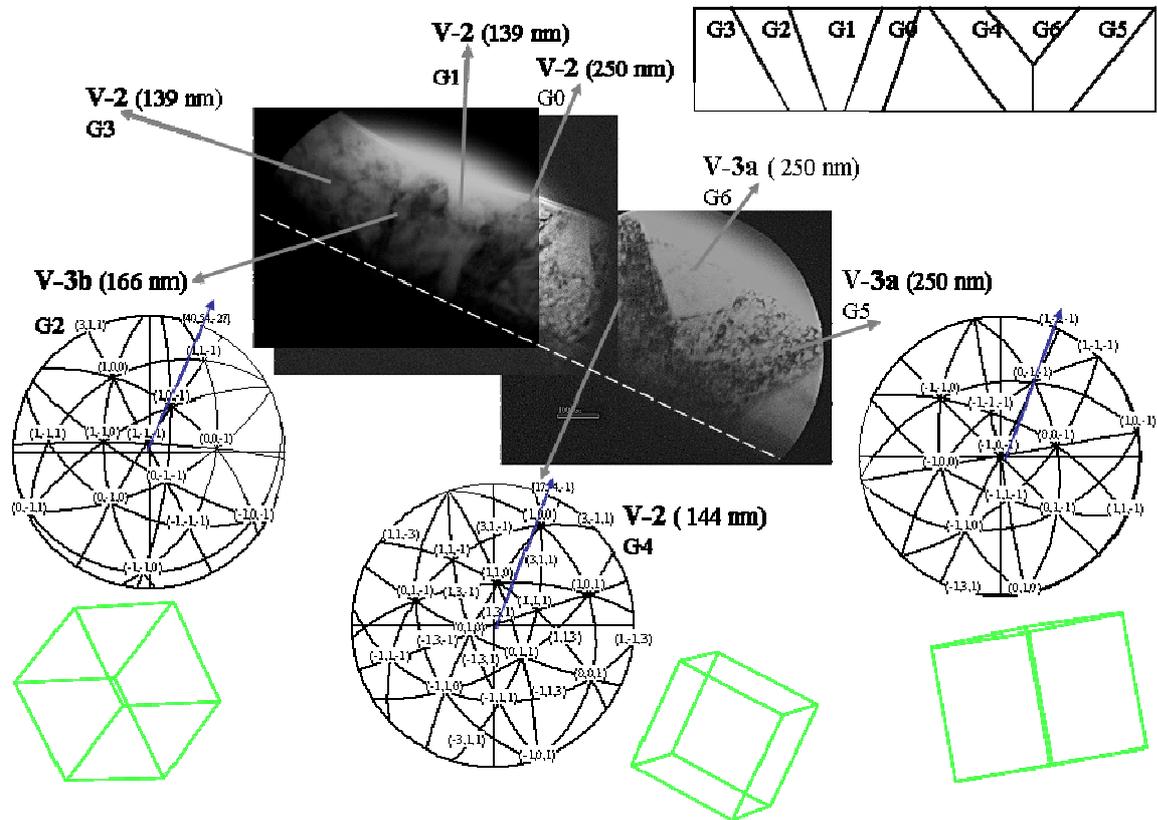


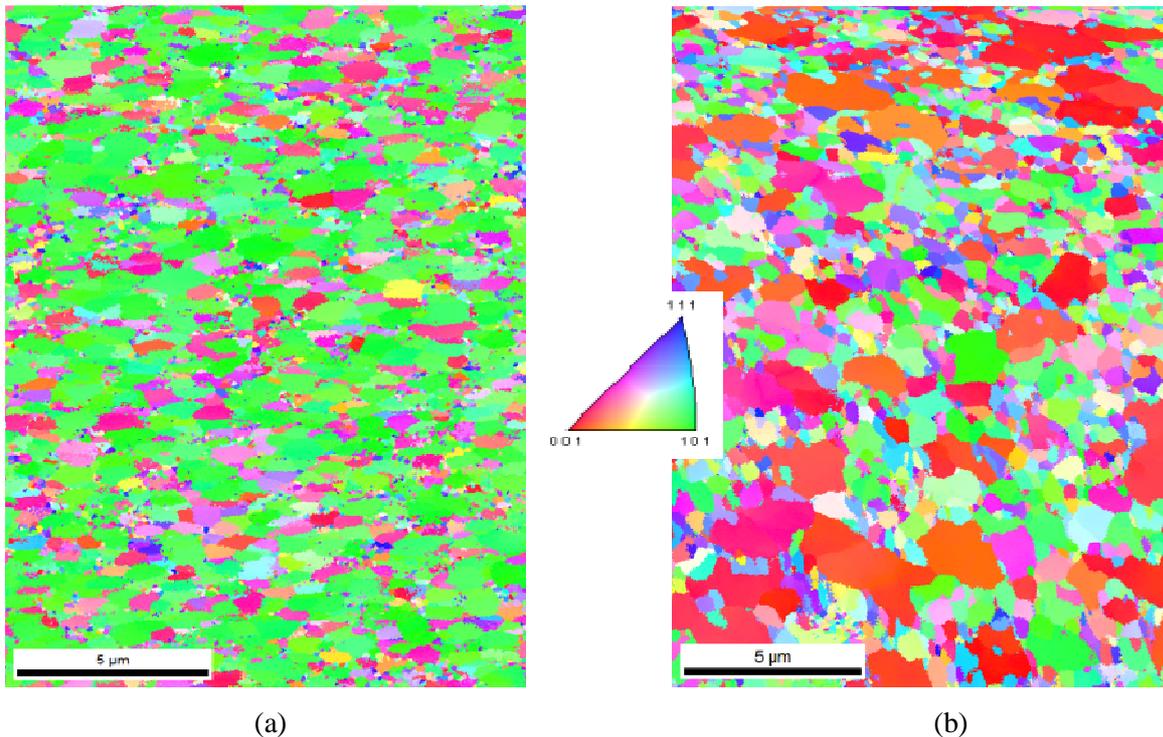
Figure III.34.b : Micrographies MET des zones présentant les populations V-2 et V-3.

### C.II.3– Revêtements bimodaux

Certains revêtements étudiés en EBSD montrent la présence de larges grains et de grains plus fins, ils appartiennent aux familles de texture (200) et (220). C'est le cas par exemple de deux dépôts qui sont présentés sur la figure III.35.

Dans ces deux dépôts, nous pouvons constater que dans un cas nous avons de larges grains présentant une orientation (110), figure III.35.a et dans l'autre cas, ces larges grains ont une orientation (100), figure III.35.b. Pour le dépôt de la figure III.35.a, appartenant à la famille (220), la texture (220) devient prédominante sur la texture (200). Ce dépôt fait partie de la zone de transition entre la morphologie pyramidale et nodulaire. Le dépôt de la figure III.35.b présente une orientation suivant la direction (200) d'après les figures de pôles obtenues en EBSD. Cependant nous pouvons constater que sur la figure III.10.a, la texture n'est pas aussi marquée, avec la présence de l'orientation (144). Ce qui montre bien la transition entre les deux familles.

Une étude réalisée par Lin a mis en évidence une structure bimodale sur des revêtements de nickel par MET [Lin01]. Ces travaux montrent des micrographies MET ou de larges grains de nickel sont entourés par des grains plus petits avec un nombre important de dislocations et de macles. Ce type de morphologie bimodale a aussi été rapporté dans le cas du bain de Watts [Lin01].



**Figure III.35** : Dépôts bimodaux observés par EBSD.

(a :  $\theta = 3,8\%$ ,  $j_p = 1300 \text{ mA/cm}^2$  (P50250); b :  $\theta = 0,3\%$ ,  $j_p = 1500 \text{ mA/cm}^2$  (P52598)).

## D – CARACTERISATION DE LA COMPOSITION

Les impuretés présentes dans les revêtements peuvent influencer les propriétés mécaniques et électrochimiques. Il est alors nécessaire de quantifier ces impuretés afin de séparer les effets induits par la microstructure ou par la composition. Trois dépôts élaborés en régime continu ont fait l'objet d'une étude poussée par GDOES et SIMS. Les dépôts en régime pulsé ont été principalement analysés par GDOES sauf pour un revêtement qui a été également analysé par SIMS. Dans les deux cas une légère abrasion de surface est réalisée *in situ* avant l'analyse afin de réduire la contamination de surface.

### D.I – Dépôts en régime continu

#### D.I.1 – Dépôt 50mA/cm<sup>2</sup>, $\theta = 100\%$

La figure III.36 montre la quantification en % massique en fonction de la profondeur et permet également de visualiser l'interface entre la couche et le substrat.

La couche obtenue semble être beaucoup plus pure que le substrat. Pour la plupart des éléments, la quantification est inférieure à 0,004% en masse, seuls quelques éléments sont légèrement au dessus de cette valeur, c'est le cas du cobalt, du cuivre et du silicium mais nous avons vu dans le chapitre II que cette méthode d'analyse avait tendance à surestimer ces éléments.

Pour les autres éléments tels que le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et le soufre cette analyse ne permet pas d'obtenir une quantification correcte. Effectivement, les signaux obtenus pour l'oxygène et le carbone sont élevés. Cet effet avait été observé sur les échantillons étalons qui contenaient très peu de ces éléments (O, C), la technique d'analyse est donc inadaptée pour doser l'oxygène et le carbone à des faibles teneurs, il en est de même pour l'hydrogène et le soufre. Une analyse plus fine a été réalisée par SIMS en mode d'imagerie directe et en mode profil.

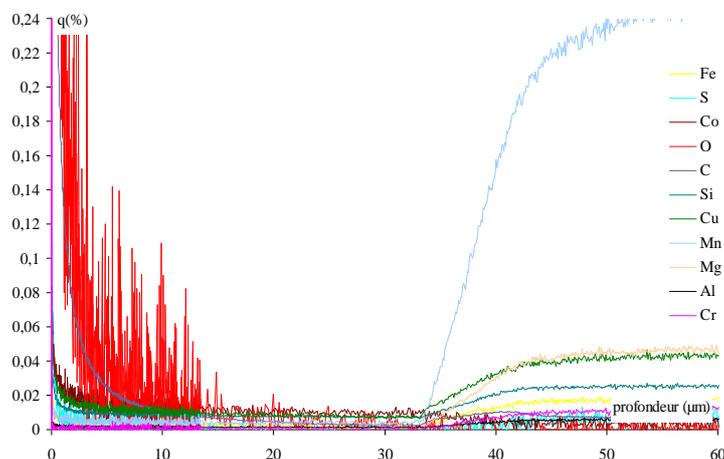
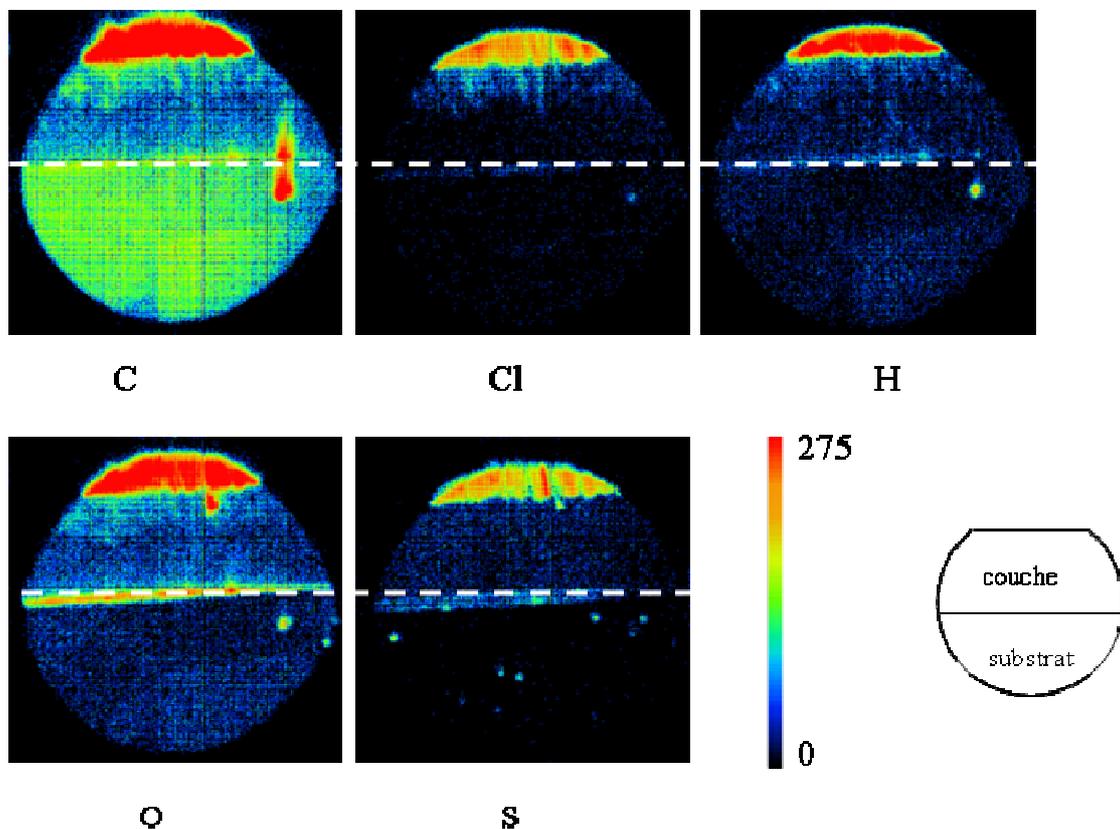


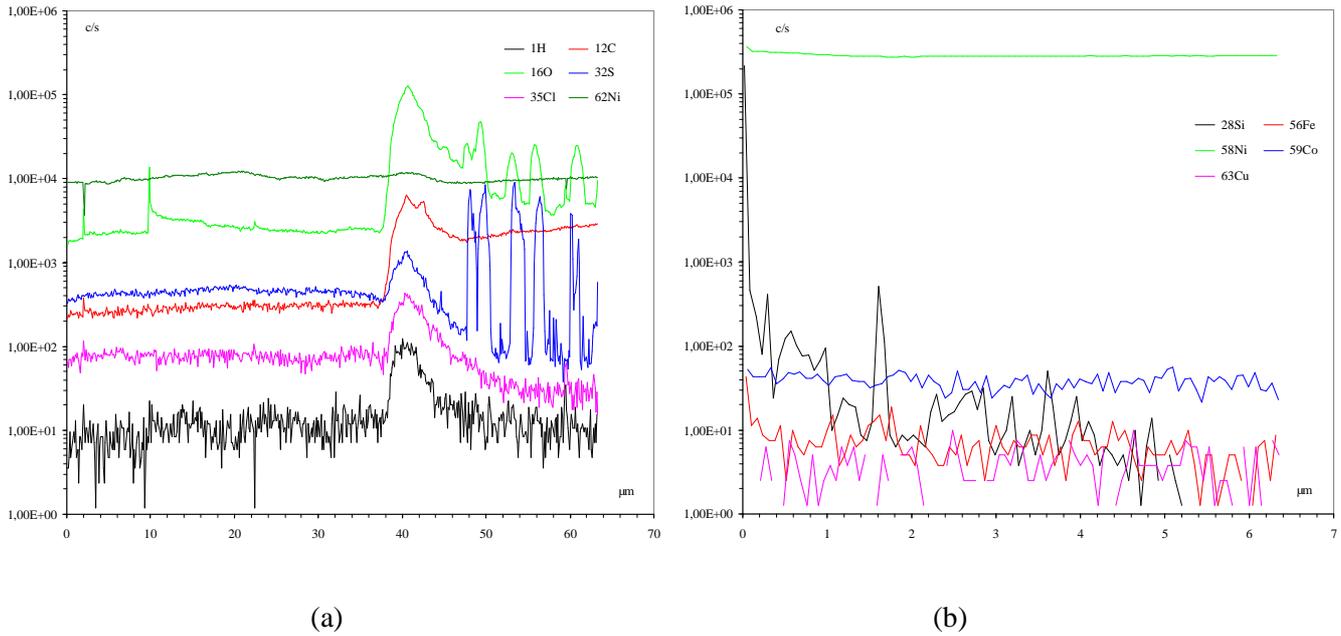
Figure III.36 : Analyse d'un revêtement élaboré à 50 mA/cm<sup>2</sup> en continu par GDOES.

L'analyse par imagerie directe en SIMS, permet de visualiser la contamination de la couche par rapport au substrat. Elle révèle une contamination uniforme à travers la couche pour tous les éléments, figure III.37, et permet de visualiser facilement l'interface entre la couche et le substrat. En ce qui concerne les éléments H et O, il semble que le niveau de contamination soit identique entre le substrat et la couche. L'analyse par SIMS montre une légère contamination par le chlore (contamination pouvant venir du bain d'électrolyse) et le soufre. Pour le carbone, le substrat semble en contenir plus que la couche. Une analyse en mode profil a été réalisée afin de mieux apprécier le niveau de contamination. Les figures III.38.a et III.38.b montrent les deux profils obtenus dans le cas de ce revêtement pour les deux faisceaux d'ions (chapitre II, §B.II). La pulvérisation de l'échantillon étant plus lente lors de l'utilisation du faisceau d'ions  $O_2^+$ , seule une analyse sur les cinq premiers  $\mu m$  est réalisée. Pour la source en  $Cs^+$  la pulvérisation de l'échantillon est beaucoup plus rapide il est alors possible d'atteindre l'interface entre le substrat et la couche. Les profils confirment les observations faites en imagerie directe et donc une couche moins contaminée que le substrat avec des concentrations homogènes (confirmation de l'analyse GDOES) et la présence de précipités (oxydes et sulfures) dans le substrat. Nous pouvons remarquer que le signal du silicium diminue rapidement jusqu'à la valeur 0 (figure III.38.b), il n'y a donc pas de silicium dans la couche, ce qui confirme que l'analyse GDOES tend à surestimer cet élément.

L'analyse de composition de ce revêtement a montré une pureté élevée, sans contamination majeure.



**Figure III.37** : Cartographies mettant en évidence la contamination d'un dépôt fait en régime continu 50 mA/cm<sup>2</sup>.



**Figure III.38:** Analyse en mode profil d'un revêtement élaboré à 50 mA/cm<sup>2</sup> en continu par la source Cs<sup>+</sup> (a) et par la source O<sup>2-</sup> (b).

### D.I.2 – Dépôt 5 mA/cm<sup>2</sup>, $\theta = 100\%$

Une analyse par GDOES a été effectuée montrant très peu de différence avec le dépôt précédent. L'analyse par imagerie directe en SIMS, figure III.39, a permis de mettre en évidence une contamination légèrement plus élevée. La contamination par le carbone semble du même ordre de grandeur dans la couche que dans le substrat. Pour ce qui est des éléments Cl, H, O et S, la contamination est plus importante dans la couche que dans le substrat. La distribution de ces éléments est homogène à travers la couche et des précipités déjà mentionnés sont présents dans le substrat. L'analyse en mode profil, figure III.40.a confirme une contamination plus élevée pour les éléments légers dans la couche que dans le substrat. La figure III.40.b montre qu'il n'y a toujours pas de contamination par le silicium.

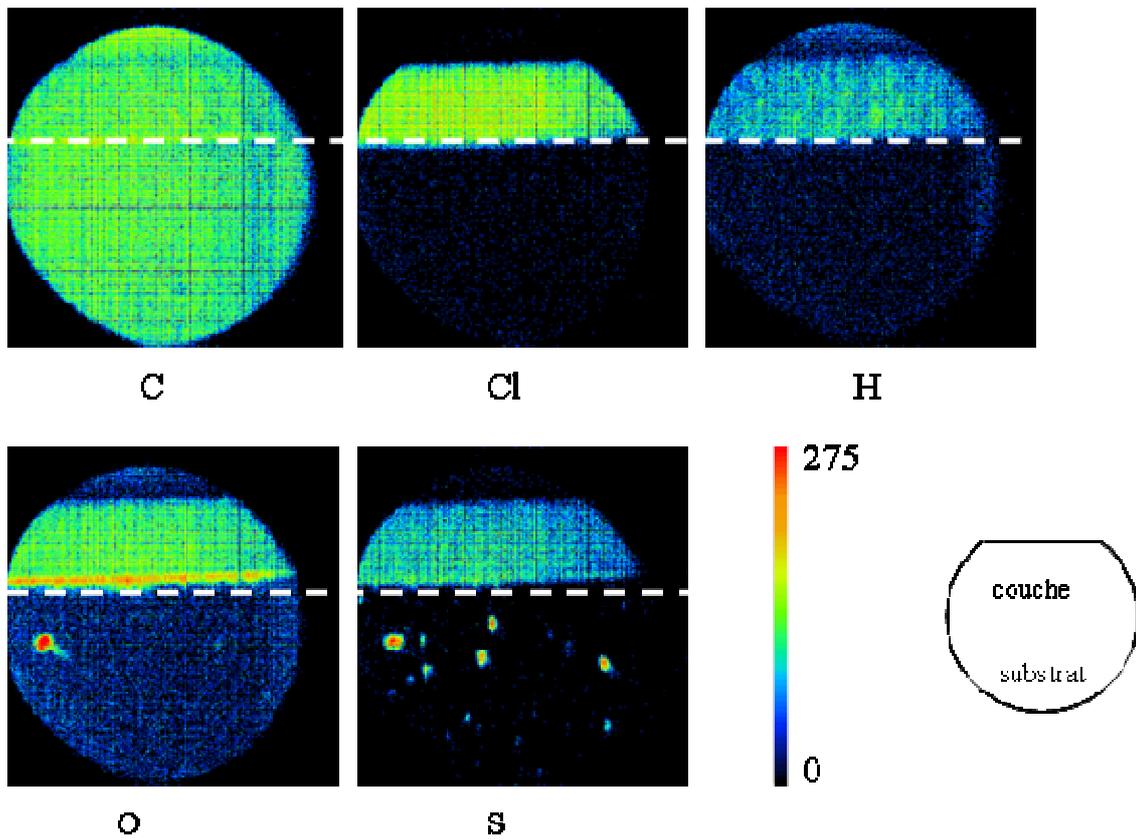


Figure III.39 : Cartographies mettant en évidence la contamination du dépôt C5 (5 mA/cm<sup>2</sup>).

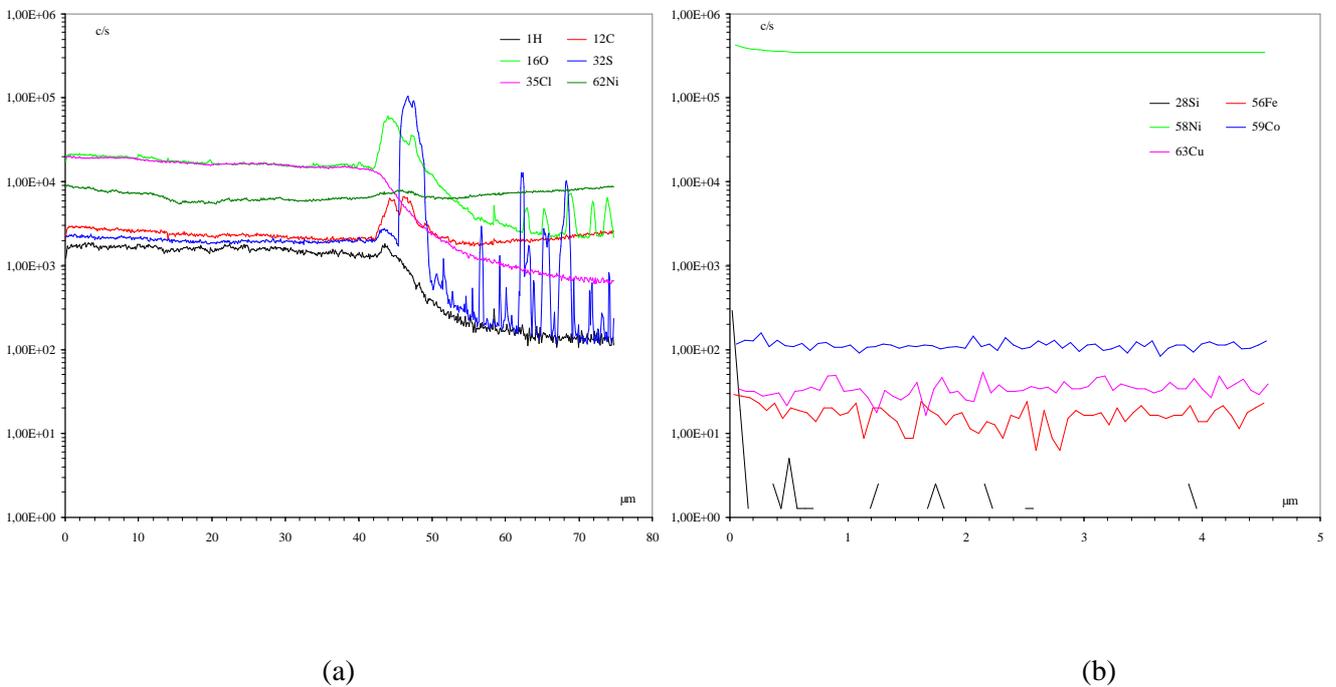


Figure III.40 : Analyse en mode profil d'un revêtement élaboré à 5 mA/cm<sup>2</sup> en continu par la source Cs<sup>+</sup> (a) et par la source O<sup>2-</sup> (b).

### D.I.3 – Dépôt 1 mA/cm<sup>2</sup>, $\theta = 100\%$

L'analyse par GDOES indique une contamination plus importante que pour les dépôts faits à 50 mA/cm<sup>2</sup> et 5 mA/cm<sup>2</sup>, figure III.41. Le carbone, le cuivre et le cobalt sont nettement supérieurs à 0,02%, avec une concentration en cuivre qui augmente entre 20 et 40  $\mu\text{m}$ .

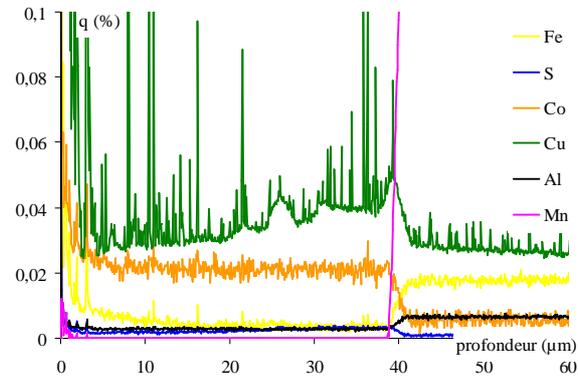


Figure III.41 : Analyse d'un revêtement élaboré à 1 mA/cm<sup>2</sup> en continu par GDOES.

Afin de vérifier les résultats par GDOES. L'analyse par SIMS est réalisée. L'imagerie directe en SIMS, figure III.42, confirme une contamination beaucoup plus importante.

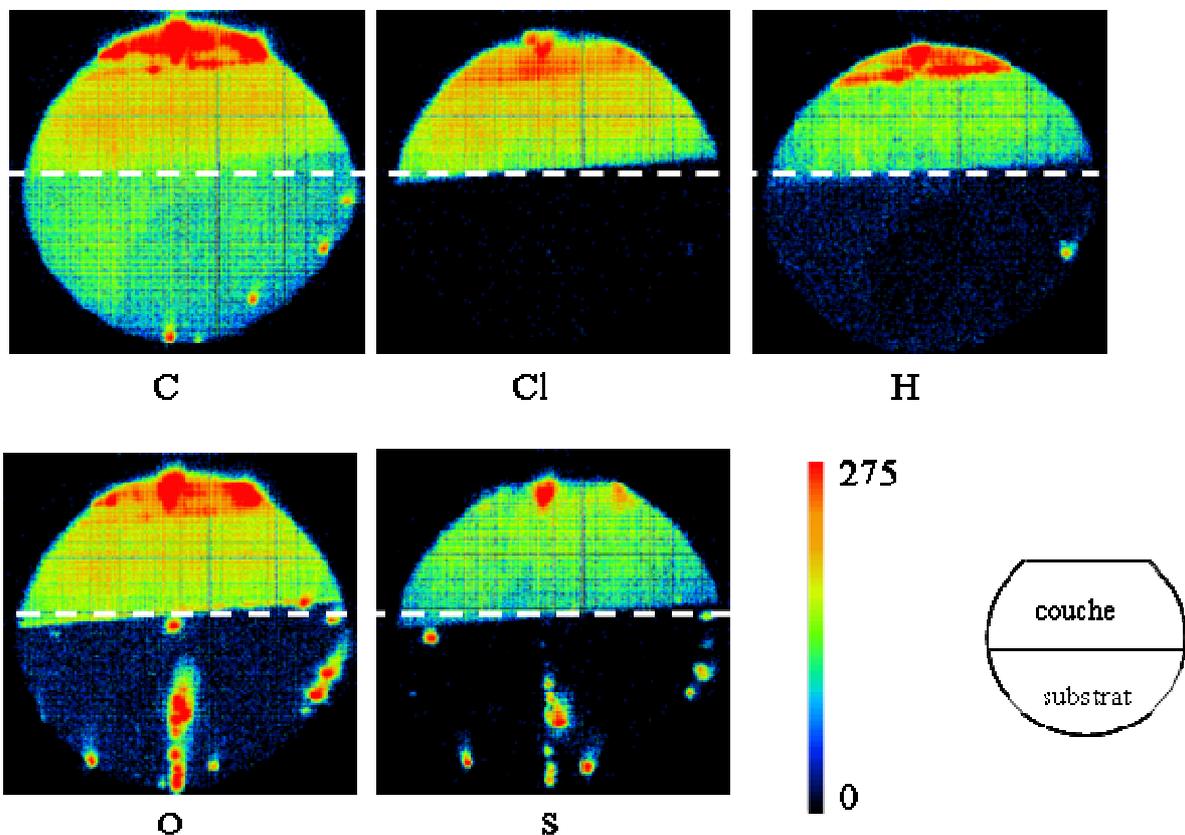
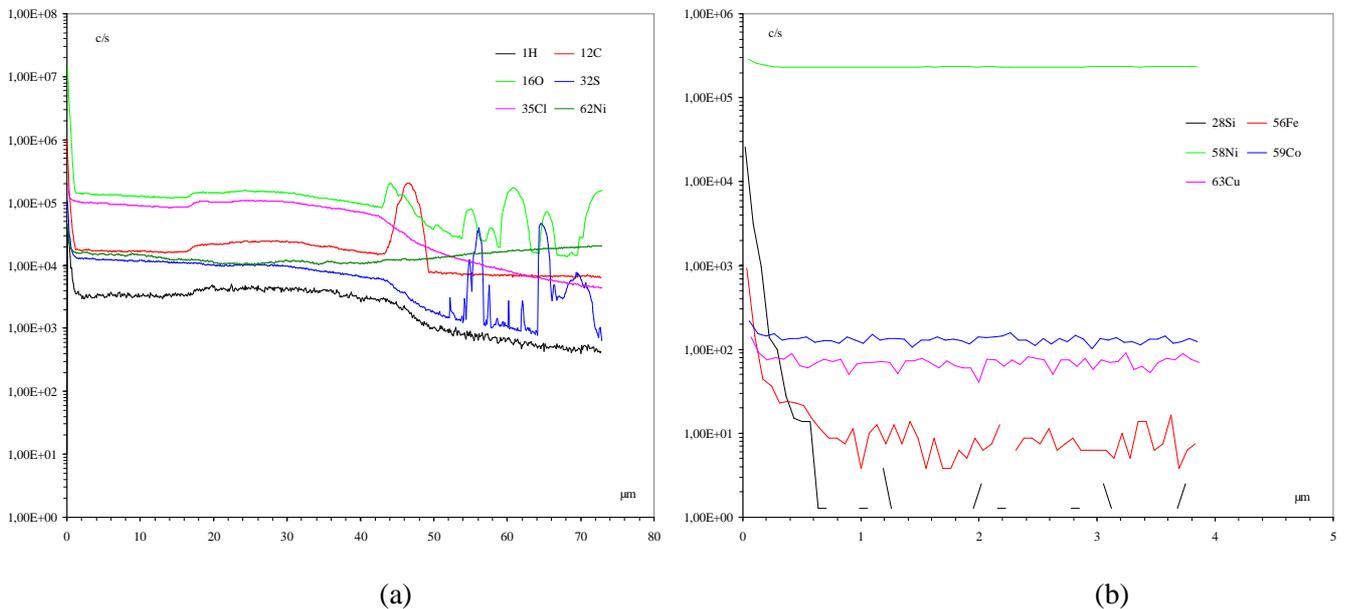


Figure III.42 : Cartographies mettant en évidence la contamination d'un dépôt fait en régime continu 1 mA/cm<sup>2</sup>.

L'analyse en mode profil révèle une contamination uniforme qui est plus importante dans la couche que dans le substrat, figure III.43. La figure III.43.b montre une légère contamination de surface par le fer.



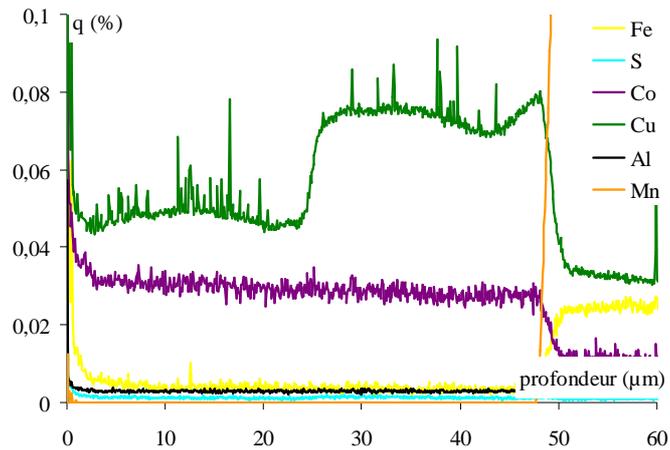
**Figure III.43** : Analyse en mode profil d'un revêtement élaboré à 1 mA/cm<sup>2</sup> en continu par la source Cs<sup>+</sup> (a) et par la source O<sup>2-</sup> (b).

## D.II – Dépôt en régime pulsé

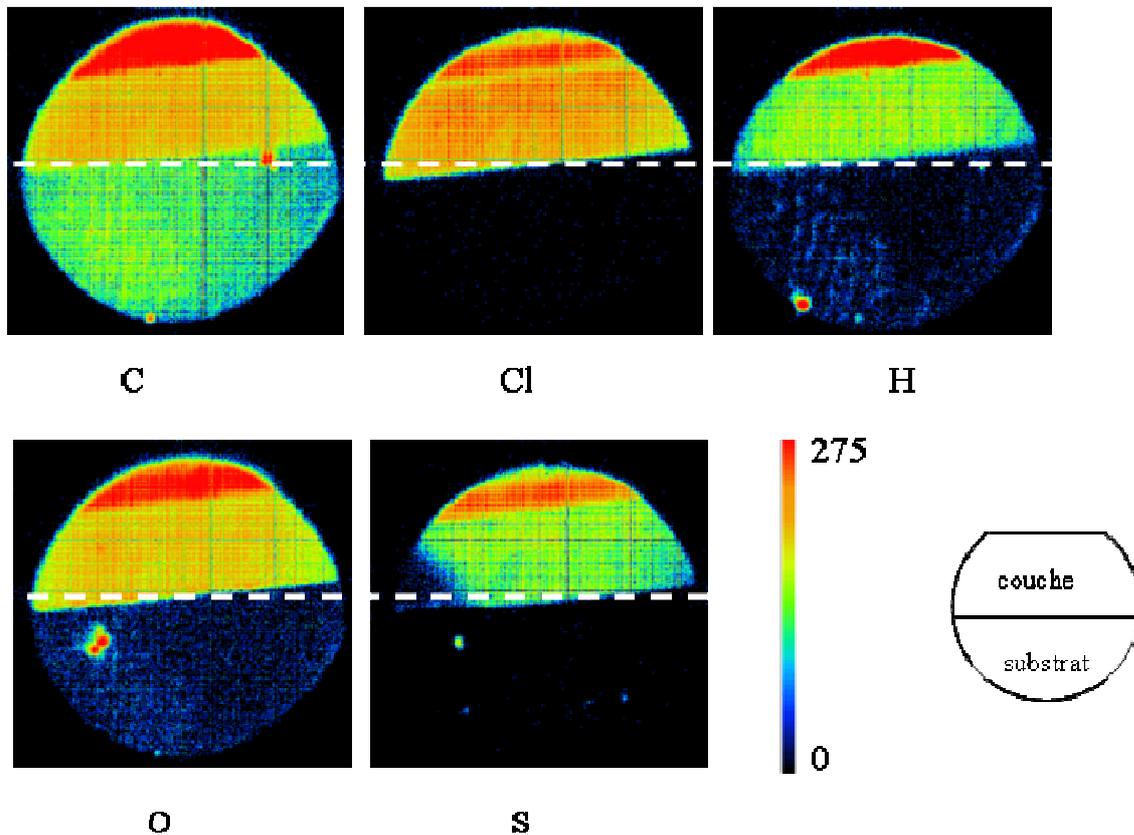
### - Dépôt élaboré à $i_p = 5 \text{ mA/cm}^2$ , $\theta = 20\%$ (P128).

Cet échantillon est le seul dépôt pulsé qui a été analysé par GDOES, figure III.44 et par SIMS, figure III.45 et III.46. Nous pouvons constater que l'analyse semble similaire à celle réalisée dans le cas du dépôt obtenu en régime continu à 1 mA/cm<sup>2</sup>. La concentration en cuivre est élevée sur les 20 premiers µm (entre 20 et 50 µm) autour de 0,08% puis chute jusqu'à une valeur de 0,05% entre 0 et 20 µm d'épaisseur. L'élaboration de ce revêtement nécessite un temps de dépôt long qui entraîne l'évaporation de la solution, ce saut de concentration peut être associé à l'ajout de solution pendant le dépôt.

L'analyse de l'imagerie directe, figure III.45, indique les mêmes tendances que pour le dépôt élaboré à 1 mA/cm<sup>2</sup> en continu. Cependant nous pouvons relever une contamination légèrement plus élevée en chlore pour cet échantillon.

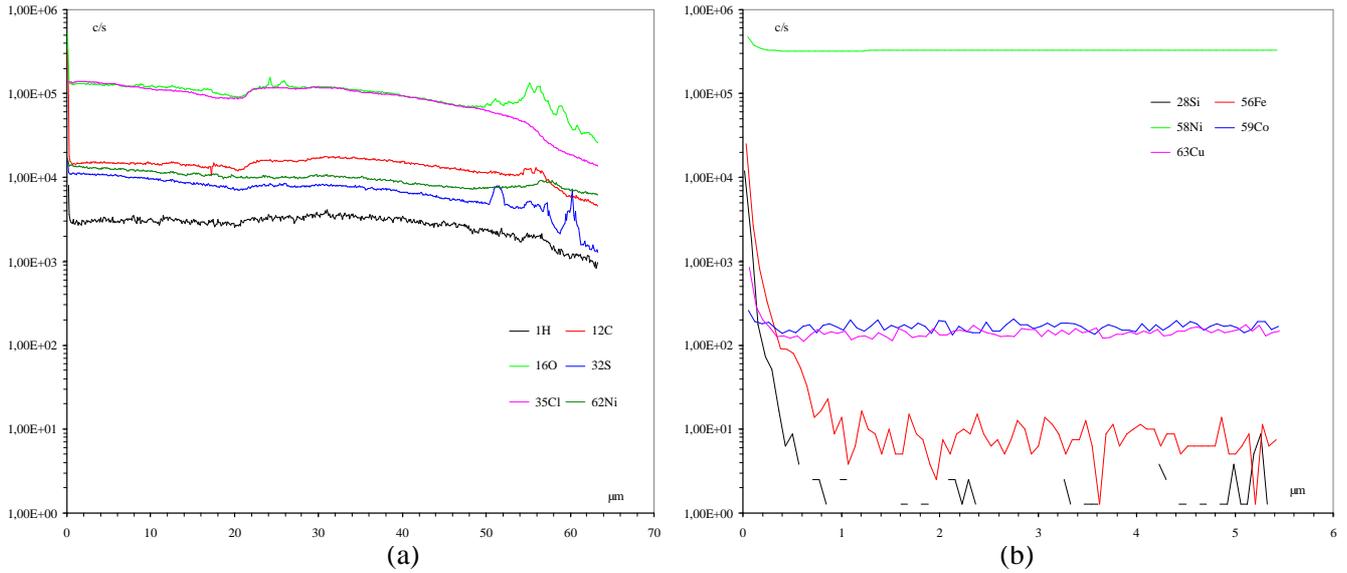


**Figure III.44** : Analyse d'un revêtement élaboré en régime pulsé à  $j_p = 5 \text{ mA/cm}^2$  et  $\theta = 20 \%$  par GDOES.



**Figure III.45**: Cartographies mettant en évidence la contamination d'un dépôt élaboré en régime pulsé  $j_p = 1 \text{ mA/cm}^2$  et  $\theta = 20\%$ .

La figure III.46 présente les profils obtenus dans le cas des deux sources et montrent les mêmes tendances que pour le C1. Dans le cas de la figure III.46.a le faisceau s'est légèrement décalé par rapport à la zone analysée, l'interface entre le substrat et la couche est alors faiblement marquée. Une légère modification des profils est également observée autour de  $20 \mu\text{m}$  pour la source au  $\text{Cs}^+$  en raison d'une mise à niveau du volume de la solution (effet déjà observé sur le profil GDOES).



**Figure III.46** : Analyse en mode profil d'un revêtement élaboré en régime pulsé  
 $j_p = 5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\theta = 20\%$  par la source  $\text{Cs}^+$  (a) et par la source  $\text{O}^{2-}$  (b).

- **Autres dépôts élaborés en régime pulsé.**

Plusieurs dépôts réalisés en régime pulsé ont fait l'objet d'une analyse par GDOES seule. Cette analyse a permis de mettre en évidence qu'il n'y avait pas de contamination majeure et les résultats obtenus sont très peu différents des dépôts précédemment étudiés. Une analyse plus fine par SIMS de ces dépôts nous permettrait peut être de mettre en évidence des différences entre les échantillons.

**D.III – Estimation du niveau de contamination**

Les analyses ont révélé une contamination homogène par les différents éléments que ce soit en GDOES ou en SIMS. Néanmoins nous avons pu mettre en évidence une contamination plus importante pour des densités de courant faibles. Nous avons essayé d'estimer la teneur en impureté à partir de l'analyse par SIMS grâce à deux étalons qui sont le substrat en nickel (analyse donnée tableau II.2) et un nickel nanocristallin fourni par la société Goodfellow. Ces deux échantillons ont été analysés par un laboratoire certifié (SHIVA Technologies Europe SAS à Tournefeuille - France) par deux techniques le GDMS et l'IGA pour l'oxygène et l'azote. Le tableau III.13 présente l'analyse IGA et GDMS pour le nickel nanocristallin conduisant à une pureté de 99,89%.

éléments	B	C	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr
ppm	<0,005	≈ 8	0,23	0,1	0,21	0,03	41	170	<0,01	<0,01	0,18	0,08	0,09

éléments	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Mo	Cd	Sn	Pb	N	O
ppm	0,1	140	470	13	140	0,18	<0,01	0,29	8,4	12	42

**Tableau III.13** : Analyse de composition du nickel nanocristallin obtenues par IGA/GDMS  
(les concentrations sont données en ppm massiques).

Le tableau III.14 présente la concentration en impuretés obtenue pour chaque élément (en ppm massique) dans les dépôts testés. Certaines valeurs seront données à titre indicatif, ces valeurs correspondent à des données obtenues par GDOES. Le niveau de contamination des dépôts semble difficile à évaluer avec les données GDOES seules. Cette méthode permet dans notre cas de mettre en évidence la contamination et donc de juger si un échantillon semble plus ou moins contaminé par rapport à un autre. Ainsi, pour certains éléments des évolutions significatives ont été observées entre les différents échantillons (carbone, cobalt, cuivre, soufre) dès lors que la contamination était assez marquée (supérieure ou égale à 100 ppm). Cette étude permet de comparer les échantillons sans pouvoir quantifier réellement les contaminants. Cependant, cette technique utilise des droites d'étalonnages pour chaque élément, dans certains cas il peut alors y avoir une surestimation de la concentration en élément, c'est le cas par exemple du cuivre, du soufre, du silicium, ... L'analyse effectuée par GDOES seule n'est pas suffisante pour caractériser parfaitement la composition des revêtements surtout en ce qui concerne les éléments légers.

