



HAL
open science

Relations état métallurgique-propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructurés

Niusha Shakibi Nia

► **To cite this version:**

Niusha Shakibi Nia. Relations état métallurgique-propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructurés. Autre. Université de La Rochelle, 2014. Français. NNT : 2014LAROS033 . tel-01268154

HAL Id: tel-01268154

<https://theses.hal.science/tel-01268154>

Submitted on 4 Feb 2016

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 des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement



UMR 7356 CNRS

ÉCOLE DOCTORALE
SI-MMEA

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement

THÈSE

présentée par :

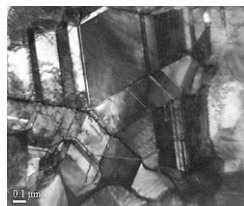
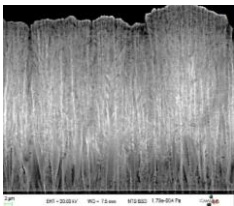
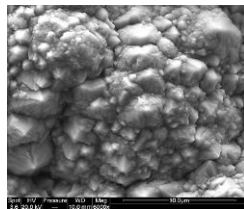
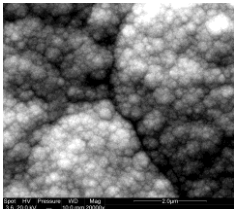
Niusha SHAKIBI NIA

soutenue le **05 décembre 2014**

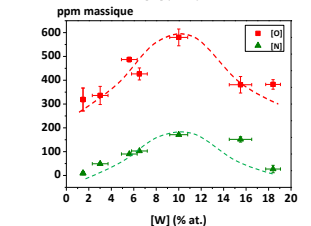
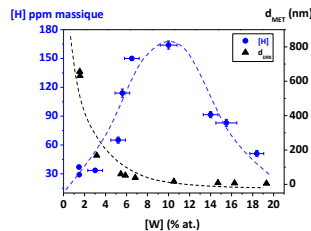
pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle

Discipline : *Génie des Matériaux*

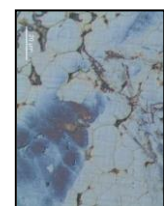
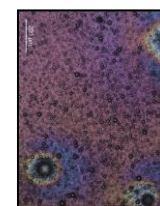
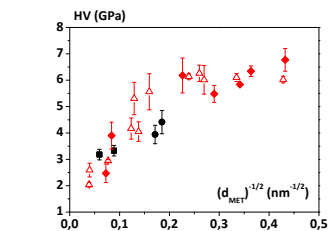
Relations état métallurgique / propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructurés



Etat métallurgique



Contamination



Propriétés mécaniques et corrosion

JURY :

Ghislaine BERTRAND
 Juan CREUS
 Xavier FEAUGAS
 Marie-Pierre GIGANDET
 Ivan GUILLOT
 Emmanuel ROCCA
 Catherine SAVALL
 Vincent VIGNAL

Professeur, CIRIMAT, INPT-ENSIACET
 Professeur, LaSIE, Université de La Rochelle
 Professeur, LaSIE, Université de La Rochelle
 MCF, UTINAM, Université de Franche-Comté
 Professeur, ICMPE, UPEC
 MCF-HDR, IJL, Université de Lorraine
 MCF-HDR, LaSIE, Université de La Rochelle
 Directeur de recherche CNRS, ICB Dijon

Rapporteur
 Directeur de thèse
 Examineur
 Examinatrice
 Examineur
 Examineur
 Co-directeur de thèse
 Rapporteur

Remerciements

Je voudrais tout d'abord présenter mes remerciements aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse : Pr. Ghislaine BERTRAND et M. Vincent VIGNAL d'avoir accepté de rapporter mon manuscrit de thèse, Pr. Ivan GUILLOT d'avoir accepté d'être président du jury, Mme. Marie-Pierre GIGANDET et M. Emmanuel ROCCA d'avoir accepté d'être présents à ma soutenance. Merci pour vos questions, vos remarques et la discussion intéressante suivie ma présentation.

Je remercie la région Poitou Charentes pour le financement de mes travaux pendant trois ans. Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire des Science de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE UMR 7356 CNRS). Je tiens donc à remercier Pr. Karim AÏT-MOKHTAR directeur et Pr. Xavier FEAUGAS directeur adjoint du laboratoire de m'avoir accueillie pendant ces trois années.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mes encadrants de thèse Mme. Catherine SAVALL, Pr. Juan CREUS et Pr. Xavier FEAUGAS. C'était un grand plaisir de travailler avec vous et je vous remercie pour votre encadrement, votre présence et vos conseils. Je vous remercie également de m'avoir donnée l'opportunité d'assister aux nombreux congrès nationaux et internationaux et de m'avoir encouragée et soutenue durant les moments difficiles.

Je remercie également Mme. Eglé CONFORTO pour les séances de MEB-EBSD et les conseils qu'elle a donné pour cette partie de ma thèse.

Je présente aussi mes remerciements à Mme. Christelle REBERE, M. Cyril BERZIOU, M. Bruno PERAUDEAU et M. Stéphane COHENDOZ pour leur grande disponibilité et l'immense aide qu'ils ont apporté à mes travaux de thèse.

Je tiens à remercier M. Jean-Luc GROSSEAU-POUSSARD pour l'aide qu'il m'a apporté dans la partie traitement thermique. Je remercie également M. Arnaud METSUE pour les calculs DFT et GiGi pour les conseils DRX et sa présence pendant ma rédaction.

Mes remerciements sont aussi destinés aux secrétaires / gestionnaires Mme. Martine COUTANT-RAUTURIER, Mme. Isabelle GAUBERT, Mme. Jennifer DE LA CORTE GOMEZ et Mme. Isabelle HIRSCH pour leur disponibilité et l'aide qu'elles ont apporté à l'organisation de mes déplacements et ma soutenance de thèse.

Merci à M. Abdelali OUDRISS, pour m'avoir soutenue depuis mon arrivée au laboratoire en stage de master et qui m'a toujours aidé durant mes travaux de recherche.

Merci à tous les anciens et actuels doctorants, post-doctorants et les ingénieurs : Mathieu, Maël, Dang-Dan, Benoit, Esaïe, Loïc, Aurélie, Andréa, Bachir, Yves, Alaric, Maxime, Manu, Coralie, Rémy, Jiaqi, Rym, Germain, Malek ... Un immense merci à Felana, Claire et Milena pour m'avoir toujours encouragée et pour leur présence.

Un grand merci à mes parents, qui m'ont donné l'opportunité de continuer mes études en France et qui ont toujours été présents pour moi. Je remercie ma famille, surtout Mo et Mona qui m'ont soutenu avant et après mon arrivée en France.

Merci Jojo, pour ta présence, ta patience et surtout tout ce que tu as fait pour moi pendant ces années ...

... A la mémoire de ma grand-mère,

پری

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	4
Introduction	5
A. Aspect généraux de l'électrodéposition	7
A.I Electrodeposition d'un métal.....	7
A.II Mécanismes de l'électrodépositi	8
B. Electrodeposition des alliages	9
B.I Codéposition de métaux	9
B.I.1 Rôle du potentiel réversible.....	9
B.I.2 Rôle du potentiel de dépôt	10
B.II Etats métallurgiques des alliages codéposés.....	11
B.III Classification des systèmes de codéposition	14
B.III.1 Classification de Brenner [Brenner1963].....	14
B.III.2 Classification de Landolt [Landolt1994].....	15
C. Cas du nickel-tungstène	18
C.I Bain d'électrodéposition.....	18
C.II Mécanismes de la codéposition induite	20
C.III Régime de courant appliqué.....	21
C.IV Influence des conditions d'élaboration sur la composition de Ni-W.....	23
C.V Microstructure des alliages électrodéposés de Ni-W	27
C.VI Propriétés mécaniques	29
C.VI.1 Dureté	29
C.VI.2 Effet des traitements thermiques.....	32
C.VII Comportement électrochimique	33
C.VII.1 Milieu NaCl.....	34
C.VII.2 Milieu H ₂ SO ₄	35

CHAPITRE II : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION ..	36
Introduction	37
A. Elaboration des revêtements	39
A.I Principes d'électrodéposition et caractéristiques du montage	39
A.I.1 Caractéristique du bain d'électrodéposition	40
A.I.2 Caractéristique des substrats en nickel et en cuivre	40
A.II Méthode voltamétrie cyclique.....	42
A.II.1 Effet des composés métalliques à 65°C.....	42
A.II.2 Effet de la température du bain	44
A.III Méthode chronopotentiométrique	45
B. Techniques de caractérisation microstructurale.....	46
B.I Diffraction des rayons X (DRX)	47
B.II Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	50
B.III Diffraction des Electrons Rétrodiffusés (EBSD).....	51
B.IV Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	53
C. Techniques de caractérisation chimique	56
C.I Spectrométrie de Micro Fluorescence des Rayons X (μ -FluoX)	56
C.II Spectrométrie d'émission de décharge lumineuse radiofréquence (SDL)	56
C.III Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS)	57
D. Analyses Thermiques	58
D.I Extraction à chaud.....	58
D.II Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	59
D.III Analyse Thermogravimétrique (ATG)	60
E. Technique de mesure de la dureté	61
F. Analyses électrochimiques	62
F.I Milieu d'étude et protocole de polarisation	62
F.II Préparation de surface.....	63
Synthèse.....	65

CHAPITRE III : ELABORATION ET CARACTERISATION DES ALLIAGES Ni-W.....	66
Introduction	67
A. Electrodeposition en régime continu	70
A.I Variation des paramètres d'élaboration.....	70
A.I.1 Température du bain d'électrodeposition.....	70
A.I.2 Rapport [W/Ni] dans le bain d'électrodeposition.....	72
A.I.3 Influence de la variation du pH du bain d'électrodeposition	74
A.II Caractérisation morphologique et structurale	75
A.II.1 Morphologie et homogénéité des alliages	75
A.II.2 Analyse de la texture cristallographique	80
A.III Caractérisation microstructurale	84
A.III.1 Analyse de la taille de grains.....	84
A.III.2 Nature des joints de grains	90
A.IV Analyse des éléments légers.....	91
A.IV.1 Analyse de la répartition des éléments légers en profondeur	91
A.IV.2 Dosage des éléments légers (H, O, N)	94
A.V Impact du traitement thermique sur la microstructure du dépôt de Ni-W 15 %at.....	95
A.V.1 Morphologie de surface après le recuit.....	96
A.V.2 Identification de la structure et de la texture cristallographique	96
A.V.3 Nature des joints de grains.....	100
A.V.4 Analyse de l'évolution de la taille de grains	101
Bilan des dépôts élaborés en courant continu	103
B. Electrodeposition en régime pulsé	104
B.I Variation des paramètres d'élaboration.....	104
B.I.1 Densité de courant anodique.....	104
B.I.2 Evolution du rapport [W/Ni] dans le bain d'électrodeposition	106
B.II Caractérisation morphologique et structurale	107
B.II.1 Morphologie de surface des alliages Ni-W	107
B.II.2 Analyse de la texture cristallographique	109

B.III	Caractérisation microstructurale	111
B.III.1	Analyse de la taille de grains.....	111
B.III.2	Nature des joints de grains	117
B.IV	Caractérisation de la composition	117
B.IV.1	Analyse de la répartition des éléments légers en profondeur	117
B.IV.2	Dosage des éléments légers (H, O, N).....	118
	Bilan des dépôts élaborés en courant pulsé.....	122
	Synthèse.....	123
	CHAPITRE IV : ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES ET ELECTROCHIMIQUES	125
	Introduction	126
A.	Etude de la microdureté des alliages Ni-W	128
A.I	Résultats expérimentaux	128
A.I.1	Influence des conditions d'élaboration et de la teneur en tungstène	130
A.I.2	Influence de la texture et la nature des joints de grains	134
A.I.3	Contraintes internes	138
A.I.4	Rôle de la solution solide interstitielle.....	141
A.I.5	Influence d'un traitement thermique.....	141
A.II	Analyse et discussion	144
A.II.1	Durcissement par solution solide	145
<i>A.II.1.1</i>	<i>Evolution du paramètre de maille</i>	<i>145</i>
<i>A.II.1.2</i>	<i>Influence du volume libre associé aux joints de grains sur le paramètre de maille.</i>	<i>147</i>
<i>A.II.1.3</i>	<i>Impact sur la dureté.....</i>	<i>150</i>
A.II.2	Loi de Hall et Petch et nature des processus de déformation.....	151
	Synthèse.....	154
B.	Comportement électrochimique des alliages Ni-W	156
B.I	Préparation de surface.....	156
B.II	Détermination des paramètres cinétiques	157

B.III	Variation des paramètres cinétiques avec la teneur en tungstène	158
B.III.1	Milieu acide à pH 3.....	158
B.III.2	Milieu alcalin à pH 10.....	165
B.IV	Influence des paramètres métallurgiques sur la réactivité électrochimique	168
B.IV.1	Rôle de la nature des joints de grains et la texture cristallographique	168
<i>B.IV.1.1</i>	<i>Adsorption du proton</i>	168
<i>B.IV.1.2</i>	<i>Passivation / Passivité</i>	169
<i>B.IV.1.3</i>	<i>Dissolution</i>	169
B.IV.2	Rôle de la solution solide interstitielle	174
	Synthèse.....	175
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	177
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	181
	ANNEXES	195

INTRODUCTION

La durabilité des matériaux et des structures représente un enjeu majeur sur le plan économique et environnemental. Dans de nombreux domaines d'applications (nucléaire, automobile, aéronautique, électronique ...), les pièces métalliques sont soumises à des sollicitations mécaniques et environnementales de plus en plus sévères, et il est difficile de trouver des matériaux qui satisfassent toutes les exigences requises. Dans ce contexte, les traitements de surface, en particulier les revêtements métalliques, répondent à des besoins d'amélioration des propriétés physico-chimiques des matériaux. Depuis une quinzaine d'années, les nanomatériaux ou les matériaux nanostructurés font l'objet de nombreuses études en raison de leurs bonnes propriétés physiques et chimiques. En ce qui concerne le domaine de la protection, de nombreux travaux ont étudié le rôle de la diminution de la taille de grains sur les propriétés mécaniques et ont montré des améliorations significatives, notamment en termes de dureté, rigidité et résistance à l'usure. Cependant la diminution de la taille de grains est accompagnée par une modification d'autres paramètres métallurgiques (texture cristallographique, nature des joints de grains, contamination chimique, défauts physiques ...) dont l'influence sur les propriétés n'a pas encore été clairement établie. Pour ce qui est de la résistance à la corrosion, aucune tendance générale concernant l'effet de la taille de grains n'a pu être démontrée, en raison notamment de l'influence du milieu corrosif (qui peut être très différent d'une étude à l'autre) mais également de l'influence d'autres paramètres (texture cristallographique, contamination, préparation de surface...) dont l'impact sur la réactivité électrochimique est établi.

D'après une étude réalisée précédemment dans notre laboratoire sur les dépôts de nickel électrodéposés en bain sulfamate, il a été constaté que même en l'absence d'additif, l'affinement de la taille de grains (jusqu'à environ 30 nm) est accompagné d'une modification de la nature des joints de grains et des textures cristallographiques des revêtements et d'une augmentation importante de leur contamination, en particulier par les éléments légers (H, C et O). Les résultats obtenus ont suggéré que l'augmentation de la dureté avec l'affinement de la taille de grains dans le nickel électrodéposé peut être en partie liée à la présence des éléments interstitiels (éléments légers). Suite à ces résultats, il a été proposé qu'en fonction de la taille de grains, deux mécanismes de déformation peuvent intervenir en lien avec la nature des joints de grains, la texture cristallographique et la contamination. Cependant, dans le nickel « pur » électrodéposé en l'absence d'additifs, la diminution de la taille de grains reste limitée, et le domaine des tailles de grain inférieures à 30 nm n'a pas pu être exploré.

Récemment, l'électrodéposition des alliages nanostructurés de Ni-W a fait l'objet de plusieurs études, montrant que pour ces derniers, il était possible de contrôler la gamme de la taille de grains entre 2 et 200 nm. Certains travaux ont montré que ces dépôts semblent posséder de bonnes propriétés mécaniques et anti-corrosion sans toutefois en expliquer clairement les raisons. L'objectif du présent travail est d'évaluer l'influence de l'état métallurgique sur les propriétés mécaniques et anticorrosion des alliages nanostructurés de Ni-W, pour lesquels la gamme de la taille de grains peut être élargie à l'échelle nanométrique. Une de nos priorités étant de minimiser la contamination de ces alliages, nous avons porté une attention particulière aux conditions d'élaboration. Ces alliages sont donc développés à partir d'un bain sans additif et sont ensuite caractérisés par plusieurs techniques microstructurales à différentes échelles afin de déterminer différents paramètres microstructuraux, tels que la taille de grains, la nature des joints de grains, la texture cristallographie, ... La contamination en éléments légers des alliages Ni-W a été évaluée pour la première fois à notre connaissance de façon systématique. Les propriétés de ces alliages en termes de micro-dureté et de résistance à la corrosion ont ensuite été étudiées en s'attachant à essayer de mettre en évidence l'influence des différents paramètres métallurgiques. Ce mémoire de thèse est donc constitué de quatre chapitres :

La synthèse bibliographique présentée au chapitre I comprend trois parties. Dans une première partie les aspects généraux et les mécanismes élémentaires de l'électrodéposition sont rappelés. Dans une deuxième partie, l'électrodéposition des alliages est décrite, notamment en dégagant les paramètres influençant la codéposition de deux métaux. Une classification des systèmes de codéposition, d'après Brenner et Landolt est également présentée. La dernière partie est consacrée au système Ni-W pour lequel les mécanismes de codéposition induite, ainsi que les propriétés mécaniques et le comportement électrochimique sont présentés.