L'analyse par SIMS permet d'estimer les impuretés dans le cas où le taux d'impuretés présentes dans l'échantillon est du même ordre de grandeur ou inférieure aux taux d'impuretés présentes dans nos étalons. Les étalons que nous avons utilisés présentent des faibles valeurs de contamination pour les éléments légers. Il est donc évident que nous ne pouvons pas estimer les éléments dans nos revêtements si cette teneur se trouve hors de la droite d'étalonnage. Seule une estimation du dépôt fait à 50 mA/cm<sup>2</sup> en continu a pu être correctement réalisée car cet échantillon contient un taux d'impuretés du même ordre de grandeur que les échantillons étalons. Pour les autres revêtements, la teneur en éléments est donnée par rapport à la teneur de l'échantillon le plus pur (C50).

La pureté peut alors être évaluée pour le dépôt fait en continu à 50 mA/cm<sup>2</sup>, celle-ci serait autour de 99,99%.

La contamination relevée dans les dépôts peut provenir des impuretés de l'anode, des sels utilisés pour la réalisation de l'électrolyte ou encore d'une contamination extérieure (contamination de surface par le passage à l'air après dépôt).

En comparant les trois dépôts du régime continu qui ont été parfaitement caractérisés, il semble que les impuretés s'incorporent plus facilement pour les faibles densités de courant. Cette incorporation pourrait expliquer l'obtention de plus petites tailles de grains pour les faibles densités de courant en provoquant une inhibition de la croissance (chapitre I). De plus, nous avons pu noter une

augmentation du nombre de HCSL et de HAGB au niveau des joints de grain, tableau III.8. Un joint de grain moins bien organisé peut donc permettre une incorporation plus facile des solutés d'insertion ou de substitution, néanmoins l'incorporation des éléments de substitution semble plus facile. Ces deux paramètres peuvent donc être liés à une contamination plus importante. A faible densité de courant (temps de dépôts longs (74 h)), l'augmentation de la contamination peut être mise en relation avec la diminution de rendement cathodique. La réduction de l'oxygène dissout devient plus importante à faible  $j$ , la teneur de cet élément augmente dans le dépôt. L'incorporation des autres éléments tels que l'hydrogène, le carbone ou encore le soufre semble liée à des effets d'adsorption. Les modifications de texture observées peuvent être liées à une modification de composition et en particulier à des phénomènes d'adsorption ou d'inhibition (allure des transitoire, figure III.7).

L'introduction d'éléments étrangers dans les dépôts peut avoir un effet sur les propriétés mécaniques et électrochimiques. L'incorporation de l'hydrogène peut engendrer une fragilisation du dépôt [Schlesinger00]. La codéposition anormale du cobalt est un phénomène bien connu dans l'électrodéposition du nickel-cobalt, nous pouvons constater une élévation de la teneur en cet élément lorsque la densité de courant diminue [Hansal06]. La contamination par le soufre peut avoir un effet bénéfique ou néfaste sur les propriétés des dépôts. Dans une étude de Rofagha, il semble que le soufre même présent en petite quantité pourrait influencer de manière significative la stabilité du film passif lors des études en corrosion [Rofagha91]. La teneur en S obtenue dans nos revêtements reste faible et nous allons évaluer si elle est suffisante pour affecter la réactivité électrochimique. D'autre part, le soufre incorporé au revêtement peut induire un phénomène de superplasticité des couches électrodéposés en promouvant le glissement au joint de grains [McFadden05].

Pour les autres éléments, ceux-ci n'ont pas été observés par GDOES, ils ne sont donc pas listés dans le tableau III.14. L'azote étant difficile à détecter par les deux méthodes, la contamination par cet élément n'a pas pu être évaluée. Jusqu'à présent, l'influence des autres impuretés (Cu, Cl, Fe, O, C) sur les propriétés (mécaniques et électrochimiques) n'a pas été évaluée à notre connaissance.

	Régime continu ( $\theta = 100\%$ )			Régime pulsé ( $\theta = 20\%$ )
	50	5	1	5
j (mA/cm <sup>2</sup> )	50	5	1	5
Nom	C50	C5	C1	<b>P128</b>
d <sub>MET</sub> (nm)	750	112	64	35
Texture	(200)	(220)	NT	NT
Eléments				
H	1	≈ 70	≈ 130	≈ 100
C	5	≈ 100	≈ 400	≈ 400
O	25	≈ 140	≈ 1000	≈ 1000
S	< 1	6	25	< 15
Cl	< 1	× 230	× 1000	× 1000
Fe	4	15	7	55
Co	32	100	155	150
Cu	25	150	≈ 600	770
Mo	< 40	< 40	< 40	-
(%) solutés interstitiel (H, C, O)	31	310	1530	1500
(%) solutés substitution (Fe, Co, Cu)	62	495	1762	1975

**Tableau III.14 :** Estimation des impuretés présentes dans les revêtements testés en ppm massique (× : le signal est multiplié par « x » par rapport au C50).

#### Synthèse

*La microstructure de nombreux revêtements élaborés en régime continu et en régime pulsé a été étudiée.*

*L'analyse des revêtements par diffraction des rayons X et par EBSD a mis en évidence la présence de trois catégories de texture (200), (220) et NT. Ces familles de textures peuvent néanmoins se classer suivant deux morphologies de surface : nodulaire (familles (220) et NT) et pyramidale (famille (200)). Dans chaque classe de texture nous pouvons obtenir un affinement modéré de la morphologie de surface, mais plus marqué pour les revêtements (200). Les revêtements NT sont ceux qui présentent la morphologie de surface la plus fine. La corrélation entre les conditions d'élaboration et les résultats obtenus par MEB et DRX, nous a permis d'établir un diagramme de prédominance de chaque orientation cristallographique. Des études plus précises réalisées par EBSD, MET et DRX nous ont permis de mettre en évidence une microstructure plus fine que celle observée en MEB. Nous ne pouvons donc assimiler un nodule de surface à un grain mais plutôt à un ensemble de grains. L'analyse par MET a révélé la présence de nombreuses macles pour les dépôts présentant une faible taille de grain. La DRX a quant à elle mise en évidence l'augmentation des microdéformations pour ces mêmes dépôts. La confrontation entre ces diverses techniques a confirmé la difficulté à définir une taille de grains dans ce type de revêtements. Dans le cas des revêtements dont la taille de grain est inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , les critères qui permettent de définir un grain sont différents de ceux à une échelle plus importante. Dans l'ensemble des cas, nous avons établi des lois de transition d'échelle qui démontrent que les différentes morphologies observées sont liées à un processus similaire.*

*Sur certains dépôts, nous avons pu mettre en évidence des morphologies particulières telles que des sphérolites, des fibres ou des revêtements bimodaux. Nous avons montré que les fibres observées après attaque chimique étaient composées d'un ensemble de grain de même orientation cristallographique ; à côté de ces fibres des zones moins bien orientées sont aussi visibles.*

*L'analyse de la composition par plusieurs techniques a été nécessaire afin d'évaluer la concentration en impuretés présentes dans nos couches. L'analyse par SIMS nous a permis d'estimer les éléments légers qui n'ont pas pu être identifiés par GDOES. Un très haut niveau de pureté ( $\approx 99,99\%$ ) a été obtenu pour les dépôts élaborés aux fortes densités de courant. Ces analyses ont révélé une contamination plus importante pour les dépôts réalisés à faibles densités de courant en lien avec la diminution de la taille de grain et les modifications de texture. L'incorporation de ces impuretés au niveau des joints de grains à faible  $j_p$  serait à l'origine d'une taille de grain plus petite pour ce type de dépôts.*

*La figure III.47 permet de récapituler les paramètres abordés dans ce chapitre et de donner les tendances de chacun.*

*Dans la suite de ces travaux, nous nous intéresserons à l'influence de l'état métallurgique (taille de grain, nature des joints de grains, texture, pureté) des revêtements sur les propriétés mécaniques et électrochimiques.*

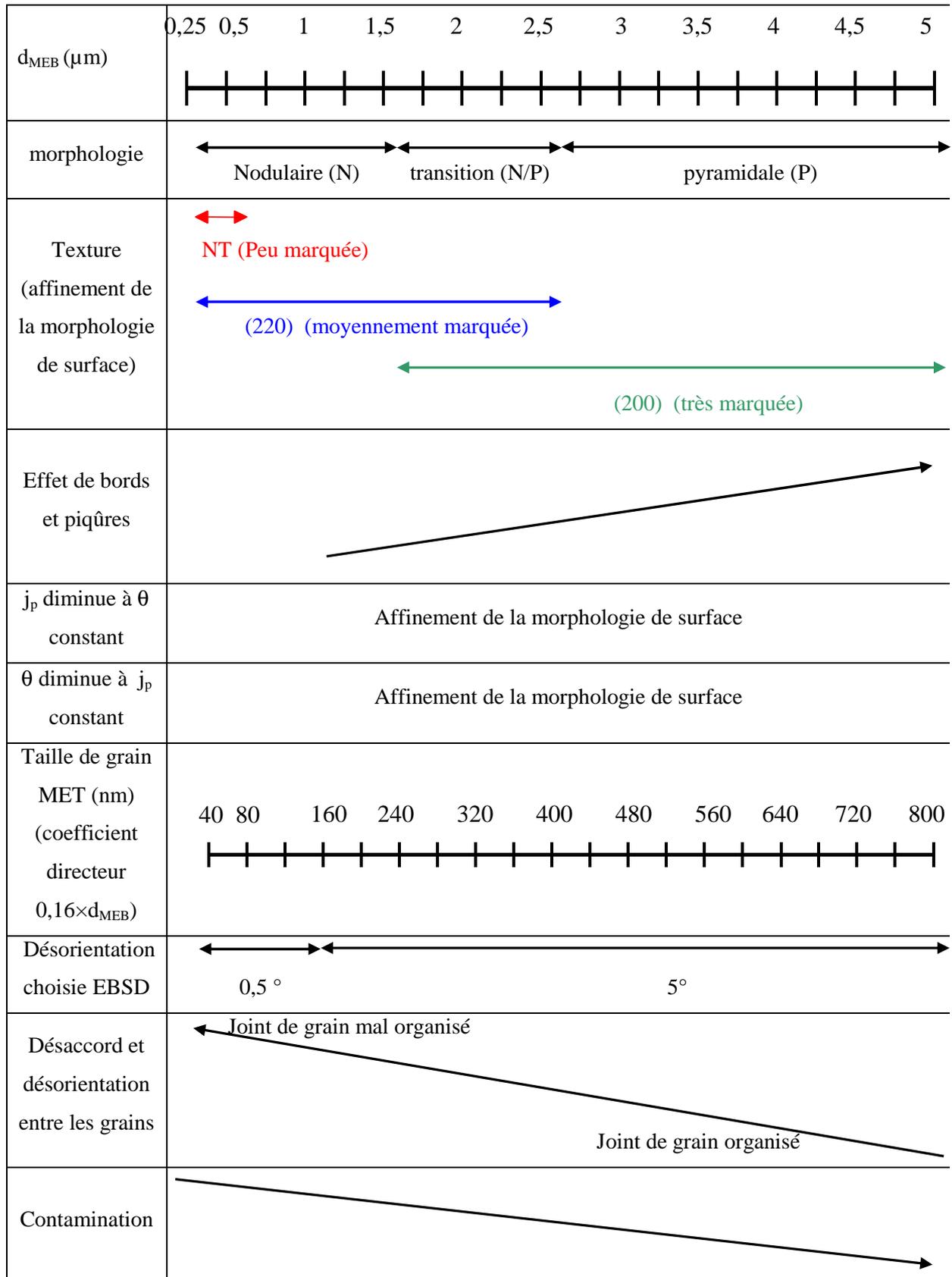


Figure III.47 : Récapitulatif de l'ensemble des paramètres abordés.



## ***CHAPITRE IV***

# ***PROPRIETES MECANIKQUES ET ELECTROCHIMIQUES DES REVETEMENTS DE NICKEL***

## ***PROPRIETES MECANIKQUES ET ELECTROCHIMIQUES DES REVETEMENTS DE NICKEL***

Dans ce chapitre, les propriétés mécaniques et électrochimiques vont être étudiées. Dans une première partie, l'influence de l'état métallurgique sur la microdureté sera présentée. En particulier, l'influence de l'affinement de la taille de grain et de l'orientation cristallographique sur les propriétés mécaniques seront discutées. Une première approche des essais de traction uniaxiale sur les dépôts sera également exposée. Dans une dernière partie, nous allons nous concentrer sur la réactivité électrochimique du nickel en milieu acide et en particulier sur l'influence des paramètres métallurgiques et des paramètres de surface sur la réactivité électrochimique dans le domaine anodique. Dans le domaine cathodique, seule l'influence des paramètres métallurgiques sera discutée. Les mécanismes réactionnels intervenant dans le milieu anodique et cathodique seront également simulés afin d'obtenir des paramètres cinétiques caractéristiques des réactions étudiées et de suivre l'évolution du taux de recouvrement des espèces adsorbées.

## **A — ETUDE DE PROPRIETES MECANIQUES**

### **A.I – Généralités sur la microdureté**

A.I.1 – Influence des conditions d'élaboration sur la microdureté

A.I.2 – Influence de la taille de grain et de l'orientation cristallographique sur la loi de Hall-Petch

### **A.II – Essai de traction simple**

A.II.1 – Déformation par traction simple : généralités

A.II.2 – Méthodologie

A.II.3 – Comportement en traction simple et observations MEB

## **B – PROCEDURES DE L'ETUDE POUR LA REACTIVITE**

### **B.I – Echantillons d'études**

### **B.II – Stratégie de l'étude**

## **C – ETUDE DES REVETEMENTS PAR POLARISATION ANODIQUE ET CATHODIQUE**

### **C.I – Modèle de dissolution du nickel**

### **C.II – Modèle décrivant la Réaction d'Evolution de l'Hydrogène (REH)**

### **C.III – Comportement électrochimique des revêtements**

C.III.1 – Sans préparation de surface

C.III.2 – Analyse après un pré-traitement cathodique

C.III.3 – Influence de la rugosité

C.III.4 – Bilan

### **C.IV – Influence des paramètres métallurgiques sur la réactivité électrochimique**

C.IV.1 – Influence des joints de grains

C.IV.2 – Effets concurrentiels

C.IV.3 – Bilan

C.IV.4 – Influence de la chimie : le rôle du soufre

## **A— ETUDE DE PROPRIETES MECANIQUES**

Cet aspect de notre travail porte principalement sur des analyses de microdureté dans une première partie et des essais (préliminaires) de traction simple réalisés sur un système composite substrat/revêtement dans une seconde partie. L'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques (texture, taille de grain, éléments en solution, ...) sur les propriétés mécaniques va être évaluée afin d'étudier le comportement des revêtements développés.

### **A.I– Généralités sur la microdureté**

La dureté des métaux polycristallins et nanocristallins présentant des tailles de grain comprises entre 1 et 5000 nm a été fréquemment étudiée ces dernières années et fait l'objet d'un certain nombre de travaux de synthèse [Asaro05, Conrad05, Wolf05, Meyers06, Dao07]. La très haute résistance et la dureté des métaux de taille de grain nanométrique suggère que ce comportement est associé à deux paramètres : la taille de grain et le nombre important de joint de grain (GB) [Wolf05, Dao07]. La loi de Hall-Petch (HP) est couramment utilisée pour décrire la relation entre la taille de grain et les contraintes. En particulier, de nombreuses études se sont intéressées à l'influence de la taille de grain nanométrique sur la pente  $k$  de cette loi [Conrad05, Meyers06, Dao07, Malygin07]. Selon ces dernières, le comportement des matériaux serait dominé par la déformation des grains pour les « grandes » tailles de grain contrairement aux petites tailles de grain pour lesquelles le comportement serait dominé par la plasticité des joints de grains (mobilité, cisaillement, glissement, ... des joints de grains).

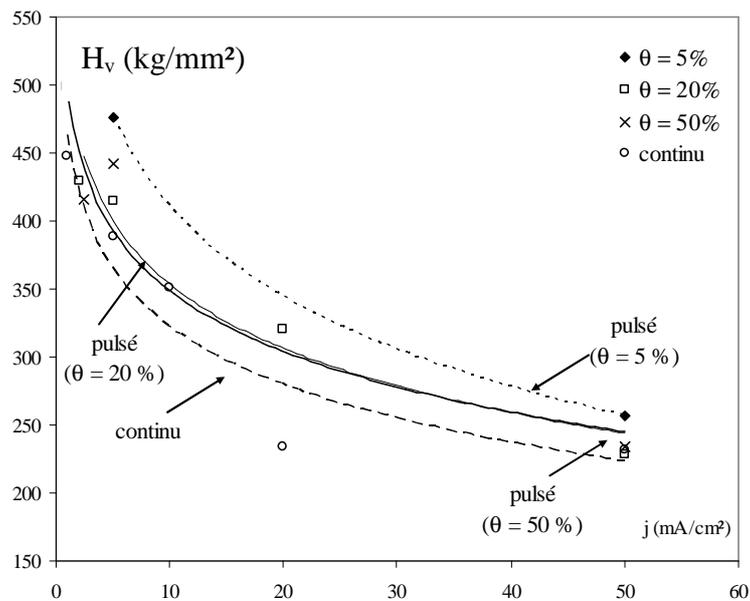
Des simulations par dynamiques moléculaires (DM) ont montré que le glissement des joints de grains semble être le processus dominant pour des tailles de grain entre 8 et 14 nm [Swygenhoven01, Kumar03, Wolf05, Dao07]. Plus précisément, les travaux de Swygenhoven réalisés pour des matériaux c.f.c. tel que le nickel montrent que pour les plus petites tailles de grains un mécanisme de déformation à l'échelle atomique est actif aux voisinage des joints de grains (réorganisation atomique) ; pour les tailles plus grandes, une déformation intragranulaire est mise en évidence par la présence de défauts d'empilement à l'intérieur des grains [Swygenhoven01]. Cependant ce type de simulation présente des inconvénients, les échantillons simulés sont généralement exempts de défauts (pas de porosité, pas de contamination, pas de lacunes issues de l'élaboration,...) et les paramètres microstructuraux tels que la distribution de la taille de grain et la nature des joints de grains sont parfaitement connus ce qui n'est pas le cas des échantillons réels. De plus, la contrainte appliquée par simulation est généralement très supérieure à la contrainte appliquée expérimentalement [Swygenhoven01].

Dans une première partie l'influence des conditions d'élaboration va être discutée, puis un lien entre la taille de grain, la texture et les contraintes va être proposé.

### A.I.1– Influence des conditions d’élaboration sur la microdureté

La microdureté dépend des conditions d’élaboration telles que la densité de courant ou le régime d’électrodéposition (continu ou pulsé) [Kim88, Schlesinger00, Qu03, Halmdienst07, Thiemig07, Cai08]. Plusieurs auteurs ont montré que l’utilisation du régime pulsé par rapport au régime continu permettait d’obtenir des dépôts plus « durs » pour les mêmes densités de courant [Qu03, Thiemig07, Cai08]. Cai explique ce phénomène par l’obtention d’une taille de grain ( $d$ ) plus faible en courant pulsé [Cai08] en précisant que l’affinement de «  $d$  » engendre une augmentation du nombre de GB qui réduisent le mouvement des dislocations. Dans le cas du nickel, certains auteurs se sont intéressés à l’influence de la densité de courant sur la microdureté en bain de Watts [Kim88] et en bain au sulfamate de nickel [Banovic98, Schlesinger00, Fritz02]. Kim a montré en régime pulsé (en bain de Watts) qu’une augmentation de  $j_p$  (diminution de la taille de grain) permet d’obtenir une microdureté plus élevée [Kim88], l’effet inverse ayant été rapporté par Fritz dans le bain au sulfamate [Fritz02], ce qui suggère le rôle du rapport cyclique  $\theta$ . En régime continu, une augmentation de la dureté a pu être observée en bain de Watts [Schlesinger00] et bain de sulfamate [Banovic98, Fritz02] lorsque la densité de courant diminue. Il semble donc d’après ces résultats qu’il existe des conditions optimales définies par un couple ( $j_p, \theta$ ).

La figure IV.1 présente l’évolution de la microdureté en fonction de la densité de courant pour le régime continu et pour trois rapports cycliques différents. Pour une même densité de courant, lorsque le rapport cyclique diminue de 100 à 5%, (régime continu  $\rightarrow$  régime pulsé) la dureté est plus importante. Malgré une faible différence de microdureté entre les résultats obtenus pour  $\theta = 50\%$  et  $\theta = 20\%$ , les observations semblent être en accord avec les données bibliographiques [Qu03, Thiemig07, Cai08]. Une augmentation de la microdureté est également obtenue quand  $j_p$  diminue à  $\theta$  constant conformément à la bibliographie [Banovic98, Schlesinger00, Fritz02], cependant pour les faibles densités de courant l’écart entre le régime continu et le régime pulsé semble se réduire. Ces observations peuvent s’expliquer par plusieurs paramètres : la taille de grain, la nature des joints de grains et la contamination d’origine chimique. Dans le chapitre III, les différentes techniques de caractérisation ont mis en évidence une taille de grain plus importante pour le régime continu que pour le régime impulsif. Ceci peut donc expliquer la différence de microdureté observée. De plus, nous avons remarqué qu’une diminution de  $j_p$  permettait d’affiner la taille de grain tout en incorporant des impuretés dans le revêtement. Ce deuxième paramètre serait donc aussi à l’origine d’une dureté plus importante pour des densités de courant inférieures à 10 mA/cm<sup>2</sup>. Enfin la diminution de la taille de grain s’accompagne d’une modification de la nature même des joints de grains. Ce dernier point sera discuté par la suite.



**Figure IV.1 :** Evolution de la microdureté en fonction des conditions d’élaboration (la dispersion des mesures étant très faible, les barres d’erreurs sont inférieures à la largeur des points).

Dans le cas des  $j_p$  élevées la pureté des revêtements est relativement importante, supérieure à 99,99% pour un dépôt élaboré à 50  $\text{mA/cm}^2$  en régime continu. Ce qui suggère que pour ces revêtements seule la taille de grain influence les valeurs de microdureté. Pour les dépôts élaborés à des densités de courant plus faibles un effet conjoint de la diminution de la taille de grain et de l’augmentation de la contamination sont à prendre en compte ; cependant il est difficile de dire quel est le paramètre le plus influent à ce stade de la discussion.

La suite de nos travaux nous a amené à étudier la relation entre la taille de grain, l’orientation cristallographique et la microdureté.

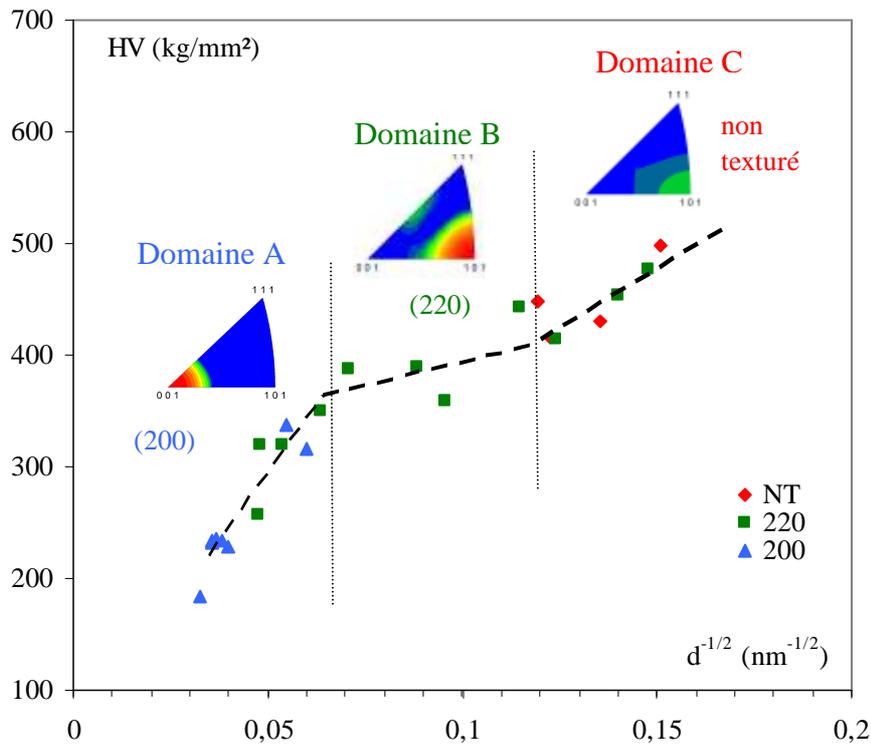
### A.I.2– Influence de la taille de grain et de l’orientation cristallographique sur la loi de Hall-Petch

Nous avons montré dans le chapitre III que les dépôts électrodéposés de nickel en bain sulfamate présentaient trois types de texture :  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  et une distribution isotrope (NT) pour une gamme de taille de grain comprise entre 30 nm et 750 nm. De plus, nous avons noté une augmentation de la contamination chimique lorsque la taille de grain diminue ( $j_p$  diminue). Nous allons étudier l’influence de ces deux aspects sur la loi de Hall-Petch. La figure IV.2 présente l’évolution de la dureté en fonction de la taille de grain obtenue par MET (chapitre III, C.I.5). Nous pouvons observer un durcissement lorsque  $d$  diminue selon l’équation (4.1).

$$H_v = H_{v0} + k \times d^{-n} \quad \text{avec } n= 1/2 \quad (4.1)$$

$H_v$  : Dureté

$H_{v0}$  et  $k$  : Constantes



**Figure IV.2** : Evolution de la dureté en fonction de  $d^{-1/2}$ .

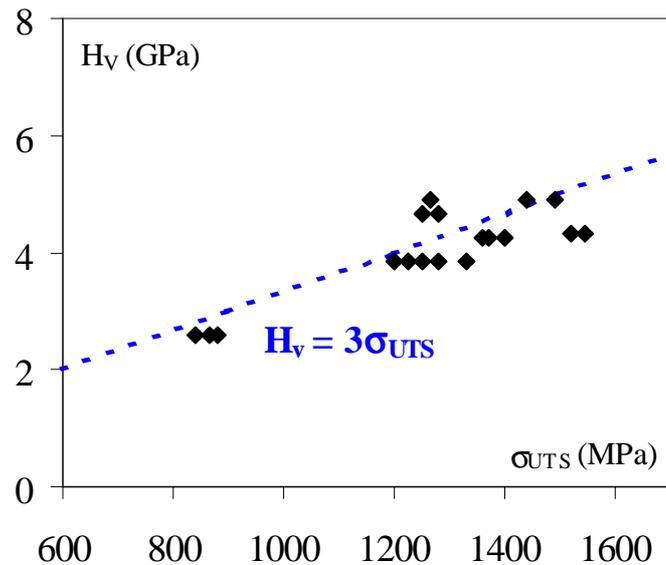
Ce résultat semble en accord avec des travaux antérieurs : une diminution de la taille de grain n'induit pas un adoucissement du matériau pour  $d > 20$  nm [Ebrahimi99, Meyers06]. Sur cette figure trois domaines de taille de grains sont mis en évidence A, B et C, ceux-ci diffèrent par leur orientation cristallographique et leur pente  $k$ . Le domaine A présente des grains de tailles comprises entre 224 - 750 nm et correspond à la texture  $\langle 100 \rangle$ . Pour le domaine B, l'orientation cristallographique prédominante est de type  $\langle 110 \rangle$  et la taille de grain varie entre 69 et 224 nm. La texture isotrope est associée au domaine C avec des tailles de grain variant de 30 à 69 nm.

La pente  $k$  de la loi de Hall-Petch dépend de la texture et suit l'ordre suivant  $k_{\langle 100 \rangle} > k_{NT} > k_{\langle 110 \rangle}$  cependant l'exposant  $n$  de l'équation (4.1) est égal à 0,5 pour les trois domaines étudiés. Ce résultat suggère que le mouvement des dislocations dans le grain régit la plasticité pour la gamme des tailles de grain considérées (30 nm – 750 nm) [Feugas03].

Afin de replacer nos résultats en regard de travaux conduits sur du nickel polycristallin de plus grande taille de grain [Feugas03], nous allons utiliser une relation dureté-contrainte. Cette relation a été fortement discutée pour les métaux polycristallins, nanocristallins et leurs alliages [Ebrahimi99]. Une analyse réalisée par Ebrahimi sur la dureté et la résistance à la traction pour le nickel montre que sur un large domaine de taille de grain, la dureté peut être déterminée selon la relation suivante :

$H_v = 3 \times \sigma_{UTS}$  (avec  $\sigma_{UTS}$  résistance à la rupture) [Ebrahimi99]. Notons que ce résultat a aussi été confirmé par Brooks plus récemment comme l'illustre la figure IV.3 [Brooks08]. Nous pouvons alors établir une transposition entre la loi de HP associée à la dureté et celle associée à la contrainte obtenue avant striction :

$$\sigma = \sigma_0 + k \times d^{-0,5} \quad (4.2)$$



**Figure IV.3 :** Evolution de la dureté en fonction de  $\sigma_{UTS}$  dans le cas du nickel [Brooks08].

La figure IV.4 présente l'évolution de cette contrainte ( $\sigma$ ) en fonction de la taille de grain pour les trois domaines considérés. Une continuité des résultats est également obtenue entre les revêtements étudiés dans nos travaux et les résultats obtenus sur du nickel de taille de grain micrométrique [Feaugas03]. La pente  $k$  de la loi de Hall-Petch est trouvée égale à  $0,18 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  ( $k_{\text{poly}}$ ) pour le nickel polycristallin de texture isotrope [Thomson77, Feaugas03, Hansen04] et de  $0,24 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  pour le nickel nanocristallin du domaine C (distribution cristalline isotrope). Cet écart peut être attribué à deux paramètres : une différence de pureté et/ou une différence de texture. Effectivement la composition chimique du nickel polycristallin donné au chapitre II, tableau II.2, montre une pureté inférieure à celle évaluée pour un dépôt du domaine C (C1). La texture entre ces deux échantillons est également légèrement différente, l'intensité des pics de DRX diffère pour ces deux matériaux. De plus le procédé d'élaboration conduit au développement de contraintes internes dans le cas des dépôts appartenant au domaine C, ce qui n'est pas le cas du nickel polycristallin. Pour les régimes A et B, la pente  $k$  diffère de celle des structures polycristallines isotropes. Comparativement à celles-ci,  $k$  est supérieure dans le domaine A ( $0,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) et inférieure dans le domaine B ( $0,12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ). Ce comportement est différent de celui rapporté par Conrad dans le cas du cuivre pour lequel la pente de Hall-Petch était inférieure pour la structure nanocristalline comparativement à la structure polycristalline sans pour autant qu'une réflexion sur le rôle joué par la texture ait été conduite [Conrad03, Conrad05]. Comme cela l'a été dit précédemment, l'électrodéposition est une méthode qui induit généralement de fortes contraintes internes ( $\sigma_i$ ) qui dépendent de la taille de grain [Natter98, Thiele05]. Celles-ci ont été estimées par l'analyse des profils de raies par la méthode de Williamson-Hall (chapitre II, §B.I), indiquant une diminution linéaire de  $\sigma_i$  lorsque la taille de grain augmente indépendamment de la texture (NT ou (110)), figure IV.5 (d'après les données chapitre III, § C.I.1). Ces résultats semblent conforter des travaux antérieurs [Thiele05] qui ont montré que les contraintes internes étaient plus élevées pour les faibles tailles de grain pour du nickel nanocristallin élaboré dans des conditions

voisines des nôtres. Dans le cas des tailles de grain supérieures à 100 nm, les  $\sigma_i$  n'ont pas pu être évaluées car les dépôts de type (200) appartenant à ce domaine présentent un seul pic de diffraction. Ces contraintes internes ont par la suite été soustraites à la contrainte totale ( $\sigma = \sigma_{\text{tot}} - \sigma_i$ ) afin d'obtenir une courbe corrigée, figure IV.6. Nous pouvons alors parler de « vraie » pente k de Hall-Petch. L'ordre qui a été trouvé est le suivant  $k_{\langle 100 \rangle} > k_{\text{NT}} > k_{\langle 110 \rangle}$  ce qui permet de confirmer la première analyse obtenue par les données de dureté.

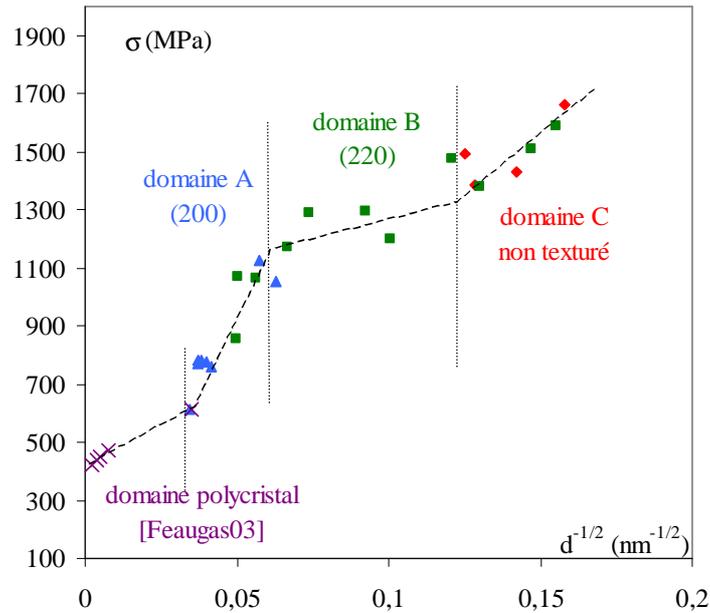


Figure IV.4 : Evolution de la contrainte en fonction de  $d^{-1/2}$ .

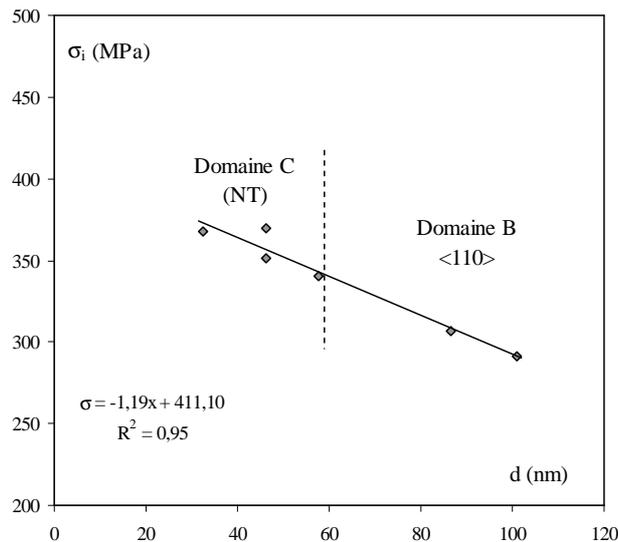
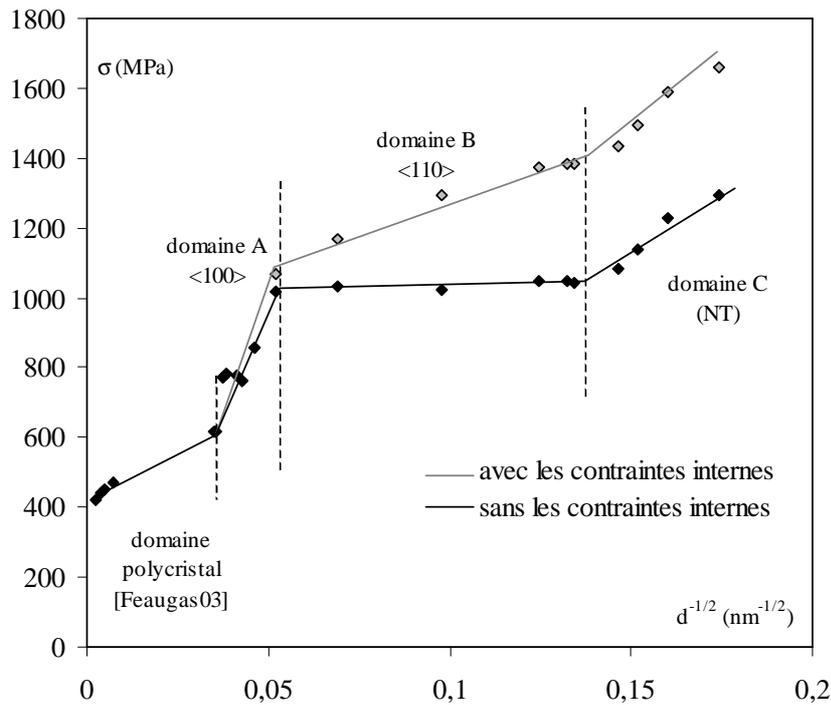


Figure IV.5 : Evolution des contraintes internes en fonction de la taille de grain.



**Figure IV.6:** Evaluation de l'influence des contraintes internes sur les contraintes totales.

A ce stade du travail, nous pouvons nous interroger sur l'origine des mécanismes physiques qui pourraient induire la dépendance de la pente  $k$  de la loi de Hall-Petch à la texture. La dureté des matériaux polycristallins a été le sujet d'investigations et de modèles expérimentaux considérables. Selon ces travaux, le processus de durcissement peut être lié à de nombreux phénomènes qui permettent ou non d'assurer la continuité de la déformation à travers les joints de grains et à travers les grains. Les investigations plus récentes sur les matériaux nanocristallins de taille de grain inférieure à 20 nm montrent une rupture avec la loi de Hall-Petch, et en particulier sur la valeur de l'exposant  $n$  de la relation (4.1) :  $n = -1$  [Swygenhoven00, Malygin07]. Les mécanismes de déformation évoqués pour décrire les joints de grains et la déformation des grains ont alors été revus afin de comprendre ce phénomène. Les travaux conduits en dynamique moléculaire, en microscopie électronique en transmission et les divers résultats issus d'essais mécaniques suggèrent une transition entre des mécanismes basés sur la multiplication des dislocations dans le grain vers un processus associé aux joints de grains lorsque la taille de grain diminue.

Différents mécanismes peuvent se produire à l'échelle des joints de grains ou proche de ceux-ci : l'empilement de dislocations, un durcissement de type « arbre de la forêt », le glissement aux joints de grains, la mobilité des joints de grains associée à un processus de diffusion-migration, la rotation aux joints de grains, la formation d'une zone proche du joint de grain présentant un comportement différent de celui du grain, le cisaillement des joints de grains associé à un empilement de dislocations, les joints de grains agissant comme sources de dislocations parfaites et/ou partielles assistées ou non par une concentration de contrainte, ... Certains de ces mécanismes fournissent une base physique à l'expression de la pente  $k$  de HP. Les approches les plus appropriées et qui sont compatibles avec les théories de durcissement, prennent en considération des phénomènes de

glissement aux joints de grains et l'accumulation des dislocations à proximité des joints de grains. Ces dernières mènent à la dépendance de la contrainte en fonction de la taille de grain. Nous développons ici un exemple basé sur des lois d'évolution des densités de dislocation proposé initialement par Mecking et Kocks [Mecking81] ainsi que Essmann et Mughrabi [Essmann79]. L'évolution de la densité de dislocation résulte d'une compétition entre un mécanisme de multiplication des dislocations et un mécanisme d'annihilation de dislocation. Cet aspect se traduit par une loi d'évolution de la densité de dislocations [Feaugas03]:

$$d\rho = \frac{d\gamma}{b} \left[ \frac{k_1}{d} + k_2 \times \sqrt{\rho} - 2 \times P \times y \times \rho \right] \quad (4.3)$$

$\gamma$ : déformation de cisaillement                      d: taille de grain                       $\rho$ : densité de dislocation

b: vecteur Burgers dislocation parfaite ou partielle

$k_2$ : libre parcours moyen associé à la taille de grain

$k_1$ : distribution de dislocation type "arbre de la forêt"

y et P sont respectivement la distance d'annihilation d'une dislocation et P la probabilité de cet événement. Cette démarche revient à négliger le poids des mécanismes intragranulaires (les termes d'annihilation et de multiplication associés aux dislocations sont négligés) dans la loi d'évolution de la densité de dislocation, nous obtenons alors:

$$\rho = \frac{k_1}{bd} \gamma \quad (4.4)$$

Puis, la contrainte de cisaillement ( $\tau$ ) et la déformation de cisaillement ( $\gamma$ ) peuvent être exprimées par:

$$\tau = \frac{\sigma}{M} = \alpha \times \mu \times b \times \sqrt{\rho} \quad \text{et} \quad \gamma = M \times \varepsilon_p \quad (4.5)$$

$\mu$ : module de cisaillement

$\varepsilon_p$ : contrainte plastique de tension

M: facteur d'orientation (facteur de Taylor) qui lie la contrainte de traction et la contrainte de cisaillement dans les systèmes de glissement actifs  $M \approx 3$  dans les c.f.c.

$\alpha$ : facteur géométrique qui exprime l'interaction élastique entre les dislocations

La pente k de la loi de Hall-Petch ( $\sigma \approx k \times d^{-1/2}$ ) est déduite des relations (4.4 et 4.5) en introduisant  $\delta = \sqrt{k_1}$ :

$$k = \alpha \mu b^{1/2} M^{3/2} \varepsilon_p^{1/2} \delta \quad (4.6)$$

Dans le cas présent  $\delta$  traduit un terme de production de dislocations associées aux dislocations géométriquement nécessaires présentes dans le grain. En effet, il a été monté dans le cas du nickel

polycristallin que le ratio  $d/k_1$  est de l'ordre de grandeur de la distance entre dislocations dans les joints de grains [Feaugas03]. De façon plus générale, l'expression du terme  $\delta$  dépend du mécanisme mis en jeu lors du processus de déformation.

Le mécanisme de glissement ou de cisaillement des joints de grains favorisé par un empilement de dislocations a été formalisé par Conrad [Conrad00]. Ce mécanisme conduit à une dépendance de la constante de la loi de Hall-Petch en fonction de l'énergie libre d'Helmholtz  $\Delta F$  associée à l'échange entre un atome et une lacune. Cette fonction est d'autant plus faible que la densité de lacune augmente. Selon Conrad, la déformation de cisaillement du joint de grain assistée par une contrainte interne, figure IV.7 (ici traduit par un empilement de dislocations) s'exprime comme [Conrad00]:

$$\dot{\gamma} = \frac{6 b v_D}{d} \sinh\left(\frac{v \tau_c}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T}\right) \quad (4.7)$$

$\dot{\gamma}$  : taux de cisaillement ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )

$b$  : vecteur Burgers

$d$  : taille de grain

$v_D$  : fréquence de vibration de Debye ( $10^{13} \text{ s}^{-1}$ )

$T$  : température

$k_B$  : constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )

$v$  : volume d'activation

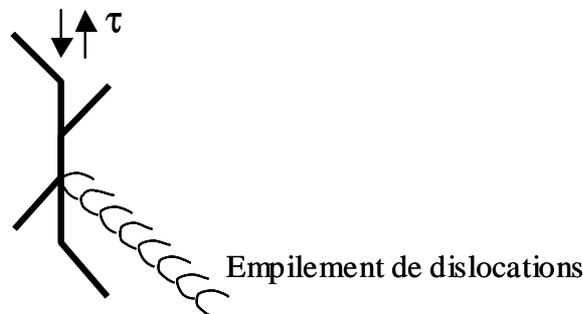
$\Delta F$  : énergie libre d'Helmholtz

$\tau_c$  : contrainte de cisaillement

En première approximation cette relation conduit à :

$$\sigma = M \tau \approx M \frac{\Delta F}{v} + M \frac{k_B T}{v} \left( \ln \frac{\dot{\gamma} d}{6 v_D b} \right) \approx A + B \ln(d) \quad (4.8)$$

Conrad montre que la relation est validée pour certains alliages ( $\text{TiAl}$ ,  $\text{Ni-P}$ ,  $\text{Nb}_{77}\text{Al}_{23}$ ,  $\text{NiAl}_3$ ) et deux métaux purs ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Pd}$ ) dans une gamme de taille de grains allant de 1 nm à 100 nm [Conrad00]. A notre connaissance ce résultat n'a pas été démontré pour le nickel pur.



**Figure IV.7** : Cisaillement du joint de grains engendré par un empilement de dislocations au joint de grains.

Lors de notre étude, les approximations et les incertitudes de mesure de dureté et de contraintes internes obtenues par DRX (chapitre III, §C.I.1), ne nous ont pas permis d'évaluer correctement la valeur de  $\Delta F$ .

Trois points sont à retenir de ces formalismes:

- $k$  associé aux modèles de production de dislocation est une fonction croissante de la densité de dislocations présentes dans les joints de grains, en d'autre terme du degré de désorientation moyen des grains.
- $k$  associé au modèle de glissement des joints de grains est une fonction décroissante de la densité de lacunes présentes dans le joint de grains, c'est-à-dire de la perte de cohérence cristallographique entre deux grains contigus.
- Les deux mécanismes sont sensibles à la présence de solutés au voisinage des joints de grains. Ces derniers ont un effet durcissant quelque soit le mécanisme considéré.

Dans une première approche nous avons tenté de lier la dépendance de la pente  $k$  à l'orientation cristallographique du grain à l'aide des notions de facteur de Taylor  $M$  et de facteur de Schmid. D'après l'équation (4.6),  $k$  est une fonction croissante de  $M$ . La description macroscopique du durcissement nécessite une loi de transition d'échelle reliant la contrainte macroscopique et la contrainte de cisaillement sur les différents systèmes de glissement actifs. Beaucoup d'approches permettent d'accéder à la valeur de  $M$ , parmi celles-ci le modèle de Taylor reste le plus répandu. Ce dernier consiste à minimiser l'énergie élastique tout en supposant l'uniformité des déformations. Le facteur de Taylor,  $M$  peut être directement déterminé à partir de la texture. Cette étape a été réalisée à l'aide du logiciel OIM-analyse de TSL pour les trois régimes (textures NT,  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ) dans le cas de trois dépôts élaborés en régime continu. Les systèmes de glissement retenus sont  $\langle 110 \rangle \{ 111 \}$  pour les dislocations parfaites ( $b$ ) (12 systèmes de glissement) et  $\langle 112 \rangle \{ 111 \}$  pour les dislocations partielles ( $b_p$ ) (12 systèmes de glissement) (tableau IV.1). Peu de différences sont observées entre les trois domaines indépendamment de la nature des dislocations. La valeur de  $M$  pour les trois textures considérées dans le travail actuel ne peut pas expliquer les différences observées sur les valeurs de  $k$ . Bien que  $M$  soit tout à fait semblable pour l'orientation  $\langle 100 \rangle$  et NT, nous observons une différence de la valeur de la pente  $k$  (figure IV.6) pour ces deux régimes. En conséquence, une différence dans les modes de déformation des grains ne peut pas être un élément concluant pour distinguer les pentes  $k$  obtenues dans ce travail.

Dans le même ordre d'idée, le nombre de systèmes de glissement qui peuvent être activés en terme de facteur de Schmid, est donné dans le tableau IV.1. Si nous considérons le nombre de systèmes de glissement potentiellement activables en terme de facteur de Schmid, la déformation devrait être plus facile pour l'orientation  $\langle 100 \rangle$  que pour  $\langle 110 \rangle$  indépendamment de la nature des dislocations. Ce résultat n'est pas en accord avec le fait que  $k_{\langle 100 \rangle}$  est supérieur à  $k_{\langle 110 \rangle}$ . Ainsi il n'y a pas d'accord satisfaisant avec la pente de Hall-Petch et l'activité potentielle des glissements dans le grain.

Domaine	texture	d (nm) [condition de dépôt]	Facteur de Taylor (M)		Nombre de système de glissement	
			b	b <sub>p</sub>	b	b <sub>p</sub>
A	100	750 [C50]	3,11	2,93	8	4
B	110	112 [C5]	2,92	2,83	6	2
C	NT	64 [C1]	3,08	2,95	-	-

**Tableau IV.1:** Evaluation du facteur de Taylor M et des systèmes de glissement pour trois dépôts élaborés en régime continu correspondant aux trois domaines de texture.

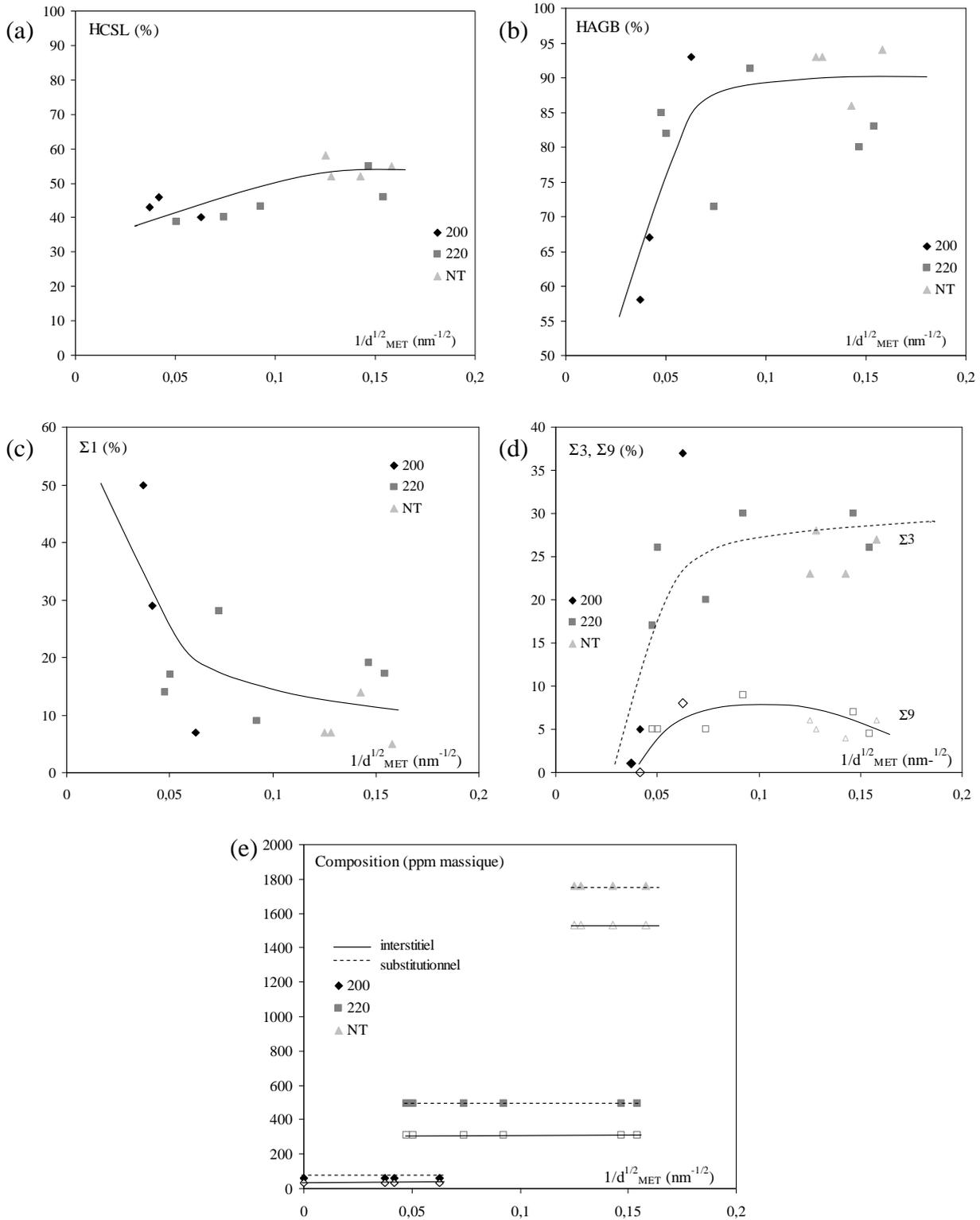
Dans une deuxième approche du problème, nous considérons que l'effet de texture sur la pente  $k$  peut être expliqué par la nature des joints de grains caractérisés par deux indices : les CSL (Coincidence Site Lattice) et les AGB (Angle Grain Boundary), cf. figure IV.8 et annexe 6. En particulier, nous observons une augmentation des joints de grains de faible coïncidence (augmentation de la fraction de HCSL) et une augmentation des joints de grains de forte désorientation (augmentation du pourcentage en HAGB) quand la taille de grains diminue, figure IV.8.a et IV.8.b. Les trois domaines explorés peuvent donc être classés non seulement par leurs textures cristallographiques mais peuvent également être distingués par les angles de désorientations entre les grains et l'indice de coïncidence CSL associé aux joints de grain (figure IV.8.c et IV.8.d). En particulier pour les faibles CSL (LCSL), nous pouvons observer une progressive disparition des joints de grains de type  $\Sigma 1$  au profit des joints de grains de type  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 9$  lorsque la taille de grain diminue.

A travers les différents travaux de la littérature, deux mécanismes concurrents ont pu être mis en évidence : l'émission de dislocations aux joints de grains et le glissement aux joints de grains. Le premier est rendu plus difficile lorsque la désorientation (AGB) augmente (augmentation de la densité de dislocations aux joints de grains). Le second devient plus facile lorsque la proportion de joints de grains de faible coïncidence augmente (désordre plus grand au sein des joints de grains) en raison d'une augmentation de la densité de lacunes. L'influence de ces deux effets sur la gamme de taille de grain étudiée, est prise en compte en considérant une loi additive  $k = k_{AGB} + k_{CSL}$ . Pour le domaine A, la prédominance des joints de grains de type  $\Sigma 1$  (figure IV.8.c) implique qu'il y a peu de lacunes, le mécanisme de déformation qui intervient est donc un mécanisme d'émission de dislocations aux joints de grain. Le fait que  $k_{<100>}$  soit plus grand que  $k_{poly}$  ne peut être associé qu'à la nature des joints de grains (les analyses EBSD montrent une forte proportion de HAGB (62%) et une proportion conséquente de LCSL (50%)), les deux mécanismes de déformation sont donc difficiles à mettre en œuvre. C'est donc la pureté du matériau qui nous permet de privilégier un mécanisme par rapport à l'autre (pureté domaine A (99,99%) > pureté du nickel polycristallin (99,57%)). Les contaminants agissent comme éléments bloquants au glissement du joint de grain, dans ce cas, malgré le fort pourcentage de HAGB c'est un mécanisme d'émission de dislocations qui va avoir lieu pour le domaine du polycristal. Dans le domaine B, le nombre de lacunes dans les joints de grains est plus élevé (augmentation des  $\Sigma 3$  au détriment des  $\Sigma 1$  et augmentation de la proportion de HAGB). Le

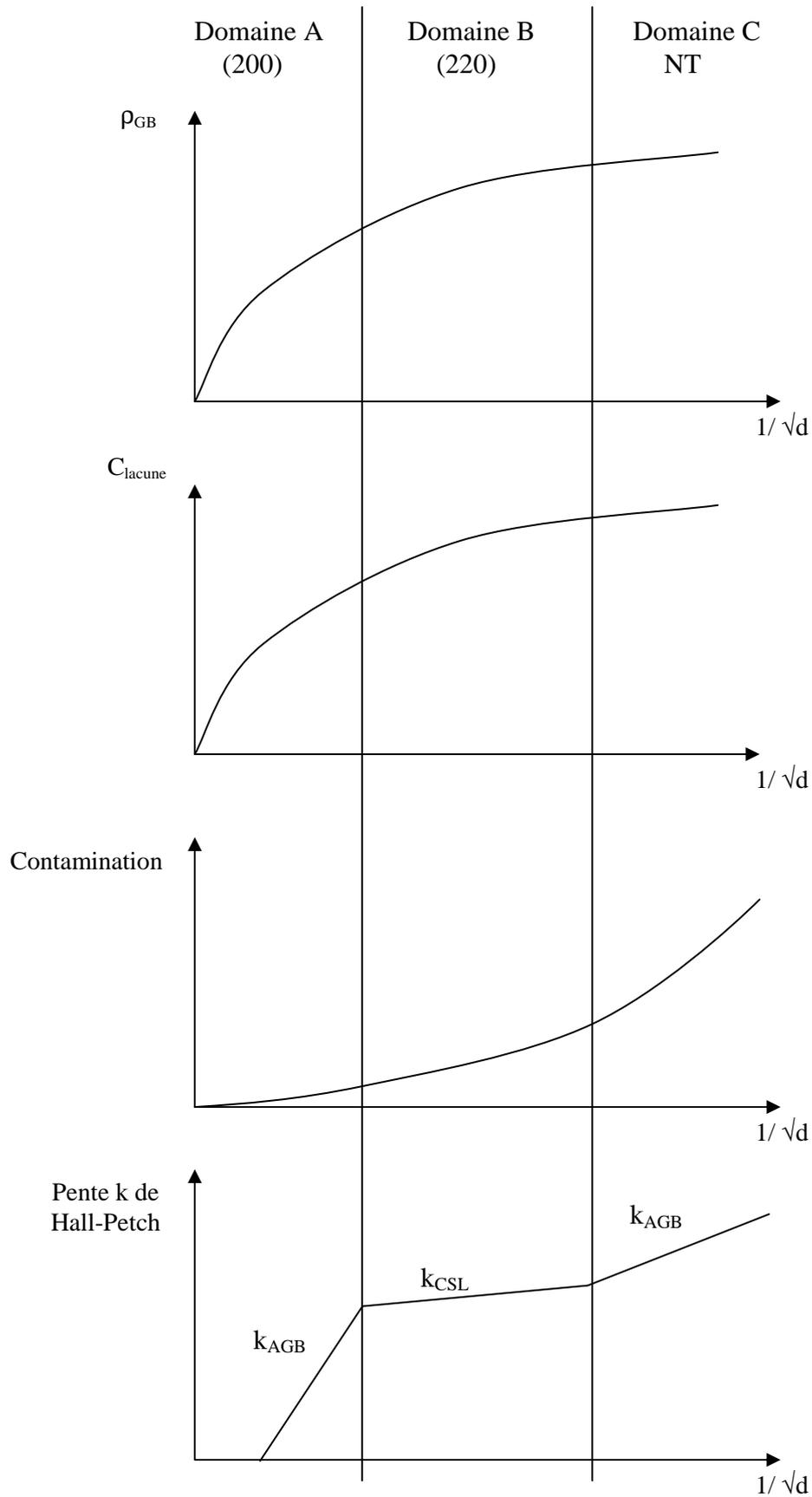
mécanisme de cisaillement au joint de grains prédomine probablement dans ce domaine (désordre plus important dans les joints de grains) d'où une faible dépendance de la contrainte en fonction de la taille de grain (pente  $k$  très faible, figure IV.6). Pour le dernier domaine C, les valeurs des proportions de CSL et de HAGB sont importantes (figure IV.8.a et IV.8.b) mais la valeur de la pente  $k$  est grande. Le mécanisme d'émission de dislocations semble donc prédominer sur le glissement au joint. Ce résultat suggère que les impuretés agissent comme éléments bloquant le glissement aux joints de grains dans ce régime. La figure IV.8.e présente l'évolution de la composition en ppm massique ; évolution de la concentration des solutés de type interstitiels (H, C, O) et évolution de la concentration en soluté de substitution (Fe, Co, Cu, Cl) dans les différentes familles de dépôts. Les solutés de substitution présentent toujours une teneur plus importante que les solutés interstitiels.

La figure IV.9 récapitule les différents effets influençant la loi de Hall-Petch. Dans ces conditions, pour le domaine A, le mécanisme d'émission de dislocations prédomine mais devient plus difficile lorsque la taille de grain diminue. Pour les revêtements appartenant au domaine B, le mécanisme de cisaillement au joint de grains intervient, la taille de grain a donc très peu d'influence sur la microdureté. Pour les dépôts faits à faible  $j_p$  (domaine NT) les fortes valeurs de microdureté sont principalement dues à l'incorporation d'éléments étrangers dans les couches élaborées. Pour conclure, l'orientation cristallographique des grains et la nature des joints de grains peuvent clairement modifier la loi Hall-Petch avec une concurrence entre les différents mécanismes physiques qui se produisent près des joints de grains.

Notons que dans notre approche nous n'avons pas pris en compte le rôle des lacunes qui pouvaient être créés lors du procédé d'élaboration. Néanmoins, les rendements élevés obtenus lors de notre étude (tableau III.1 du chapitre III) laissent supposer que peu de lacunes sont créées pendant l'électrodéposition. La présence de lacunes peut modifier les mécanismes de déformation et en particulier le glissement aux joints de grains (fragilisation du dépôt par l'hydrogène) [Fukai03, Du10]. Fukai montre que l'insertion d'hydrogène dans les revêtements pendant l'électrodéposition se ferait sous la forme d'amas associant des lacunes et des atomes d'hydrogène [Fukai03]. Une étude réalisée par Du a montré l'influence des lacunes en utilisant des simulations par dynamiques moléculaires dans le cas de l'aluminium, la présence de lacunes au voisinage des joints de grains de type  $\Sigma 3$  favorise le glissement au GB et permet d'augmenter la diffusion aux joints de grains [Du10]. Il semble alors intéressant de mesurer la densité de lacunes présentes dans nos couches, ce point reste à l'étude pour le moment.



**Figure IV.8:** Evolution de la fraction des joints de grain de faible coïncidence (HCSL) (a), des joints de grain de forte désorientation (HAGB) (b), des joints de grain de forte coïncidence  $\Sigma 1$  (c),  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 9$  (d), de la composition pour les trois domaines de texture (e).



**Figure IV.9:** Récapitulatif de l'influence de différents paramètres sur la pente k de Hall-Petch.

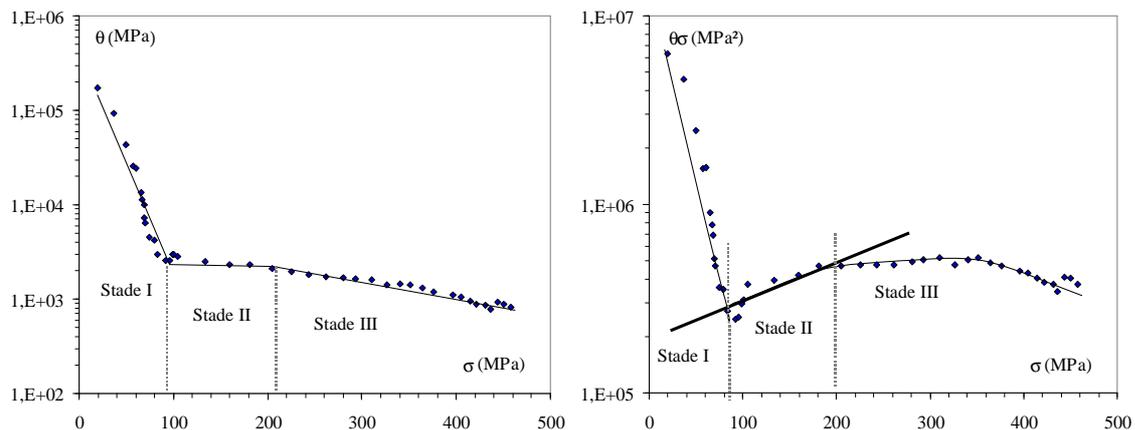
## A.II – Essai de traction simple

### A.II.1 – Déformation par traction simple : généralités

La suite de la caractérisation mécanique a été réalisée par le biais d'essais de traction simple sur un système complexe substrat/revêtement. Le but de cette partie est de présenter les résultats préliminaires de ces essais mécaniques. Nos objectifs sont les suivants :

- tester l'adhérence de nos revêtements sous contrainte,
- mesurer les conséquences d'un revêtement nanométrique sur le comportement mécanique global du système substrat/revêtement,
- évaluer la possible transmission du glissement du substrat vers le revêtement et vis versa.

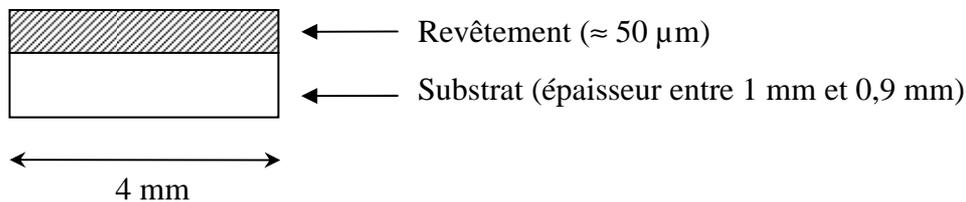
D'un point de vue phénoménologique, le comportement élasto-plastique des métaux est caractérisé par la limite d'élasticité  $\sigma_0$  et le taux d'écrouissage  $\theta$  ( $\theta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon_p}$ ). Ce dernier paramètre évoluant au cours de la déformation plastique (figure IV.10), conduit à la définition de stades d'écrouissage (I, II, III, ...) pour lesquels il est possible d'associer des mécanismes physiques de la déformation à l'échelle des dislocations. La conséquence d'une diminution de la taille de grain sur l'écrouissage est une question importante qui peut nous renseigner sur les mécanismes mis en jeu lors de la déformation plastique de la structure nanocrystalline.



**Figure IV.10** : Evolution du taux d'écrouissage en fonction de la contrainte pour un nickel polycristallin de 168  $\mu\text{m}$  (substrat) selon deux représentations [Haddou03].

## A.II.2 – Méthodologie

La méthodologie générale consiste à usiner des éprouvettes de traction dans des plots de nickel polycristallin (cotes données figure II.37), ce matériau est celui qui a été utilisé jusqu'à présent comme substrat. Ces éprouvettes sont ensuite revêtues d'un dépôt de nickel d'épaisseur 75  $\mu\text{m}$ , puis un polissage électrochimique (chapitre II, §C.I.2) est réalisé avant l'essai de traction afin de s'affranchir des effets de surface (surface lisse). Cet électropolissage permet de supprimer 25  $\mu\text{m}$ . L'étude, conduite en traction simple, est réalisée *in-situ* sous MEB avec une vitesse de déformation de 0,1 mm/min. Des arrêts successifs à différents taux de déformation sont réalisés afin de prendre des clichés représentatifs de l'évolution de l'état de surface et de suivre l'évolution de la déformation. Après chaque arrêt l'échantillon tend à se relaxer (moins de 10 MPa). Cependant, ces arrêts ne modifient pas la courbe de traction (finale) obtenue sans effectuer d'arrêt. Nos travaux portent sur une structure « composite » (substrat + couche) caractérisée par des essais de traction simple uniaxiale. Il nous faut alors prendre en compte l'influence du substrat, la présence de celui-ci peut en effet modifier le comportement mécanique par le biais de l'interface couche/substrat (contraintes d'incompatibilité de déformation entre le revêtement et le substrat). La figure IV.11 schématise la section de l'éprouvette de traction. Les différences qui pourront être observées sur les courbes de traction ne peuvent donc provenir que des effets « plastiques » liés à la couche.



**Figure IV.11** : Section des éprouvettes de traction (substrat + couche).

La contrainte locale du système peut s'exprimer selon un schéma composite qui conduit à :

$$\sigma_{tot} = f_{rev} \times \sigma_{rev} + f_{sub} \times \sigma_{sub} \quad (4.9)$$

$\sigma_{tot}$  : contrainte obtenue pour l'ensemble (substrat + revêtement)

$f_{rev}$  : fraction surfacique du revêtement  $f_{rev} = \frac{S_{rev}}{S_{tot}}$

$\sigma_{rev}$  : contrainte associée au revêtement seul

$f_{sub}$  : fraction surfacique du substrat  $f_{sub} = \frac{S_{sub}}{S_{tot}}$

$\sigma_{sub}$  : contrainte associée au substrat

avec  $f_{rev} + f_{sub} = 1$

Connaissant, la limite d'élasticité du substrat  $\sigma_{0sub}$ , il est alors possible d'en déduire la limite d'élasticité du revêtement  $\sigma_{0rev}$  à partir de celle obtenue sur la courbe de traction traduisant le comportement global du système revêtement/substrat  $\sigma_{0tot}$  :

$$\sigma_{0rev} = \frac{1}{f_{rev}} [\sigma_{0tot} - (1 - f_{rev}) \sigma_{0sub}] \quad (4.10)$$

Dans notre cas, la géométrie de notre système conduit à une valeur de  $f_{rev}$  de l'ordre de 4,76%.

Les premières études ont été réalisées sur deux dépôts élaborés en régime continu ( $\theta = 100\%$ ) pour :

- une densité de courant de 50 mA/cm<sup>2</sup> (C50) conduisant à une taille de grain 750 nm, une texture <100> et une grande pureté chimique (> 99,99%).

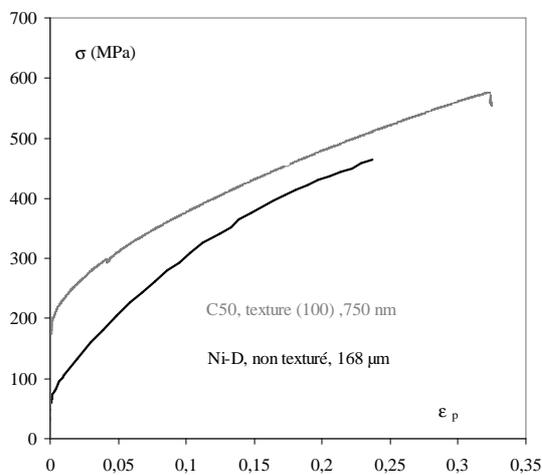
- une densité de courant de 1 mA/cm<sup>2</sup> (C1) développant un revêtement de taille de grain de 64 nm, non texturé et de pureté moindre (présence d'éléments substitutionnels et interstitiels).

### **A.II.3 – Comportement en traction simple et observations MEB**

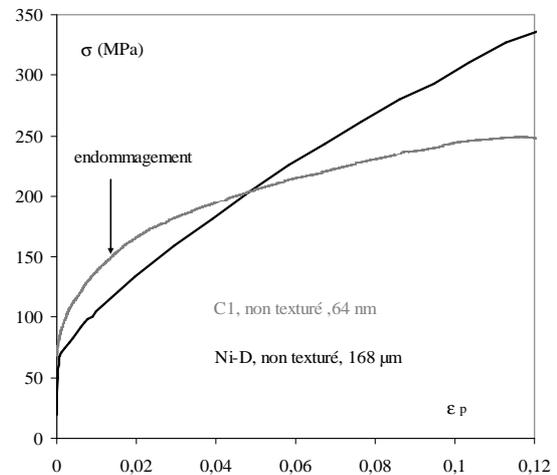
La figure IV.12 présente l'évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la déformation pour trois échantillons (deux dépôts et le substrat). Nous pouvons observer que la contrainte d'écoulement est plus importante que celle du substrat dans le cas du substrat revêtu par un dépôt C50, figure IV.12.a. Ainsi, nous mettons en évidence un durcissement important associé à la présence de la couche sur le substrat. Le résultat est plus nuancé dans le cas du revêtement C1 (figure IV.12.b), un durcissement similaire à celui observé pour C50 est obtenu lors des premiers stades de déformation, mais ce dernier ne s'étend pas sur une large plage de déformation ( $\epsilon_p < 1\%$ ) en raison de la présence d'un endommagement précoce. Les revêtements et le substrat étant composés de la même matrice, le comportement observé ne peut provenir que d'un effet durcissant de la surface (dû à la couche électrodéposée) associé au développement de contraintes internes et/ou de piégeage des sources de dislocations en surface. Il peut aussi y avoir accumulation d'une densité de dislocation à l'interface substrat/couche entraînant ainsi un durcissement de l'ensemble.

En appliquant le formalisme proposé précédemment (eq. 4.10), nous en déduisons les limites d'élasticité des deux revêtements :  $\sigma_{0rev}(C50) \approx 2515$  MPa et  $\sigma_{0rev}(C1) \approx 830$  MPa. C'est valeurs peuvent être confrontée à celles obtenues en micro-dureté ainsi qu'à la limite d'élasticité du substrat. Les valeurs de contraintes trouvées sont largement supérieures à la contrainte obtenue pour le polycristal (70 MPa). Pour le dépôt C50, d'orientation (100), la limite d'élasticité prévue par les mesures de dureté est de l'ordre de 770 MPa, c'est-à-dire bien inférieure à 2515 MPa. Ce résultat suggère d'une part une forte anisotropie de comportement (entre l'étude en traction simple conduite dans le plan du revêtement et en microdureté conduite perpendiculairement au plan du revêtement) et d'autre part l'existence de contraintes internes (anisotropes ou non) développées au voisinage du

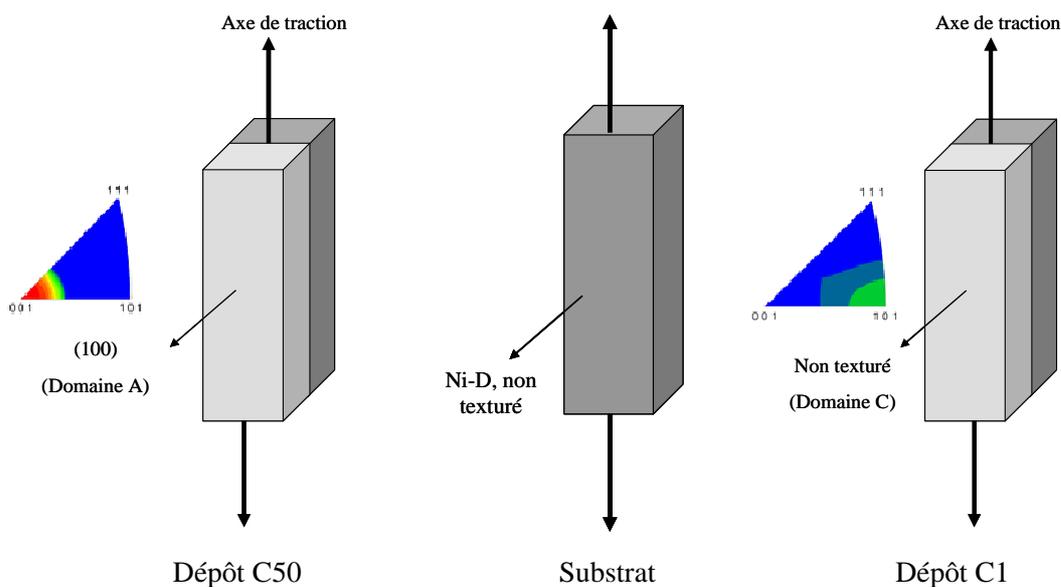
substrat. Pour le revêtement C1, non texturé, la contrainte obtenue en microdureté était d'environ 1500 MPa donc supérieure à celle mesurée lors de l'essai de traction (830 MPa). Nous avons pu constater un endommagement précoce du film (plusieurs petites fissures à la surface), celui-ci peut être dû à des contraintes internes très importantes comme nous avons pu le constater dans le domaine C correspondant à de petites tailles de grains. Le revêtement comme le substrat ne présentent pas de texture morphologique et cristallographique capable d'expliquer une anisotropie de comportement tel que celui observé. Ainsi une perte d'adhérence partielle du revêtement sous charge dès les premiers temps de déformation semble être l'origine la plus probable de nos observations. La taille de grain de cet échantillon est probablement critique car elle ne permet pas l'émission de dislocations permettant d'accommoder la déformation plastique, ni le temps nécessaire aux contraintes internes de se relaxer.



(a) dépôt 50 mA/cm<sup>2</sup> (C50)

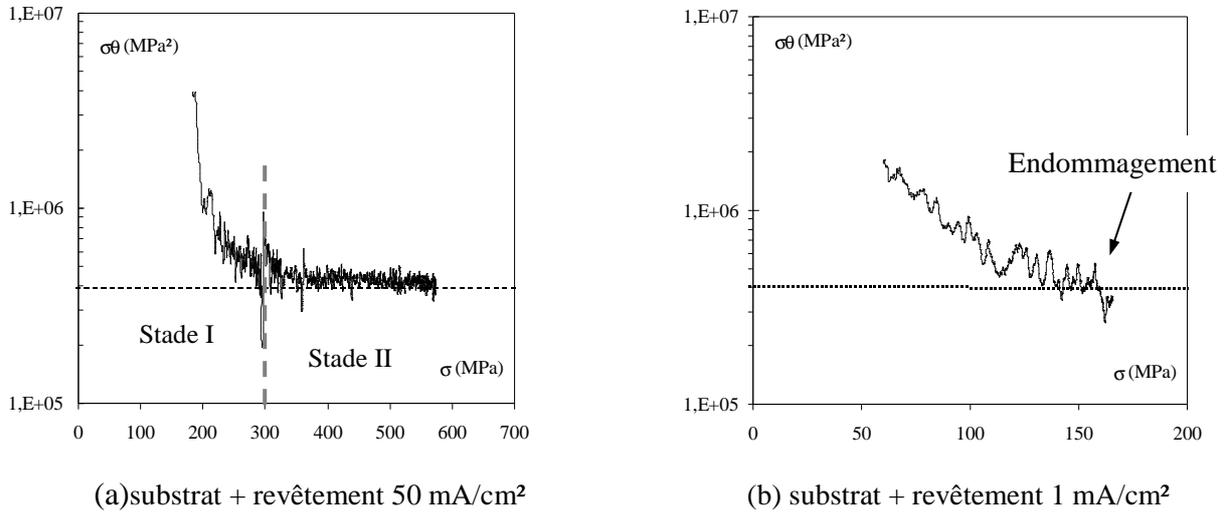


(b) dépôt 1 mA/cm<sup>2</sup> (C1)



**Figure IV.12** : Courbes de traction pour les deux dépôts étudiés (a et b) et illustration du sens de traction par rapport à la texture des échantillons

Dans les régimes supposés non-endommagés, nous avons calculé les taux d'écrouissage (figure IV.13). Dans les premières étapes de la déformation, nous observons un premier stade d'écrouissage (stade I) très similaire à celui observé pour le substrat (figure IV.10). L'ordre de grandeur du produit  $\sigma.\theta$  est le même pour le substrat et les structures composites étudiées. En revanche, la plage de contraintes diffère. A la suite du stade I, nous observons un régime II pour lequel le produit  $\sigma.\theta$  est une constante ( $4. 10^5 \text{ MPa}^2$ ). Ce résultat démontre que le mécanisme prépondérant dans ce régime est un mécanisme d'émission de dislocations aux joints de grains. En effet ce dernier conduit à une valeur constante du produit  $\sigma.\theta^1$  alors qu'un mécanisme de durcissement associé à l'interaction intragranulaire entre les dislocations conduit à une dépendance linéaire en fonction de la contrainte du produit  $\sigma.\theta^2$ . Ainsi, la plasticité dans ce régime semble être dictée par le revêtement qui générant des contraintes internes au sein du substrat, retarde probablement sa déformation. Ce dernier point doit être confirmé par des observations en MET.

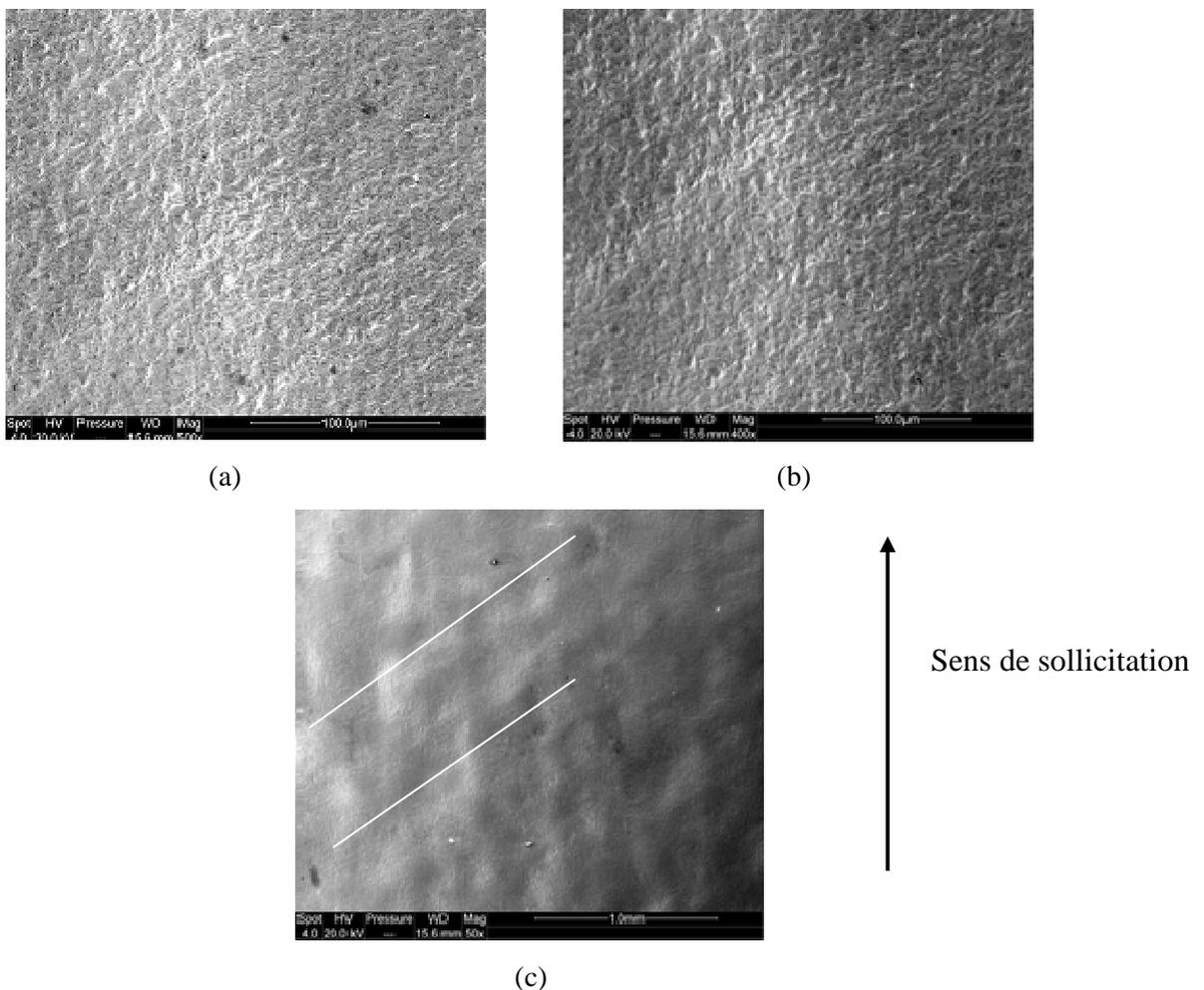


**Figure IV.13** : Evolution du taux d'écrouissage pour les deux dépôts étudiés (a : C50, 750 nm et b : C1, 64 nm) d'après la représentation de Mecking [Mecking81].

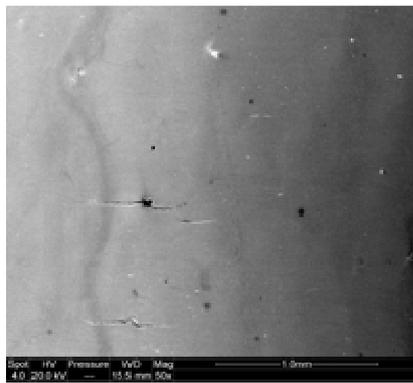
<sup>1</sup> Modèle d'émission de dislocations au joint de grain :  $\sigma\theta = A$ , démonstration  $\sigma \approx k d^{-1/2}$ , d'après la définition de k (eq. 4.6), nous obtenons  $\sigma = \alpha\mu b^{1/2} M^{3/2} \delta d^{-1/2} \epsilon_p^{1/2}$ , en posant  $B = \alpha\mu b^{1/2} M^{3/2} \delta d^{-1/2}$ , nous pouvons obtenir  $\sigma^2 = B^2 \epsilon_p$ , en dérivant la relation  $2\sigma d\sigma = B^2 d\epsilon_p$  et donc  $2\sigma\theta = B^2$ , nous pouvons alors noter que  $\sigma\theta = \frac{B^2}{2} = A$

<sup>2</sup> Modèle de dislocation :  $\sigma\theta = A \sigma$ , démonstration  $\sigma = \alpha\mu b M \sqrt{\rho}$  et d'après l'éq. 4.3  $d\rho = \frac{k_2}{b} \sqrt{\rho} d\gamma = \frac{k_2 M}{b} \sqrt{\rho} d\epsilon_p$  donc  $\frac{d\rho}{\sqrt{\rho}} = \frac{k_2 M}{b} d\epsilon_p = \frac{k_2 M}{b} \frac{d\sigma}{\theta}$  en intégrant cette relation nous obtenons  $\sqrt{\rho} = \frac{k_2 M}{2\theta b} \sigma$ . En remplaçant dans la première relation, nous obtenons  $\sigma = \alpha\mu b M \frac{k_2 M}{2\theta b} \sigma$ , ou encore  $\sigma\theta = \left( \frac{\alpha\mu M^2 k_2}{2} \right) \sigma$  donc la constante A correspond au terme  $A = \frac{\alpha\mu M^2 k_2}{2}$

Une différence de comportement entre les deux revêtements est observée sur la courbe de traction mais également sur les images obtenues par microscopie à balayage. Le revêtement C50 semble pouvoir accommoder la déformation imposée car aucune fissure n'est apparue sur la surface du revêtement, figure IV.14. Progressivement (en termes de déformation), nous pouvons constater l'apparition d'une légère rugosité de surface et la présence de ligne de glissement peu distinctes à un taux d'écroutissage plus important (figure IV.14.c). Pour le revêtement C1, des fissures ductiles apparaissent dès les premiers stades de déformation (inférieures à 5%), figure IV.15. Ces fissures semblent s'amorcer sur les défauts présents à la surface de l'échantillon et sont perpendiculaires à la sollicitation. Plus le taux de déformation augmente, plus le nombre et la taille des fissures augmentent. De plus, sur la figure IV.15.b nous pouvons observer des zones de superplasticités. Ces facettes de ruptures sont similaires à celles observées par Kumar sur du nickel nanocristallin de taille de grain proche de 30 nm [Kumar03].

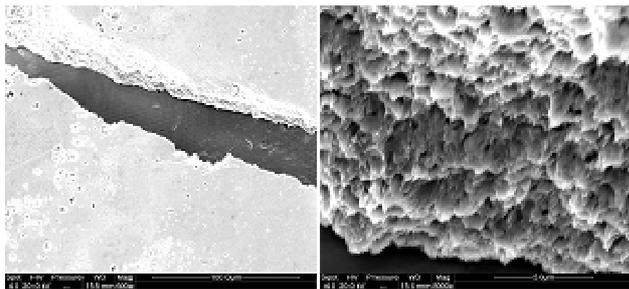


**Figure IV.14** : Images obtenues sur un revêtement élaboré en régime continu à 50 mA/cm<sup>2</sup> après déformation de 20% (a) et 30% (b) et légère apparition des lignes de glissement à plus fort grossissement pour une déformation de 30% (c).

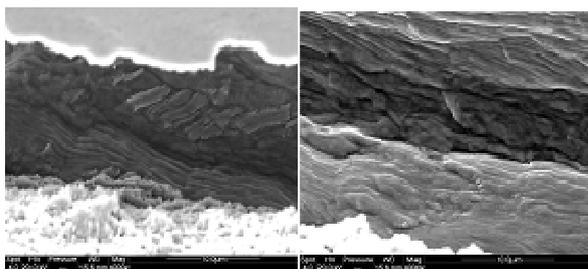


(a)

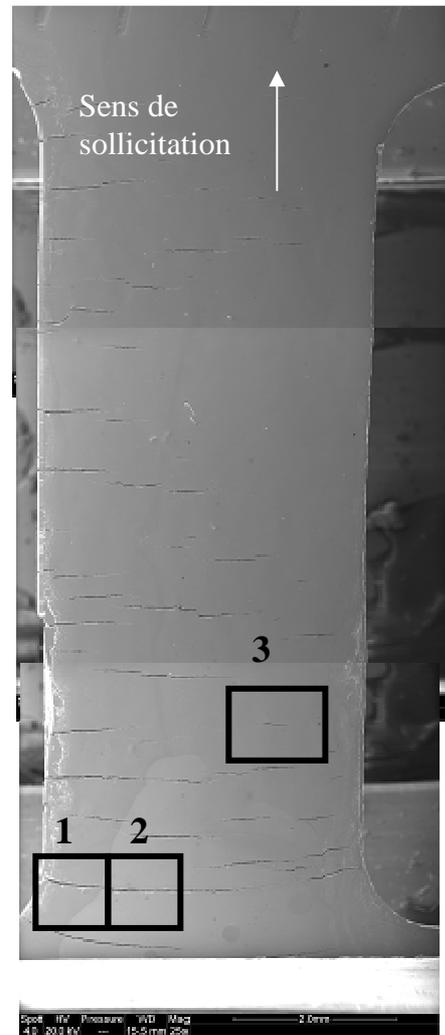
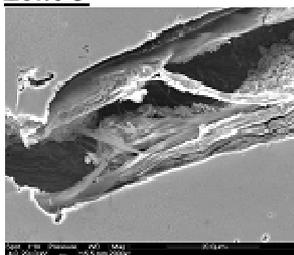
**Zone 1**



**Zone 2**



**Zone 3**



(b)

**Figure IV.15 :** Images obtenues sur un revêtement élaboré en régime continu à 1 mA/cm<sup>2</sup> après une déformation de 5% (a) et 12% (éprouvette entière) (b).

Les résultats préliminaires ont permis de mettre en évidence un durcissement marqué, ainsi qu'une capacité des revêtements à se déformer avant qu'intervienne un endommagement. La zone affectée au sein du substrat (phase molle) par la présence du revêtement (phase dure) reste un sujet ouvert pour de futurs travaux.