Le chapitre II est consacré à la méthodologie expérimentale et les techniques de caractérisation utilisées dans cette thèse. Dans la première partie de ce chapitre, le montage d'électrodéposition et le protocole expérimental utilisé pour élaborer des dépôts de nickel et de Ni-W de composition et de microstructure variable en régime continu et pulsé sont décrits. Les techniques utilisées pour caractériser la microstructure à différentes échelles (DRX, MEB, EBSD et MET) sont ensuite présentées. Les techniques de caractérisation chimique font l'objet de la troisième partie (μ -FluoX, SDL, SIMS et extraction à chaud). Enfin, dans la dernière partie, le protocole d'étude des propriétés est présenté.

Dans le chapitre III, l'élaboration et la caractérisation des alliages sont abordées en deux parties. Tout d'abord, l'influence des conditions d'élaboration des alliages en courant continu sur l'état métallurgique est présentée. Afin d'élargir la gamme des états métallurgiques, un dépôt a été

recuit à différentes températures. Dans la deuxième partie, la même approche est transposée aux dépôts élaborés en régime pulsé.

Enfin, le chapitre IV entame une discussion sur l'influence de différents paramètres métallurgiques sur les propriétés des alliages Ni-W. Les résultats de dureté sont présentés en première partie. L'évolution du paramètre de maille et les mécanismes de durcissement par solution solide sont ensuite considérés pour interpréter le comportement mécanique des alliages. Dans la dernière partie, le comportement électrochimique des alliages dans deux milieux engendrant des phénomènes de dégradation différents (un milieu acide et un milieu alcalin contenant des ions Cl⁻) est présenté à partir des courbes de polarisation. Le comportement des alliages dans chaque milieu est discuté en essayant de séparer l'influence de différents paramètres métallurgiques (teneur en éléments d'alliage, taille de grains, contamination ...).

Une conclusion générale est finalement présentée ainsi que les perspectives envisagées pour approfondir les mécanismes impliqués lors des sollicitations extérieures d'origine mécanique ou physicochimique sur ces alliages nanostructurés.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

L'électrodéposition des alliages de tungstène avec les métaux du groupe du fer (Fe, Co, Ni) a fait l'objet de nombreuses études depuis une vingtaine d'années. Le tungstène possède la plus haute température de fusion parmi tous les métaux (3410°C) et il est un des métaux les plus denses avec une densité de 19,3 g/cm³. Son module d'élasticité est de 406 GPa et il présente de bonnes propriétés mécaniques à haute température. Le tungstène résiste en général bien à la corrosion, mais il est attaqué facilement par un mélange d'acide nitrique et d'acide hydrofluorique [Brenner1963]. La température de fusion du nickel est de 1455°C, son module d'élasticité est de 241 GPa et il est deux fois moins dense que le tungstène avec une densité de 8,9 g/cm³. L'étude des propriétés du nickel électrodéposé dans plusieurs travaux a montré que la dureté et la résistance à la corrosion s'améliore avec l'affinement de la taille de grains [Ebrahimi1999, Mishra2004]. Les alliages électrodéposés de Ni-W font aussi l'objet de plusieurs études en raison de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes. Par exemple, les revêtements électrodéposés de Ni-W ayant une dureté très élevée peuvent être utilisés en tant que substitution des revêtements de chrome dur [Krishnan1995, Haseeb2008, Weston2010, De Lima-Neto2010, Sunwang2011, Tsyntsaru2012]. Ces revêtements peuvent aussi être utilisés dans le domaine de l'aéronautique en tant que barrière de diffusion [Cavaletti2009] ou pour protéger et prolonger la durée de vie des aubes de turbine à haute température et sous érosion [Zhu2002, Wang2002]. Le domaine des systèmes micro électromécanique (MEMS) constitue un autre domaine d'application de ces alliages [Ehrfeld1999, Slavcheva2005, Tsyntsaru2012]. Les alliages du nickel, comme Ni-Mo et Ni-W, peuvent être également utilisés en tant que catalyseur pour la production de dihydrogène à partir de l'électrolyse de l'eau [Kawashima1997, Atanassov1997, Navarro-Flores2005, Metikoš-Huković2006, Damian2006, Han2010, Tasic2011, Halim2012]. D'après certains auteurs [Navarro-Flores2005, Damian2006], la rugosité élevée de surface de l'alliage Ni-W peut augmenter l'activité catalytique de la production de l'hydrogène dans un milieu acide ou alcalin.

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons aux alliages électrodéposés de Ni-W et à leurs propriétés. Cette synthèse bibliographique est constituée donc de trois parties. Dans une première partie les aspects généraux et les mécanismes de l'électrodéposition sont rappelés. Ensuite, l'électrodéposition des alliages, ainsi que les paramètres influençant la codéposition de deux métaux sont abordés. La dernière partie est consacrée au système Ni-W étudié, pour lequel les mécanismes de codéposition induite, ainsi que les propriétés mécaniques et le comportement électrochimique sont présentés.

Introduction	5
A. Aspect généraux de l'électrodéposition	7
A.I Electrodeposition d'un métal	7
A.II Mécanismes de l'électrodéposition	8
B. Electrodeposition des alliages	9
B.I Codéposition de métaux	9
B.I.1 Rôle du potentiel réversible	9
B.I.2 Rôle du potentiel de dépôt	10
B.II Etats métallurgiques des alliages codéposés	11
B.III Classification des systèmes de codéposition	14
B.III.1 Classification de Brenner [Brenner1963]	14
B.III.2 Classification de Landolt [Landolt1994]	15
C. Cas du nickel-tungstène	18
C.I Bain d'électrodéposition	18
C.II Mécanismes de la codéposition induite.....	20
C.III Régime de courant appliqué	22
C.IV Influence des conditions d'élaboration sur la composition de Ni-W	23
C.V Microstructure des alliages électrodéposés de Ni-W	27
C.VI Propriétés mécaniques.....	29
C.VI.1 Dureté.....	29
C.VI.2 Effet des traitements thermiques	32
C.VII Comportement électrochimique	33
C.VII.1 Milieu NaCl	34
C.VII.2 Milieu H ₂ SO ₄	35

A. Aspect généraux de l'électrodéposition

A.1 Electrodeposition d'un métal

Dans un système électrochimique simple, lorsqu'un métal M est immergé dans une solution de ses ions M^{n+} , quelques atomes de la surface du métal se dissolvent dans la solution sous forme d'ions hydratés $[M(H_2O)_6]^{n+}$. Dans le même temps, des ions de la solution sont réduits sur la cathode sous la forme d'adatoms. Autrement dit, un pseudo-équilibre s'établit à l'interface métal solution selon la réaction suivante [Paunovic1999]:



Le poids de ces deux réactions opposées est contrôlé par la différence de potentiel à l'interface métal solution. Le potentiel spécifique auquel l'électrode d'un métal est en équilibre avec ses ions s'appelle le *potentiel d'équilibre*, ou *réversible*, ou *statique*. Ce potentiel peut être calculé selon l'équation de Nernst [Brenner1963, Paunovic1999] :

$$E_{rev} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right) \quad (1.2)$$

E^0 : Potentiel standard ou normal

T : Température (K)

R : Constante des gaz parfaits ($8,3145 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

n : Nombre d'électrons échangés

F : Constante de Faraday (96485 C.mol^{-1})

$\left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right)$: Rapport d'activité des espèces

Le schéma de principe de l'électrodéposition est présenté dans la figure I.1. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui contient un électrolyte avec les ions du métal à déposer. D'une manière générale, l'électrolyte se compose d'un sel porteur, d'un agent tampon, d'agents complexants ou d'additifs ... Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes.

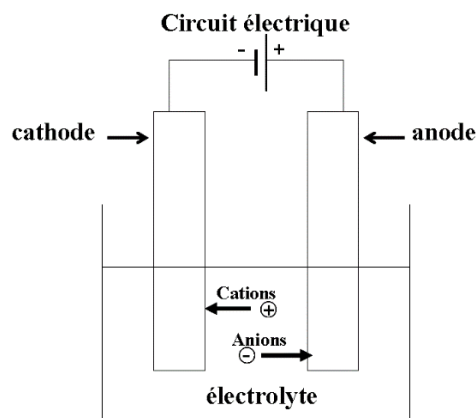


Figure I.1 : Schéma du montage d'une cellule d'électrolyse.

En présence d'un courant, le potentiel de l'électrode s'écarte du potentiel réversible et devient plus négatif. Ce potentiel est appelé le potentiel de dépôt (ou dynamique) et sa différence par rapport au potentiel réversible est définie par la surtension η :

$$E_d(I) = E_{rév} + \eta \quad (1.3)$$

En particulier, la déposition simultanée de deux métaux, à partir d'une solution simple de leurs sels métalliques, est possible uniquement lorsque leurs potentiels sont assez proches [Gamburg2011].

A.II Mécanismes de l'électrodéposition

Généralement, le processus d'électrodéposition des métaux fait intervenir trois étapes principales [Paunovic1999] qui sont aussi illustrées sur la figure I.2.

1. Le transfert de masse: Les ions métalliques hydratés ou complexés dans l'électrolyte migrent vers la cathode sous influence d'un gradient de potentiel, de concentration et / ou par convection.

2. Le transfert d'électrons : A la surface de la cathode, les ions métalliques hydratés entrent dans la couche de diffusion. Les molécules d'eau des ions hydratés sont alignées sous l'action d'un faible champ électrique présent dans cette couche de diffusion. Ensuite, les ions métalliques pénètrent dans la double couche électrochimique dans laquelle, en raison de la présence d'un champ plus élevé, les ions perdent leurs couches hydratées. Les ions individuels sont ensuite réduits et adsorbés à la surface de la cathode (formation des adatoms).

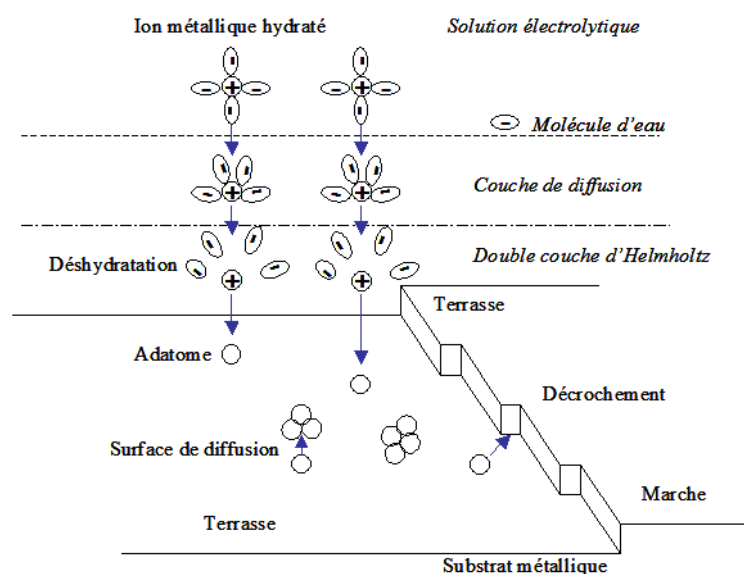


Figure I.2 : Représentation des mécanismes intervenant lors de l'électrodéposition [Watanabe2004].

3. L'incorporation : Les adatoms s'incorporent au réseau cristallin en cours de formation par les processus de germination / croissance et coalescence. La compétition entre ces processus est le facteur déterminant la morphologie et la microstructure des alliages électrodéposés.

Ces différents mécanismes étant contrôlés par les conditions d'élaboration (pH, température, régime de courant), cela justifie que les paramètres microstructuraux (tels que la taille de grains et la texture cristallographique) et morphologiques sont modifiés par les variations de ces conditions. Comme cela a été montré dans les travaux antérieurs, l'affinement de la taille de grains et le changement de la texture cristallographique sont dépendants des paramètres du régime de courant appliqué [Savall2012].

B. Electrodeposition des alliages

Un grand nombre de combinaisons d'alliages possibles existe dans divers domaines d'application tels que la protection contre la corrosion (Zn-Cd, Zn-Sn, Cd-Sn, Cr-Ni, Cr-Re, Zn-Ni), la résistance à haute température (Cr-Mn, Cr-W, Cr-Mo, W-Fe), l'électronique (Ni-Co, Ni-Fe, Ni-Fe-Co, Co-W, Co-Pt, Fe-Pt), la résistance mécanique (Ni-C, Ni-S, ...) [Gamburg2011]. Le rôle des éléments d'alliages sur les propriétés intrinsèques des métaux fait l'objet de discussions en métallurgie classique suite à divers traitements thermo-mécaniques (durcissement par solution solide, stabilité des phases, modification des propriétés électroniques, magnétiques, etc.) [Kumar2003, Tjong2004]. La plupart des structures obtenues sont à l'équilibre thermodynamique, ce qui n'est pas le cas pour des alliages obtenus par électrodeposition. Il est donc essentiel de comprendre les mécanismes qui conduisent à la formation de ces systèmes hors-équilibre afin de mieux comprendre leurs propriétés physico-chimiques. Dans cette partie, nous allons principalement nous intéresser aux principes généraux de la déposition simultanée, appelée également la codéposition de deux métaux.

B.I Codéposition de métaux

En particulier, la déposition simultanée de deux métaux, à partir d'une solution simple de leurs sels métalliques, est possible uniquement lorsque leurs potentiels sont assez proches [Gamburg2011]. Différents moyens peuvent être utilisés pour rapprocher le potentiel de deux métaux et sont discutés dans le paragraphe suivant.

B.I.1 Rôle du potentiel réversible

Dans de nombreuses configurations d'alliage binaire, les potentiels standards des deux métaux sont souvent très éloignés, ce qui rend leur codéposition très difficile. Deux méthodes ont

été proposées par Brenner [Brenner1963] pour rapprocher ces potentiels. La première méthode consiste à modifier le rapport des concentrations des deux métaux, notamment en réduisant la concentration de l'élément métallique le plus noble. La deuxième méthode consiste à utiliser des agents complexants, ce qui conduit à la formation de liaisons plus stables. Indépendamment du bain utilisé, dans le cas où l'anion complexant interagit avec le cation du métal le plus noble, les potentiels de deux métaux sont rapprochés. L'adsorption ou désorption de certains composés organiques utilisés comme agent complexant peut influencer les propriétés des revêtements et engendrer des phénomènes de fissuration, fragilisation ou perte d'adhérence.

B.1.2 Rôle du potentiel de dépôt

Ce potentiel présente un rôle important dans le processus de codéposition des métaux. La valeur de ce potentiel est souvent modifiée par l'augmentation de la densité de courant, l'utilisation de solutions avec des agents complexants et l'utilisation d'additifs dans le bain. Il faut souligner que ces facteurs ne sont efficaces que si la surtension du métal le plus noble est augmentée dans une plus grande mesure que celle du métal le moins noble, afin de rapprocher les potentiels de dépôt [Brenner1963]. Une fois les conditions appropriées du potentiel et de la surtension obtenues, il sera possible de réaliser la codéposition de deux métaux ou plus. A la suite des interactions liées à la codéposition, les courbes de polarisation cathodique sont souvent modifiées. Pour que les deux métaux se déposent simultanément, il est nécessaire que les courbes de polarisation soient rapprochées et qu'elles présentent des cinétiques similaires [Gamburg2011]. D'après les courbes de polarisation présentées en figure 1.3, la codéposition de deux métaux M_1 et M_2 , est possible au potentiel E avec un courant total $j_t = j_1 + j_2$. Les métaux M_1 et M_2 sont déposés avec une fraction de courant de j_1/j_t et j_2/j_t , respectivement. Le potentiel de dépôt de l'alliage est alors donné par la relation suivante [Chassaing2006, Gamburg2011] :

$$E_d^{alliage} = E_{M_1^{n_1+}/M_1}^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{[a_{M_1^{n_1+}}]}{[a_{M_1}]} + \eta_{M_1} = E_{M_2^{n_2+}/M_2}^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{[a_{M_2^{n_2+}}]}{[a_{M_2}]} + \eta_{M_2} \quad (1.4)$$

Généralement, des réactions supplémentaires (telles que le dégagement du dihydrogène) interviennent aussi lors de l'électrodéposition des métaux :



La réaction d'évolution d'hydrogène a un effet important sur la polarisation de l'électrode et la composition de l'alliage déposé. Dans de nombreuses formulations de bain électrolytique, une optimisation du rapport des concentrations entre les ions métalliques permet de maintenir une composition constante pour l'alliage déposé [Brenner1963].