## B- PROCEDURES DE L'ETUDE POUR LA REACTIVITE

### B.I- Echantillons d'études

Dans le chapitre III, une classification des revêtements suivant trois familles de texture a été établie, différentes tailles de grains pouvant être obtenues pour chaque famille. Pour cette étude, nous avons donc choisi d'analyser dans chaque classe de texture deux dépôts présentant respectivement la plus grande et la plus petite taille de grain. En plus de nos revêtements, des échantillons étalons (monocristaux et polycristaux) ont été également analysés. Le tableau IV.2 regroupe les caractéristiques (texture, taille de grain) obtenus pour chaque dépôts et étalons. Avant d'étudier la réactivité de ces dépôts, ceux-ci sont préparés suivant la méthode décrite dans le chapitre III (élaboration par chronopotentiométrie). Les caractéristiques (texture, composition) du nickel polycristallin de taille de grain 168  $\mu\text{m}$  (Ni-D) ont été données dans le chapitre II. Les monocristaux de nickel ((100), (110) et (111)) sont des barreaux cylindriques de diamètre 1 cm fourni par la société Goodfellow de pureté 99,999%. Ils ont été obtenus par la méthode de Bridgman-Stockbarger et présentent une densité initiale de dislocations inférieure à  $10^{-12} \text{ m}^{-2}$ . Le nickel nanocristallin (nano GF) est également fourni par la société Goodfellow, la pureté de cet échantillon a été évaluée dans le chapitre III, tableau III.13.

Famille	Dépôts et échantillons	Conditions	$d_{\text{MET}}$ (nm)
(100)	C50	$\theta = 100\%$ , $j_p = 50 \text{ mA/cm}^2$	750
	<b>P5028</b>	$\theta = 20\%$ , $j_p = 250 \text{ mA/cm}^2$	575
	Monocristal (100)	-	-
(110)	C5	$\theta = 100\%$ , $j_p = 5 \text{ mA/cm}^2$	112
	<b>P5595</b>	$\theta = 5\%$ , $j_p = 100 \text{ mA/cm}^2$	42
	Monocristal (110)	--	-
Non Texturé	C1	$\theta = 100\%$ , $j_p = 1 \text{ mA/cm}^2$	64
	<b>P128</b>	$\theta = 20\%$ , $j_p = 5 \text{ mA/cm}^2$	35
	Ni-D	-	168000
	Nano GF	-	42
(111)	Monocristal (111)	-	-

**Tableau IV.2** : Dépôts et étalons étudiés en réactivité électrochimique ( $d_{\text{MET}}$  établie par la corrélation obtenue dans le chapitre III, § C.I.5).

## B.II – Stratégie de l'étude

Avant de décrire la stratégie de notre étude, nous pouvons rappeler que différents paramètres peuvent affecter la réactivité électrochimique. Certains sont de type métallurgique (taille de grains, joints de grain, contraintes internes, pureté, texture) mais d'autres caractérisent la surface (rugosité, contamination de surface).

L'influence de l'orientation cristallographique de monocristaux de nickel sur le comportement électrochimique a été étudiée en milieu acide sulfurique. Selon Marcus, la densité de courant de dissolution suit l'ordre  $j_{(110)} > j_{(100)} > j_{(111)}$  en milieu acide sulfurique à 0,05M [Marcus79] et la passivation serait plus rapide pour le monocristal (111) par rapport aux deux autres [Marcus79]. Une autre séquence a été mise en évidence pour une concentration en acide de 1M ( $j_{(100)} > j_{(110)} > j_{(111)}$ ) [Alonzo96].

L'influence de la taille de grain de revêtements électrodéposés a été étudiée en solution  $H_2SO_4$  1M suggérant une vitesse de dissolution anodique légèrement plus faible pour les faibles tailles de grain [Mishra04] mais un courant passif plus élevé pour la structure nanocristalline [Rofagha91, Mishra04]. Cependant aucune différence de comportement n'a été observée en milieu 1M pour des échantillons massifs de tailles de grains comprises entre 18 et 168  $\mu m$  [Sahal06]. Des analyses MEB ont permis de montrer qu'il n'y avait pas de dissolution préférentielle aux joints de grains [Sahal06]. Une étude plus récente semble montrer une meilleure résistance à la corrosion en milieu NaCl (5%) lorsque les joints de grains sont faiblement désorientés (pourcentage élevé de faibles CSLs) [Roy08]. D'autres études réalisées sur des métaux cubiques à faces centrées ont montré une forte résistance à la corrosion intergranulaire associée à la présence de joints de grain de faible désorientation ( $\Sigma < 29$ ) dans le cas du cuivre [Miyamoto02] et de l'aluminium [Kim01]. De rares études font référence à l'influence de la composition (et en particulier du soufre) sur la réactivité de revêtements électrodéposés de nickel, sans caractériser ce paramètre [Rofagha91, Mishra04]. Cependant, sur des échantillons massifs de nickel, il a été démontré que la présence de soufre favorise la dissolution du métal avec dans certains cas des phénomènes de corrosion localisée [Marcus79, Alonzo96]. Peu d'études se sont attachées à comprendre l'influence d'un effet conjoint de la composition et de la microstructure sur la réactivité. Cependant, des travaux plus récents sur des échantillons de cobalt et de nickel présentant de fortes teneurs en soufre en milieu  $Na_2SO_4$  suggèrent que dans les revêtements nanocristallisés, une répartition homogène du soufre engendrerait une meilleure résistance à la corrosion localisée que dans les formes polycristallines (pour lesquelles les joints de grains seraient riches en soufre) [Kim03, Kim04].

Un de nos objectifs est d'étudier l'influence de la taille de grain sur les différents domaines anodique et cathodique. Avant d'aborder cet aspect, il convient de rappeler que les échantillons polycristallins présentent une microstructure différente des échantillons monocristallins. L'augmentation du nombre de joints de grain quand la taille de grains diminue devrait modifier la réactivité électrochimique. Cependant, nous avons montré (chapitre III) que les modifications de taille de grains s'accompagnent d'autres modifications (texture, nature des joints de grains, contamination,

...) dont l'influence sur la réactivité doit également être évaluée. Les revêtements seront donc comparés à des monocristaux d'orientations cristallographiques différentes (100), (110) et (111) et à des échantillons étalons « massifs » non texturés. Les échantillons polycristallins présentent une multitude de grains d'orientations cristallographiques différentes. Chaque orientation cristallographique a une réactivité spécifique par rapport au milieu d'étude (acide sulfurique molaire). Le comportement des échantillons polycristallins est alors une réponse globale de l'ensemble de ces orientations cristallographiques présentes à la surface de l'échantillon.

Afin de préciser l'influence des paramètres métallurgiques, les courbes obtenues en polarisation anodique et cathodique en milieu acide sulfurique molaire seront simulées par des modèles qui ont été mis en place par M. Sahal dans le domaine anodique et par H. El Alami pour le domaine cathodique [Sahal06, El Alami07]. Ces derniers sont explicités dans le paragraphe suivant.

## C – ETUDE DES REVETEMENTS PAR POLARISATION ANODIQUE ET CATHODIQUE

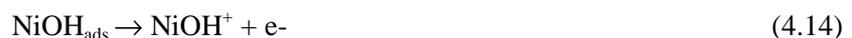
### C.I – Modèle de dissolution du nickel

Le mécanisme réactionnel de dissolution et de passivation du nickel en milieu acide sulfurique est un processus complexe qui s'effectue en plusieurs étapes, figure I.32 (chapitre I, §B.III.2). Une courbe de polarisation anodique  $j = f(E)$  en milieu  $H_2SO_4$  1M est présentée en échelle semi-logarithmique, figure IV.16.a et en échelle linéaire, figure IV.16.b. Cette dernière fait apparaître différents domaines ([I] et [II]): domaine de dissolution contrôlé par  $HSO_4^-$  (D-I) et  $OH^-$  (D-II); [III]: domaine de passivation (D-III ou P), [IV]: domaine de passivité (D-IV) et Ad :transition dissolution-passivation).

Nous pouvons noter que pour les domaines D-I, D-II et Ad la pente ( $d \ln j / dE$ ) est constante ce qui suggère la prédominance dans chacun des domaines d'un processus électrochimique vérifiant une loi de type  $j_i = j_{0,i} \times \exp(b_i E)$ ,  $i \in \{I, II, Ad\}$ .

#### - Domaine de dissolution

Dans le domaine de dissolution, le métal passe de l'état solide à l'état d'ions en solution. Ce processus dépend de la vitesse de dissolution qui elle-même est dépendante des paramètres expérimentaux (nature du métal, électrolyte, potentiel imposé, courant électrique). Dans ce domaine, le courant augmente fortement avec le potentiel, figure IV.16, ce qui s'accompagne d'une perte de matière (libération d'ion  $Ni^{2+}$ ). Ce domaine est constitué de deux régimes (D-I et D-II). Le régime D-I fait intervenir une dissolution contrôlée par l'espèce  $HSO_4^-$  et est observé pour des faibles potentiels et à des faibles densités de courant. Le régime D-II correspond à une dissolution impliquant les ions  $OH^-$  et est observé pour des potentiels et des densités de courant plus élevés [Itagaki97]. La dissolution du nickel s'effectue selon les mécanismes réactionnels suivant :

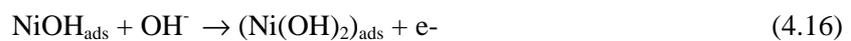


Dans le cas de la dissolution impliquant les ions  $OH^-$ , la vitesse de dissolution est contrôlée par l'étape (4.14). Le mécanisme de dissolution fait donc intervenir, dans les domaines D-I et D-II, une étape d'adsorption d'une espèce adsorbée et le transfert du complexe activé vers la solution.

D'après l'étude réalisée par M. Sahal il semble que pour des tailles de grain supérieures à 18 µm aucune différence de comportement n'est observée en fonction de la modification de la taille de grain [Sahal06].

- **Domaine de passivation et de passivité**

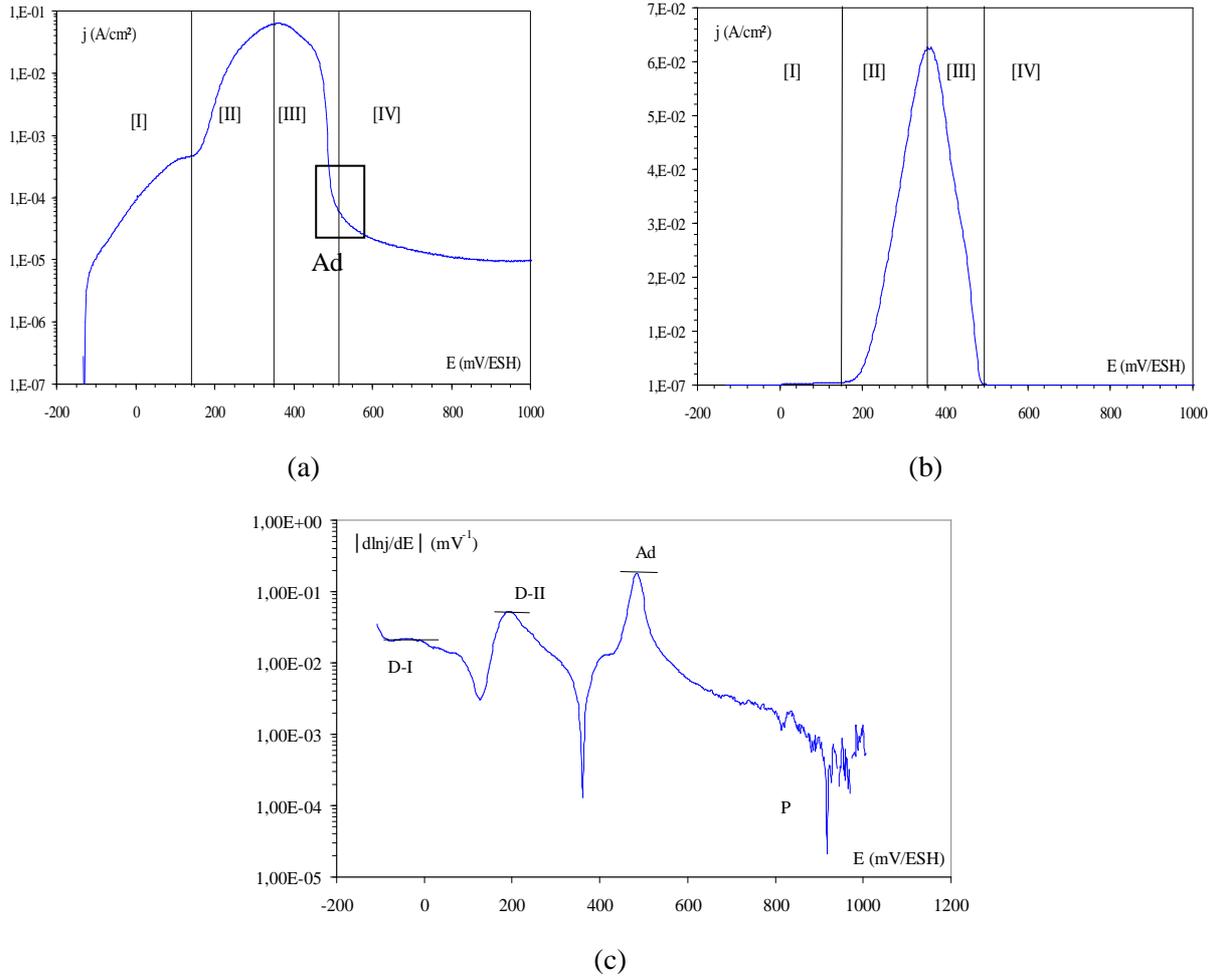
Dans ce domaine, la formation d'une couche passive à la surface du métal limite la vitesse de dissolution. Ce domaine se traduit sur la courbe par une chute rapide du courant suivi d'une stabilisation de ce courant. La passivation se déroule en plusieurs étapes : l'adsorption d'un ion hydroxyle à la surface suivi de l'adsorption d'une deuxième couche de cet ion [Marcus79, Seyeux05]. Le mécanisme mis en jeu est le suivant :



D'après une étude réalisée par Sahal, ce domaine est influencé par la taille de grain [Sahal06], l'adsorption de la deuxième couche  $\text{OH}^-$  serait favorisée aux niveaux des joints de grains. L'étape de passivation serait d'autant plus rapide que la densité de joints de grains augmente [Sahal06].

Dans le domaine de passivité, la surface du matériau est recouverte d'un film passif (généralement un oxyde qui protège la surface). La densité de courant évolue que très peu. Il reste néanmoins dans ce domaine une dissolution résiduelle par migration des cations métalliques à travers le film protecteur de la surface interne du métal vers le milieu extérieur. Le film passif formé semble être indépendant de la taille de grain puisque aucune évolution du courant passif n'a été observée en fonction de la taille de grain [Sahal06].

Le mécanisme réactionnel de dissolution décrit par la figure I.32 (chapitre I, §B.III.2) s'effectue en plusieurs étapes. Chaque étape est fonction d'une constante cinétique  $k_i$ , du taux de transfert de charge  $\beta_i$  et d'une fonction du taux de recouvrement  $f(\theta_i)$  d'une espèce adsorbée. Le tableau IV.3 récapitule les différentes étapes réactionnelles élémentaires du nickel dans le domaine anodique en milieu acide sulfurique et les constantes associées à chacune de ces étapes.



**Figure IV.16** : (a) Représentation semi-logarithmique et (b) représentation linéaire d'un essai de polarisation sur le substrat (nickel polycristallin de taille de grain 168  $\mu\text{m}$ ) et (c) évolution de la pente  $d\ln j/dE$  en fonction du potentiel ( $E_{\text{corr}} = -131 \text{ mV/ESH}$  et  $j_{\text{pass}} = 9,55 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ).

Domaine		Réactions	Cinétiques	constantes
Dissolution	D-I	(5) $Ni + HSO_4^- \rightarrow (NiHSO_4)_{ads} + e^-$	$v_5 = K_5(1 - \theta)$	$k_5, \beta_5$
		(6) $(NiHSO_4)_{ads} \rightarrow HSO_4^- + Ni^{2+} + e^-$	$v_6 = K_6\theta_3$	$k_6, \beta_6$
	D-II	(1) $Ni + OH^- \rightarrow NiOH_{ads} + e^-$	$v_1 = K_1(1 - \theta)$	$k_1, \beta_1$
		(2) $NiOH_{ads} \rightarrow Ni^{2+} + OH^- + e^-$	$v_2 = K_2\theta_1$	$k_2, \beta_2$
Passivation	Ad	(3) $NiOH_{ads} + OH^- \rightarrow (Ni - 2OH^-)_{ads} + e^-$	$v_3 = K_3\theta_1$	$k_3, \beta_3$
		(-3) $(Ni - 2OH^-)_{ads} + e^- \rightarrow NiOH_{ads} + OH^-$	$v_{-3} = K_{-3}\theta_2$	$k_{-3}, \beta_{-3}$
Passivité	P	(4) $Ni + Ni(OH)_2 \rightarrow [Ni - OH + Ni - OH] \rightarrow Ni(OH)_2 + Ni^{2+} + 2e^-$	$v_4 = K_4\theta_2$	$k_4, \beta_4$

**Tableau IV.3** : Récapitulatif des différentes étapes réactionnelles intervenant lors de la dissolution du nickel en milieu acide sulfurique.

Comme nous le verrons par la suite, il est raisonnable dans le cadre de nos travaux de caractériser seulement les étapes associées aux processus de dissolution. Pour les deux ions concernés par ce processus ( $\text{OH}^-$  et  $\text{HSO}_4^-$ ), nous retiendrons que la dissolution se fait en deux étapes : une étape d'adsorption et une étape de transfert du complexe activé au sein de la solution. Ainsi le taux de recouvrement associé à chacune des espèces et les constantes cinétiques associées aux deux étapes, seront des éléments déterminants afin de comparer les différents matériaux. Nous allons donc expliciter les vitesses  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_5$ , et  $v_6$ . Nous considérons que l'adsorption obéit à un isotherme de type Langmuir afin d'établir les expressions des vitesses des réactions. Les adsorbats se comportent alors comme une solution idéale à la surface métallique (les interactions entre les entités adsorbées sont négligeables). Les interactions latérales entre les espèces adsorbées et les modifications d'énergie d'adsorption d'une espèce sur les atomes voisins sont négligées [Protopopoff05]. Les intermédiaires réactionnels sont caractérisés par les taux de recouvrement  $\theta_i$  :

$\theta_1$  : pour l'adsorption de la première couche des ions  $\text{OH}^-$

$\theta_2$  : pour l'adsorption de la deuxième couche des ions  $\text{OH}^-$

$\theta_3$  : pour l'adsorption des ions  $\text{HSO}_4^-$

$$\text{Avec } \theta = \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 \text{ (taux de recouvrement)}$$

L'écriture de la vitesse de chaque étape est directement déduite de celle de la réaction électrochimique associée.

Vitesse de dissolution du domaine D-II pour les réactions (1) et (2)

$$v_1 = k_1 [\text{OH}^-] \Gamma_s \exp(\beta_1 fE) \quad (4.18)$$

$$v_2 = k_2 \Gamma_{\text{OH}} \exp(\beta_2 fE) \quad (4.19)$$

$[\text{OH}^-]$  correspond à la concentration des ions hydroxydes près de la surface supposée égale à la concentration dans la solution.  $\Gamma_{\text{OH}}$  représente la concentration des sites occupés par les ions hydroxydes.  $\Gamma_s$  représente la concentration surfacique des sites inoccupés, c'est-à-dire la différence entre le nombre total par unité de surface ( $\Gamma_{\text{max}}$ ) de sites potentiellement sensibles à l'adsorption et le nombre de sites occupés par tous les adsorbats possibles (ions hydroxydes, molécules d'eau, ions hydrogénosulfates et sulfates) [Protopopoff05], avec  $\Gamma_s = \Gamma_{\text{max}} - \sum \Gamma_i$ . Et enfin,  $\beta_i$  est le coefficient de symétrie, supposé indépendant du potentiel,  $f$  est une constante dont l'expression est  $f = \frac{F}{RT}$  et  $k_i$  la constante de vitesse.

Le rapport  $\Gamma_i / \Gamma_{\text{max}}$  donne le taux de recouvrement  $\theta_i$  de l'espèce  $i$  considérée. Pour les deux régimes D-I et D-II (représentés par  $v_1$  et  $v_5$ ), l'adsorption des ions intermédiaires de dissolution dépend du nombre de sites inoccupés par les autres espèces de la solution et les molécules d'eau. La fraction des

sites inoccupés peut être calculée à l'aide de l'expression précédente de  $\Gamma_s$  (la concentration en sites disponibles). On obtient alors  $1 - \sum \theta_i$  ou  $(1 - \theta)$ . Les expressions précédentes (4.18) et (4.19) deviennent alors :

$$v_1 = k_1 [OH^-] \Gamma_{\max} (1 - \theta) \exp(\beta_1 fE) \quad (4.20)$$

$$v_2 = k_2 \Gamma_{\max} \theta_1 \exp(\beta_2 fE) \quad (4.21)$$

Nous posons pour chacune des étapes  $v_1$  et  $v_2$  :  $K_1 = k_1 [OH^-] \Gamma_{\max} \exp(\beta_1 fE)$  et  $K_2 = k_2 \Gamma_{\max} \exp(\beta_2 fE)$ . Nous pouvons également poser  $k'_i = k_i \times \Gamma_{\max}$  dans ces conditions  $K_1$  et  $K_2$  s'exprime de la façon suivante  $K_1 = k'_1 [OH^-] \exp(\beta_1 fE)$  et  $K_2 = k'_2 \exp(\beta_2 fE)$

Les vitesses des étapes (1) et (2) s'écrivent alors :

$$v_1 = K_1 (1 - \theta) \quad (4.22)$$

$$v_2 = K_2 \theta_1 \quad (4.23)$$

En ce qui concerne la dissolution contrôlée par l'adsorption des ions hydrogénosulfates, les vitesses des réactions  $v_4$  et  $v_5$  s'écrivent de la même façon :

$$v_5 = K_5 (1 - \theta) \quad (4.24)$$

$$v_6 = K_6 \theta_3 \quad (4.25)$$

avec  $K_5 = k_5 [HSO_4^-] \Gamma_{\max} \exp(\beta_5 fE)$  soit  $K_5 = k'_5 [HSO_4^-] \exp(\beta_5 fE)$

et  $K_6 = k_6 \Gamma_{\max} \exp(\beta_6 fE)$  soit  $K_6 = k'_6 \exp(\beta_6 fE)$ .

Le calcul du taux de recouvrement est effectué pour un état stationnaire, à partir des équations bilan.

$$\Gamma_{\max} \frac{d\theta_1}{dt} = v_1 - v_2 = 0 \quad (4.26)$$

$$\Gamma_{\max} \frac{d\theta_2}{dt} = v_3 - v_{-3} = 0 \quad (4.27)$$

$$\Gamma_{\max} \frac{d\theta_3}{dt} = v_5 - v_6 = 0 \quad (4.28)$$

Ces trois relations mènent aux expressions des taux de recouvrements en fonction du potentiel et des constantes cinétiques :

$$\theta_1 = \frac{K_1 K_{-3} K_6}{D} \quad (4.29)$$

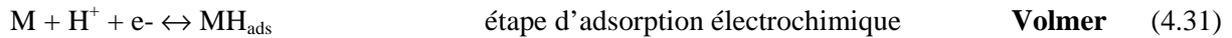
$$\theta_3 = \left( \frac{K_5}{K_5 + K_6} \right) \left[ 1 - \theta_1 \left( 1 + \frac{K_3}{K_{-3}} \right) \right] \quad (4.30)$$

avec  $D = K_1 K_6 (K_3 + K_{-3}) + K_2 K_{-3} (K_5 + K_6)$

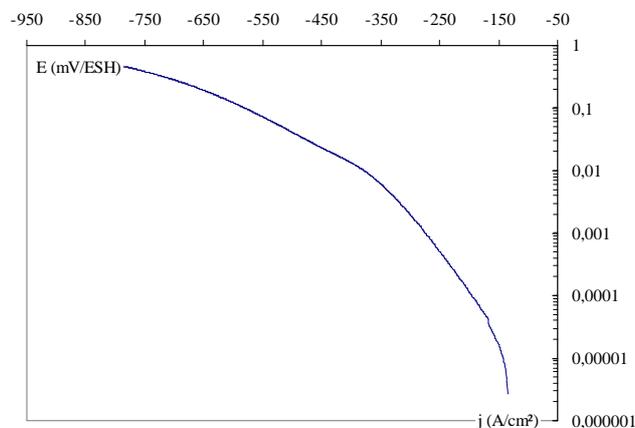
L'ensemble de ces équations permet de calculer les différentes constantes cinétiques associées aux processus d'adsorption, de dissolution et de passivation et seront utilisés par la suite pour simuler les courbes de polarisation obtenues. Pour chaque étape  $i$ , le courant faradique  $j$  sera calculé à partir de l'expression de la vitesse grâce à la constante de Faraday ( $j = F.v$ ). Des couples de paramètres ( $k'_i, \beta_i$ ) simulant le mieux les courbes expérimentales seront obtenues. A partir des ces paramètres, les taux de recouvrements  $\theta_1$  ( $\text{OH}^-$ ) et  $\theta_3$  ( $\text{HSO}_4^-$ ) pour chaque espèce sont calculés.

## C.II – Modèle décrivant la Réaction d'Evolution de l'Hydrogène (REH)

Dans le domaine cathodique en milieu acide, intervient la réaction d'évolution d'hydrogène (REH) qui se décompose en plusieurs étapes. Une première étape, appelée étape de Volmer correspond à la formation d'un intermédiaire adsorbé de type  $\text{MH}_{\text{ads}}$ , par adsorption de protons à la surface du métal. La deuxième étape est une étape de désorption électrochimique après adsorption d'un nouvel  $\text{H}^+$  (étape de Heyrovsky) ou/et une étape de désorption chimique après la recombinaison de deux intermédiaires adsorbés (étape de Tafel). Ces trois étapes sont données ci-dessous [Protopopoff02]:



La figure IV.17 présente l'évolution de la densité de courant cathodique en fonction du potentiel. Nous pouvons constater que plus le potentiel appliqué est négatif, plus la densité de courant cathodique devient élevée.



**Figure IV.17** : Evolution de la densité de courant cathodique  $j$  en fonction du potentiel  $E$  sur le substrat en nickel de taille de grain  $168 \mu\text{m}$ .

Chaque étape du mécanisme réactionnel (Volmer, Heyrovsky et Tafel) est considérée comme élémentaire et dans le domaine de potentiel balayé, les cinétiques de la REH sont supposées contrôlées par les transferts de charges [El Alami07].

La vitesse  $v_i$  de chaque étape  $i$  peut alors être exprimée en fonction du taux de recouvrement  $\theta$  de la surface par l'hydrogène adsorbé  $H_{ads}$  :

$$v_V = K_V(1-\theta) - K_{-V}\theta \quad (4.34)$$

$$v_H = K_H\theta \quad (4.35)$$

$$v_T = K_T\theta^2 \quad (4.36)$$

avec

$$K_V = k'_V a_{H^+} \exp(b_V E) \quad (4.37)$$

$$K_{-V} = k'_{-V} \exp(fE + b_V E) \quad (4.38)$$

$$K_H = k'_H a_{H^+} \exp(b_H E) \quad (4.39)$$

$$K_T = k'_T \quad (4.40)$$

Comme dans le domaine anodique  $k'_i$  correspond au produit de la constante cinétique associée à chaque étape  $i$  par le nombre de site actif,  $f$  est une constante dont l'expression est  $f = \frac{F}{RT}$ ,

$a_{H^+}$  activité des ions  $H^+$ , le paramètre  $b_i$  fait intervenir le coefficient de symétrie ( $\beta_i$ ) et s'exprime par  $b_i = \beta_i \times f$ .

Pour chaque potentiel appliqué  $E$ , quand l'état stationnaire est atteint, le taux de recouvrement ( $\theta$ ) et la densité de courant cathodique développée s'expriment suivant les équations suivantes.

$$\theta = \frac{-(K_V + K_{-V} + K_H) + \sqrt{(K_V + K_{-V} + K_H)^2 + 8K_V K_T}}{4K_T} \quad (4.41)$$

$$j = -F[K_V(1-\theta) - K_{-V}\theta + K_H\theta] \quad (4.42)$$

La procédure de simulation consiste à déterminer, pour chaque échantillon, les couples de paramètres  $\{k'_i, b_i\}$  qui permet de simuler au mieux les courbes expérimentales  $j(E)$ .

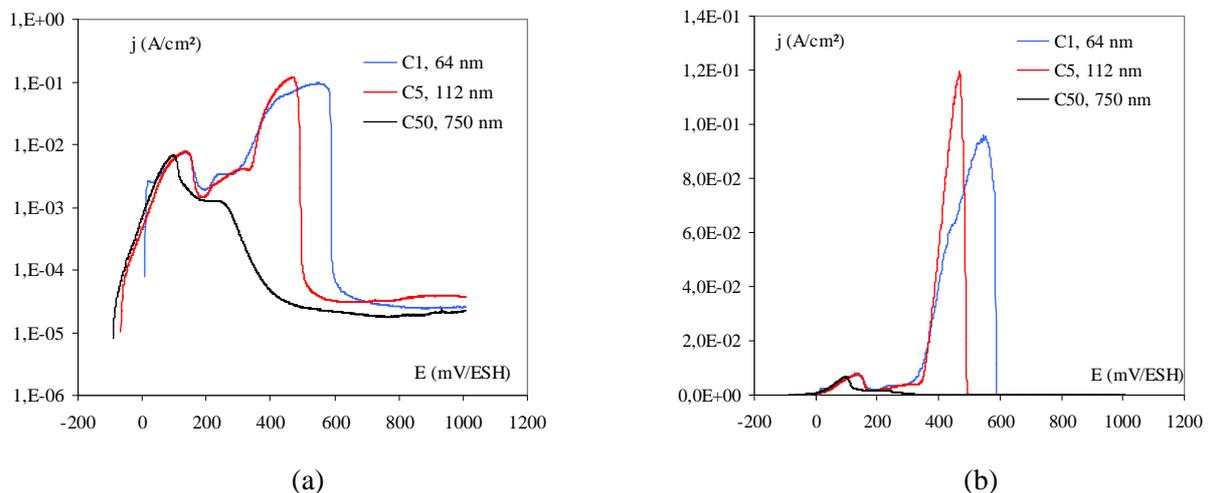
Généralement, l'étape de Tafel est négligeable dans le cas du système nickel/acide sulfurique. Il est important de souligner que le taux de recouvrement de l'hydrogène adsorbé  $\theta_H$  est un élément important qui réduit la vitesse d'adsorption et favorise la désorption. La démarche de simulation, en plus de l'évaluation des constantes cinétiques qui dictent le poids des vitesses de réaction, nous offre la possibilité de discuter du rôle de la métallurgie de nos matériaux sur le taux de recouvrement de l'hydrogène adsorbé.

### C.III – Comportement électrochimique des revêtements

Dans cette partie, nous allons mettre en évidence que les paramètres de surface (rugosité, contamination de surface) jouent un rôle important sur la réactivité électrochimique dans le domaine anodique. Ceci nous conduira à une optimisation d'un protocole nous permettant d'étudier l'influence des paramètres métallurgiques dans le domaine anodique et cathodique.

#### C.III.1 – Sans préparation de surface

Des courbes de polarisation anodique, figure IV.18, ont été réalisées sur trois dépôts élaborés en régime continu (C50, C5 et C1) sans préparation de surface. Les caractéristiques de ces dépôts sont données dans le tableau IV.2.



**Figure IV.18 :** Courbes de polarisation sur des revêtements brut de dépôt élaborés en régime continu (a) représentation semi-logarithmique et (b) représentation linéaire.

Conformément aux résultats publiés pour le nickel en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, un pic d'activité suivi d'un palier de passivité sont observés, mais un deuxième pic d'activité très important est présent pour les dépôts C5 et C1 élaborés à faible densité de courant dont la taille de grain est respectivement 112 nm et 64 nm. L'évolution des paramètres cinétiques tels que le potentiel de corrosion ou le courant passif de chaque dépôt est exposée dans le tableau IV.4. Pour chaque revêtement, la charge sous le pic de dissolution a été calculée.

	C1	C5	C50
Taille de grain (nm)	64	112	750
$E_{\text{corr}}$ (mV/ESH)	-	$- 47 \pm 20$	$- 106 \pm 16$
$j_{\text{pass}}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$2,25 \cdot 10^{-5}$
Charge sous le pic (C/cm <sup>2</sup> )	$\approx 34$	$\approx 22$	$\approx 1,46$

**Tableau IV.4 :** Evolution du potentiel de corrosion, du courant passif et de la charge de dissolution pour trois dépôts élaborés en régime continu.

Les dépôts élaborés à faibles densités de courant montrent une charge de dissolution beaucoup plus importante, qui reste faible par rapport à la charge nécessaire pour former le dépôt de 50  $\mu\text{m}$  ( $Q_{\text{charge}} = j_p \times t = 146 \text{ C/cm}^2$ ). Le potentiel de corrosion semble se décaler vers le domaine anodique lorsqu'on passe de l'échantillon C50 à l'échantillon C5. Sur les revêtements nanocristallisés de nickel à partir du bain de Watts, un décalage du potentiel de corrosion vers le domaine anodique par rapport à du nickel polycristallin a été mise en évidence [Rofagha91, Mishra04], ce qui a été attribué à une augmentation de la cinétique de la REH sur le nickel nanocristallin. Cependant, la difficulté d'obtenir le potentiel de corrosion sur l'échantillon C1 nous a suggéré une possible contamination de la surface. Effectivement, les dépôts ayant été exposés à l'air pendant des durées variables avant les essais, il se peut que leur surface ait été plus ou moins contaminée engendrant des différences de réactivité. Pour les trois dépôts testés, le courant passif est du même ordre de grandeur et proche de la valeur rapportée par M. Sahal pour le nickel polycristallin [Sahal06], ce qui semble en désaccord avec des résultats précédemment publiés sur du nickel nanocristallin à partir du bain de Watts [Rofagha91, Mishra04]. Cependant la présence de soufre dans leurs revêtements (liée à l'utilisation de saccharine en tant qu'affineur) pourrait être à l'origine de ce désaccord. En effet, il a été montré que dans le nickel massif, la présence de 50 ppm de soufre pouvait compromettre la passivation [Marcus79, Alonzo96].

### C.III.2 – Analyse après un pré-traitement cathodique

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la réactivité peut être influencée par des effets de surface (rugosité, contamination). A notre connaissance, l'influence de ces paramètres n'a pas été établie dans la littérature. Afin d'évaluer l'influence de la contamination de surface un pré-traitement cathodique a été réalisé sur les trois revêtements.

Ce pré-traitement cathodique, figure IV.19, consiste à effectuer un balayage en potentiel depuis le potentiel de corrosion jusqu'à  $-250 \text{ mV/ESH}$  puis de maintenir cette valeur de potentiel pendant 300 s. Cette légère polarisation cathodique permet de réduire l'oxyde natif présent sur le revêtement également de désorber une partie des contaminants de surface, ce qui est illustré figure IV.19.

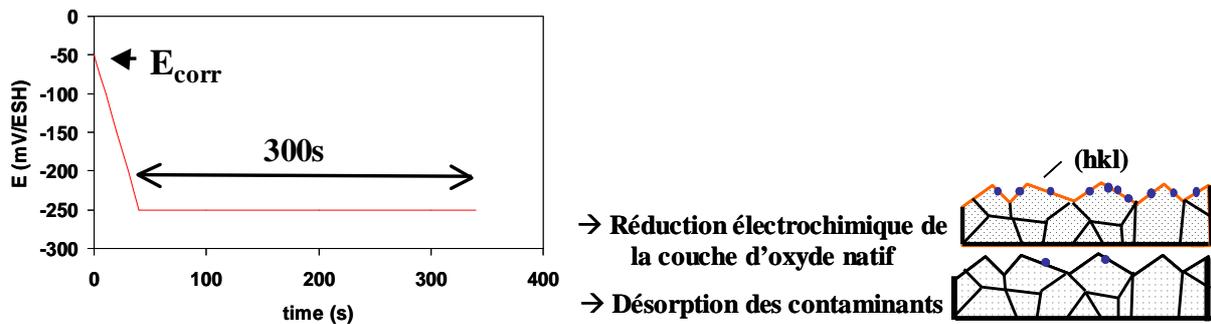


Figure IV.19 : Réalisation du pré-traitement cathodique.

Les courbes de polarisation anodique obtenues après un pré-traitement cathodique sont présentées figure IV.20. La comparaison entre la figure IV.20 et IV.18 montre que le pré-traitement cathodique n'a aucune influence sur le dépôt élaboré à forte densité de courant (C50) (figure IV.18). Par contre pour les dépôts réalisés à faibles densités de courant (C5 et C1), nous pouvons observer une forte diminution du deuxième pic d'activité en termes de densité de courant mais aussi une légère augmentation du premier pic d'activité, figure IV.20.b. Ceci permet de témoigner d'un effet important de la contamination de surface pour les dépôts élaborés à  $j_p$  faibles. Dans le chapitre III, nous avons pu mettre en évidence une différence de morphologie entre les dépôts C5, C1 (nodulaire) et C50 (pyramidale). Les surfaces de types nodulaires (C1 et C5) seraient alors plus sensibles à la contamination qui aurait un effet activant sur la réactivité.

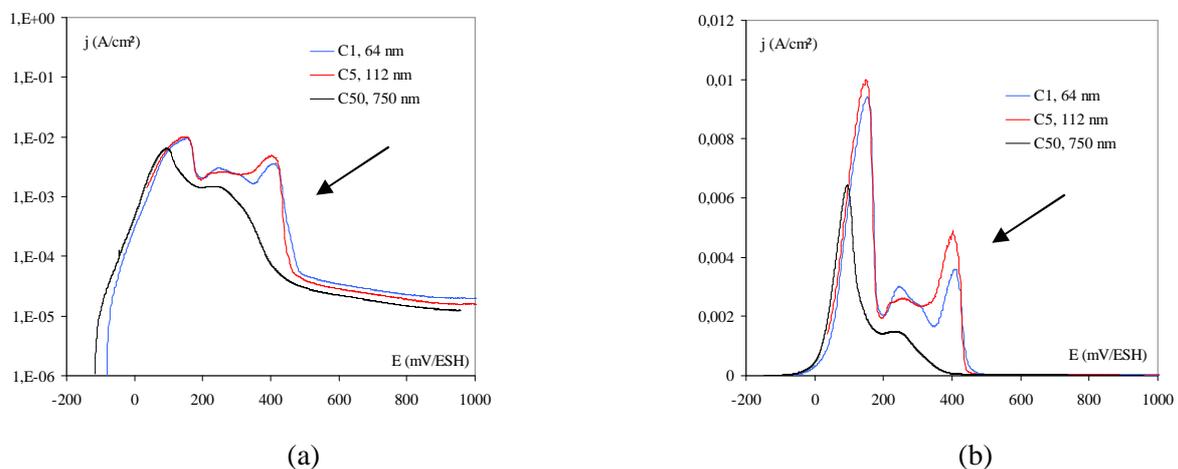


Figure IV.20 : Influence de la contamination de surface sur la réactivité

(a) : représentation semi-logarithmique et (b) représentation linéaire.

Nous venons de voir que la contamination de surface semble jouer un rôle important sur la réactivité électrochimique qui aurait pour origine une différence de morphologie de surface, ce qui nous a amené à considérer l'influence de la rugosité.

### C.III.3 – Influence de la rugosité

Afin d'éliminer l'influence de la rugosité et la contamination de surface, un polissage électrolytique décrit dans le chapitre II est réalisé. Les revêtements élaborés ont alors une épaisseur de 75  $\mu\text{m}$  et la durée de polissage électrolytique est choisie de façon à supprimer 25  $\mu\text{m}$  afin de disposer de revêtements de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les essais de polarisation sont réalisés immédiatement après l'électropolissage pour éviter l'oxydation de surface. La figure IV.21 présente la rugosité de surface avant et après polissage électrolytique pour les trois dépôts (C50, C5 et C1). Ces images viennent confirmer les observations précédemment réalisées par microscopie électronique à balayage (chapitre III), montrant un affinement de la morphologie de surface lorsque la densité de courant imposée lors de l'élaboration diminue. Avant polissage électrolytique, nous pouvons observer que les profils topographiques AFM montrent des angles importants par rapport à la surface. Pour le dépôt C50, nous avons des angles inférieurs à  $45^\circ$ , pour le revêtement C5 ces angles sont souvent supérieurs à cette valeur. Après polissage électrolytique, la surface des échantillons est lisse avec un aspect miroir confirmant une attaque très homogène quelle que soit la densité de courant utilisée pour l'élaboration du dépôt. Cette attaque semble être indépendante de la contamination présente dans la couche. Les images de la figure IV.21 montrent les détails topographiques (avec une forte amplification de l'échelle en 3D). Des zones très lisses sont délimitées par des zones un peu plus foncées, cependant l'écart de nuance entre les zones claires et sombres est très faible  $\approx 5$  nm. Ce protocole de polissage électrolytique permet donc d'éliminer les effets de contamination de surface mais également de s'affranchir des différences de morphologie de surface entre les revêtements. Le tableau IV.5 donne la rugosité obtenue pour les trois dépôts avant et après polissage électrolytique ainsi que le rapport (Surface active/Surface géométrique) avant polissage électrolytique. La rugosité avant polissage électrolytique tend à diminuer légèrement lorsque la densité de courant diminue et en particulier pour le dépôt C1. Après polissage, quelque soit le type de dépôt la surface obtenue est très lisse avec une rugosité inférieure à 2 nm. Le polissage électrolytique permet de diminuer la surface active (diminution du nombre de site d'adsorption), nous pouvons nous attendre à une diminution du pic d'activité.

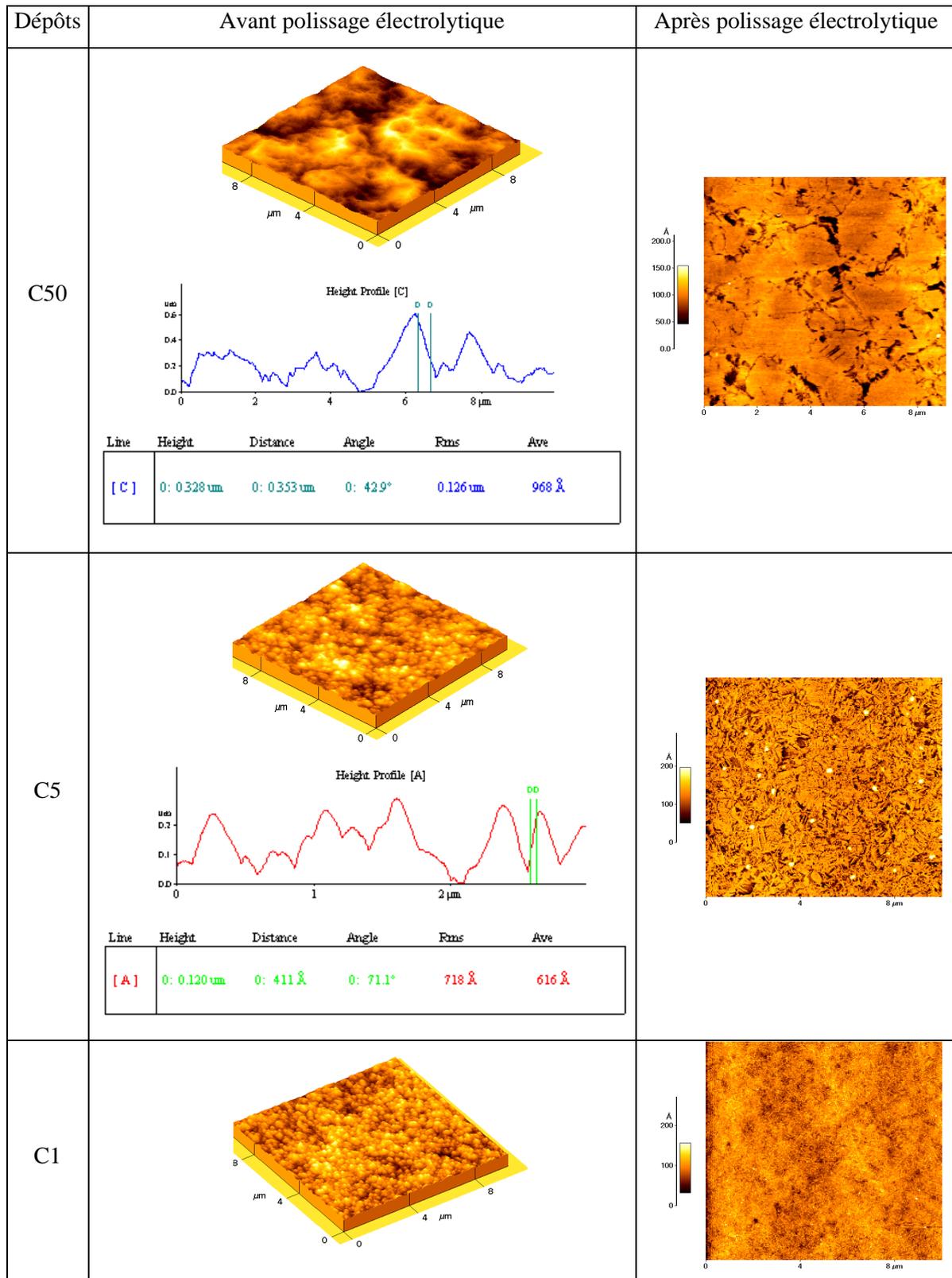


Figure IV.21 : Images obtenues par AFM pour sur des revêtements de nickel en 3D avant életpolissage et 2D après életpolissage ainsi que les profils AFM pour deux revêtements.

Echantillons	Rugosité avant polissage électrolytique	Rugosité après polissage électrolytique	Surface active / Surface géométrique (avant polissage électrolytique)
C50	130 nm	< 2 nm	1,19
C5	129 nm	< 2 nm	1,71
C1	90 nm	< 2 nm	2,44

**Tableau IV.5** : Rugosité des revêtements.

Les courbes de polarisation avant (avec un pré-traitement cathodique) et après polissage électrolytique pour chaque dépôt sont présentées figure IV.22. Nous pouvons constater une très nette différence entre les deux modes de préparation de surface. La suppression de la rugosité a pour conséquence d'augmenter la réactivité pour le régime D-II et de diminuer la réactivité dans le régime D-I quelles que soient les conditions de dépôts, ce qui est contradictoire avec nos prévisions. La charge sous le pic de dissolution est beaucoup plus élevée après polissage électrolytique (95 C/cm<sup>2</sup> pour C50, 68 C/cm<sup>2</sup> pour C5 et 48 C/cm<sup>2</sup> pour C1). La dissolution est donc beaucoup plus importante après polissage électrolytique avec possibilité, localement de mettre à nu le substrat en raison des effets de bords (dans la mesure où la charge de dissolution devient proche de la charge déposée qui est de 145 C/cm<sup>2</sup>). Lors de la réalisation du pré-traitement cathodique, nous pouvons diminuer la contamination et supprimer la couche d'oxyde présente en surface. Cependant, ce traitement peut induire une légère modification de l'état de surface initiale en provoquant l'adsorption d'hydrogène sur celle-ci. Toutefois, la rugosité de surface reste relativement proche de l'état de surface initial. Le polissage électrochimique diminue faiblement la surface active (rapport entre 1,2 et 2,5) ce qui entraîne une légère diminution du nombre de sites susceptibles de participer à l'adsorption des espèces OH<sup>-</sup> et HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, une légère diminution de la réactivité devrait être observée. Dans la mesure où dans le domaine D-I, l'augmentation de réactivité est beaucoup plus marquée, et dans le domaine D-II, une diminution de réactivité est obtenue, la rugosité ne semble donc pas un paramètre convaincant pour expliquer les différences observées. La contamination de surface serait un paramètre plus influent que la rugosité mais plus difficile à évaluer.

Les différences de comportement électrochimique des échantillons de nickel peuvent dépendre également des orientations cristallographiques exposées à la solution. L'étude bibliographique a montré l'influence de la texture sur la réactivité. Dans notre cas, les plans cristallographiques qui sont exposés à la solution avant et après polissage électrolytique ne sont pas du même type. Avant électropolissage, les profils réalisés en AFM montrent que les plans en contact avec la solution ne coïncident pas avec la texture mise en évidence par DRX et EBSD. Après électropolissage, la surface exposée est en accord avec les cartographies EBSD, ce qui est illustré par la figure IV.23.

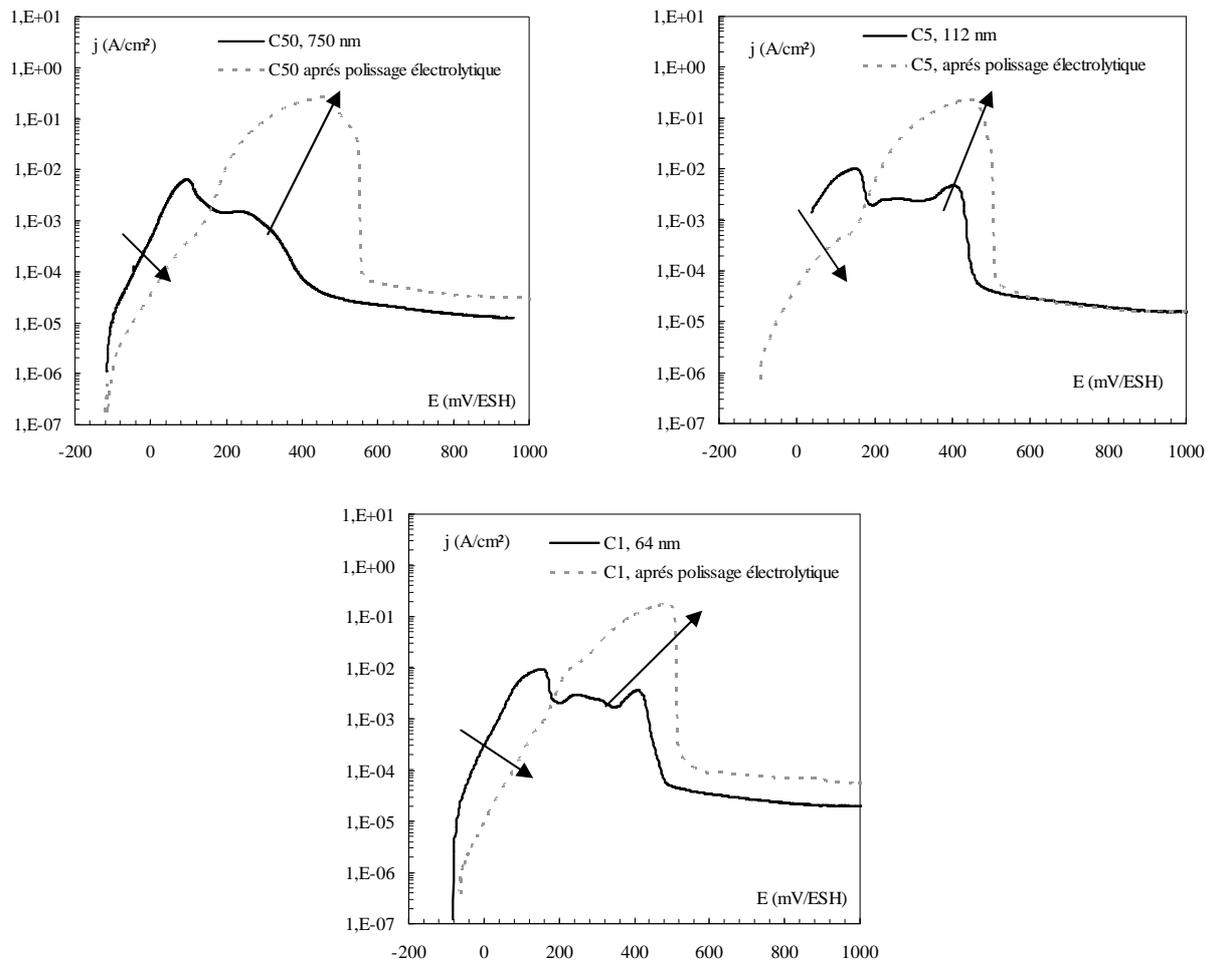


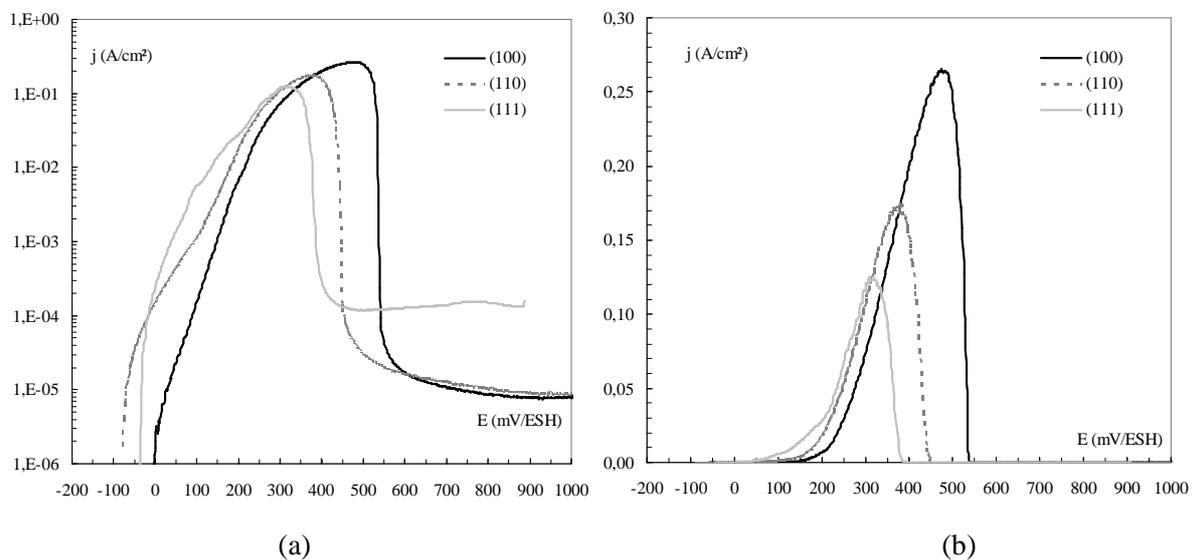
Figure IV.22 : Revêtements avant (avec un pré-traitement cathodique) et après polissage électrolytique.



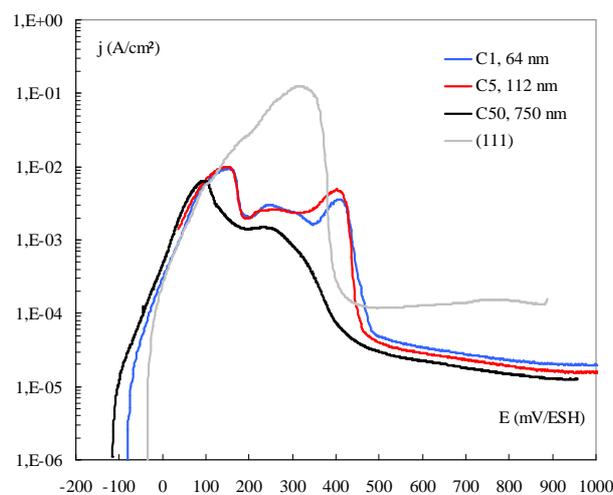
Figure IV.23 : Influence du polissage électrolytique pour un dépôt présentant une texture (100).

Afin de vérifier notre hypothèse selon laquelle l'augmentation de réactivité engendrée par le polissage électrolytique pourrait s'expliquer par la nature des plans exposés à la solution, une étude sur des monocristaux de nickel a été réalisée. Des monocristaux (100), (110) et (111) ont été soumis à des essais de polarisation après polissage électrolytique afin d'éliminer la couche écrouie introduite par le polissage mécanique. Les résultats obtenus sont présentés figure IV.24. Nous observons une différence marquée entre les trois monocristaux. Le monocristal (111) présente le pic de dissolution le plus faible et se passive plus vite, en accord avec une étude réalisée par Marcus [Marcus79]. La densité de courant au maximum du pic d'activité suivant l'ordre  $j_{(100)} > j_{(110)} > j_{(111)}$ . L'ordre trouvé est le même que celui rapporté par Alonzo [Alonzo96] dans le même milieu, mais diffère de celui relatif aux travaux de Marcus (dans un milieu plus dilué) [Marcus79]. La réactivité du monocristal (111) se situe

dans le même domaine de potentiel que nos revêtements sans préparation de surface, ce qui nous a amené à réaliser une comparaison entre ce monocristal et nos revêtements bruts de dépôt après un pré-traitement cathodique, figure IV.25. Nous pouvons constater sur cette figure que le début de chaque courbe des dépôts coïncide avec le début de la courbe du monocristal (111). Dans le cas des revêtements bruts après pré-traitement cathodique, les plans cristallographiques exposés à la solution seraient majoritairement des plans de type (111), ce qui semble en accord avec les relevés topographiques obtenus en AFM qui montrent des profils « abrupts » avec des angles élevés. Ce sont donc ces plans qui semblent dicter la réactivité des revêtements bruts de dépôt dans ce domaine de potentiel. Néanmoins, nous pouvons constater que les dépôts se passivent plus facilement que le monocristal (111). L'oxyde du film passif peut dans ce cas être stabilisé et se former plus facilement en présence d'une rugosité de surface ou en présence d'un nombre de joints de grains important.



**Figure IV.24 :** Courbes de polarisation anodique des monocristaux (100), (110) et (111).



**Figure IV.25 :** Comparaison des courbes de polarisation des revêtements élaborés en régime continu au monocristal d'orientation cristallographique (111).

### C.III.4 – Bilan

Ces premières études, nous ont permis de montrer la forte influence de la contamination et de la morphologie de surface. Il est alors difficile de comparer les revêtements aux échantillons de nickel de référence (polycristaux et monocristaux) qui présentent un état de surface tout à fait différent (niveau d'écrouissage dépendant du polissage). Pour disposer d'états de surface comparables, nous avons choisi d'effectuer sur tous les échantillons (revêtements et massifs) un polissage électrochimique permettant d'éliminer la rugosité, la contamination de surface des revêtements ainsi que la zone écrouie des échantillons massifs. Dans tous les cas, des surfaces très lisses ont été obtenues avec des  $R_a < 2$  nm. Nous pouvons souligner que très peu d'études portant sur l'influence de la taille de grains sur la réactivité électrochimique se sont affranchis des effets de surface, ce qui rend à ce jour les conclusions très hasardeuses.

En comparant le comportement des trois dépôts après un électropolissage, figure IV.26, nous pouvons constater que l'allure des courbes est globalement similaire, même si des différences pour certains domaines de la courbe peuvent être mis en évidence, par exemple une diminution de la réactivité dans le domaine D-I et D-II pour le dépôt C1. Cependant, à ce stade, et vu les résultats du chapitre III, il ne nous paraît pas envisageable d'associer les différences observées à des modifications de taille de grains, dans la mesure où d'autres paramètres (texture, pureté, taille de grain, nature des joints de grains, ...) peuvent intervenir. D'autres parts, dans la suite de notre étude, les domaines de passivation et de passivité ne seront pas étudiés. Nous nous limiterons donc à l'analyse des régimes de dissolution D-I et D-II car nous avons constaté une forte dissolution des revêtements dans le domaine anodique (charge sous le pic proche de la charge déposée). Le substrat peut alors être mis à nu, localement, ce qui peut entraîner des phénomènes de couplage avec le substrat. Ceci peut expliquer le peu de reproductibilité que nous avons observé dans les domaines de passivation et de passivité. De plus, les effets de chute ohmique ne peuvent plus être négligés lorsque les densités de courant atteignent des valeurs trop importantes. Ceci rend difficilement exploitables les courbes obtenues à partir de 400 mV/ESH.

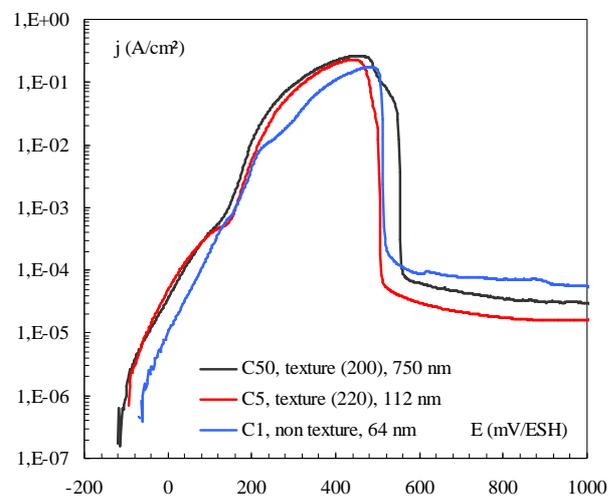
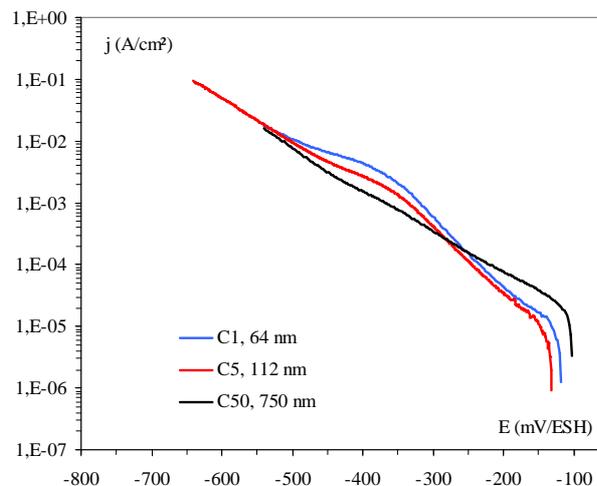


Figure IV.26 : Comparaison après polissage électrolytique.

Le comportement des revêtements dans le domaine cathodique a été également étudié après polissage électrolytique pour s'affranchir des effets de surface précédemment mis en évidence. Les résultats obtenus pour trois revêtements élaborés en régime continu sont présentés sur la figure IV.27. Nous pouvons constater une faible différence entre les dépôts C5 et C1 qui ont des comportements très proches, alors que le dépôt C50 semble présenter un comportement différent. Là encore, il n'est pas possible d'attribuer les effets observés à une diminution de taille de grain, dans la mesure où plusieurs paramètres métallurgiques diffèrent. Nous allons maintenant tenter de déconvoluer les différents effets en comparant le comportement des revêtements à celui d'échantillons de référence conformément à la stratégie donnée en début de chapitre.



**Figure IV.27** : Comportement cathodique de trois revêtements élaborés en régime continu (C50 : 750 nm ; C5 : 112 nm ; C1 : 64 nm).

### C.IV – Influence des paramètres métallurgiques sur la réactivité électrochimique

Dans cette partie, l'influence des différents paramètres métallurgiques (taille de grain, nature des joints de grains) et de composition entre les dépôts et les échantillons étalons vont être étudiées dans les domaines anodique et cathodique, en utilisant les modèles cinétiques précédemment décrits. Deux aspects vont être discutés : d'une part les processus d'adsorption de  $H^+$ ,  $HSO_4^-$ ,  $OH^-$  et d'autre part le processus de transfert des complexes activés de la surface à la solution qui constitue l'étape ultime de la dissolution. Pour commencer, nous allons étudier l'influence de la taille de grain sur la réactivité. Par la suite, nous introduirons le rôle de la composition chimique sur le comportement électrochimique, ce qui nous amènera à regarder l'effet conjoint de la composition et des joints de grains sur la résistance à la corrosion. Enfin, le rôle du soufre sera abordé car l'un de nos objectifs était de réduire la taille de grains des revêtements sans utiliser d'additifs de façon à ne pas incorporer

d'impuretés telles que le soufre, dont le rôle sur la résistance à la corrosion a été clairement démontré par le passé [Marcus02].

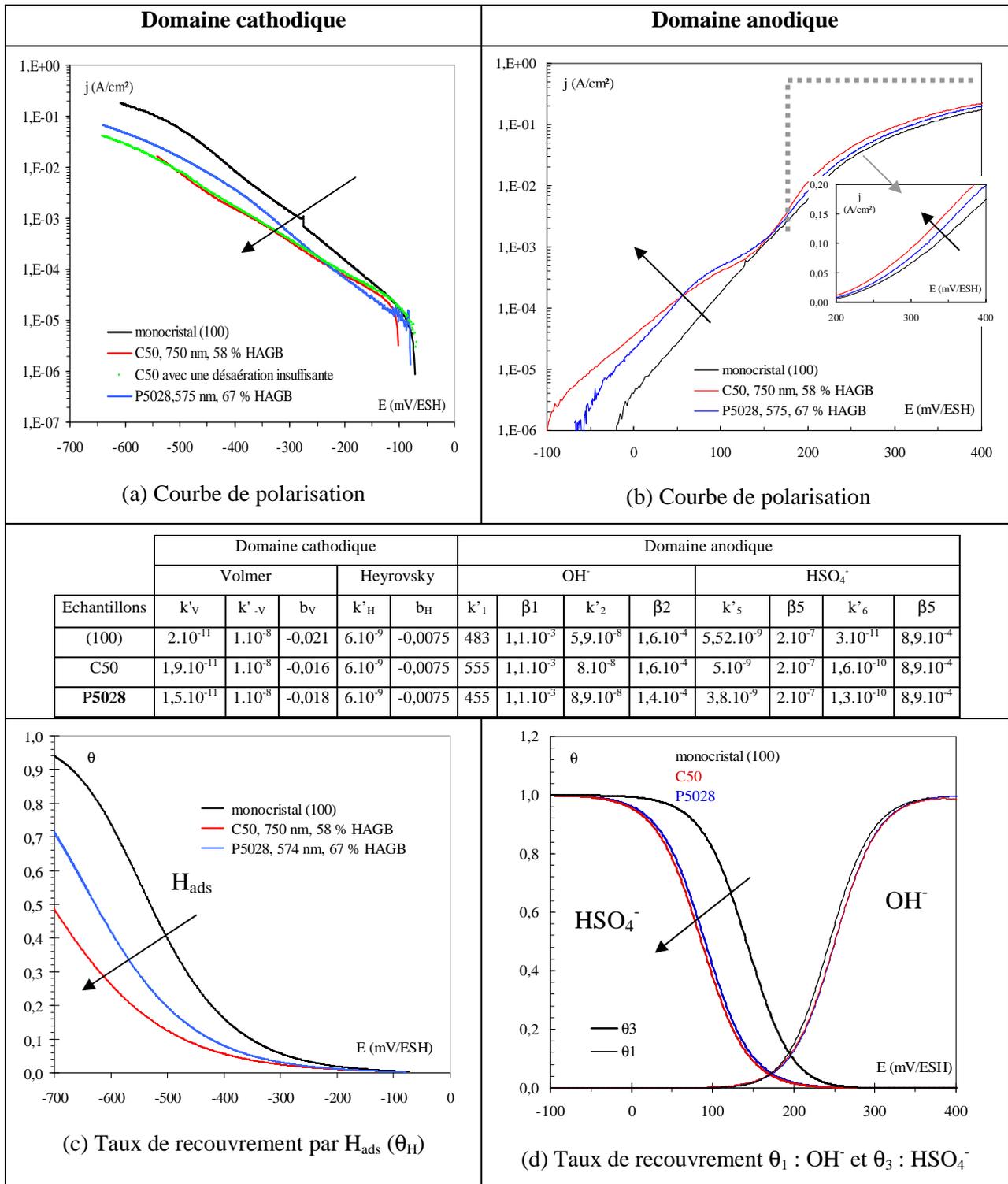
### C.IV.1 – Influence des joints de grains

Pour étudier l'influence de la nature des joints de grains nous devons nous affranchir des autres paramètres métallurgiques mais aussi avoir une bonne pureté des échantillons testés. Les dépôts qui répondent à cette dernière condition appartiennent à la famille de texture (200). Nous pouvons rappeler le niveau de pureté élevée de l'échantillon C50 (> 99,99%, chapitre III) qui justifie de négliger les effets de contamination pour ce revêtement. Nous avons comparé le monocristal (100) à deux revêtements (C50 et P5028) dans les domaines anodique et cathodique. Les caractéristiques de ces dépôts sont données dans le tableau IV.2. Notons, cependant que cette classe de texture présente l'inconvénient de proposer une gamme de taille de grain restreinte par rapport à la texture (220). Les deux revêtements testés ont donc une taille de grain relativement proche. Les courbes de polarisation obtenues sont présentées sur la figure IV.28.

La différence entre les deux revêtements dans le domaine cathodique est modérée (figure IV.28.a). Une diminution de la réactivité est observée comparativement au comportement du monocristal (100), figure IV.28.a. Sur cette même figure, deux courbes réalisées sur le dépôt C50 sont représentées, l'une correspondant à une « bonne désaération » de la solution et l'autre correspondant à un bullage insuffisant engendré par des modifications de montage. Dans le cas où la désaération a été mal réalisée, un décalage du potentiel de corrosion est observé vers les potentiels positifs, néanmoins le reste de la courbe ne semble pas être affecté. De plus au cours de notre étude, un changement de potentiostat a été réalisé montrant également un léger décalage des potentiels de corrosion. Il semble alors difficile de discuter le tout début des courbes de polarisation (et en particulier du potentiel de corrosion) même si toutes les précautions ont été prises afin de désaérer correctement la solution. Les simulations des courbes sont données en annexe 7. L'évolution du taux de recouvrement de  $H_{ads}$  en fonction du potentiel est présentée sur la figure IV.28.c. Dans ce domaine, l'introduction de joints de grain diminuerait l'adsorption d'hydrogène, ce qui est confirmé par l'évolution du taux de recouvrement ( $\theta$ ) qui est plus faible pour les dépôts que pour le monocristal (100) ainsi que par une diminution des paramètres  $k'_v$  et  $b_v$  (cf. figure IV.28-tableau). Ces paramètres montrent une diminution de la cinétique d'adsorption de l'hydrogène. Notons que lorsque le pourcentage de HAGB diminue le taux de recouvrement diminue (cf. figure IV.28.c). Ainsi, il semble que les joints de grains de forte désorientation soient défavorables à l'étape d'adsorption. La forte densité de dislocations dans les joints de grains peut entraîner une augmentation du nombre de sites qui sont susceptibles de participer à l'adsorption des protons. Cependant la réactivité est inférieure dans le cas des dépôts. Ces sites peuvent dans ce cas être énergétiquement moins favorables à l'adsorption ou bien inaccessibles par  $H_{ads}$  ce qui peut expliquer un effet désactivant des joints de grains. Rappelons que H. El Alami *et al* ont montré l'existence de gêne stérique pour des densités de dislocations voisines de  $1.2 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$

dans les murs de dislocations [El Alami07]. Un calcul simplifié de la densité de dislocations géométriquement nécessaires ( $\rho_{\text{GNB}}$ ) en fonction de la distribution des désorientations nous conduit à une densité de  $7.10^{14} \text{ m}^{-2}$  pour une taille de grain de 750 nm, cette densité est du même ordre de grandeur que celle donnée par H. El Alami.

Dans le domaine anodique, une augmentation de la vitesse de dissolution pour les deux revêtements est observée dans les domaines D-I et D-II (figure IV.28.b). Ce phénomène suggère un effet activant des joints de grains dans ces domaines. Les paramètres cinétiques obtenus par les courbes simulées (représentées en annexe 7) sont présentés sur le tableau de la figure IV.28. Les constantes  $\beta_i$  dans le domaine anodique varient très peu, ce qui semble montrer que les paramètres influents dans ce domaine soient seulement les constantes de vitesse  $k'_i$ . Pour les étapes d'adsorption des anions ( $\text{OH}^-$  et  $\text{HSO}_4^-$ ), les constantes de vitesses associées à ces dernières ( $k'_1$  et  $k'_5$ ) sont généralement plus faibles dans le cas des revêtements que pour l'orientation monocristalline (100). Ce résultat semble démontrer que indépendamment de la nature de l'espèce adsorbée, cette étape est moins favorable en présence de joints de grains. Les taux de recouvrements calculés à partir des simulations données en annexe sont présentés sur la figure IV.28.d. Le taux de recouvrement  $\theta_3$  (adsorption des ions  $\text{HSO}_4^-$ ) est inférieur pour les deux revêtements par rapport au monocristal (100) en accord avec la diminution de la constante  $k'_5$ . Notons que cet effet est moindre pour le taux de recouvrement  $\theta_1$  (adsorption des ions  $\text{OH}^-$ ). L'augmentation des paramètres  $k'_2$  et  $k'_6$  associés à l'étape de transfert des complexes activés est donc à l'origine probablement de l'augmentation de la réactivité dans les domaines de dissolution D-I et D-II (figure IV.28.b).



**Figure IV.28** : Comparaison du monocristal (100) aux revêtements C50 et P5028 montrant l'influence de la taille de grain sur la réactivité anodique et cathodique ainsi que les paramètres de simulations qui ont été utilisés [ $k'_i$  s'exprime en mol.cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> et  $b_i$  s'exprime en V<sup>-1</sup>].

### C.IV.2 – Effets concurrentiels

Nous avons pu mettre en évidence dans le chapitre III, qu'une diminution de la taille de grain « d » engendrait une augmentation de la contamination des échantillons ainsi qu'une augmentation importante des contraintes internes. Si nous voulons regarder l'influence de plus petites tailles de grains sur la réactivité, nous ne pouvons le faire que sur des revêtements présentant une orientation (110) ou non texturé. Dans cette partie, nous allons donc regarder l'effet conjoint de la diminution de la taille de grain et de la contamination pour ces deux catégories de texture.

Le monocristal de type (110) est comparé aux deux revêtements de texture (110), le **P5595** et le **C5**, dont les caractéristiques sont données dans le tableau IV.2. Cette famille de texture présente une contamination plus élevée que la famille (200), en particulier en éléments légers tels que l'hydrogène, le carbone et l'oxygène mais aussi par le chlore. Pour la famille NT (non texturé), une contamination importante par ces mêmes éléments est également obtenue avec néanmoins l'apparition d'une forte teneur en cuivre. Les échantillons étudiés dans cette classe de texture sont le **C1**, le **P128** et le **Ni-D**. Les résultats obtenus après polarisation sont présentés figure IV.29 pour la famille (220) et figure IV.30 pour la famille NT.

Dans le domaine cathodique la diminution de la taille de grain et l'augmentation de la teneur en éléments légers ont un effet désactivant, figure IV.29.a et IV.30.a (aussi bien pour les dépôts de texture (110) que pour les NT). L'effet désactivant peut provenir de la diminution de la taille de grain car ce comportement est similaire à celui observé dans le cas des dépôts de la famille (200) présentant une bonne pureté (figure IV.28), cependant il est difficile de dire si la contamination présente dans les dépôts diminue l'adsorption de l'hydrogène à ce stade de la discussion. Le taux de recouvrement (figure IV.29.c et figure IV.30.c) est inférieur pour les dépôts à celui obtenu pour le monocristal (110) ou le polycristal, ce qui illustre le fait qu'il y ait moins d'hydrogène adsorbé à la surface. Ce dernier point est confirmé par la diminution du paramètre  $k'_v$ , qui indique un ralentissement de la cinétique d'adsorption de l'hydrogène. Conformément à ce qui a été dit précédemment, les sites d'adsorption seraient énergétiquement moins favorables ou ceux-ci ne seraient pas accessibles par la molécule d'hydrogène (dû à un encombrement du site par une molécule déjà adsorbée sur un site voisin).

Dans le domaine anodique, le comportement entre le **P5595** et le monocristal (110) semble similaire (figure IV.29.b), en revanche une diminution de la réactivité est observé pour le dépôt **C5**, figure IV.29.b. Les taux de recouvrement du monocristal et du dépôt **P5595** sont proches, figure IV.29.d. Dans le cas du **C5**, l'adsorption de l'espèce  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{OH}^-$  est moindre, car le taux de recouvrement de celui-ci est inférieur aux deux autres échantillons. De plus les constantes cinétiques  $k'_1$  et  $k'_5$  sont faibles. L'effet désactivant observé peut provenir de la contamination. Cependant si nous continuons à diminuer la taille de grain, c'est le cas du dépôt **P5595** (à chimie équivalente), nous observons un effet activant, ceci suggère que pour cette taille de grain l'effet de la composition chimique du revêtement (désactivant) est compensé par celui des joints de grains (activant). Sur la figure IV.30.b, la comparaison de **P128** et de **Ni-D** semble montrer un effet activant des joints de grains dans le domaine anodique alors qu'un effet désactivant est observé pour le dépôt **C1**. Ainsi,

dans ce cas, nous aurions de nouveau une compétition entre les effets associés aux solutés et ceux associés aux joints de grains. L'évolution du taux de recouvrement des échantillons est présentée sur la figure IV.30.d. Dans les deux cas (dépôt de texture (110) et non texturé, figure IV.29.b et IV.30.b) un effet désactivant des dépôts élaborés en régime continu est suggéré.

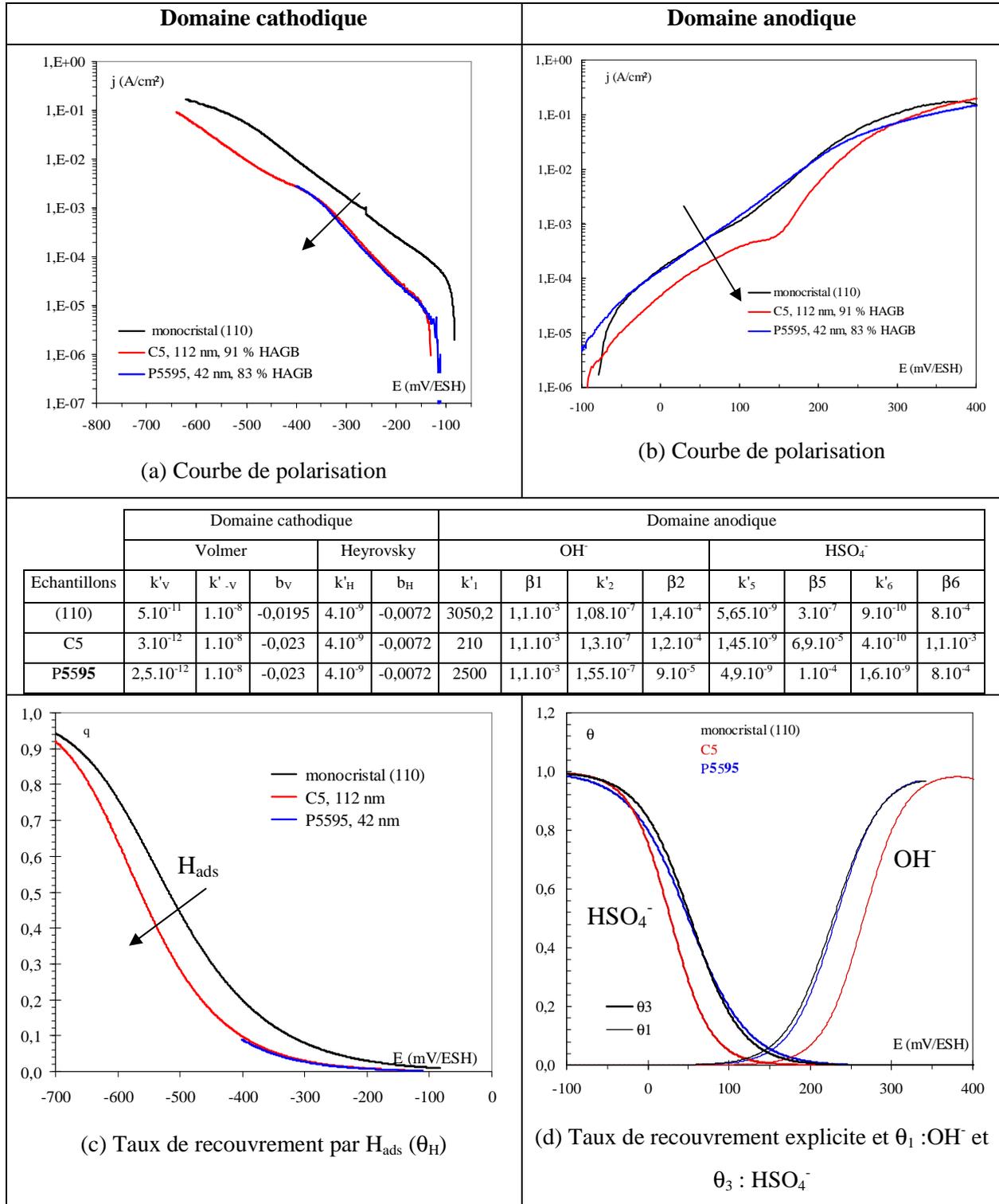


Figure IV.29 : Comparaison des revêtements C5 et P5595 au monocrystal (110)

[k<sub>i</sub> s'exprime en mol.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> et b<sub>i</sub> s'exprime en V<sup>-1</sup>].

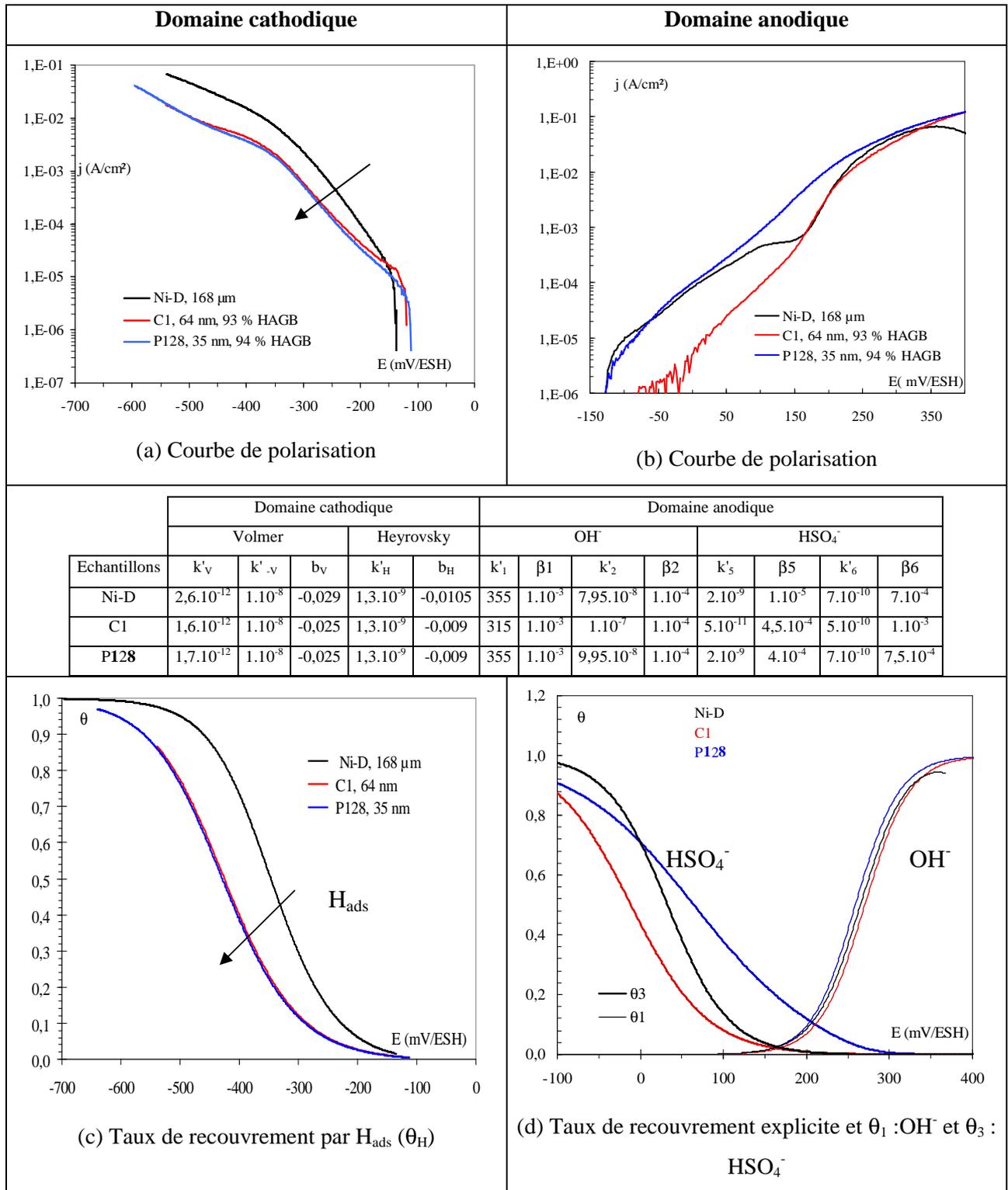


Figure IV.30 : Comparaison des dépôts non texturé P128 et C1 à un échantillon étalon Ni-D

[k'<sub>i</sub> s'exprime en mol.cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> et b<sub>i</sub> s'exprime en V<sup>-1</sup>].

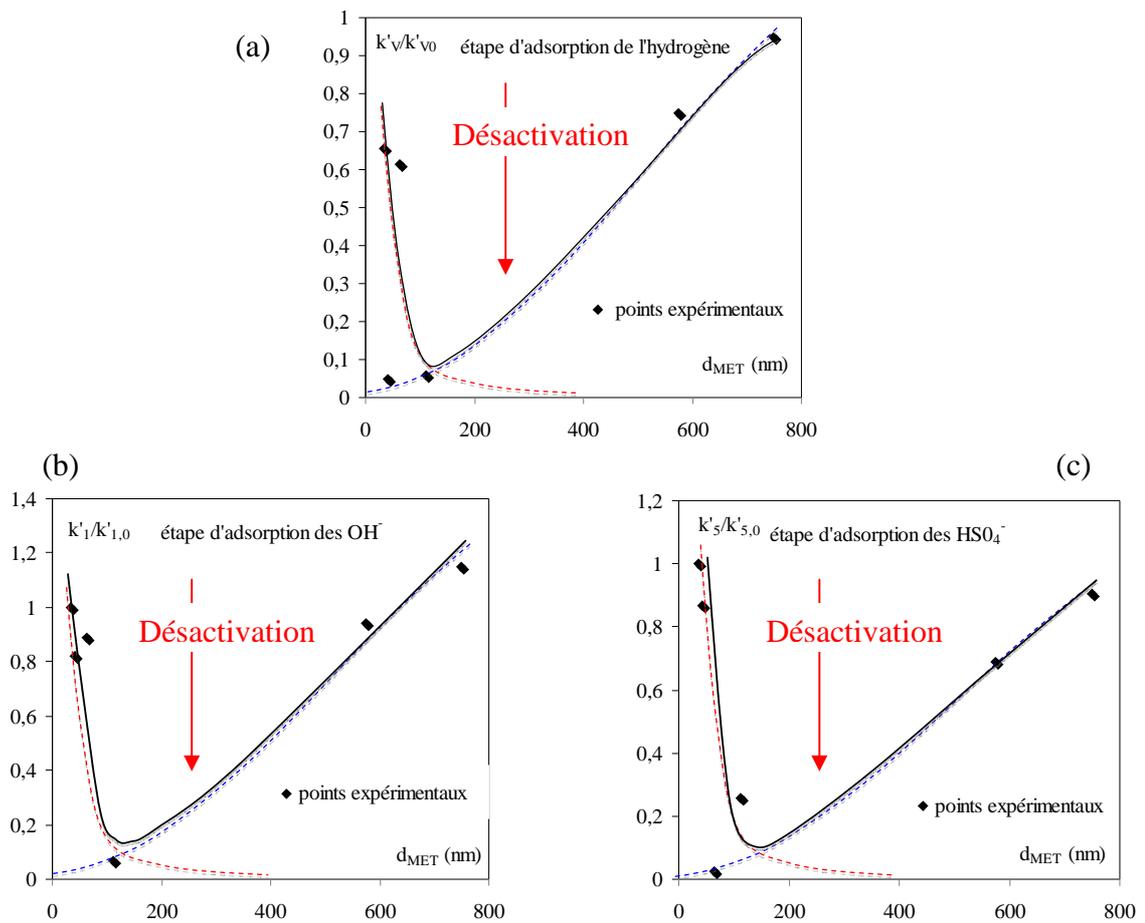
### C.IV.3 – Bilan

La réactivité électrochimique semble alors être modifiée principalement par la composition chimique du matériau et par la présence des joints de grains. Dans le domaine cathodique, nous avons observé une désactivation systématique de la réactivité. Dans le domaine anodique, le phénomène est plus complexe et il semble difficile de dissocier l'effet de la taille de grain de celui de la composition chimique du revêtement. Afin de mieux comprendre la compétition entre les effets d'ordre chimique et d'ordre métallurgique, nous avons normalisé les constantes cinétiques par la valeur de référence (matériau de même orientation, polycristal : Ni-D ou monocristaux : (100), (110)). Les évolutions sont présentées pour les étapes d'adsorption sur la figure IV.31 et sur la figure IV.32 pour les étapes du transfert du complexe activé.