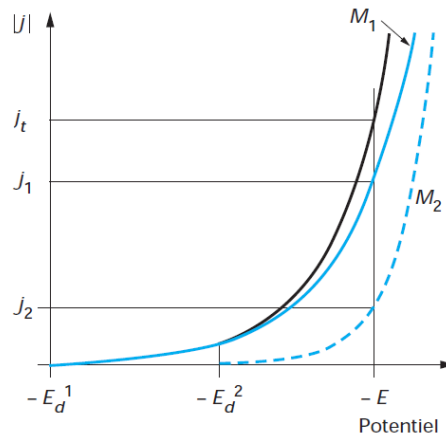


Figure I.3 : Représentation de la codéposition de deux métaux M_1 et M_2 à partir des courbes de polarisation cathodique à une densité de courant j_t et un potentiel E [Chassaing2006].

Afin d'éviter l'appauvrissement de la solution en cations métalliques lors de la codéposition, une anode soluble de composition proche de celle du bain est souvent utilisée. Pour certains alliages, il est préférable d'utiliser des anodes insolubles pour diminuer la présence des impuretés dans le bain. Cependant, les inconvénients liés à l'utilisation de ces contre-électrodes sont [Brenner1963] :

- Une diminution de la concentration des cations métalliques dans le bain.
- Une diminution du pH suite à l'oxydation de l'eau selon la réaction:



Dans un milieu alcalin, cette diminution du pH est moins problématique puisque les ions métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes.

- Une oxydation des composants du bain, surtout des agents complexants utilisés pour la codéposition des métaux. Ceci conduit à la formation des dépôts fragiles et peu adhérents.

B.II Etats métallurgiques des alliages codéposés

Les alliages électrodéposés peuvent former des phases hors équilibre et/ou des phases métastables qui ne correspondent pas forcément aux phases prévues dans le diagramme d'équilibre de l'alliage concerné pour les mêmes conditions de composition chimique et température [Watanabe2004]. Les phases, thermodynamiquement instables, peuvent se transformer en phases plus stables sous effet d'un traitement thermique ou au bout d'un temps suffisamment long et sans application d'une énergie externe (cf. figure I.4 a). Au contraire, dans une phase métastable aucune transformation de phase n'est observée sans application d'une énergie externe (cf. figure I.4 b). Les

dépôts nanostructurés et les dépôts sous forme de solution solide sursaturée font partie des phases hors équilibre.

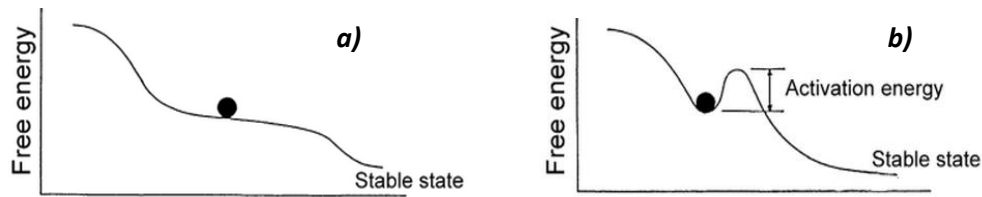


Figure 1.4 : Présentation schématique des phases (a) hors équilibre et (b) métastable [Watanabe2004].

D'après Watanabe [Watanabe2004], 5 types de structures métallurgiques peuvent être observées dans les alliages binaires électrodéposés. Supposons que les atomes de deux métaux A et B sont déposés simultanément; la formation de différentes microstructures va dépendre des interactions entre les atomes de ces métaux :

- **Séparation des phases métalliques**

Lorsque la liaison entre les atomes du même métal (A-A ou B-B) est plus forte que celle impliquant les atomes de deux métaux (A-B), des phases riches en métal A et métal B sont formées lors de la codéposition (figure 1.5 a). Ce type de microstructure est souvent observé dans les alliages avec des phases eutectiques et/ou péritectiques.

- **Solutions solides**

Dans ce type de microstructure la liaison entre les atomes du même métal ou ceux de deux métaux différents est du même ordre de grandeur et les liaisons A-A, B-B et A-B sont formées avec la même probabilité. Deux types de solution solides sont souvent formées :

- **Solution solide interstitielle**

Lorsque le rayon des atomes du métal A est plus petit que le rayon des atomes du métal B (métal de base), les atomes du métal A sont distribués statistiquement dans les sites interstitiels du réseau cristallin du métal B (figure 1.5 a). En présence d'atomes étrangers interstitiels, la déformation élastique augmente dans le réseau cristallin du métal de base. Ainsi, un enrichissement localisé des atomes étrangers parmi les grains du métal de base peut conduire à une modification des propriétés chimiques et de la résistance à la corrosion [Kanani2004].

- **Solution solide substitutionnelle**

Dans le cas d'une solubilité mutuelle illimitée des deux métaux A et B, lorsque le rayon des atomes du métal A est comparable à celui des atomes du métal B (métal de base), les atomes du métal A sont incorporés dans le réseau cristallin et occupent les mêmes sites que le métal de base

(figure 1.5 b). La déformation du réseau cristallin dans ce cas peut être négligée, car le volume ne change pas de façon significative. Dans le cas où le rayon des atomes étrangers est plus grand que celui des atomes du métal de base, la substitution des atomes n'est possible que dans certaines conditions [Kanani2004]. Les propriétés de l'alliage obtenu sont alors bien différentes de celles du métal de base. Le plus souvent, les atomes étrangers ont tendance à se placer dans les zones entre les grains afin de minimiser l'énergie des joints de grains. Cet effet conduit à un enrichissement préférentiel des joints de grains en impuretés, ce qui peut affecter de façon marquée les propriétés chimiques et mécaniques des alliages électrodéposés [Kanani2004].

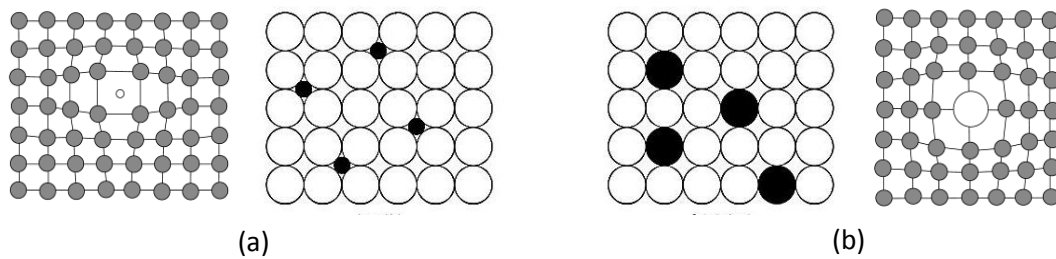


Figure 1.5 : (a) Solution solide interstitielle (b) Solution solide substitutionnelle et déformation engendrée en présence de l'atome étranger [Campbell2008].

- **Phases amorphes**

Il est possible de former des phases amorphes lorsque le rayon atomique et le nombre de coordination du métal A sont différents de ceux du métal B. Ceci conduit à la formation de liaisons plus fortes entre les atomes de deux métaux différents (A-B) par rapport à celles des atomes du même métal (A-A ou B-B). Aucun grain ou joints de grains sont formés dans ces phases. Elles sont homogènes en termes de structure et de composition (figure 1.6 a).

- **Phases métastables**

Ces phases sont thermodynamiquement instables, elles sont donc dans un état de métastabilité ou stabilité locale (figure 1.6 b). Elles apparaissent souvent dans des alliages électrodéposés qui contiennent au moins un métal avec un point de fusion élevée et des composés intermétalliques. Par exemple, la métastabilité d'un alliage électrodéposé peut être expliquée par la présence d'une solution solide sursaturée en élément d'alliage, dans laquelle la concentration en soluté dépasse la limite de solubilité définie dans le diagramme d'équilibre.

- **Composés intermétalliques**

Lorsque les atomes de deux métaux A et B rencontrent des conditions favorables en termes de rayon atomique, de nombre de coordination et de stabilité thermodynamique, les composés intermétalliques peuvent être formés (figure 1.6 c). Les phases amorphes et les phases métastables se transforment en composés intermétalliques sous l'effet d'un traitement thermique. La formation

des composés intermétalliques peut être probablement liée à une décomposition rapide de la solution sursaturée. Les alliages amorphes sont dans un état hors équilibre à la température ambiante, cependant lorsque la température augmente ils se transforment vers un état équilibré et forment une structure cristalline. Suite à ce changement de structure et la transformation de phase, des processus de ségrégation peuvent avoir lieu suivant la composition de l'alliage.

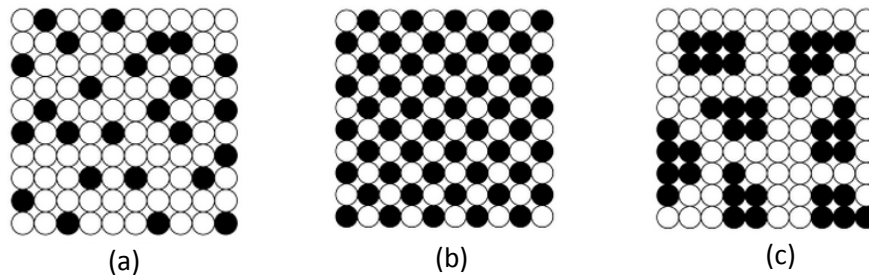


Figure 1.6 : (a) Structure amorphe (b) Structure métastable (c) Composé intermétallique, formé lorsque les structures (a) et (b) subissent un traitement thermique [Campbell2008].

Les composés intermétalliques électrodéposés présentent généralement une dureté très élevée, une faible ductilité et de bonnes propriétés magnétiques, par rapport aux métaux du groupe du fer.

B.III Classification des systèmes de codéposition

B.III.1 Classification de Brenner [Brenner1963]

Une première classification des systèmes de codéposition, basée sur des concepts thermodynamiques, a été proposée par Brenner [Brenner1963], selon laquelle cinq groupes peuvent être distingués par rapport aux potentiels standards des métaux participants au processus de codéposition. Dans les systèmes normaux le métal thermodynamiquement plus noble est déposé préférentiellement. La proportion des métaux dans la plupart des alliages classés dans ce système est prévue par les valeurs des potentiels réversibles de ces métaux. Trois catégories sont classées dans ce système :

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

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

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

Deux classes supplémentaires de systèmes qui sortent de la catégorie des systèmes normaux et qui sont plus rarement rencontrées sont aussi distinguées ci-dessous :

Systemes anormaux : Les alliages métalliques du groupe fer font partie de ce système de codéposition, dans lesquels le métal thermodynamiquement moins noble est déposé préférentiellement. Il faut souligner que selon le choix des paramètres d'élaboration (Composition du bain, pH ...) ces systèmes peuvent évoluer vers de la codéposition normale.

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

Cette classification étant basée essentiellement sur des concepts thermodynamiques, afin de rendre compte des aspects cinétiques, Landolt [Landolt1994] a proposé une deuxième classification basée sur la théorie des potentiels mixtes.

B.III.2 Classification de Landolt [Landolt1994]

D'après la théorie des potentiels mixtes, le courant mesuré dans un système électrochimique est la somme des courants partiels anodiques et cathodiques. Au moins deux réactions partielles sont impliquées lors de la codéposition de deux métaux, une pour la réduction des espèces métalliques et l'autre pour la réduction des protons ou de l'eau [Landolt1994, Chassaing2006] :

$$j_t = \sum_i j(M_i) + j_H \quad (1.7)$$

Dans cette classification, l'influence des facteurs cinétiques, tels que la densité de courant d'échange, les coefficients de Tafel et la surtension, sur les différentes étapes du processus de codéposition, et par conséquent sur la composition de l'alliage déposé, est prise en compte. Si la réaction partielle de réduction d'une espèce i est contrôlée par le transfert de charge, la densité de courant peut être exprimée par la relation suivante [Landolt1994, Chassaing2006] :

$$j_i = -j_i^0 e^{-b_{c,i}\eta_i} \quad (1.8)$$

j_i^0 : Densité de courant d'échange

$b_{c,i}$: Inverse du coefficient de Tafel cathodique

η_i : Surtension $\eta_{(i)} = E_d - E_{rév(i)}$

Par suite, dans le cas d'une déposition simultanée, le rapport des densités de courants partiels de deux espèces A et B dont la réduction est contrôlée par le transfert de charge s'exprime par :

$$\frac{j_A}{j_B} = \frac{j_A^0}{j_B^0} \exp [(b_{c,A} - b_{c,B}) E_d] + \frac{j_A^0}{j_B^0} \exp [(b_{c,B} E_{r\acute{e}v,B} - b_{c,A} E_{r\acute{e}v,A})] \quad (1.9)$$

Selon l'équation présentée, lorsque les coefficients de Tafel des deux réactions partielles sont égaux, la composition de l'alliage déposé sera indépendante du potentiel (ou courant) appliqué (E_d). Cet effet est représenté sur la figure I.7 (a). La figure I.7 b illustre un autre cas pour lequel le rapport de concentrations des métaux dans l'alliage déposé correspond à celui du bain électrolytique et est indépendant du potentiel. Ce cas est observé lorsque les deux réactions sont sous contrôle diffusionnel. Les zones bleues dans ces figures présentent les zones où la composition de l'alliage déposé est indépendante du potentiel appliqué.

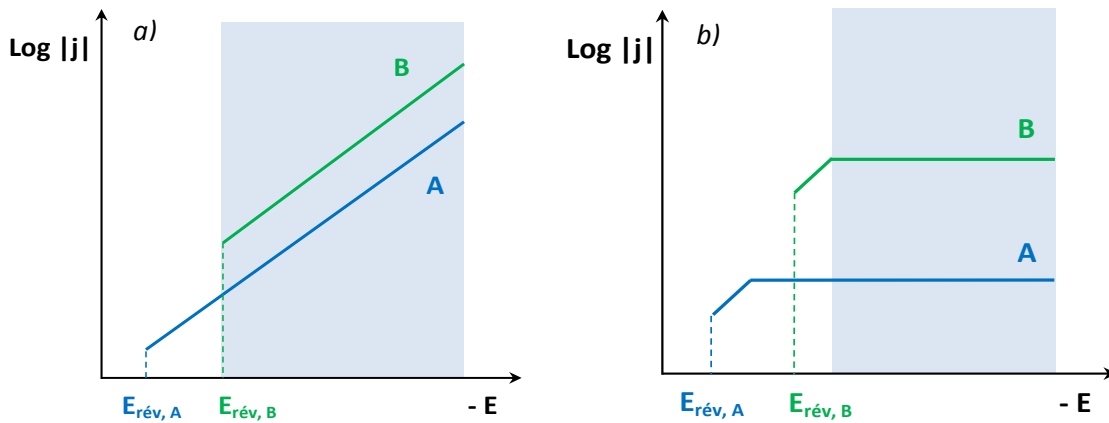


Figure I.7 : Courbes de polarisation partielles schématiques de codéposition des métaux A et B. (a) Réactions contrôlées par le transfert de charge (b) Réactions contrôlées par le transport de masse. Zone bleue : la composition de l'alliage déposé est indépendante du potentiel appliqué [Landolt1994, Chassaing2006].

D'après Landolt [Landolt1994] et comme cela peut être expliqué par l'équation (I.9), le phénomène de codéposition anormale des métaux est plutôt lié aux aspects cinétiques qu'aux aspects thermodynamiques. Si la densité de courant d'échange ou le coefficient Tafel du métal plus noble (A) est plus petite que celle du métal moins noble (B), le métal B peut être déposé préférentiellement. Quatre exemples pouvant conduire à ce type de codéposition sont présentés sur la figure I.8.

Les figures I.8 (a) et (b) présentent les cas où les deux métaux sont déposés sous contrôle d'activation, avec différents coefficients de Tafel. Dans les figures I.8 (c) et (d), la réduction d'un des métaux est sous contrôle diffusionnel. Notons que dans les figures (a) et (d), la densité de courant d'échange du métal B étant inférieure à celle du métal A, la codéposition anormale n'aura lieu

qu'après le point d'articulation entre les densités de courant partielles de deux métaux. La zone bleue dans ces figures correspond à la déposition préférentielle du métal B.