Sur la figure IV.31, quelque soit l'étape d'adsorption cathodique ou anodique ( $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $HSO_4^-$ ) une diminution du rapport  $k'_i/k'_{i,0}$  est observée lorsque la taille de grain diminue jusqu'à 100 nm. En dessous de cette valeur, une augmentation du ratio est obtenue. Nous pouvons également souligner que tous les rapports  $k'_i/k'_{i,0}$  sont inférieurs à 1 sur la gamme de taille de grains étudiée, ceci suggère un effet désactivant sur les étapes d'adsorption lors d'une augmentation significative de la densité de joints de grains. Des études antérieures, dans une plage de taille de grains supérieure à 18  $\mu m$  ne décelaient pas d'effets marquant de l'évolution de la taille de grain sur les étapes d'adsorption [Sahal06, El Alami07]. En dessous du  $\mu m$ , la densité de joints de grains devient importante et influence la réactivité. L'effet désactivant est plus important lorsque le pourcentage de HAGB augmente (d diminue, figure IV.9). En revanche cet effet devient moindre lorsque la teneur en impureté augmente (taille de grain inférieure à 100 nm). Ainsi, les éléments d'addition présents (O, Cl, Cu, H, ...) favoriseraient les étapes d'adsorption.

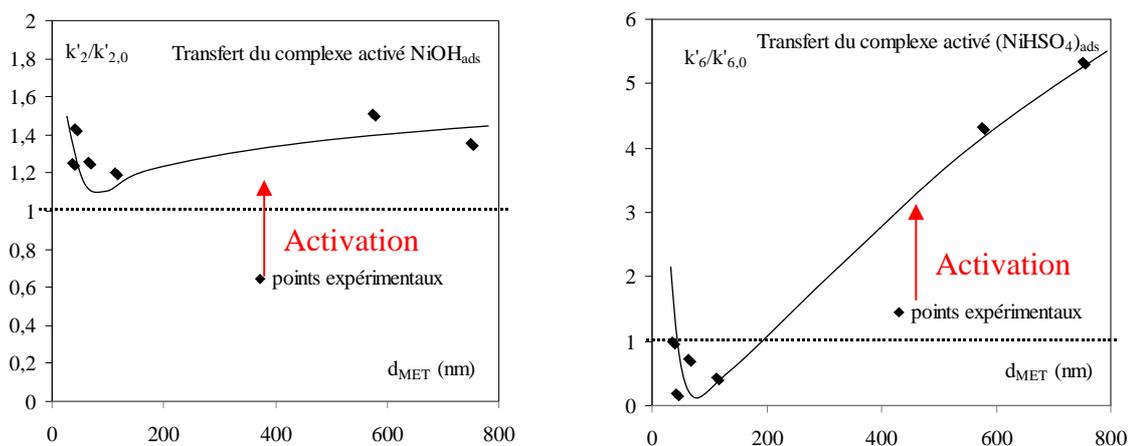
L'évolution du rapport  $k'_i/k'_{i,0}$  dans le cas du transfert du complexe activé est présentée sur la figure IV.32. Ce ratio est supérieur à 1 quelque soit la taille de grain, ce qui montre un effet activant des joints de grains. Cependant nous pouvons constater une diminution de cet effet (pour  $100\text{ nm} < d < 800\text{ nm}$ ) lorsque le pourcentage de HAGB augmente. En dessous de 100 nm une légère augmentation du ratio est observée, suggérant un faible effet de la contamination.

La corrélation entre microstructure et processus de corrosion démontre clairement la complexité des phénomènes physiques mis en jeu lors de l'interaction solide/liquide (effet de texture, joint de grains, composition, ...). Néanmoins nous avons clairement pu déconvoluer les effets de la densité de joints de grains et de la chimie sur les deux principaux processus électrochimiques associés à la corrosion (adsorption et transfert). Les origines de ces effets restent purement spéculatives sans une étude en température.



**Figure IV.31 :** Evolution du rapport  $k'_{i}/k'_{i,0}$  par chacune des étape d'adsorption dans le domaine cathodique (a) et anodique (b et c)

(pour la famille (200) :  $k'_{i}/k'_{\text{mono}(100),0}$  ; pour la famille (220) :  $k'_{i}/k'_{\text{mono}(110),0}$  ; pour la famille non texturé :  $k'_{i}/k'_{\text{Ni-D},0}$ ).



**Figure IV.32 :** Evolution du rapport  $k'_{i}/k'_{i,0}$  par chacune des étape du transfert du complexe activé dans le domaine anodique

(pour la famille (200) :  $k'_{i}/k'_{\text{mono}(100),0}$  ; pour la famille (220) :  $k'_{i}/k'_{\text{mono}(110),0}$  ; pour la famille non texturé :  $k'_{i}/k'_{\text{Ni-D},0}$ ).

### C.IV.4 – Influence de la chimie : le rôle du soufre

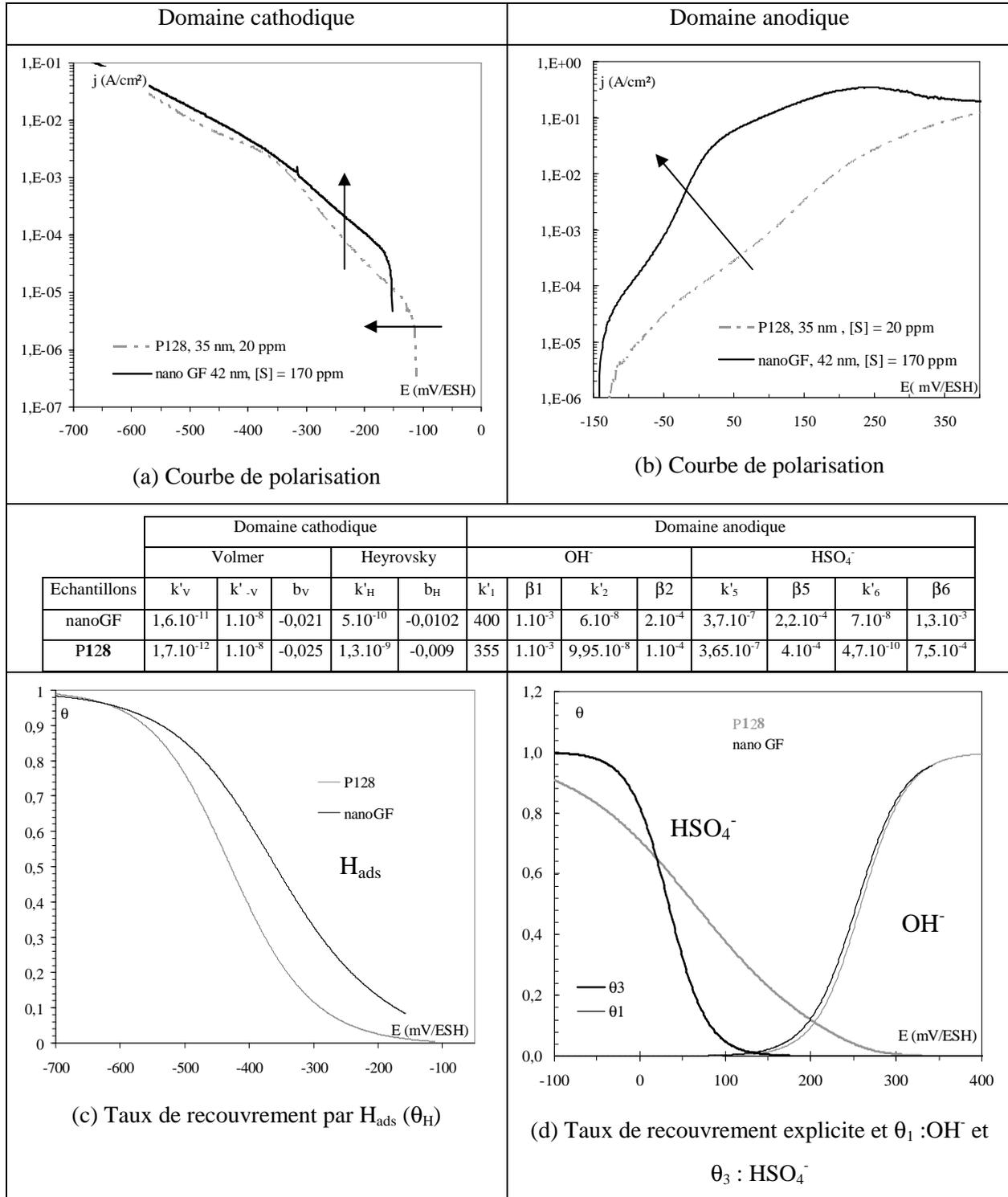
Nous allons comparer le comportement de deux échantillons caractérisés dans le chapitre III, qui présentent une taille de grain comparable et qui ne présentent pas de texture cristallographique marquée, mais qui se distinguent par leur contamination, le revêtement **P128** et l'échantillon nanocristallin de référence (nano GF) (cf. tableau IV.2). Dans le chapitre III, nous avons montré que ces deux échantillons sont contaminés de façon différente. En particulier, l'échantillon nanocristallin de référence présente une teneur en soufre d'environ 170 ppm, très élevée par rapport à celle du revêtement **P128**, même si les autres impuretés sont susceptibles d'intervenir sur la réactivité électrochimique. La figure IV.33 présente les courbes de polarisation obtenues sur ces deux matériaux dans le domaine cathodique et anodique en représentation semi-logarithmique.

Dans le domaine cathodique, figure IV.33.a, l'incorporation de soufre dans le matériau déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives (confirmé également par la figure IV.33.b) et augmente la réactivité sur la première partie de la courbe.

La composition chimique des échantillons peut influencer le comportement électrochimique. Le rôle néfaste du soufre sur la vitesse de dissolution est bien décrit par les travaux de Marcus [Marcus02]. Une augmentation du courant anodique est généralement rapportée lorsque la concentration en soufre augmente [Alonzo96, Marcus02]. Au-delà d'une concentration critique de 50 ppm en soufre la transition entre le domaine de dissolution et de passivation disparaît et le courant croît dans tout le domaine de passivation [Alonzo96]. Un effet de « ségrégation anodique » a été proposé par Marcus, conduisant à un enrichissement en soufre de la surface de nickel au cours de la dissolution. Celui-ci aurait un effet catalytique sur la vitesse de dissolution, puisqu'une monocouche de soufre adsorbée suffit pour engendrer des pertes de masse importantes, la couche adsorbée restant stable sur la surface [Marcus79].

L'adsorption du soufre a pour effet de promouvoir l'étape d'adsorption des protons [He06]. D'après la figure IV.33.c, le taux de recouvrement en proton est supérieur pour le nickel nanocristallin GF, le soufre permettrait donc d'adsorber plus facilement l'hydrogène à la surface. Sur la figure IV.33.b (domaine anodique), une augmentation du courant anodique est observée en accord avec les travaux de Marcus [Marcus02]. Cette augmentation de vitesse de dissolution résulte de l'affaiblissement de la liaison Ni-Ni dû à l'incorporation du soufre dans le matériau induisant une modification de l'énergie de surface, le transfert du complexe activé (NiOH) étant facilité [Marcus79, Marcus02]. Les évolutions du taux de recouvrement des espèces participant aux processus anodiques sont présentées sur la figure IV.33.d. Au départ l'adsorption de l'espèce  $\text{HSO}_4^-$  ( $\theta_3$ ) est prédominante et correspond au domaine D-I, en accord avec les travaux réalisés par Sahal [Sahal06]. Le taux de recouvrement  $\theta_1$  correspondant à l'espèce  $\text{OH}^-$  (domaine D-II) passe par un maximum qui correspond au sommet du pic de dissolution. L'adsorption de l'espèce  $\text{HSO}_4^-$  s'étend sur un large domaine de potentiel dans le cas du dépôt **P128**, figure IV.33.d. L'étape d'adsorption de l'espèce  $\text{OH}^-$  est similaire pour les deux échantillons testés. Dans l'étude réalisée précédemment, nous n'avons pas tenu compte

du rôle que pouvait avoir les autres impuretés présentes dans ces deux matériaux et en particulier le rôle du cobalt qui se trouve en grande quantité dans le nickel nano GF. Cependant, il n'est pas possible de déconvoluer l'effet de chaque impureté sans des échantillons de références à composition contrôlées.



**Figure IV.33:** Influence du soufre sur la réactivité  
 [k'<sub>i</sub> s'exprime en mol.cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> et b<sub>i</sub> s'exprime en V<sup>-1</sup> ].

Synthèse

*L'étude des propriétés mécaniques a été réalisée selon deux types d'essais: microdureté et traction uniaxiale. Nous avons mis en évidence qu'une microdureté plus élevée était obtenue pour les dépôts élaborés en régime pulsé. Par suite, nous avons montré l'influence de l'orientation cristallographique et de la taille de grain sur la loi de Hall-Petch ( $H_v = H_{v0} + k \times d^{-n}$ ). Nous avons observé un effet durcissant lorsque "d" diminue. L'exposant n de cette loi est égal à 0,5 quelque soit le domaine de taille de grain étudiée (donc quelque soit la texture du dépôt). La pente k semble dépendre de la texture des dépôts ((100), (110), et non texturé), et plus particulièrement celle-ci semble être liée à la nature des joints de grains et aux impuretés. Suivant le type de joints de grain, les mécanismes mis en jeu sont différents. Deux mécanismes concurrentiels (émissions de dislocation et cisaillement des joints de grains) et l'augmentation de la teneur en impureté (à faible densité de courant) permettent d'expliquer la valeur des différentes pentes obtenues. Une dernière étude des propriétés mécaniques a été réalisée sous la forme d'essais en traction simple. Un effet durcissant dû à la présence de la couche sur le substrat a été mis en évidence. De plus un endommagement précoce a été obtenu sur un dépôt élaboré à faible densité de courant; cependant nous ne pouvons pas attribuer ce phénomène à un paramètre en particulier (effet de taille de grain critique et/ou de composition et/ou de contraintes internes).*

*L'étude de la réactivité électrochimique sur des échantillons étalons et sur certains revêtements a été effectuée en milieu acide sulfurique molaire dans les domaines anodique et cathodique. Une première étude réalisée sur des revêtements élaborés en régime continu sans préparation de surface dans le domaine anodique a montré une influence marquée des effets de surface (rugosité et contamination de surface). Ceci nous a amené à optimiser le protocole de préparation de surface pour nous permettre d'étudier l'influence de l'état métallurgique sur la réactivité électrochimique. Par suite, l'influence de la taille de grain sur le comportement électrochimique a été mise en évidence dans le cas des dépôts de haute pureté (famille (200)). Dans les autres classes de dépôts, nos résultats suggèrent un effet conjoint des joints de grains et de la composition chimique. Dans le domaine cathodique un effet désactivant est obtenu lorsque la taille de grain diminue et lorsque la contamination du dépôt augmente. Dans le domaine anodique, nous aurions un effet désactivant des étapes d'adsorption ( $\text{OH}$  et  $\text{HSO}_4^-$ ) et un effet activant des étapes du transfert du complexe activé ( $\text{NiOH}_{\text{ads}}$  et  $\text{NiHSO}_4_{\text{ads}}$ ). Une augmentation de la réactivité a été observée dans les domaines anodique et cathodique en présence de soufre.*



## – CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES –

L'objectif de ces travaux était de mieux comprendre l'influence de la microstructure, en particulier l'influence de l'affinement de la taille de grain, sur les propriétés mécaniques et électrochimiques. Des dépôts de nickel d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$  ont été réalisés par les méthodes d'électrodéposition en régime continu ou impulsif dans un bain au sulfamate de nickel (à 50 °C). Le montage et le protocole ont été optimisés de façon à minimiser les sources de contamination et de garantir la reproductibilité des résultats. Plusieurs techniques d'analyse microstructurale (MEB, DRX, MET, AFM, EBSD) et chimique (GDOES, SIMS) ont été mises en œuvre pour caractériser de façon rigoureuse les états métallurgiques afin d'être en mesure d'étudier l'influence de différents paramètres (taille de grain, texture, composition, rugosité) sur les propriétés mécaniques et électrochimiques.

Dans une première partie, nous avons examiné l'influence des conditions d'élaboration sur les caractéristiques des dépôts. Une étude préliminaire basée sur des observations MEB et sur des analyses par DRX en mode symétrique a permis de mettre en évidence trois domaines de texture en fonction des conditions d'élaboration. Dans chacun de ces domaines, la gamme de taille de grain est limitée, les dépôts les plus fins étant obtenus pour la famille non texturé (NT) et les plus grossiers associés à la texture (200). Quelle que soit la texture développée, un affinement est obtenu lorsque la densité de courant diminue et dans une moindre mesure lorsque le rapport cyclique diminue. Par suite, une caractérisation microstructurale plus fine a été réalisée afin d'accéder à la taille de grain, la nature des joints de grain et aux contraintes internes. Pour cela des analyses complémentaires réalisées par microscopie électronique à transmission, diffraction des électrons rétrodiffusés et par diffraction des rayons X ont révélé une microstructure plus fine que celle observée par microscopie électronique à balayage. L'étude multi-échelle des revêtements a mis en évidence que chaque technique de caractérisation permettait de mesurer des tailles caractéristiques, il existe alors une relation dite « d'échelle » entre ces diverses techniques dont la variance est indépendante de l'échelle considérée. La taille de grain retenue correspond à celle obtenue en MET (en accord avec la DRX et l'EBSD). Pour conclure sur cette étude, la gamme de taille de grain obtenue en MET varie de 30 à 800 nm. La nature des joints de grain a été caractérisée par une analyse EBSD, montrant que les joints de grain sont moins bien organisés lorsque la taille de grain diminue et que la coïncidence entre les grains devient plus faible. Des analyses de composition effectuées par GDOES nous ont montré que les revêtements élaborés ne présentaient pas de contamination majeure aussi bien en éléments légers qu'en éléments métalliques. Cependant, la sensibilité de cette technique vis-à-vis des éléments légers n'est pas suffisante pour mettre en évidence des différences entre les échantillons, ce qui nous a amené à utiliser l'analyse par SIMS. Pour les couches élaborées à fortes densités de courant, un haut niveau de pureté a été obtenu (> 99,99%). Lorsque la densité de courant diminue la teneur en certains

éléments, majoritairement H, O, Cl et Cu augmente dans le dépôt. Dans tous les cas, les profils ont montré une contamination répartie de manière uniforme à travers la couche. L'augmentation de la contamination est à mettre en relation avec une diminution de la taille de grain et une modification de texture, ce phénomène pouvant être attribué à l'adsorption d'espèces inhibitrices qui modifient le processus de croissance. Ces résultats suggèrent que même si nous nous sommes attachés à minimiser les sources de contamination, l'affinement de la taille de grain ne peut se faire sans l'incorporation d'éléments légers et/ou métalliques.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié l'influence des paramètres métallurgiques sur les propriétés électrochimiques et mécaniques. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, nous avons montré que l'élaboration des revêtements en régime pulsé permettait d'obtenir des dépôts de microdureté plus élevée que ceux élaborés en régime continu. Cependant cet effet semble beaucoup moins important lorsque les dépôts sont élaborés à faible densité de courant. Par suite, nous avons pu montrer que la loi de Hall-Petch dépendait de l'orientation cristallographique. L'exposant  $n$  de cette loi dans notre étude est égal à 0,5 quelle que soit la texture du dépôt. La valeur de la pente  $k$  est différente pour chaque domaine de texture, cette pente  $k$  semble dépendre de la nature des joints de grain et de la composition. Suivant les domaines de taille de grains et de texture, deux mécanismes de déformation concurrentiels peuvent expliquer les résultats obtenus : un mécanisme d'émission de dislocations aux joints de grain et un mécanisme de cisaillement des joints. Les premiers essais de traction conduits sur un système composite (substrat + couche) ont montré que les dépôts testés permettaient d'obtenir un effet durcissant sur ce système. Les dépôts (200) sont capables de se déformer sans endommagement ce qui ne semble pas être le cas des revêtements non texturés. La réactivité électrochimique des dépôts de nickel a été conduite en milieu acide sulfurique molaire dans le domaine anodique et dans le domaine cathodique. Une étude préliminaire sur les revêtements élaborés en régime continu sans préparation de surface dans le domaine anodique a permis de mettre en évidence le rôle marqué des effets de surface (morphologie, contamination de surface). Nous avons donc développé un protocole de polissage électrolytique permettant d'éliminer ces effets et d'étudier l'influence des paramètres métallurgiques (taille de grain, composition) sur la réactivité. Les revêtements ont été comparés à des échantillons de nickel massifs (monocristaux de différentes orientations cristallographiques, polycristaux) et un échantillon nanocristallin commercial, afin de s'affranchir des effets de texture. Nous avons mis en évidence une diminution de la réactivité dans le domaine cathodique liée à la présence des joints de grains. Dans le domaine anodique, l'influence des deux effets précédemment cités est plus complexe. Cependant un effet activant des joints de grain est observé, cet effet est dans certains cas pondéré par la contamination des dépôts (effet désactivant). Nous avons également mis en évidence l'influence du soufre. Un décalage du potentiel de corrosion ainsi qu'une augmentation de la réactivité est observée dans le domaine anodique et cathodique. L'adsorption de soufre permet de promouvoir l'étape d'adsorption des protons et d'augmenter la vitesse de dissolution.

L'approche expérimentale que nous avons effectuée permet d'avoir une meilleure compréhension entre microstructure et propriétés mécaniques et anticorrosion, en révélant par

exemples : influence de la texture sur la loi de Hall-Petch ou encore l'influence de la rugosité de surface sur la réactivité électrochimique.

Nos résultats montrent que les modifications de propriétés mécaniques et électrochimiques ne peuvent être attribuées à un effet de taille de grain seule et que d'autres paramètres métallurgiques tels que la texture et la composition doivent être considérées.

Pour poursuivre ces travaux, il serait intéressant de définir l'influence de quelques impuretés (par ajout d'additifs ou éléments d'alliage) sur le comportement électrochimique ou mécanique. Ceci nous permettrait d'identifier le rôle de certains contaminants sur les propriétés chimiques et mécaniques, comme cela a déjà été réalisé dans le cas du soufre (en électrochimie) ou du cobalt (en mécanique). Des études complémentaires en électrochimie à différentes températures pourraient être réalisées afin de voir si la diminution de la constante cinétique liée aux phénomènes d'adsorption ( $H^+$ ,  $OH^-$  et  $HSO_4^-$ ) est due principalement à une diminution du nombre de sites actifs ou encore à des sites énergétiquement moins favorables. En ce qui concerne les propriétés mécaniques des tests plus poussés en traction simple ainsi qu'en tribologie sont en cours de réalisation.



---

**– REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES –****A**

---

- [Alonzo96] V. Alonzo, Etude électrochimique et microstructurale du nickel en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M. Thèse. Paris : Université Paris Sud (Orsay), 1996, 129 p.
- [Amblard76] J. Amblard, Electrocrystallisation -Aspects fondamentaux-, Techniques de l'Ingénieur D906 (1976).
- [Amblard79] J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin, Inhibition and nickel electrocrystallization, Journal of Applied Electrochemistry 9 (1979) 233-242.
- [Arnould03] O. Arnould, O. Hubert, J. Duval, F. Hild, Etude prédictive des modes de vieillissement d'un assemblage en Ni/Cu électrodéposé, Mecamat Info 1 (2003) 33-43.
- [Asaro05] R. J. Asaro, S. Suresh, Mechanistic models for the activation volume and rate sensitivity in metals with nanocrystalline grains and nano-scale twins, Acta Materialia 53 (2005) 3369-3382.
- [Atkins99] P. W. Atkins- Chimie Physique 6ème Edition, De Boeck (1999) 1015 p.

**B**

---

- [Banovic98] S. W. Banovic, K. Barmak, A.R. Marder, Microstructural characterization and hardness of electrodeposited nickel coatings from a sulphamate bath, Journal of Materials Science 33 (1998) 639-645.
- [Benaben03a] P. Benaben, F. Durut, Nickelage électrolytique –Caractéristiques-, Techniques de l'Ingénieur, M1610 (2003).
- [Benaben03b] P. Benaben, F. Durut, Nickelage électrolytique -Mise en œuvre-, Techniques de l'Ingénieur M1611 (2003).
- [Bergenf97] C. Bergenf Nielsen, A. Horsewell, On texture formation of nickel electrodeposits, Journal of Applied Electrochemistry 27 (1997) 839-845.
- [Bergstresser95] T. R. Bergstresser, H. D. Merchant, Defect Structure, Morphology and Properties of deposits, -Surface Morphology of Electrodeposits-, The Minerals, Metals and Materials Society (1995), p. 115-167.
- [Blanchard96] P. Blanchard, Alliage de nickel résistant à la corrosion humide, Techniques de l'Ingénieur, M500 (1996).
- [Blandin96] J. J. Blandin, Superplasticité, Techniques de l'Ingénieur M613 (1996).
- [Brooks08] I. Brooks, P. Lin, G. Palumbo, G. D. Hibbard, U. Erb, Analysis of hardness-tensile strength relationship for electroformed nanocrystalline materials, Materials Science and Engineering A 491 (2008) 412-419.
- [Budevski96] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, Electrochemical Phase Formation and Growth, Advances in Electrochemical Science and Engineering, Wiley-VHC Ed 1 (1996) 410 p.

---

**C**

---

- [*Cai08*] F. Cai, X. Huang, Q. Yang, D. Nagy, Effet of Microstructure on the Solid Particle Erosion Properties of Ni Plating, *Journal of Materials Engineering and Performance* 17 (2008) 1-7.
- [*Chan98*] K. C. Chan, N. S. Qu, D. Zhu, Quantitative texture analysis in pulse reverse current electroforming of nickel, *Surface and Coatings Technology* 99 (1998) 69-73.
- [*Chan99*] K. C. Chan, W. K. Chan, N. S. Qu, Effect of current waveform on the deposit quality of electroformed nickels, *Journal of Materials Processing Technology* 89-90 (1999) 447- 450.
- [*Chassaing06*] E. Chassaing, Alliages électrodéposés, *Techniques de l'Ingénieur M1620* (2006).
- [*Chung07*] C. K. Chung, W. T. Chang, Effect of pulse frequency on the morphology and nanoindentation property of electroplated nickel films, *Microsystem Technology* 13 (2007) 537-541.
- [*Conrad00*] H. Conrad, J. Narayan, On the grain size softening in nanocrystalline materials, *Scripta Materialia* 42 (2000) 1025-1030.
- [*Conrad03*] H. Conrad, Grain size dependance of the plastic deformation kinetics in Cu, *Materials Science and Engineering A* 341 (2003) 216-228.
- [*Conrad05*] H. Conrad, K. Jung, Effect of grain size from mm to nm on the flow stress and deformation kinetics of Ag at low homologous temperatures, *Materials Science and Engineering A* 406 (2005) 78-85.
- [*Costa01*] P. Costa, Nanomatériaux -Structure et élaboration-, *Techniques de l'Ingénieur M4026* (2001).

---

**D**

---

- [*Dalla Torre02*] F. Dalla Torre, H. Van Swygenhoven, M. Victoria, Nanocrystalline electrodeposited Ni: Microstructure and tensile properties, *Acta Materialia* 50 (2002) 3957-3970.
- [*Dao07*] M. Dao, L. Lu, R. J. Asaro, J. T. M. De Hosson, E. Ma, Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals, *Acta Materialia* 55 (2007) 4041-4065.
- [*Darque-Ceretti98*] E. Darque-Ceretti, Emission ionique secondaire SIMS, *Techniques de l'Ingénieur P2618* (1998).
- [*Di Bari94*] G. Di Bari, Nickel Plating (Nickel electroplating), *ASM Handbook, Vol 5, Surface Engineering*, ASM International, Materials Park, OH 44073 ( 1994) page 201-212.
- [*Don Baudrand96*] Don Baudrand. Nickel sulfamate plating, Its mystique and practicality, *Metal Finishing* 94 (1996) 15-18.
- [*Du10*] N. Du, Y. Qi, P. E. Krajewski, A. F. Bower, Aluminum  $\Sigma 3$  grain boundary sliding enhanced by vacancy diffusion, *Acta Materialia* 58 (2010) 4245-4252.

---

**E**

---

- [*Ebrahimi99*] F. Ebrahimi, G. R. Bourne, M. S. Kelly, T. E. Matthews, Mechanical properties of nanocrystalline nickel produced by electrodeposition, *NanoStructured Materials* 11 (1999) 343-350.

- [Ebrahimi03a]** F. Ebrahimi, Z. Ahmed, The effect of substrate on the microstructure and tensile properties of electrodeposited nanocrystalline nickel, *Materials Characterization* 49 (2003) 373-379.
- [Ebrahimi03b]** F. Ebrahimi, Z. Ahmed, The effect of current density on properties of electrodeposited nanocrystalline nickel, *Journal of Applied Electrochemistry* 33 (2003) 733-739.
- [El Alami07]** H. El Alami, Influence de la déformation plastique sur la réactivité du nickel dans la Réaction d'Evolution de l'Hydrogène en milieu acide : approche cinétique et thermodynamique. Thèse. La Rochelle : Université de La Rochelle, Septembre 2007, 192 p.
- [El-Sherik96]** A. M. El-Sherik, U. Erb, J. Page, Microstructural evolution in pulse plated nickel electrodeposits, *Surface and Coatings Technology* 88 (1996) 70-78.
- [Essmann79]** U. Essmann, H. Mughrabi, Annihilation of dislocations during tensile and cyclic deformation and limits of dislocation densities, *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties* 40 (1979) 731-756.

## **F**

- [Feaugas03]** X. Feaugas, H. Haddou, Grain-size effects on tensile behavior of nickel and AISI 316L stainless steel, *Metallurgical and Materials Transactions A* 34 (2003) 2329-2340.
- [Franklin94]** T. C. Franklin, Some mechanisms of the action of additives in electrodeposition processes, *Plating and Surface Finishing* 81 (1994) 62-67.
- [Fritz01]** T. Fritz, W. Mokwa, U. Schnakenberg, Material characterisation of electroplated nickel structures for microsystem technology, *Electrochimica Acta* 47 (2001) 55-60.
- [Fritz02]** T. Fritz, H. S. Cho, K. J. Hemker, W. Mokwa, U. Schnakenberg, Characterisation of electroplated nickel, *Microsystem Technologies* 9 (2002) 87-91.
- [Fukai03]** Y. Fukai, M. Mizutani, S. Yokota, M. Kanazawa, Y. Miura, T. Watanabe, Superabundant vacancy-hydrogen clusters in electrodeposited Ni and Cu, *Journal of Alloys and Compounds* 356-357 (2003) 270-273.

## **G**

- [Godon07]** A. Godon, Elaboration de revêtements électrodéposés de nickel nanocristallin. Stage Master 2. La Rochelle : Université de La Rochelle, Juin 2007, 44 p.
- [Goods06]** S. H. Goods, J. J. Kelly, A. A. Talin, J. R. Michael, R. M. Watson, Electrodeposition of Ni from low-temperature Sulfamate electrolytes, II- Properties and structure of electrodeposits, *Journal of the Electrochemical Society* 153 C325-C331 (2006) p 31-62.
- [Granasy05]** L. Granasy, T. Pusztai, G. Tegze, J. A. Warren, J. F. Douglas, On the growth and form spherulites, *Physical review E- Statistical Nonlinear, and soft Matter Physics* 72 (2005) 1-15.

**H**

---

- [Haddou03]** H.Haddou, Influence de la taille de grain et de l'énergie de défaut d'empilement sur l'état de contraintes internes développé au cours de la déformation plastique en traction simple et en fatigue oligocyclique (alliage CFC). Thèse. La Rochelle : Université de La Rochelle, Mars 2003, 162 p.
- [Halmdienst07]** M. Halmdienst, W. E. G. Hansal, G. Kaltenhauser and W. Kautek, Pulse plating of nickel: influence of electrochemical parameters and composition of electrolyte, Transactions of the Institute of Metal Finishing 85 (2007) p 22-25.
- [Hansal06]** W. E. G. Hansal, B. Tury, M. Halmdienst, M. L. Varsanyi, W. Kautek, Pulse reverse of Ni-Co alloys: Deposition kinetics of Watts, sulfamate and chloride electrolytes, Electrochimica Acta. 52 (2006) 1145-1151.
- [Hansen04]** N. Hansen, Hall-Petch relation and boundary strengthening, Scripta Materialia 51 (2004) 801-806.
- [He06]** H. He, H. Liu, F. Liu, K. Zhou, Structures and electrochemical properties of amorphous nickel sulphur coatings electrodeposited on the nickel foam substrate as hydrogen evolution reaction cathodes, Surface and Coatings Technology 201 (2006) 958-964.
- [Hocquaux97]** H. Hocquaux, Caractérisation des surfaces par SDL, Techniques de l'Ingénieur M1675 (1997).

**I**

---

- [Itagaki97]** M. Itagaki, H. Nakazawa, K. Watanabe, K. Noda, Study of dissolution mechanisms of nickel in sulphuric acid solution by electrochemical quartz crystal microbalance, Corrosion Science 39 (1997) 901-911.

**K**

---

- [Kanani04]** N. Kanani, Electroplating – Basic Principles, Processes and Practrice –, Elsevier (2004) 353 p.
- [Karlik08]** M. Karlik, B. Jouffrey, Etude des métaux par microscopie électronique en transmission, Microscope, échantillons et diffraction, Techniques de l'Ingénieur, traité M4134 (2008).
- [Kim88]** W. Kim, R. Weil, Pulse plating effects in nickel electrodeposition, Surface and Coatings Technology 38 (1988) 289-298.
- [Kim01]** S. H. Kim, U. Erb, K. T. Aust, Grain boundary character distribution and intergranular corrosion behavior in high purity aluminium, Scripta Materialia 44 (2001) 835-839.
- [Kim03]** S. H. Kim, K. T. Aust, U. Erb, F. Gonzalez, G. Palumbo, A comparison of the corrosion behaviour of polycrystalline and nanocrystalline cobalt, Scripta Materialia 48 (2003) 1379-1384.
- [Kim04]** S. H. Kim, U. Erb, K. T. Aust, F. Gonzalez, G. Palumbo, The corrosion behavior of nanocrystalline electrodeposits, Plating and Surface Finishing 91 (2004) 68-70.
- [Klemm02]** R. Klemm, E. Thiele, C. Holste, J. Eckert, N. Schell, Thermal stability of grain structure and defects in submicrocrystalline and nanocrystalline nickel, Scripta Materialia 46 (2002) 685-690.

- [Koch02]** C. C. Koch, Nanostructured Materials – Processing, Properties and Potential Applications, Noyes Publications (2002) 179-215.
- [Koch07]** C. C. Koch, Structural nanocrystalline materials: an overview, Journal of Materials Science 42 (2007) 1403-1414.
- [Kollia90]** C. Kollia, N. Spyrellis, Nickel plating by pulse electrolysis: textural and microstructural modifications due to adsorption/desorption phenomena, Journal of Applied Electrochemistry 20 (1990) 1025-1032.
- [Kollia93]** C. Kollia, N. Spyrellis, Textural modifications in nickel electrodeposition under pulse reversed current, Surface and Coatings Technology 57 (1993) 71-75.
- [Kozlov02]** V. M. Kozlov, L. P. Bicelli, Texture formation of electrodeposited fcc metals, Materials Chemistry and Physics 77 (2002) 289-293.
- [Kumar03]** K. S. Kumar, H. Van Swygenhoven, S. Suresh, Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys, Acta Materialia 51 (2003) 5743-5774.

## L

- [Lin01]** C. S. Lin, P. C. Hsu, L. Chang, C. H. Chen, Properties and microstructure of nickel electrodeposited from a sulfamate bath containing ammonium ions, Journal of Applied Electrochemistry 31 (2001) 925-933.

## M

- [Malygin07]** G. A. Malygin, Plasticity and strength of Micro- and Nanocrystalline Materials, Physics of the Solid State 49 (2007) 1013-1033.
- [Marchal01]** J. Marchal, Electroformage, Techniques de l'Ingénieur BM7590 (2001).
- [Marcus79]** P. Marcus, Etude de l'influence du soufre sur la passivation du nickel. Thèse. Paris : Université Pierre et Marie Curie, Décembre 1979, 108 p.
- [Marcus02]** P. Marcus, E. Protopopoff, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, "Surface Effects on Hydrogen Entry into Metals", Marcel Dekker, Inc. Press (2002) p 53-96.
- [Marquis06]** E. A. Marquis, A. A. Talin, J. J. Kelly, S. H. Goods, J. R. Michael, Effects of current density on the structure of Ni and Ni-Mn electrodeposits, Journal of Applied Electrochemistry 36 (2006) 669-676.
- [Masumura98]** R. A. Masumura, P. M. Hazzledine, C. S. Pande, Yield stress of fine grained materials, Acta Materialia 46 (1998) 4527-4534.
- [McFadden05]** S. X. McFadden, A. K. Mulherjee, Sulfur and superplasticity in electrodeposited ultrafine-grained Ni, Materials Science and Engineering A 395 (2005) 265-268.
- [Mecking81]** H. Mecking, U. F. Kocks, Kinetics of flow and strain-hardening, Acta Metallurgica 29 (1981) 1865-1875.
- [Merchant95]** H. D. Merchant, Defect Structure, Morphology and properties of deposits, Defect structure of electrodeposits, The Minerals, Metals and Materials Society 431 (1995), p. 1-159.

- [Meyers06]** M. A. Meyers, A. Mishra, D. J. Benson, Mechanical properties of nanocrystalline materials, *Progress in Materials Science* 51 (2006) 427-556.
- [Mishra04]** R. Mishra, R. Balasubramaniam, Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behaviour of nickel, *Corrosion Science* 46 (2004) 3019-3029.
- [Miyamoto02]** H. Miyamoto, K. Yoshimura, T. Mimaki, M. Yamashita, Behavior of intergranular corrosion of <011> tilt grain boundaries of pure copper bicrystals, *Corrosion Science* 44 (2002) 1835-1846.
- [Miyamoto08]** H. Miyamoto, K. Harada, T. Mimaki, A. Vinogradov, S. Hashimoto, Corrosion of ultra-fine grained copper fabricated by equal-channel angular pressing, *Corrosion Science* 50 (2008) 1215-1220.
- [Molchan09]** I. S. Molchan et al, The concept of plasma cleaning in glow discharge spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009) 734-741.
- [Moncel91]** M. Moncel, Méthodes Physiques d'analyse en métallurgie, *Techniques de l'Ingénieur M* 260 (1991), 1-21.

## ***N***

---

- [Natter98]** H. Natter, M. Schmelzer, R. Hempelmann, Nanocrystalline nickel and nickel-copper alloys: Synthesis, characterization and thermal stability, *Journal of Materials Research* 13 (5) (1998) 1186-1197.
- [Natter03]** H. Natter, R. Hempelmann, Tailor-made nanomaterials designed by electrochemical methods, *Electrochimica Acta* 49 (2003) 51-61.
- [Natter08]** H. Natter, R. Hempelmann, Nanocrystalline Metals Prepared by Electrodeposition, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 222 (2008) 319-354.
- [Nguyen98]** B. Nguyen, Electrodeposition par courants pulsés, *Techniques de l'Ingénieur M1627* (1998).
- [Nichols95]** R. J. Nichols, E. Bunge, H. Meyer, H. Baumgärtel, Classification of growth behaviour for copper on various substrates with in-situ scanning probe microscopy, *Surface Science* 335 (1995) 110-119.

## ***O***

---

- [Oniciu91]** L. Oniciu, L. Muresan, Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition, *Journal of Applied Electrochemistry* 21 (1991) 565-574.
- [Orinakova06]** R. Orinakova, A. Turonova, D. Kladekova, M. Galova, R. M. Smith, Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys, *Journal of Applied Electrochemistry* 36 (2006) 957-972.

**P**

- [**Paunovic98**] M. Paunovic, Fundamentals of electrochemical deposition, The Electrochemical Society, (1998) 373 p.
- [**Peng06**] X. Peng, Y. Zhang, J. Zhao, F. Wang, Electrochemical corrosion performance in 3.5% NaCl of the electrodeposited nanocrystalline Ni films with and without dispersions of Cr nanoparticles, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4922-4927.
- [**Pouchou02**] J-L. Pouchou, L'analyse EBDS –Principes et applications, EDP Sciences (2002) 214 p.
- [**Priester06**] Les joints de grains de la théorie à l'ingénierie, L. Priester, EDP Sciences (2006) 484 p.
- [**Protopopoff02**] E. Protopopoff, P. Marcus, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, "Surface Effects on Hydrogen Entry into Metals", Marcel Dekker, Inc. Press (2002) 53-96.
- [**Protopopoff05**] E. Protopopoff, P. Marcus, Potential-pH diagrams from hydroxyl and hydrogen adsorbed on a copper surface, *Electrochimica Acta* 51 (2005) 408-417.
- [**Puippe86**] J-C. Puippe, Theory and Practice of Pulse Plating, American Electroplaters and Surface Finishers Society (1986) 1-243.

**Q**

- [**Qu03**] N. S. Qu, D. Zhu, K. C. Chan, W. N. Lei, Pulse electrodeposition of nanocrystalline nickel using ultra narrow pulse width and high peak current density, *Surface and Coatings Technology* 168 (2003) 123-128.

**R**

- [**Rasmussen06**] A. A. Rasmussen, P. Moller, M. A.J. Somers, Microstructure and thermal stability of nickel layers electrodeposited from an additive-free sulphamate-based electrolyte, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 6037-6046.
- [**Reimann97**] K. Reimann, R. Würschum, Distribution of internal strains in nanocrystalline Pd studied by X-ray diffraction, *Journal of Applied Physics* 81 (1997) 1077-1086.
- [**Rivière06**] J. Rivière, Les nanosciences 2- Nanomatériaux et nanochimie, M. Lahmani, C. Bréchnignac, Philippe Houdy, chap 24, (2006) 508-525.
- [**Rivoal05**] J-C. Rivoal, Microscopie à Force Atomique (AFM), *Techniques de l'Ingénieur R1394* (2005).
- [**R.Lide95**] D. R.Lide - Handbook of Chemistry and Physics 75th Edition, CRC Press (1993 – 1995).
- [**Rofagha91**] R. Rofagha, R. Langer, A. M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo, K. T. Aust, The corrosion behaviour of nanocrystalline nickel, *Scripta Metallurgica and Materialia* 25 (1991) 2867-2872.
- [**Rofagha92**] R. Rofagha, R. Langer, A. M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo, K. T. Aust, A comparison of the corrosion behaviour of nanocrystalline and normal crystalline nickel, *Materials Research Society Symposia Proceedings* 238 (1992) 751-755.
- [**Rofagha94**] R. Rofagha, S. J. Splinter, U. Erb, N. S. McIntyre, XPS characterisation of the passive films formed of nanocrystalline nickel in sulphuric acid, *NanoStructured Materials* 4 (1994) 69-78.

- [Rouxel06]** T. Rouxel, Les nanosciences, Nanomatériaux et nanochimie, Belin (2006) p 267-277.
- [Roy08]** I. Roy, H. W. Yang, L. Dinh, I. Lund, J. C. Earthman, F. A. Mohamed, Possible origin of superior corrosion resistance for electrodeposited nanocrystalline Ni, Scripta Materialia 59 (2008) 305-308.
- [Ruan08]** S. Ruan, C. A. Schuh, Mesoscale structure and segregation in electrodeposited nanocrystalline alloys, Scripta Materialia 59 (2008) 1218-1221.

## **S**

- [Saada09]** G. Saada, G. Dirras, Dislocations in solids, édité par J. P. Hirth, L. Kubin, North-Holland, Elsevier (2009) 199-248.
- [Sahal06]** M. Sahal. Influence d'une prédéformation plastique sur la réactivité anodique du Nickel polycristallin dans un milieu acide sulfurique. Thèse. La Rochelle : Université de La Rochelle, Mars 2006, 196 p.
- [Sansoz08]** F. Sansoz, K. D. Stevenson, R. Govinthasamy, N. S. Murthy, Making the surface of nanocrystalline Ni on an Si substrate ultrasoft by direct electrodeposition, Scripta Materialia 59 (2008) 103-106.
- [Schlesinger00]** M. Paunovic, Modern Electroplating, Mordechai Schlesinger, Electrochemical Society Series (2000) 813 p.
- [Schuh02]** C. A. Schuh, T. G. Nieh, T. Yamasaki, Hall-Petch breakdown manifested in abrasive wear resistance of nanocrystalline nickel, Scripta Materialia 46 (2002) 735-740.
- [Seyoux05]** A. Seyoux, V. Maurice, L. H. Klein, P. Marcus, In situ scanning tunneling microscopic study of the initial stages of growth and of the structure of the passive film on Ni(111) in 1 mM NaOH (aq), Journal of Solid State Electrochemistry 9 (2005) 337-346.
- [Siegel93]** R. W. Siegel, Nanostructured materials -mind over matter-, Nanostructured Materials 3 (1993) 1-18.
- [Swygenhoven01]** Matériaux émergents, Traité des Matériaux, vol 19, Janot Christian, IISCHNER Bernhard, Chap 3, Helena Van Swygenhoven (2001) 35-56.