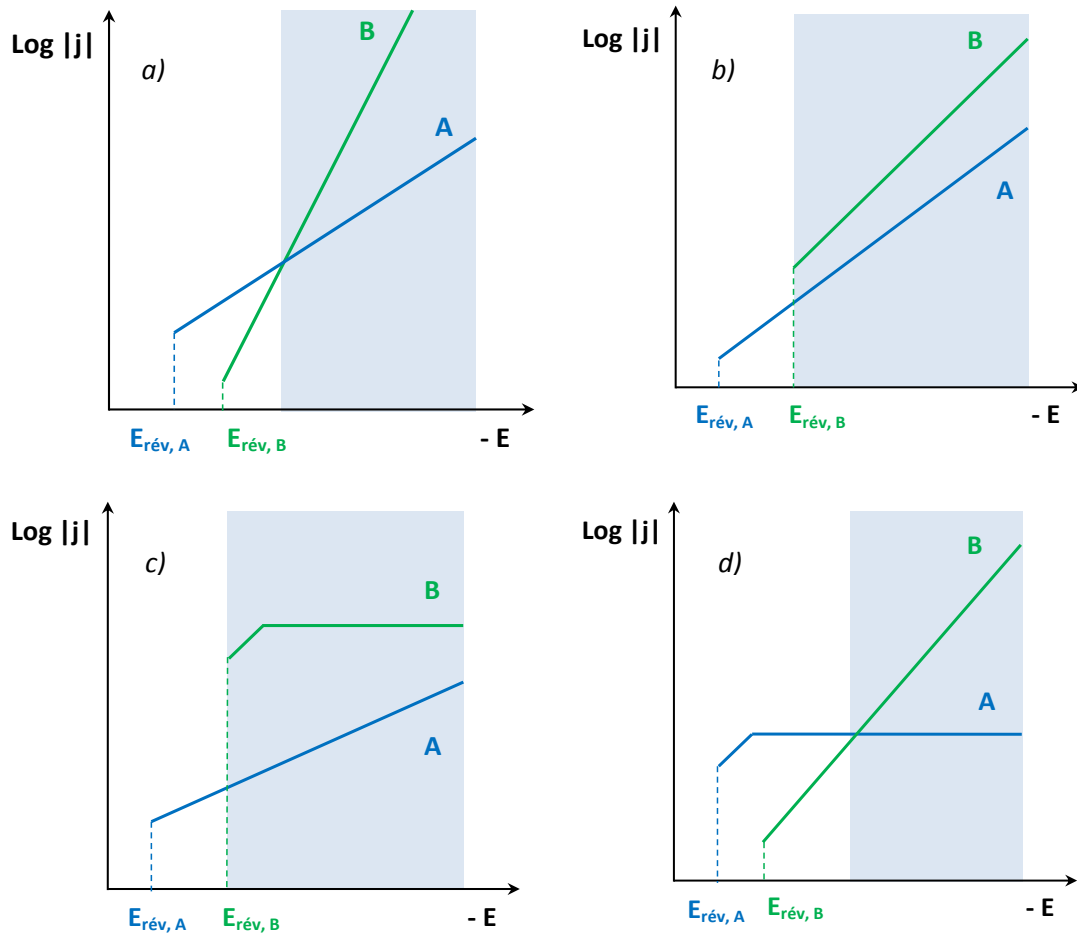


Figure I.8 : Courbes de polarisation partielles schématique de codéposition anormale des métaux A et B. (a) et (b) La codéposition est contrôlée par le transfert de charge. (c) La décharge du métal B est contrôlée par le transport de masse (d) La décharge du métal A est contrôlée par le transport de masse. Zone bleue : le métal moins noble B est déposé préférentiellement [Landolt1994, Chassaing2006].

Selon la classification de Landolt [Landolt1994], les systèmes de codéposition suivant sont distingués :

Systèmes de codéposition non interactive dans lesquels les courants partiels sont indépendants les uns des autres et la composition de l'alliage peut être déterminée à partir des facteurs cinétiques des métaux à l'état pur.

Systèmes couplés par le transfert de charge, fréquemment observés, dans lesquels la vitesse de transfert de charge de l'espèce A est contrôlée par celle de l'espèce B, classés en deux types :

➤ *Codéposition inhibée* : Dans ce type de codéposition le transfert de charge d'une espèce est ralenti par celui de l'autre. Par exemple, dans le cas du dépôt Zn-Ni la densité de courant partiel du nickel lors de la codéposition est largement inférieure à celle observée en l'absence de zinc, autrement dit, la décharge du nickel est ralentie par celle du zinc.

➤ *Codéposition catalysée* : L'effet inverse est observé lorsque le transfert de charge d'une espèce est accéléré par celui de l'autre. Ce type de codéposition est plutôt observé parmi les métaux du groupe du fer (Fe, Co, Ni). Par exemple, dans le cas du dépôt Fe-Ni la décharge du fer est catalysée par celle du nickel ou l'électrodéposition des alliages de tungstène ou de molybdène prend lieu sous effet catalytique (inducteur) des métaux du groupe du fer.

Systemes couplés par le transport de masse dans lesquels le taux de codéposition de l'espèce A dépend du transport de masse d'une espèce Y, consommée ou produite à la cathode en raison de la codéposition d'un autre composé. Par exemple, la réduction de l'eau lors de la codéposition de deux métaux conduit à une augmentation du pH dans la couche de diffusion. Ce changement local de pH peut influencer les cinétiques de décharge des espèces métalliques et donc modifier la composition de l'alliage déposé.

C. Cas du nickel-tungstène

C.I Bain d'électrodéposition

Les bains électrolytiques utilisés dans la littérature pour élaborer les alliages de tungstène avec les métaux du groupe du fer sont le plus souvent alcalins. En plus du sel métallique de nickel et du tungstate de sodium, ces bains sont constitués principalement des sels d'ammonium et d'un agent complexant. Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes basés sur le milieu proposé par Yamasaki *et al.* pour l'électrodéposition des alliages Ni-W, et repris dans de nombreux travaux [Younes2002, Schuh2003, Sriraman2006, Detor2007b, Ruan2008, Argañaraz2012] dont la composition est présentée dans le tableau 1.1. Le rôle de chaque constituant de ce bain dans le processus de codéposition est décrit ci-après [Brenner1963] :

Le chlorure d'ammonium augmente le rendement faradique et par conséquent le taux de codéposition. Dans une des premières études effectuées sur des alliages Ni-W, Holt et Vaaler (1948) ont montré que le rendement cathodique des alliages déposés en présence des sels d'ammonium est plus élevé qu'avec l'hydroxyde de sodium. Une étude plus récente menée par Younes *et al.* [Younes2002] rapporte que le rendement faradique augmente et la qualité de l'alliage Ni-W est améliorée en présence d'ammoniac dans le bain. Par contre, le seul inconvénient de l'ammoniac est sa volatilité. Pour cela, lors de l'électrodéposition à des températures élevées il est souvent conseillé

de couvrir la cellule électrochimique afin de ralentir la vitesse d'évaporation de l'ammoniac du bain. Néanmoins, la présence de ce constituant dans le bain reste indispensable car d'après plusieurs auteurs le remplacement de l'ammoniac par une autre amine moins volatile conduit à la formation d'alliages de moins bonne qualité. Ce constituant peut aussi former des complexes solubles avec le nickel.

Le citrate de sodium dihydraté est un agent complexant pour le nickel et le tungstate, ce qui explique sa forte concentration dans le bain. Cependant, il faut modérer la concentration de ce constituant afin de ne pas avoir un effet défavorable sur la teneur en W et le rendement faradique. La présence de deux agents complexants dans ce bain implique que le nickel soit partiellement complexé sous forme de $Ni(NH_3)$ et $Ni(Cit)$.

Le tungstate de sodium dihydraté et le sulfate de nickel sont des sources du tungstène et du nickel pour l'alliage et la présence du bromure de sodium permet d'améliorer la conductivité du bain.

Tableau I.1 : Composition du bain utilisé dans notre étude pour la codéposition de Ni-W d'après Yamasaki et al. [Yamasaki1998].