## **T**

- [Therese05]** L. Therese, Plasmas radiofréquence pour l'analyse des matériaux, Thèse. Toulouse : Université de Paul Sabatier Toulouse III, Mars 2005, p 28-36.
- [Thiele05]** E. Thiele, R. Klemm, L. Hollang, C. Holste, N. Schell, H. Natter, R. Hempelmann, An approach to cyclic plasticity and deformation-induced structure changes of electrodeposited nickel, Materials Science and Engineering A 390 (2005) 42-51.
- [Thiemig07]** D. Thiemig, R. Lange, A. Bund, Influence of pulse parameters on the electrodeposition of matrix metal nanocomposites, Electrochimica Acta 52 (2007) 7362-7371.

- [Thiemig08]** D. Thiemig, A. Bund, J. B. Talbot, Influence of hydrodynamics and pulse plating parameters on the electrodeposition of nickel-alumina nanocomposites films, *Electrochimica Acta* 54 (2008) 2491-2498.
- [Thompson00]** C. V. Thompson, Structure Evolution During Processing of Polycrystalline Films, *Annual Review of Materials Science* 30 (2000) 159-190.
- [Thomson77]** A. W. Thomson, Work Hardening in tension and fatigue, A.W. Thomson Edition, TMS-AIME, Metals Park (1977) 399.
- [Tjong04]** S. C. Tjong, Haydn Chen, Nanocrystalline materials and coatings, *Materials Science and Engineering A* 45 (2004) 1-88.
- [Tromas06]** Les nanosciences 2- Nanomatériaux et nanochimie, Marcel Lahmani, Catherine Bréchnignac, Philippe Houdy, chap 24, Christophe Tromas et al (2006) 231-266.
- [Tsuru00]** Y. Tsuru, M. Nomura, F. R. Foulkes, Effects of chloride, bromide and iodide ions on internal stress in films deposited during high speed nickel electroplating from a nickel sulfamate bath, *Journal of Applied Electrochemistry* 30 (2000) 231-238.
- [Tsuru02]** Y. Tsuru, M. Nomura, F.R. Foulkes, Effects of boric acid on hydrogen evolution and internal stress in films deposited from a nickel sulfamate bath, *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 629-634.
- [Tury07]** B. Tury, G. Z. Radnoczi, G. Radnoczi, M. L. Varsanyi, Microstructure properties of pulse Ni-Co alloy, *Surface and Coatings Technology* 202 (2007) 331-335.

## **W**

- [Watanabe04]** T. Watanabe, Nano-plating-Microstructure Control theory of plated film and Data base of Plated film Microstructure, Elsevier (2004) 697 p.
- [Wery98]** Traitement des métaux - Martine Wery, *Techniques de l'Ingénieur M1450* (1998).
- [Winand94]** R. Winand, Electrodeposition of metals and alloys- new results and perspectives, *Electrochimica Acta* 39 (1994) 1091-1105.
- [Wolf05]** D. Wolf, V. Yamakov, S. R. Phillpot, A. Mukherjee, H. Gleiter, Deformation of nanocrystalline materials by molecular-dynamics simulation: relationship to experiments, *Acta Materialia* 53 (2005) 1-40.
- [Wong99]** K. P. Wong, K. C. Chan, T. M. Yue, A study of surface finishing in pulse current electroforming of nickel by utilizing different shaped waveforms, *Surface and Coatings Technology* 115 (1999) 132-139.

## **Y**

- [Youssef04]** K. M. S. Youssef, C. C. Koch, P. S. Fedkiw, Improved corrosion behavior of nanocrystalline zinc produced by pulse-current electrodeposition, *Corrosion Science* 46 (2004) 51-64.

**Z**

---

[Zhao06] H. Zhao, L. Liu, J. Zhu, Y. Tang, W. Hu, Microstructure and corrosion behavior of electrodeposited nickel prepared from a sulphamate bath, Materials Letters (2006) 1605-1608.

## *Annexe 1*

### Préparation du bain au sulfamate de nickel (500mL)

- peser le chlorure de nickel de masse  $m = 7,5$  g (poudre verte compacte) dans un bécher de 1L sous sorbonne
- ajouter un minimum d'eau, mettre sous agitation pour dissoudre, penser à rincer les parois du bécher
- peser à part 150 g de sulfamate de nickel (poudre bleue compacte) sous sorbonne et ensuite l'ajouter à la solution précédente en l'entraînant avec de l'eau, ajouter un peu d'eau pour éliminer les traces de sulfamate sur les parois du bécher
- peser 15 g d'acide borique sous sorbonne et ajouter un peu d'eau avant de l'incorporer à la solution précédente qui comprend le chlorure de nickel et le sulfamate de nickel sous agitation, ensuite chauffer lentement le mélange sous agitation pour finir de dissoudre l'acide borique
- ramener la solution à température ambiante, verser la solution dans une fiole jaugée de 500 mL et ajuster au trait de jauge
- reverser le tout dans un bécher propre et mesurer le pH (avant ajustement  $\text{pH} = 3,7 - 3,8$ ), le pH est ajusté avec une solution concentrée de carbonate de nickel. Lors de l'ajout du carbonate de nickel la solution se trouble, le pH augmente lentement. L'ajout de carbonate de nickel s'effectue jusqu'à un pH de 4,2
- laisser reposer la solution avant de l'utiliser afin que toute la suspension se trouve au fond du bécher

## Annexe 2

### Solution de dégraissage des contre-électrodes en nickel

L'élimination de la pellicule grasseuse se fait par rupture des liaisons entre l'huile et la surface métallique. Nous effectuons un dégraissage par solvant. Les solvants ont un pouvoir élevé de dissolution des huiles qui se trouvent à la surface du métal. La dernière condition d'un bon solvant étant la facilité d'élimination de la couche adsorbée sur le substrat à l'aide d'un composé minéral [Wery98]. Le solvant choisi présentant les propriétés nécessaires ci-dessus et donc utilisé pour ce dégraissage est l'alcool absolu.

#### Protocole de dégraissage des contre-électrodes en nickel

- prendre un bécher, verser l'éthanol dans celui-ci
- placer la contre-électrode dans le bécher et placer aux ultrasons pendant 2min
- bien rincer la contre-électrode à l'eau Milli-Q et la sécher à l'aide d'un gaz pur

#### Solution de décapage

Celle-ci permet de finir la préparation de surface de la contre-électrode. Le décapage effectué sera de type chimique. Cette étape permet donc de débarrasser la surface métallique des oxydes formés. Les réactifs les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique ; dans notre cas nous avons retenu le premier. Lors de cette opération, il faut dissoudre le moins possible de métal. Pour cela, un inhibiteur de corrosion est ajouté afin de ralentir la vitesse de corrosion, par adsorption sur le métal et par blocage des sites actifs. Deux types de protocoles expérimentés et étudiés ont permis d'affiner le choix de la solution de décapage [Blanchard96, Haddou03].

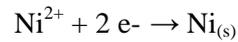
#### Protocole pour la solution de décapage

- peser 3,8 g de chlorure de cuivre dihydraté sous la sorbonne dans un bécher de 150 mL
- ajouter 50 mL d'eau mesuré à l'éprouvette, dissoudre le solide en remuant un peu (solution bleue)
- mesurer 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 36% en masse et les verser lentement dans le bécher
- homogénéiser la solution, celle-ci passe alors au jaune-vert
- la plaque de nickel est alors plongée dans cette solution pendant 30s puis rincée à l'eau Milli-Q et sécher à l'aide d'un gaz pur

### Annexe 3

#### Temps nécessaire pour obtenir un dépôt de 50 $\mu\text{m}$

La réaction d'oxydoréduction intervenant lors du processus est la suivante :



A la cathode nous avons :  $n_{\text{e}^-} = 2 \times n_{\text{Ni}}$  (A.1)

La masse de nickel déposée :  $m_{\text{Ni}} = n_{\text{Ni}} \times M_{\text{Ni}} = V_{\text{Ni}} \times \rho_{\text{Ni}} = S \times h \times \rho_{\text{Ni}}$  (A.2)

La quantité d'électricité :

$$Q = n_{\text{e}^-} \times F = 2 n_{\text{Ni}} \times F = 2 (m_{\text{Ni}} \times F) / M_{\text{Ni}} = (2 \times S \times h \times \rho_{\text{Ni}} \times F) / M_{\text{Ni}}$$
 (A.3)

Il est alors possible de calculer le temps t comme:

$$\Delta t = (2 \times S \times h \times \rho_{\text{Ni}} \times F) / I \times M_{\text{Ni}} = (2 \times h \times \rho_{\text{Ni}} \times F) / J \times M_{\text{Ni}} \quad (\text{avec } J = I / S)$$
 (A.4)

## Annexe 4

### Diffraction par Rayons X du nickel non texture, calcul de l'intensité relatives de chaque pics

- Calcul des intensités relatives des pics théorique

$$I_{\{111\}} = I_{\{111\}} / ( I_{\{111\}} + I_{\{200\}} + I_{\{220\}} + I_{\{311\}} + I_{\{222\}} )$$

- Intensité maximale des pics théorique

$I_{\{111\}} = 100\%$
$I_{\{200\}} = 44,7\%$
$I_{\{220\}} = 21,7\%$
$I_{\{311\}} = 23,4\%$
$I_{\{222\}} = 6,8\%$

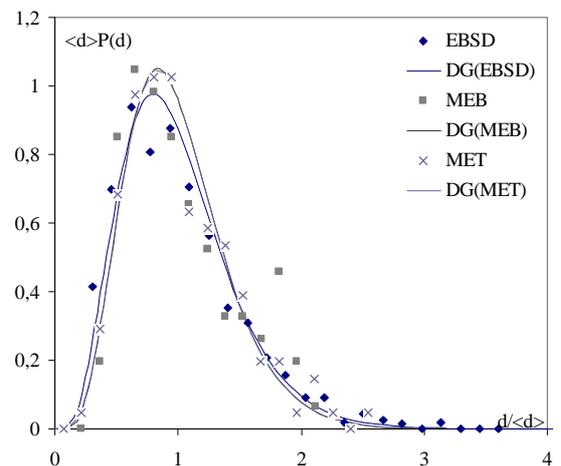
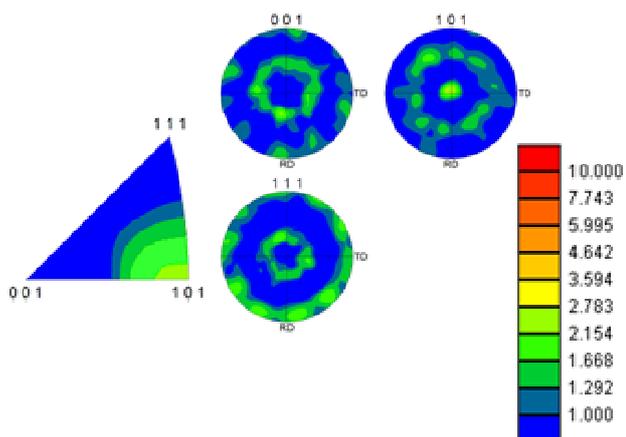
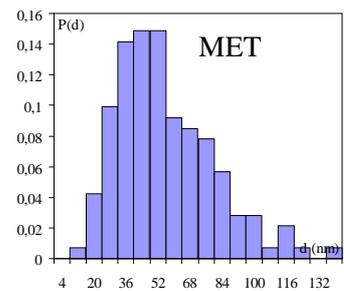
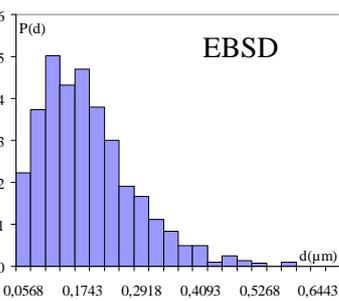
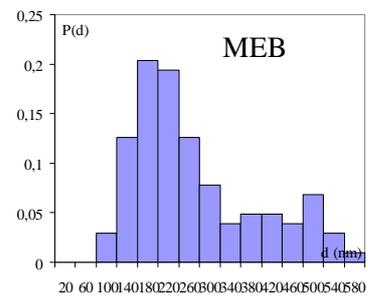
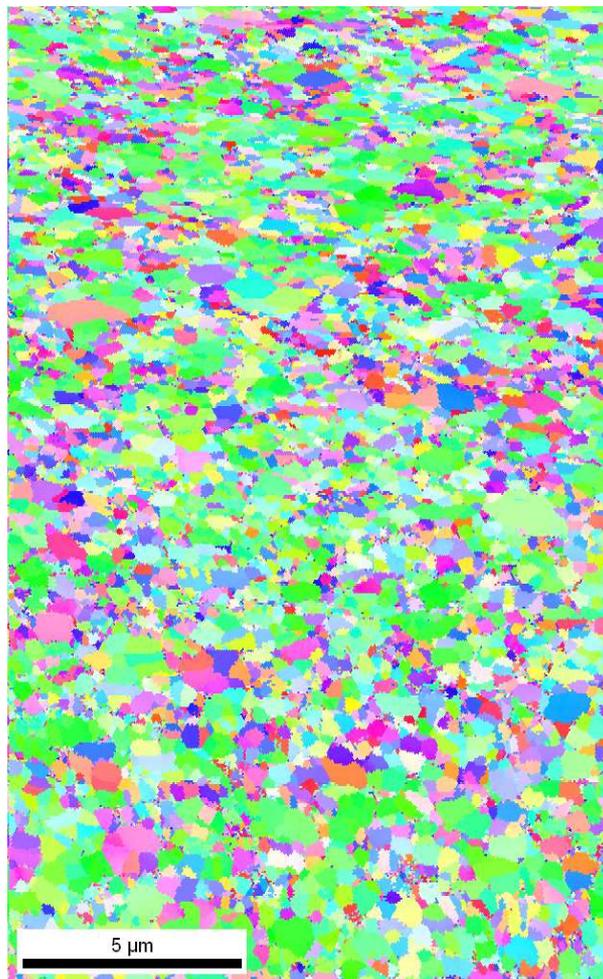
- Calcul des intensités relatives des pics théoriques

<b>IFR {111}</b>	<b>IFR {200}</b>	<b>IFR {220}</b>	<b>IFR {311}</b>	<b>IFR {222}</b>
0,508647	0,227365209	0,110376	0,1190234	0,034588

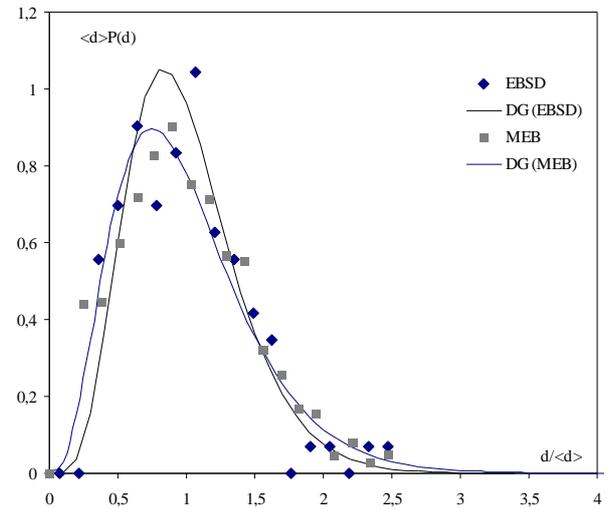
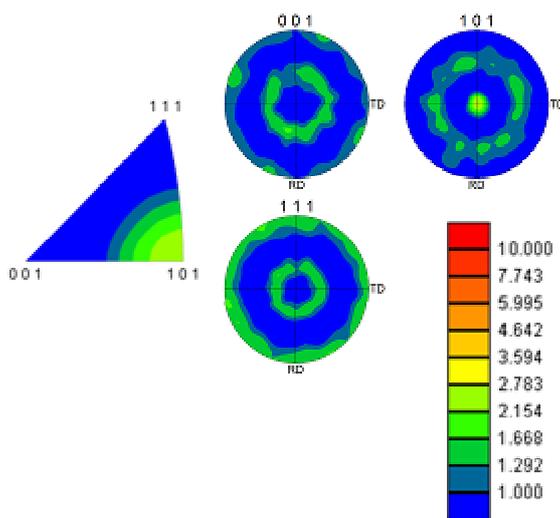
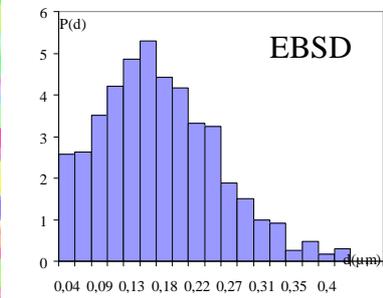
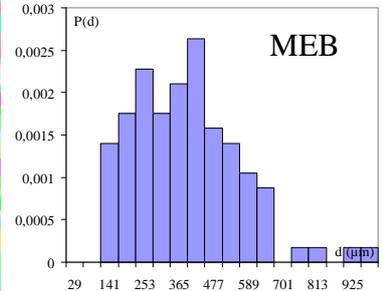
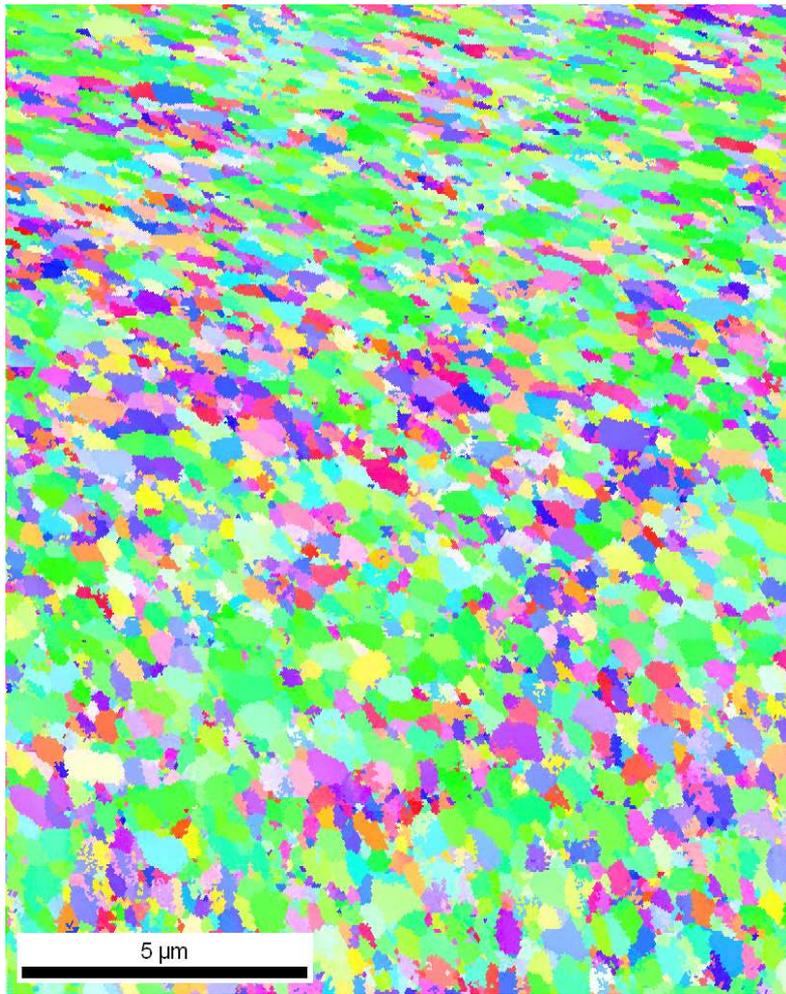
## Annexe 5

Cartographies EBSD et distribution de la taille de grain obtenue par MEB, MET et EBSD pour différents revêtements élaborés en régime continu et en régime pulsé.

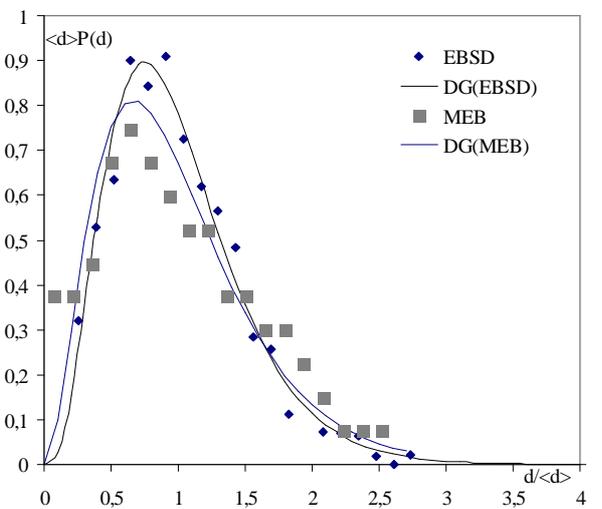
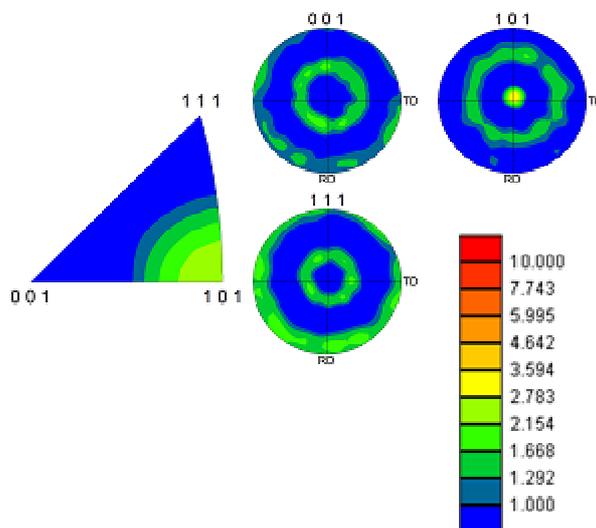
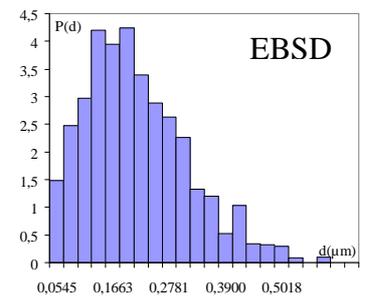
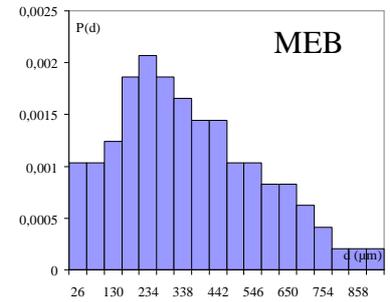
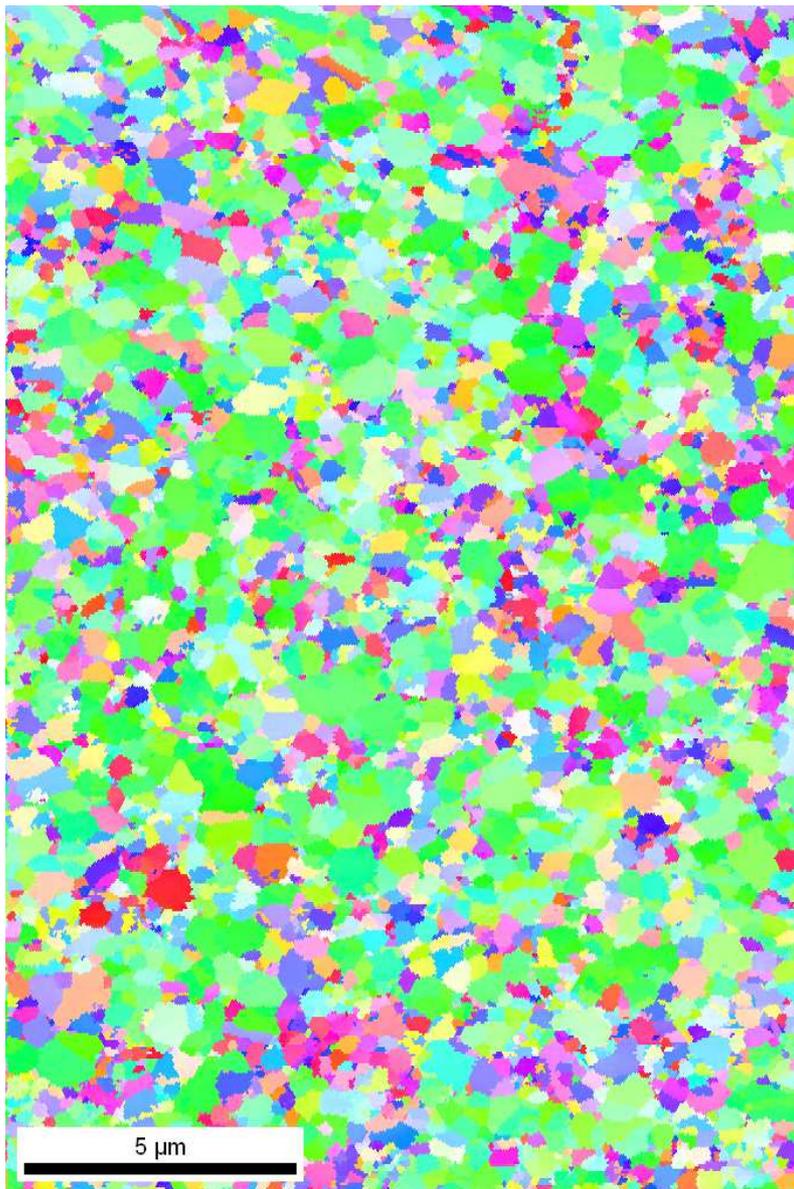
(1) – Echantillon P128 ( $t_{on} = 2$  ms,  $t_{off} = 8$  ms,  $j_m = 1$  mA/cm<sup>2</sup>,  $j_p = 5$  mA/cm<sup>2</sup>), orientation (220)



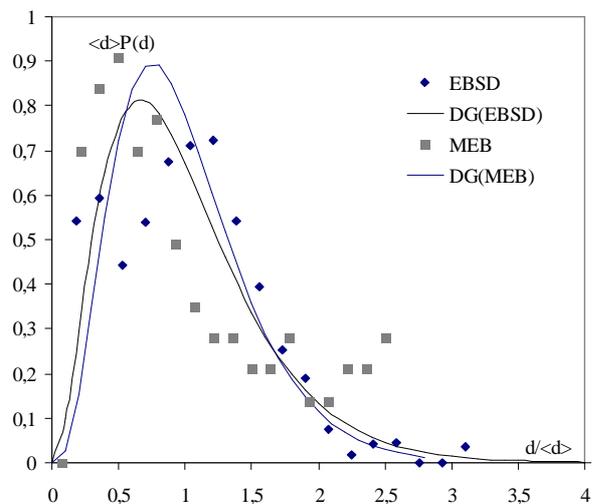
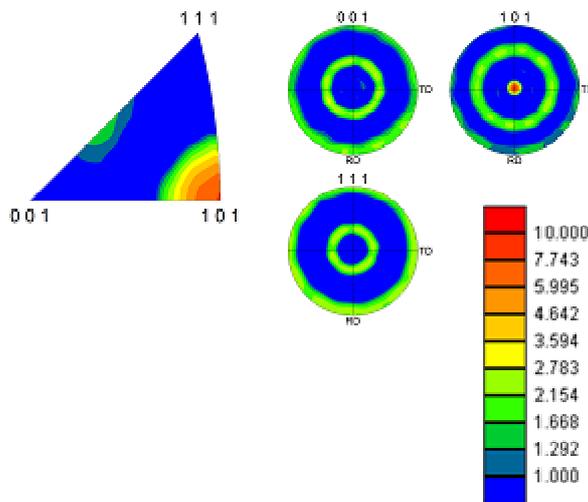
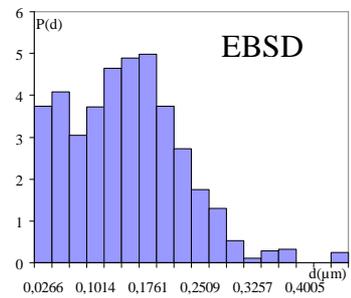
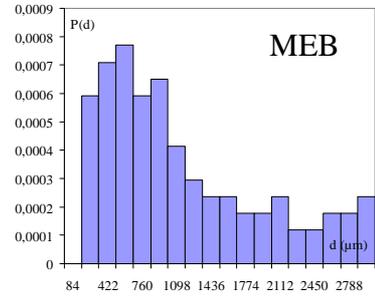
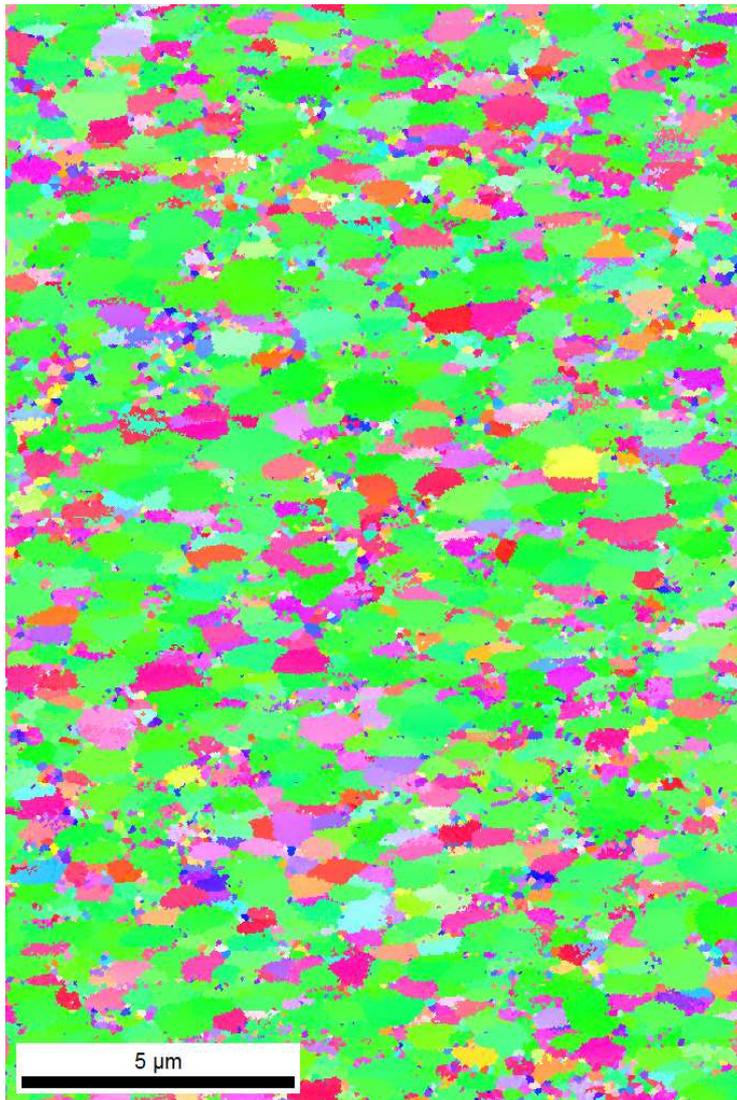
(2) – Echantillon P228 ( $t_{on} = 2$  ms,  $t_{off} = 8$  ms,  $j_m = 2$  mA/cm<sup>2</sup>,  $j_p = 10$  mA/cm<sup>2</sup>), orientation (220)



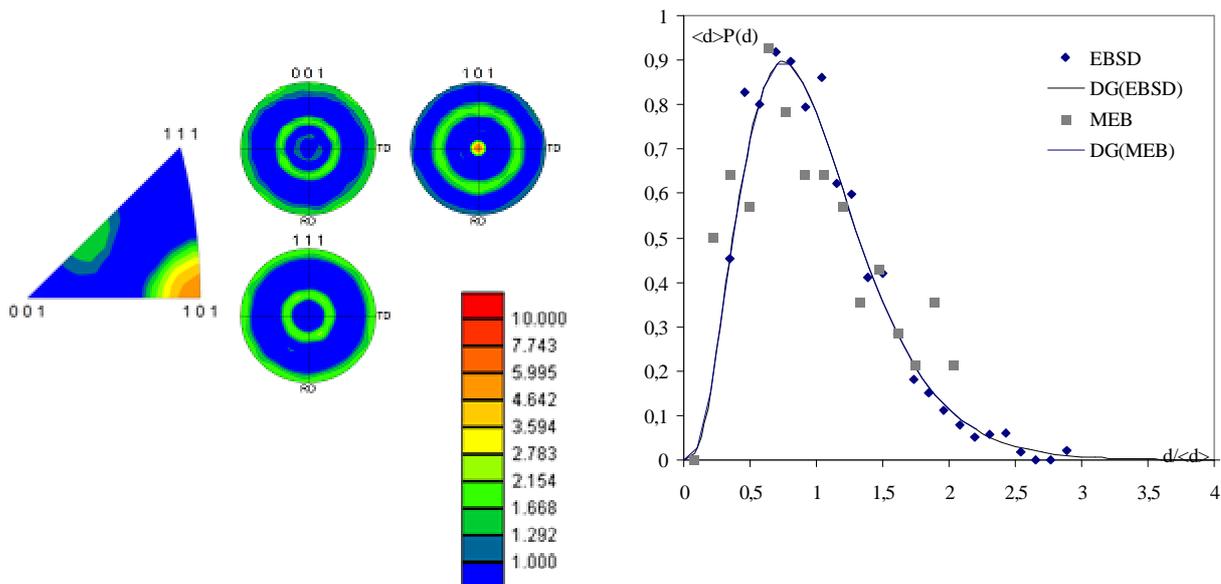
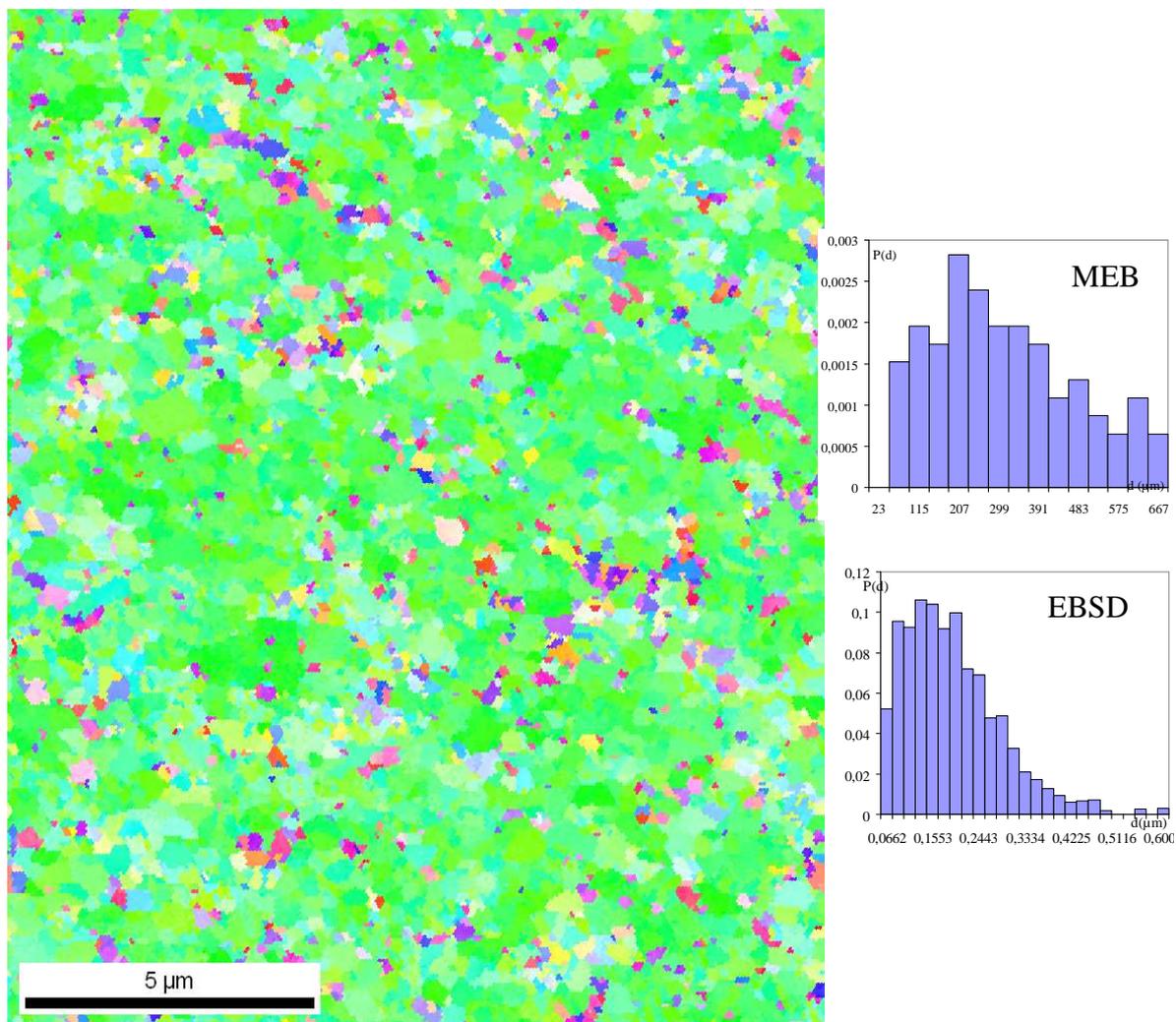
(3) – Echantillon P255 ( $t_{on} = 5$  ms,  $t_{off} = 5$  ms,  $j_m = 2,5$  mA/cm<sup>2</sup>,  $j_p = 5$  mA/cm<sup>2</sup>), orientation (220)



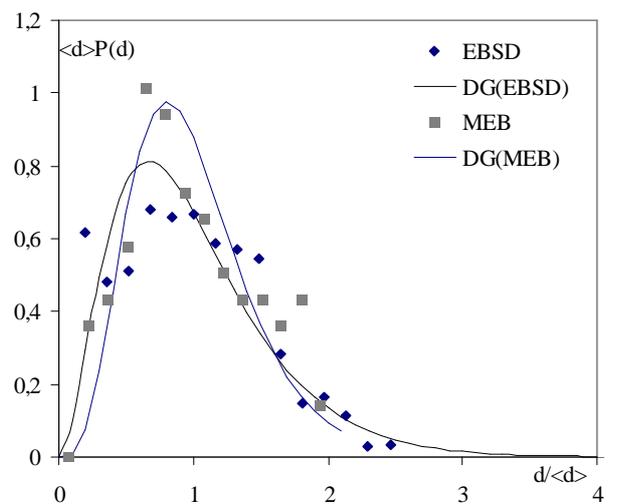
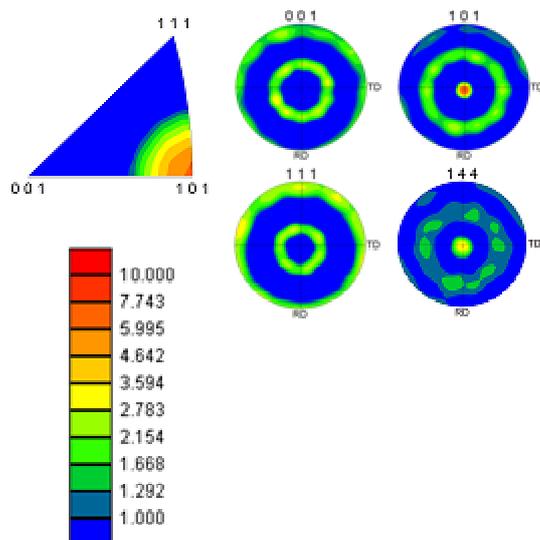
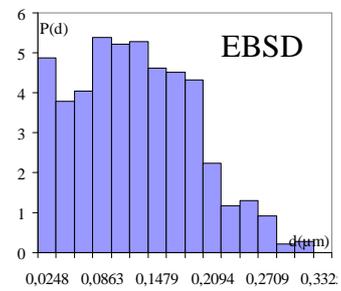
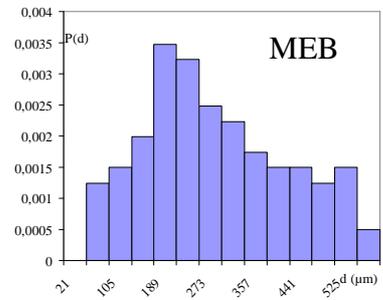
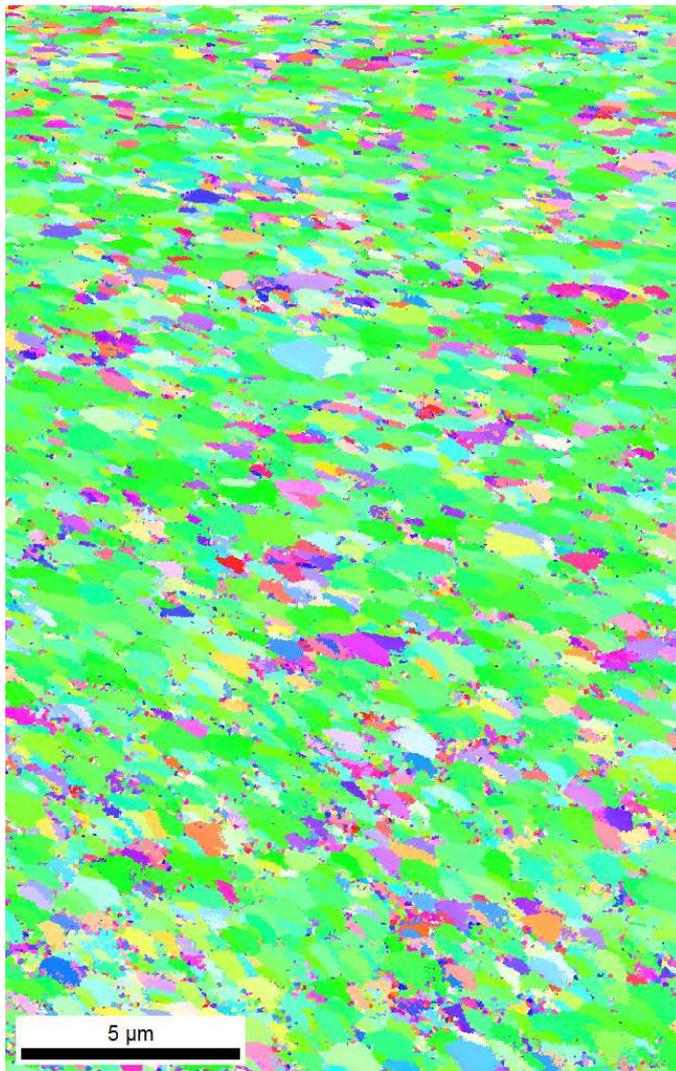
(4) – Echantillon P50250 ( $t_{on} = 2$  ms,  $t_{off} = 50$  ms,  $j_m = 50$  mA/cm<sup>2</sup>,  $j_p = 1300$  mA/cm<sup>2</sup>), orientation (220)



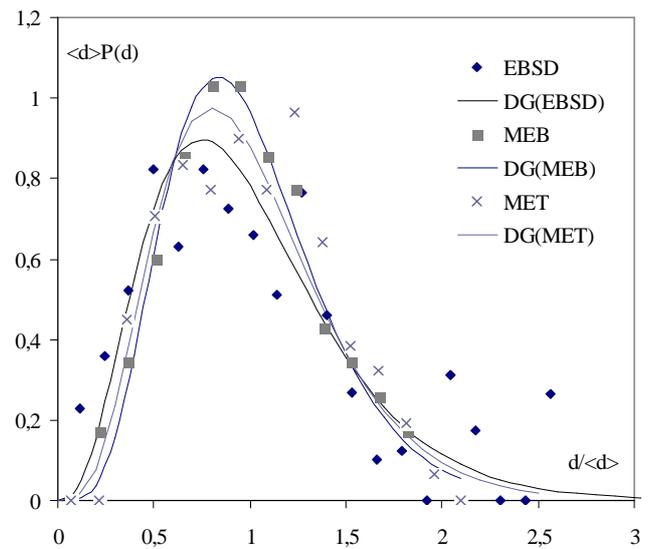
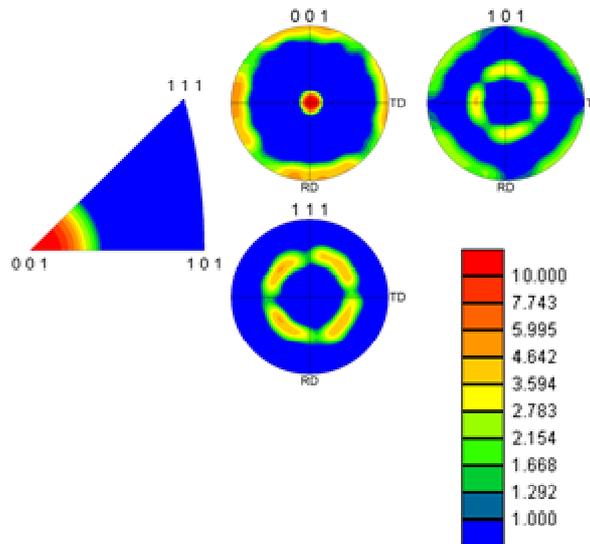
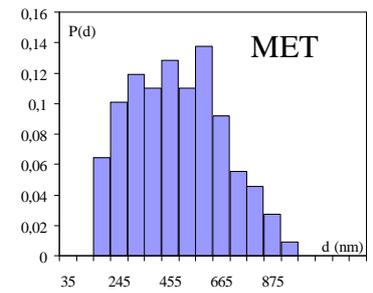
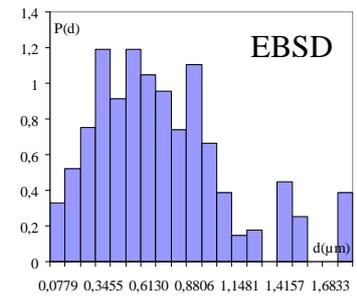
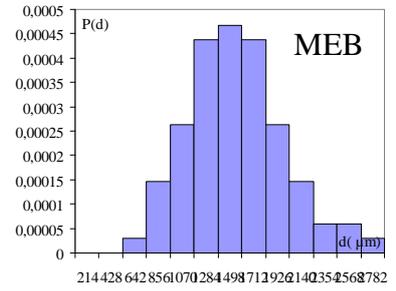
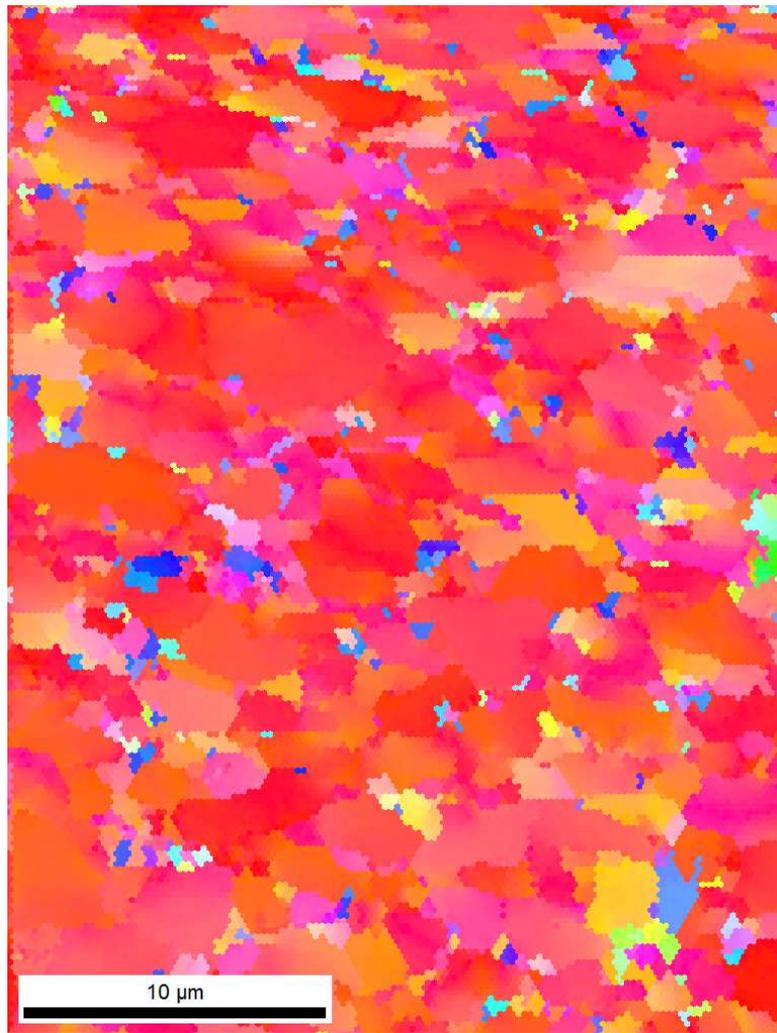
(5) – Echantillon P12080 ( $t_{on} = 20$  ms,  $t_{off} = 80$  ms,  $j_m = 1$  mA/cm<sup>2</sup>,  $j_p = 5$  mA/cm<sup>2</sup>), orientation (220)



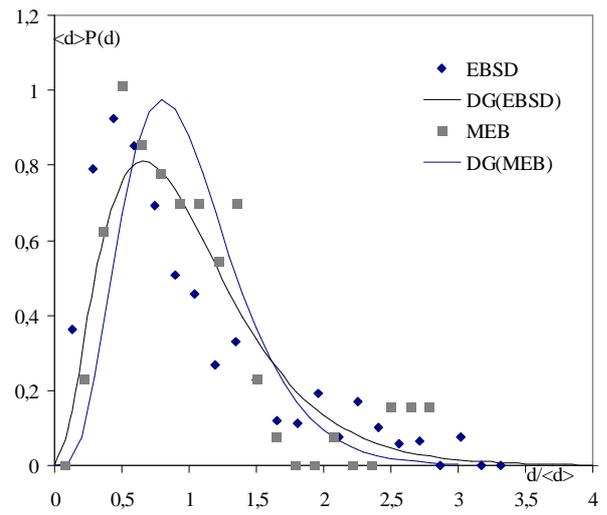
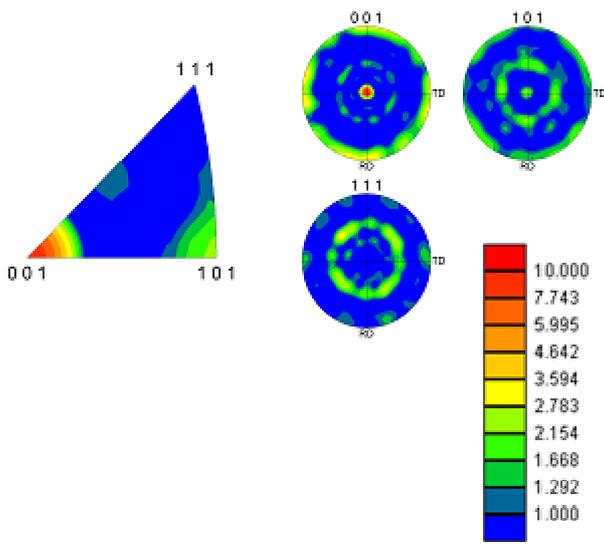
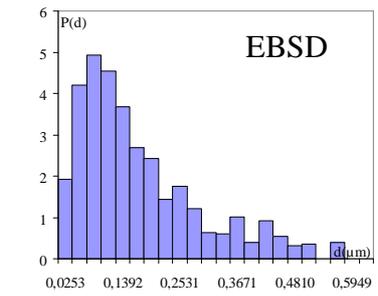
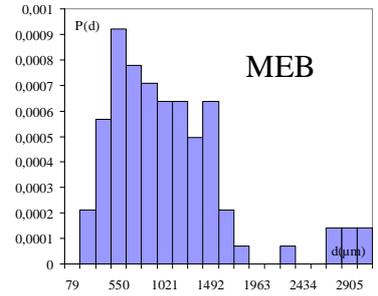
(6) – Echantillon P5595 ( $t_{on} = 5$  ms,  $t_{off} = 95$  ms,  $j_m = 5$  mA/cm<sup>2</sup>,  $j_p = 100$  mA/cm<sup>2</sup>), orientation (220)



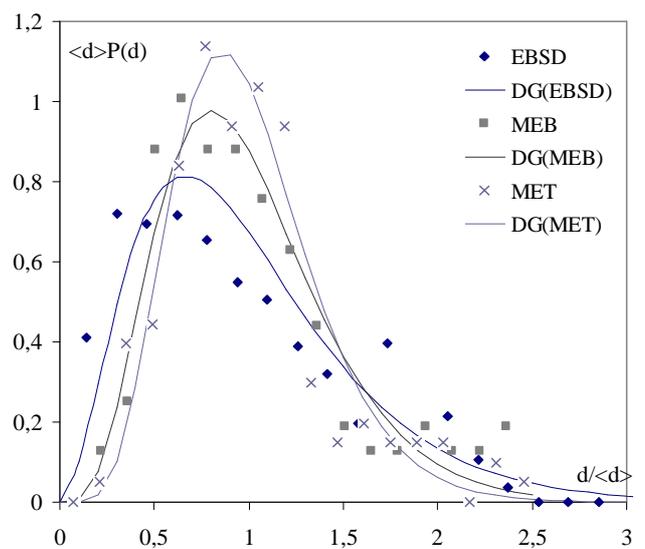
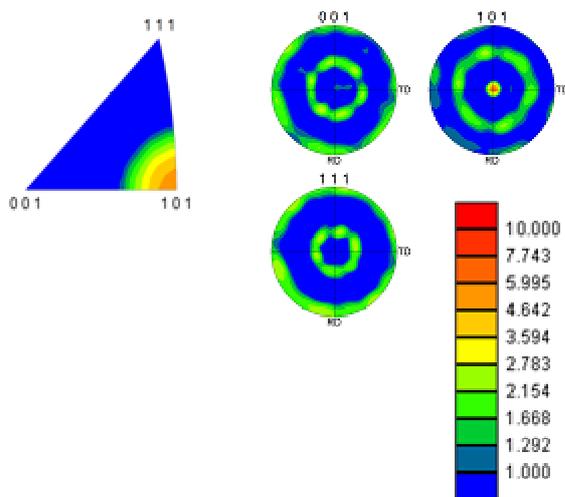
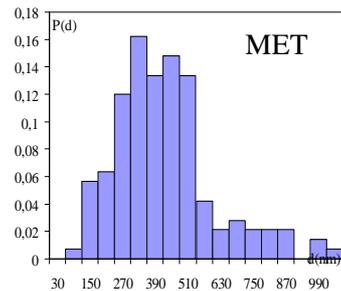
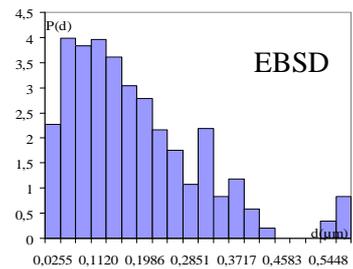
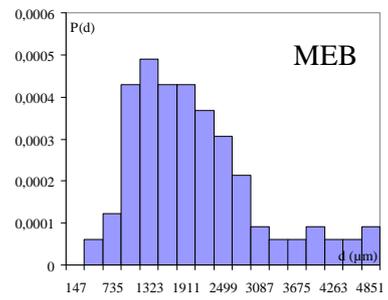
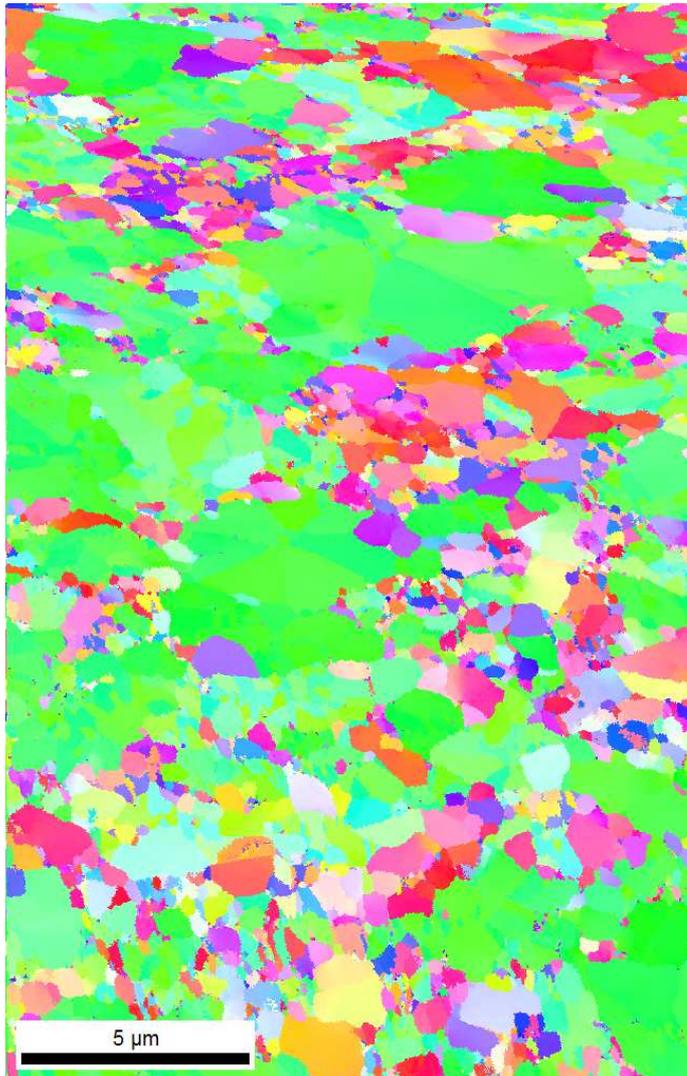
(7) – Echantillon P5028 ( $t_{on} = 2$  ms,  $t_{off} = 8$  ms,  $j_m = 50$  mA/cm<sup>2</sup>,  $j_p = 250$  mA/cm<sup>2</sup>), orientation (200)



(8) – Echantillon P52598 ( $t_{on} = 2$  ms,  $t_{off} = 598$  ms,  $j_m = 5$  mA/cm<sup>2</sup>,  $j_p = 1500$  mA/cm<sup>2</sup>), orientation (200)



(9) – Echantillon P2028 ( $t_{on} = 2$  ms,  $t_{off} = 8$  ms,  $j_m = 20$  mA/cm<sup>2</sup>,  $j_p = 100$  mA/cm<sup>2</sup>), orientation (220)



## Annexe 6

Evolution des CSL,  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 1$  et  $\Sigma 9$  et de la désorientation pour chaque dépôts.

Nom	$d_{MET}$ (nm)	LAGB (%)	HAGB (%)	HCSL (%)	LCSL (%)	$\Sigma 1$ (%)	$\Sigma 3$ (%)	$\Sigma 9$ (%)	Texture
P128	35	6	94	55	45	5	27	6	NT
P228	49,5	14	86	52	48	14	23	4	NT
P255	61	7	93	52	48	7	28	5	NT
C1	64	7	93	58	42	7	23	6	NT
P5595	41,5	17	83	46	54	17,2	26	4,5	(220)
P50250	207,5	28,6	71,4	40	60	28	20	5	(220)
P2028	391	18	82	38,7	61,3	17	26	5	(220)
P12080	46	20	80	55	45	19	30	7	(220)
C5	112	8,7	91,3	43,3	56,7	9	30	9	(220)
P52598	254	7	93	40	60	7	37	8	(200)
P5028	574,6	33	67	46	54	29	5	0	(200)
C50	750	42	58	43	57	50	1	1	(200)

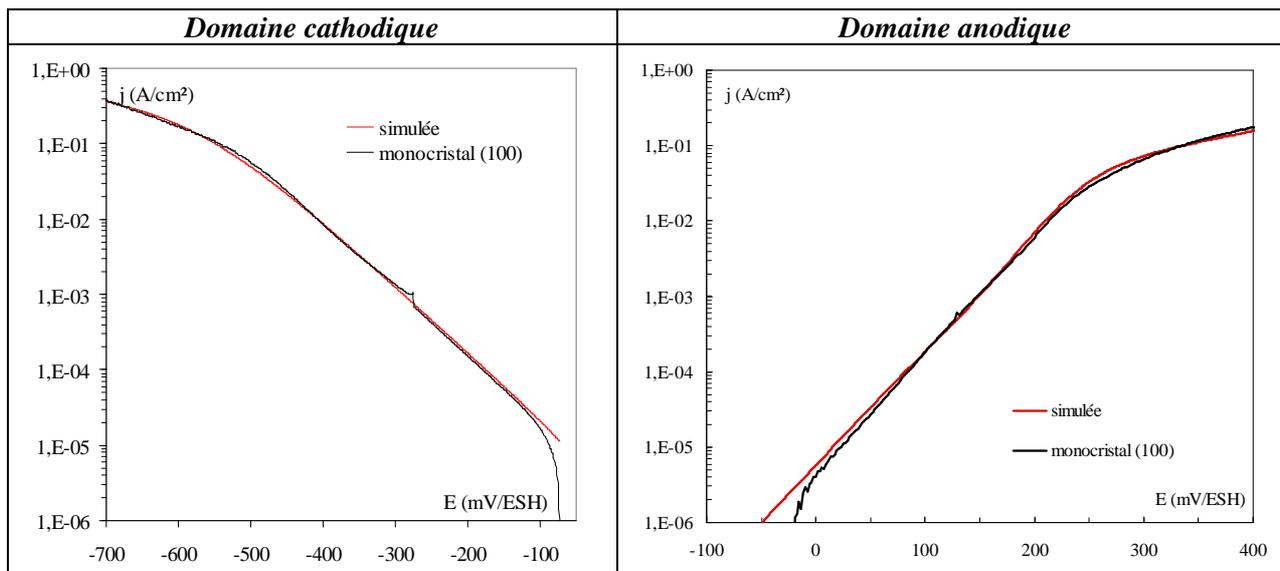
(joint de grain de forte coïncidence : LCSL  $\Sigma \leq 29$  et joint de grain de faible coïncidence : HCSL  $\Sigma \geq 29$  ;  
joint de grain de faible désorientation : LAGB  $< 15^\circ$  et joint de grain de forte désorientation : HAGB  $> 15^\circ$ ).

## Annexe 7

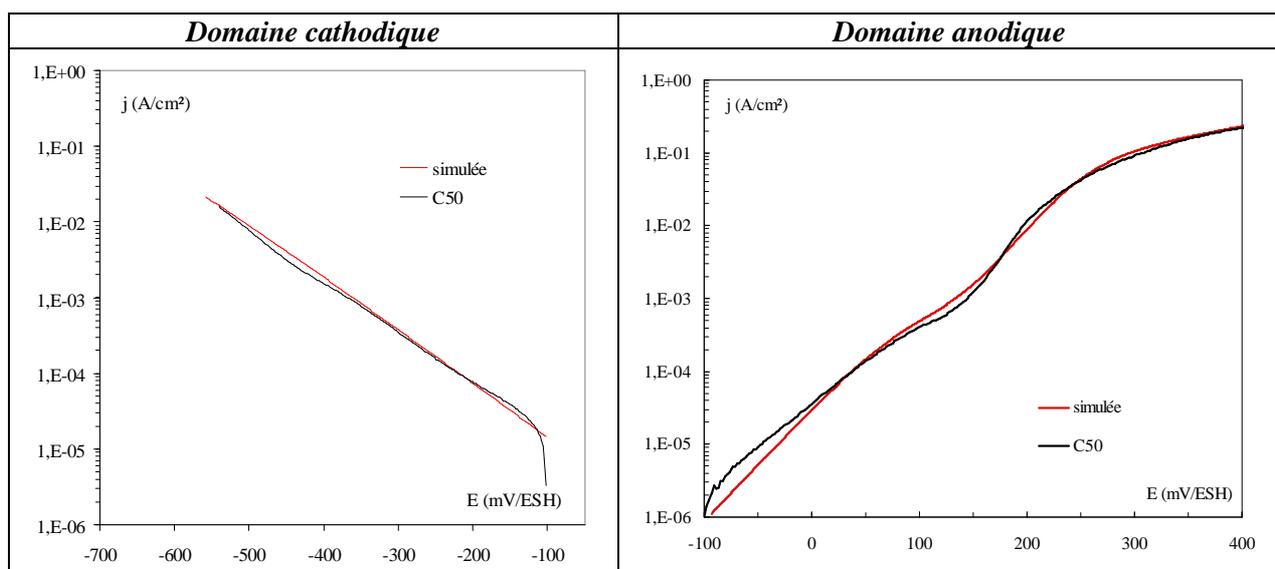
### Courbes de polarisation cathodique et anodique simulées pour les différents échantillons de nickel.

#### Texture (200), influence des joints de grains.

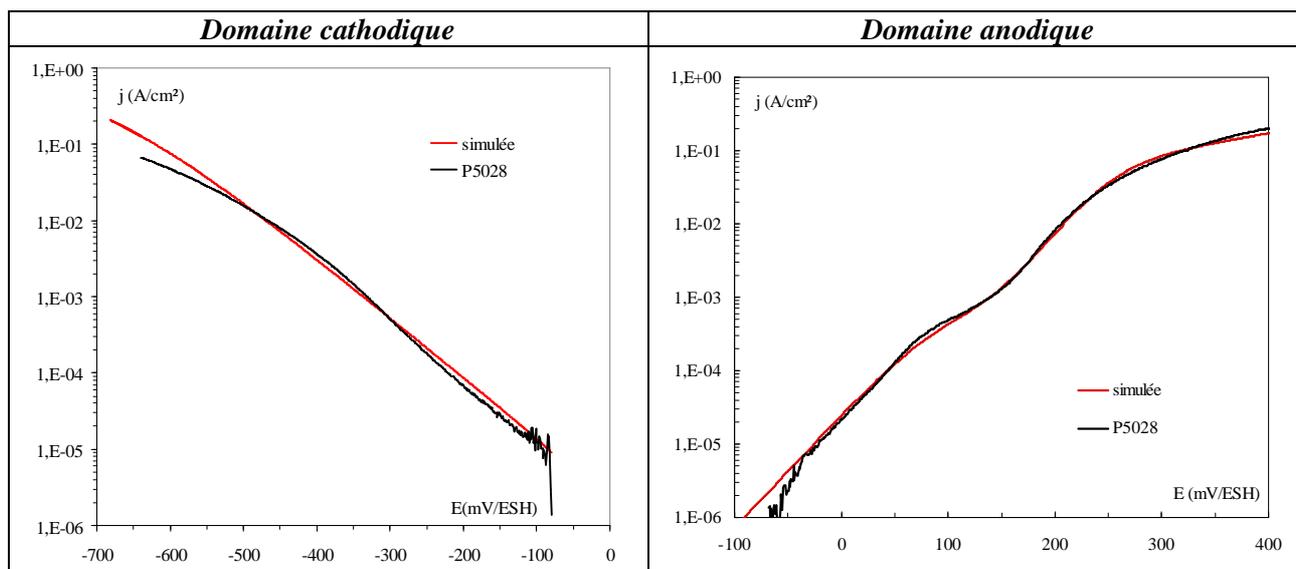
- Echantillon monocristallin (100).



- Dépôt C50 :  $j_p = 50$  mA/cm<sup>2</sup> en régime continu ( $\theta = 100\%$ ), 750 nm, texture (100).

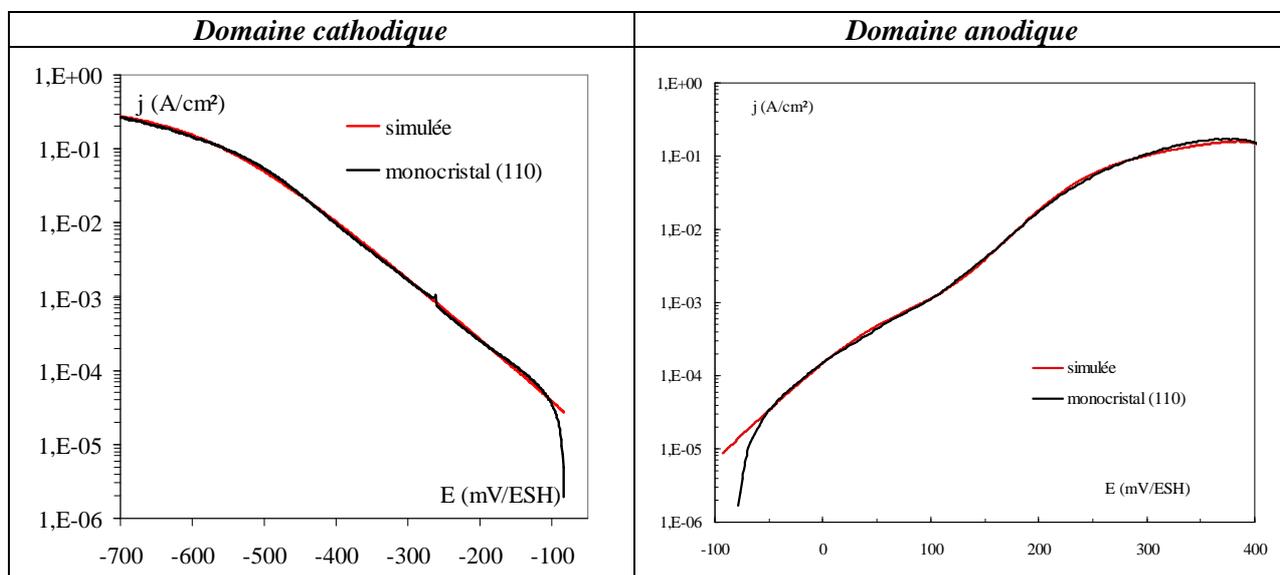


- Dépôt P5028 :  $j_p = 250 \text{ mA/cm}^2$  en régime pulsé ( $\theta = 20\%$ ), 575 nm, texture (100).

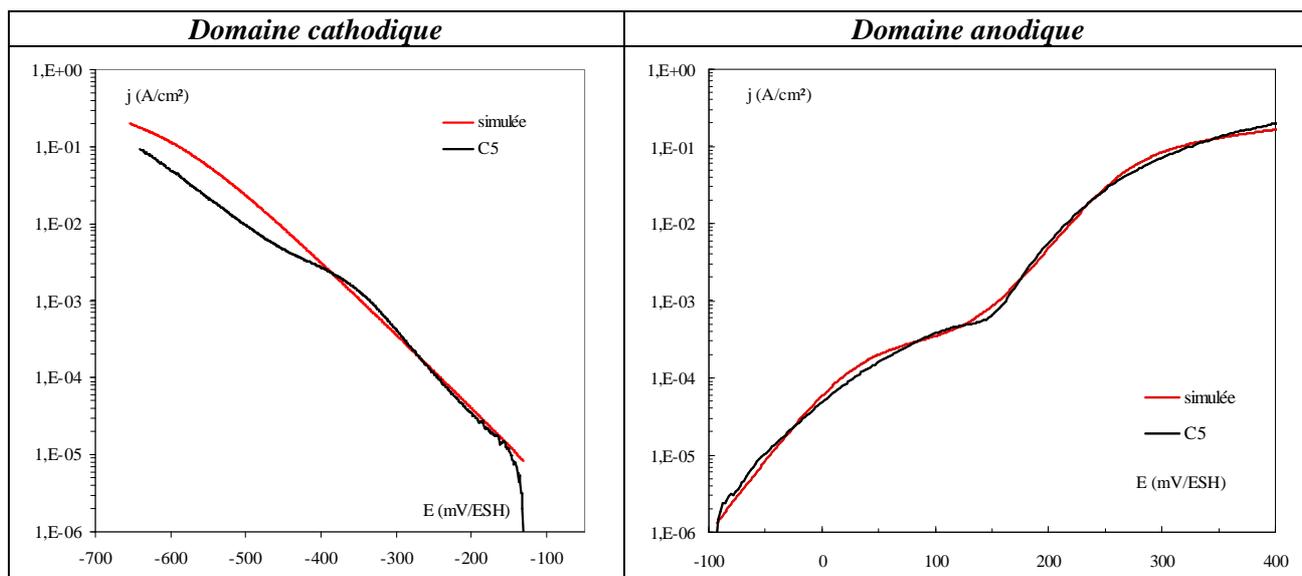


**Texture (220) et non texturé, effets concurrentiels de la taille de grain et de la composition chimique, le rôle du soufre.**

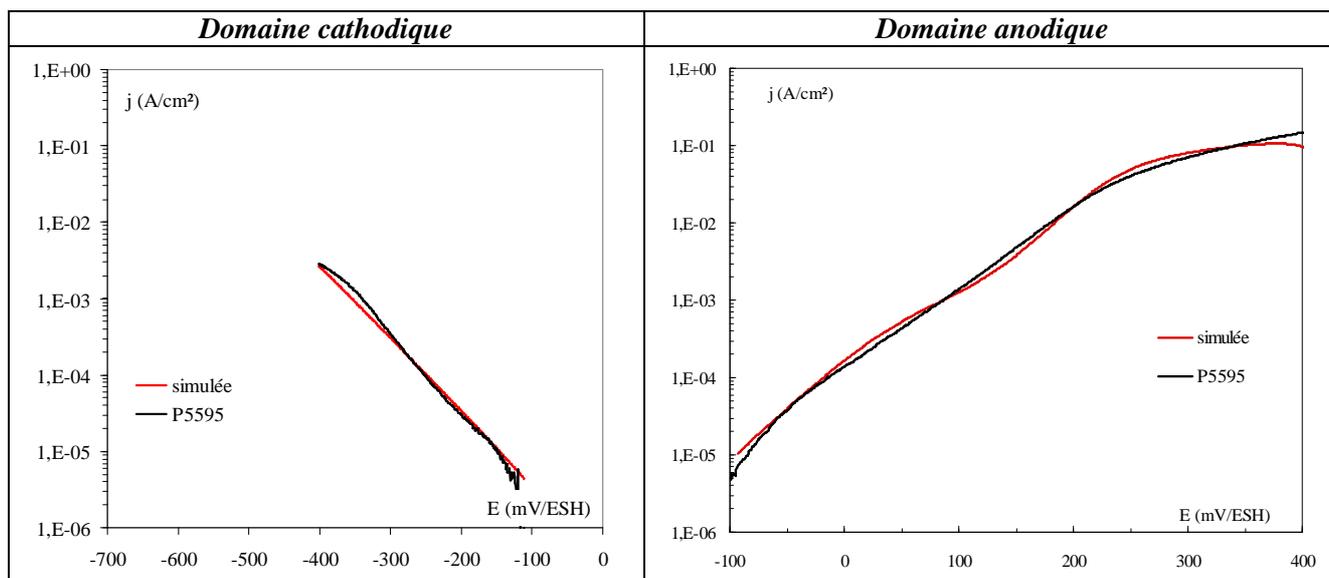
- Echantillon monocristallin (110).



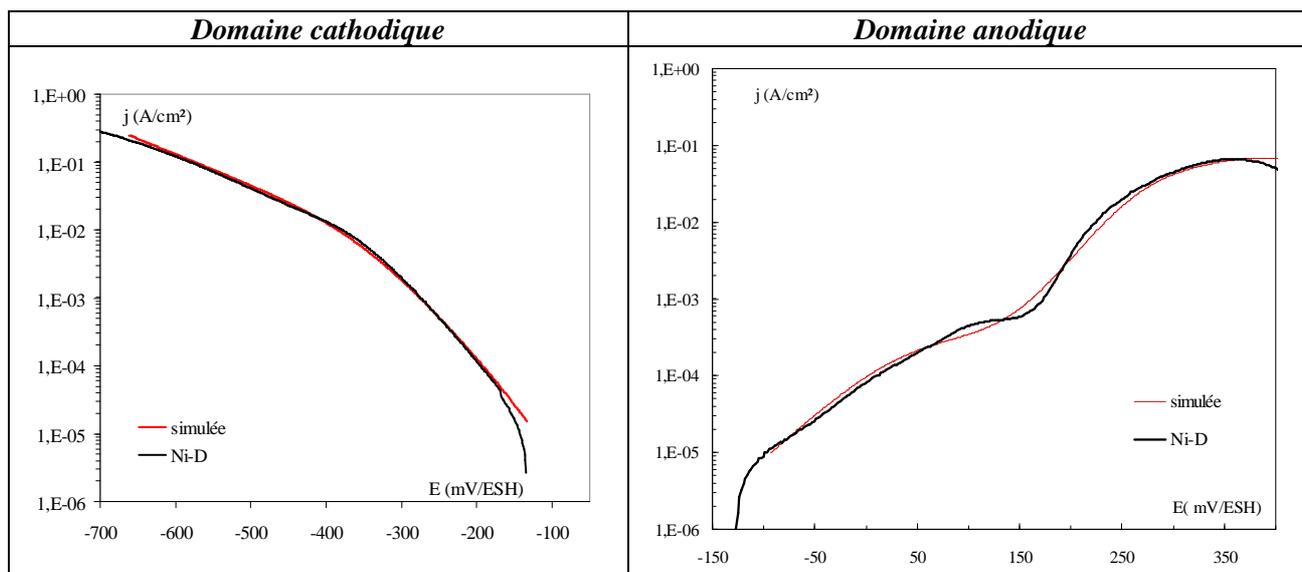
- Dépôt C5 :  $j_p = 5 \text{ mA/cm}^2$  en régime continu ( $\theta = 100\%$ ), 112 nm, texture (110).



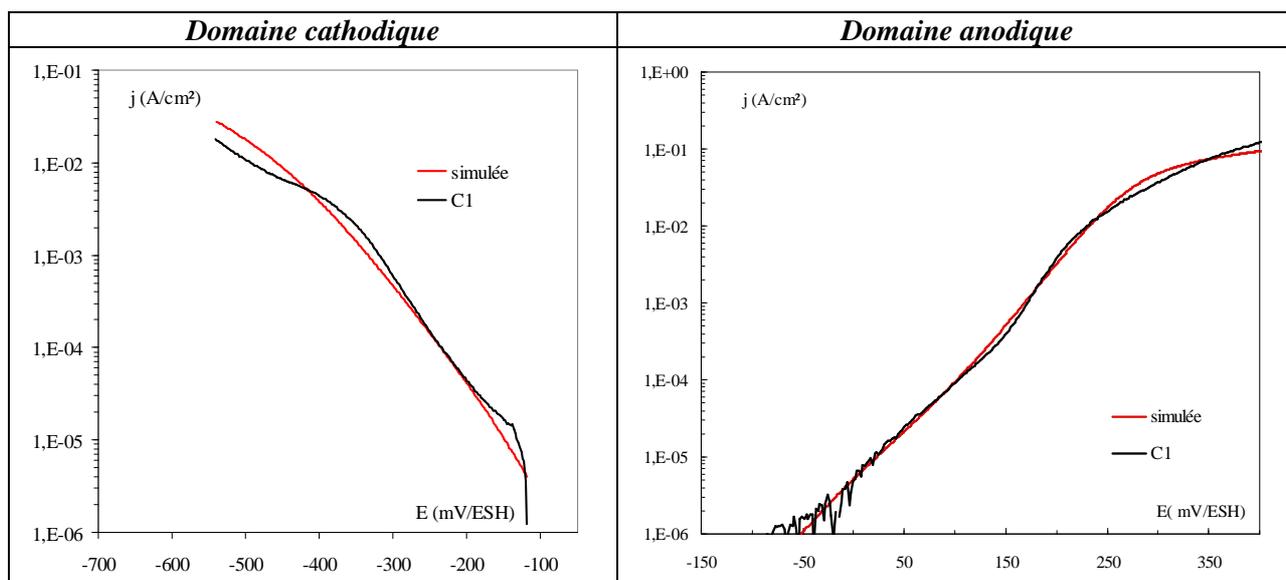
- Dépôt P5595 :  $j_p = 100 \text{ mA/cm}^2$  en régime pulsé ( $\theta = 5\%$ ), 42 nm, texture (110).



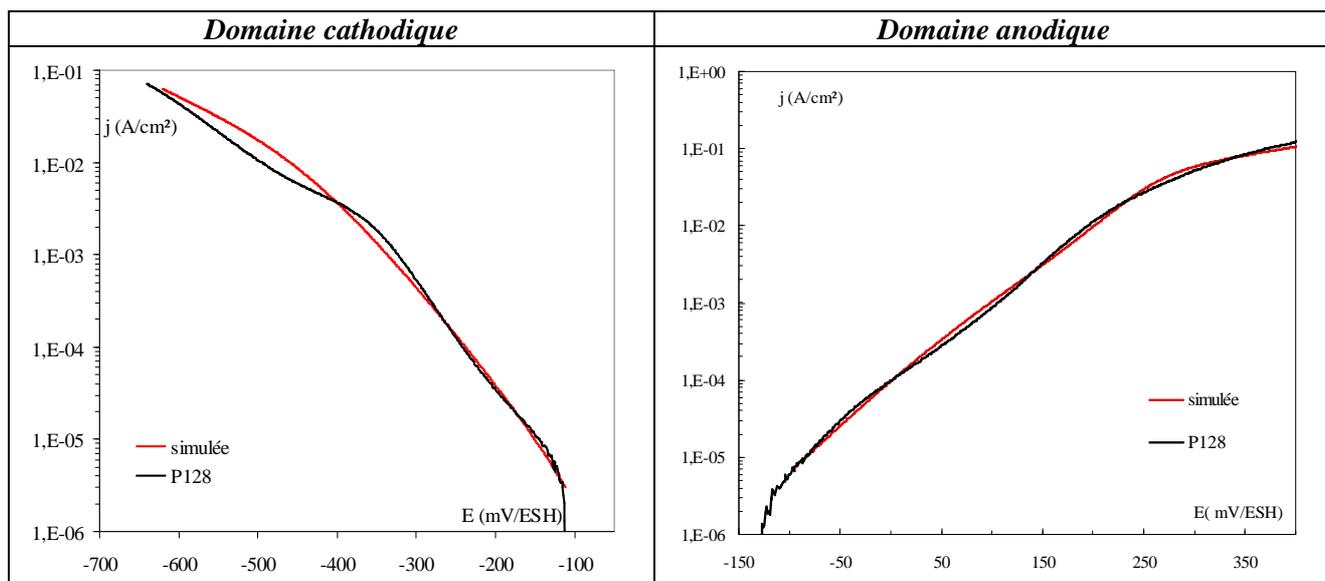
- Echantillon polycristallin, Ni-D, 168  $\mu\text{m}$ , non texturé.



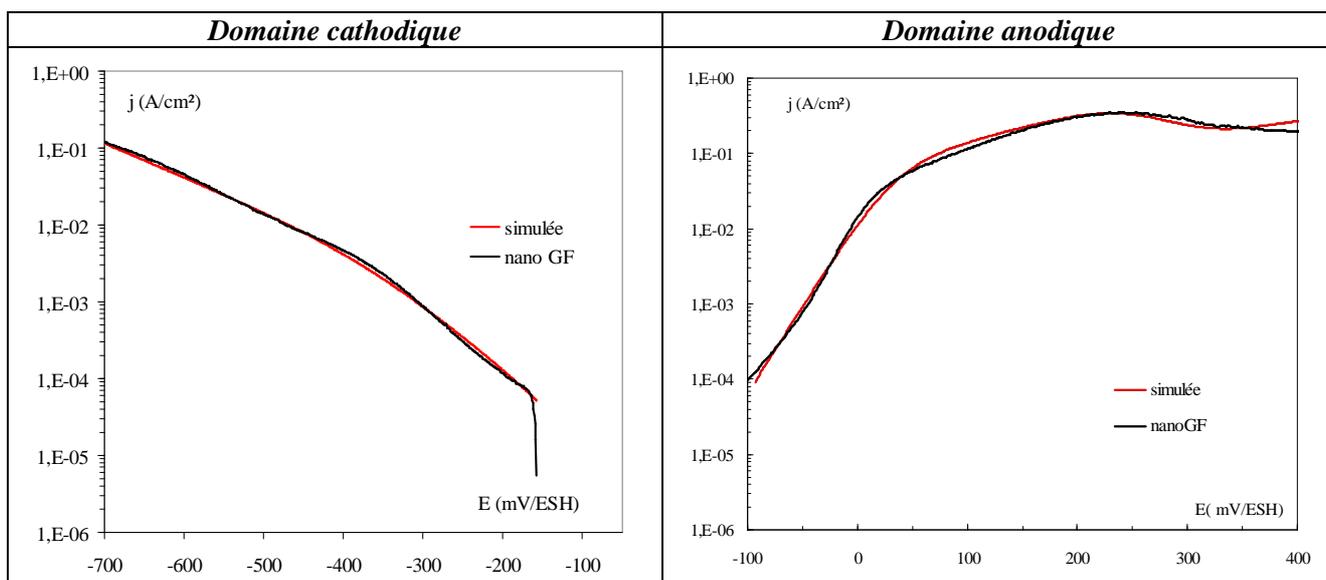
- Dépôt C1 :  $j_p = 1 \text{ mA/cm}^2$  en régime continu ( $\theta = 100\%$ ), 64 nm, non texturé.



- Dépôt P128 :  $j_p = 5 \text{ mA/cm}^2$  en régime pulsé ( $\theta = 20 \%$ ), 35 nm, non texturé).



- Echantillon nanocristallin, nanoGF, 42 nm, non texturé.







## Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique

### Résumé :

Les travaux présentés dans ce mémoire ont pour but de mieux comprendre les relations entre la microstructure des revêtements métalliques nanocristallisés et leurs propriétés électrochimiques et mécaniques. Les dépôts de nickel sont élaborés par électrodéposition en courant continu et en courant pulsé dans un bain au sulfamate de nickel avec des sels de haute pureté, sans additif afin de minimiser les risques de contamination. Une caractérisation précise des états métallurgiques développés est réalisée au moyen de diverses techniques (MEB, MET, DRX, AFM, EBSD, SIMS, GDOES) afin d'évaluer la microstructure à différentes échelles (taille de grain, texture, contraintes internes, type de joints de grains) et d'identifier les contaminants. Trois types de texture ont été développés, associés à différentes tailles d'hétérogénéités structurales allant du micromètre à quelques dizaines de nanomètres. Une loi dite "d'échelle" a été mise en évidence, permettant de corréler les résultats obtenus par les diverses méthodes d'analyse. L'affinement de la taille de grain se traduit par une augmentation de la contamination dans les dépôts et entraîne une augmentation de la microdureté. La loi de Hall-Petch est influencée par l'orientation cristallographique ce qui a pu être relié à la nature des joints de grains et à la contamination des revêtements. Une étude préliminaire de la réactivité électrochimique en milieu acide a montré le rôle marqué des effets de surface (contamination et rugosité de surface). La réalisation d'un polissage électrolytique sur les revêtements a permis d'étudier l'influence des paramètres métallurgiques (taille de grain, contamination, nature des joints de grains) sur la réactivité. Les courbes de polarisation dans le domaine anodique et dans le domaine cathodique ont été simulées à l'aide de modèles cinétiques. Les résultats obtenus suggèrent que les joints de grains ont un effet qui peut être activant ou désactivant suivant l'étape considérée, ces effets pouvant être atténués par la présence d'impuretés. Les modifications de propriétés mécaniques et électrochimiques des revêtements ne peuvent être attribuées à une diminution de la taille de grain seule.

**Mots clés :** *électrodéposition, nickel nanocristallin, composition chimique, analyse multi-échelle, microdureté, loi de Hall-Petch, déformation plastique, réactivité électrochimique, milieu acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*

## Relations between structure, composition and properties of electrodeposited nickel coatings with nanometric grain size

### Abstract :

The purpose of the work presented in this manuscript is to better understand the relations between the microstructure of nanocrystallized metal coatings and their electrochemical and mechanical properties. Nickel deposits are elaborated by electrodeposition using direct current and pulse current in a nickel sulphamate bath with salts of high purity and without additive, in order to minimize the risks of contamination. A precise characterization of the developed metallurgical states is carried out by means of various techniques (SEM, TEM, XRD, AFM, EBSD, SIMS, GDOES) in order to evaluate the microstructure on various scales (grain sizes, textures, internal stresses, type of grain boundaries) and to identify contaminants. Three types of texture were developed associated with various sizes of structural heterogeneities from about one micrometer to a few dozens of nanometers. A "scale" law, allowing to correlating the results obtained by the various methods of analysis was shown. The grain size refinement results in an increase of contamination in the deposits and involves an increase of microhardness. The Hall-Petch law is influenced by the crystallographic orientation which could be connected to the nature of grain boundaries and the contamination of the coatings. A preliminary study of the electrochemical reactivity in acidic media showed the marked role of the surface effects (contamination and roughness of surface). Electrolytic polishing of the coatings highlights the influence of the metallurgical parameters (grain size, contamination, nature of grains boundaries) on the reactivity. The polarization curves in anodic domain and cathodic domains were simulated using kinetic models. The obtained results suggest that grain boundaries can either activate or deactivate the electrochemical kinetics according to the considered stage, these effects being able to be constrained by the presence of impurities. The modifications of mechanical and electrochemical properties of the coatings cannot be ascribed to a reduction of the grain size alone.

**Key words :** *electrodeposition, nickel nanocrystalline, chemical composition, multi-scale analyse, microhardness, Hall-Petch law, plastic strain, electrochemical reactivity, acidic media H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*



Laboratoire d'Études des Matériaux en Milieux Agressifs  
Bât. Marie Curie, Avenue Michel Crépeau  
17042 La Rochelle cedex 01