Constituants	Formule chimique	Concentration	
Chlorure d'ammonium	NH_4Cl	0,5 M	26,75 g/L
Citrate de sodium dihydraté	$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$	0,5 M	147,05 g/L
Tungstate de sodium dihydraté	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	0,14 M	46,18 g/L
Sulfate de nickel hexahydraté	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0,06 M	15,77 g/L
Bromure de sodium	$NaBr$	0,15 M	15,43 g/L

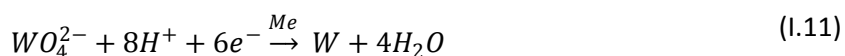
Le pH initial de ce bain est compris entre 8,5 et 9,2 [Yamasaki1998] et il est proposé que dans cette gamme de pH les espèces dominantes dans le bain sont des complexes du citrate et d'ammoniac [Cesiulis2002]. Notons que la composition des bains utilisés pour la codéposition des alliages Ni-W a été modifiée dans plusieurs études afin d'augmenter la teneur en tungstène et par conséquent améliorer les propriétés de cet alliage. A titre d'exemple, Younes et al. [Younes-Metzler2003] ont proposé la déposition des alliages Ni-W amorphes et riches en tungstène à partir de bains sans ammoniac, malgré un abaissement du rendement faradique. Dans une autre étude, Wu et al. [Wu2003] montrent que l'ajout de l'acide borique au bain d'électrodéposition permet d'augmenter le rendement faradique et la teneur en tungstène. Il est suggéré que l'absorption de ce composé sur la surface de la cathode limiterait la réduction du proton. De plus, l'acide borique formerait des complexes avec le tungstate qui peuvent avoir un effet bénéfique sur la codéposition du tungstène. Le rendement faradique peut être aussi amélioré par un abaissement de la concentration en citrate ou un ajout de sulfamate de nickel au bain d'électrodéposition [Eliaz2005].

D'autre part, une variation de la concentration en sulfate de nickel et en tungstate de sodium permet également de modifier la teneur en nickel et tungstène dans les alliages [Cesiulis2002, Haseeb2008, Klimenkov2009, Hou2010, Indyka2014].

C.II Mécanismes de la codéposition induite

En général, la difficulté d'expliquer les mécanismes de codéposition induite est liée à la réduction simultanée des métaux et des protons lors du processus de la codéposition induite. Ces mécanismes étant similaires pour la codéposition des alliages de tungstène et de molybdène avec les métaux du groupe du fer, nous allons aborder parallèlement les hypothèses rapportées dans la littérature pour expliquer leurs mécanismes de codéposition.

La formation d'un composé intermédiaire insoluble, issu d'une réduction partielle d'un oxyde de tungstène ou de molybdène, lors de la codéposition a été proposée par Brenner [Brenner1963]. En effet, la formation de cette espèce intermédiaire a été tout d'abord rapportée dans les travaux de Holt et Vaaler (1948) selon la réaction de tungstène avec les métaux du groupe du fer, Me (Ni, Co, Fe) [Tsyntsaru2012], avec un schéma réactionnel global sous la forme suivante :



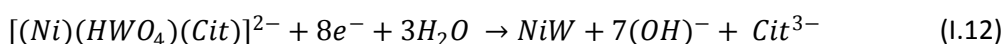
Holt et Vaaler ont aussi remarqué des rendements faradiques inférieurs à 100%, ce qui a été relié à la réaction d'évolution d'hydrogène (REH) lors de l'électrodéposition. Le rôle de l'hydrogène dans le mécanisme de la codéposition de Ni-Mo a été ensuite proposé par Ernst et Holt (1958). Ils ont suggéré que la réduction des ions de molybdate dans une solution du citrate d'ammonium est composée de deux étapes décrites ci-dessous [Akiyama1992]:

1. Formation d'une couche d'oxyde intermédiaire à base de molybdène.
2. Réduction de la couche d'oxyde intermédiaire avec les atomes d'hydrogène adsorbés sur la surface de la cathode lors de l'électrodéposition.

La formation de l'oxyde de molybdène a été confirmée dans les travaux de Chassaing et Vu Quang [Chassaing1989], à l'aide des mesures d'impédance électrochimique (SIE). Il a été également montré que la présence des ions Ni^{2+} induit la formation d'un oxyde mixte de Ni-Mo qui catalyserait l'évolution d'hydrogène générée par la réduction du citrate. L'importance de REH sur les processus de codéposition induite a été ensuite validée par Crousier *et al.* [Crousier1992] à partir d'essais de polarisation qui ont montré que l'alliage Ni-Mo ne peut pas se former sur des substrats où l'hydrogène adsorbé n'est pas présent.

La présence de l'oxyde intermédiaire du molybdène et l'effet inducteur du nickel ont été confirmés à l'aide de la diffusion Raman exaltée de surface (SERS) dans des solutions avec et sans NiSO₄ [Zeng2000]. Il a été montré qu'en l'absence de NiSO₄ le molybdate peut seulement être réduit en un oxyde ou un hydroxyde du molybdène. Au contraire, en présence de NiSO₄ le molybdate est d'abord réduit en un oxyde de molybdène, ensuite, cet oxyde intermédiaire est réduit en molybdène sous l'effet catalytique du nickel. D'autre part, les oxydes de molybdène ou de tungstène ont été détectés par spectrométrie de photoélectrons X (XPS) sur les premières couches déposées après quelques secondes à partir d'une solution sans NiSO₄, [Zeng2000, Oue2009]. Le métal du groupe du fer peut aussi catalyser la réduction du molybdène sous forme d'un composé avec l'agent complexant. Plus récemment, Gomez *et al.* [Gómez2005] ont suggéré que le complexe NiCit⁻, étant le complexe le plus abondant dans la solution, le catalyseur de la réduction de l'oxyde MoO₂ initialement formé.

Les mécanismes de la codéposition induite décrits jusqu'à présent étaient basés sur la réduction d'un oxyde intermédiaire partiellement réduit de molybdène ou de tungstène. Cependant d'après plusieurs études réalisées par Younes [Younes2000, Younes2001, Younes2002, Younes-Metzler2003] l'alliage Me-W (Me : Ni, Co, Fe) pourrait aussi être formé à travers la réduction d'un complexe ternaire [Me-Ligand-WO₄²⁻]. La formation de ce complexe a été suggérée pour la première fois dans les travaux de Younes et Gileadi [Younes2000, Younes2001, Younes2002] pour l'électrodéposition des alliages Ni-W. Ils ont montré que l'effet inducteur du nickel dans le processus de codéposition peut être expliqué à partir de la formation du complexe ternaire [(Ni)(HWO₄)(Cit)]²⁻ qui est le précurseur pour la déposition de Ni-W.



D'après les mécanismes décrits dans cette partie, nous pouvons conclure qu'en général la codéposition induite de l'alliage Ni-W est engendrée soit à partir de la réduction d'un oxyde de tungstène partiellement réduit ou à partir de la réduction du complexe ternaire [(Ni)(HWO₄)(Cit)]²⁻, sous effet catalytique du nickel. La difficulté de faire la distinction entre les deux modèles proposés lors du processus de codéposition a amené récemment quelques auteurs à analyser ces mécanismes par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) [Kabi2009, Farzaneh2010, Ghaferi2011, Ahmadi2013] pour le Ni-W. Cette technique leur a permis d'identifier des espèces adsorbées à partir du comportement capacitif ou inductif de l'impédance. En général, ces essais ont montré que indépendamment de la densité de courant appliquée, les processus de codéposition induite sont gouvernés par le modèle du complexe ternaire nickel-citrate-tungstate [Kabi2009, Farzaneh2010, Ahmadi2013].

C.III Régime de courant appliqué

L'électrodéposition de métaux ou d'alliage peut se faire en appliquant un courant continu ou un courant pulsé. Une représentation schématique de ces trois régimes est représentée sur la figure I.9. En régime continu, une intensité constante de courant est le plus souvent appliquée entre l'électrode de travail et la contre électrode, la variation du potentiel de l'électrode est enregistrée en fonction du temps d'élaboration. Le régime de courant pulsé simple consiste à l'imposition d'un courant cathodique pendant un temps cathodique ($t_{\text{cathodique}}$) suivie d'un courant nul pendant un temps de pause (t_{off}). En régime de courant pulsé inverse, où l'électrode change la polarité, un courant anodique est imposé pendant le temps anodique (t_{anodique}). Les paramètres de ces régimes de courant seront discutés plus en détail dans le chapitre II (§ A.III).

Les alliages Ni-W rapportés dans la littérature sont le plus souvent élaborés sous un régime continu de courant [Yamasaki1998, Younes2000, Sriraman2006]. Dans certaines études, l'influence des régimes continu et pulsé sur la microstructure et les propriétés des alliages a été aussi évaluée [Obradović2006, Detor2007b, Ruan2008]. Ces études ont montré que l'application du régime pulsé permet d'affiner la microstructure des alliages. Un exemple de la variation de morphologie de surface avec le changement de régime est présenté en figure I.9, d'après les travaux de Ruan *et al.* [Ruan2008]. Nous pouvons observer que la taille des amas de forme nodulaire diminue avec le changement de régime d'électrodéposition quand on passe du continu au régime pulsé. De plus, il semble que le régime de courant pulsé inverse permet d'affiner la morphologie de façon plus marquée que le régime de courant pulsé simple. Il faut souligner que cet affinement est lié à une variation de la teneur en tungstène dans les dépôts.

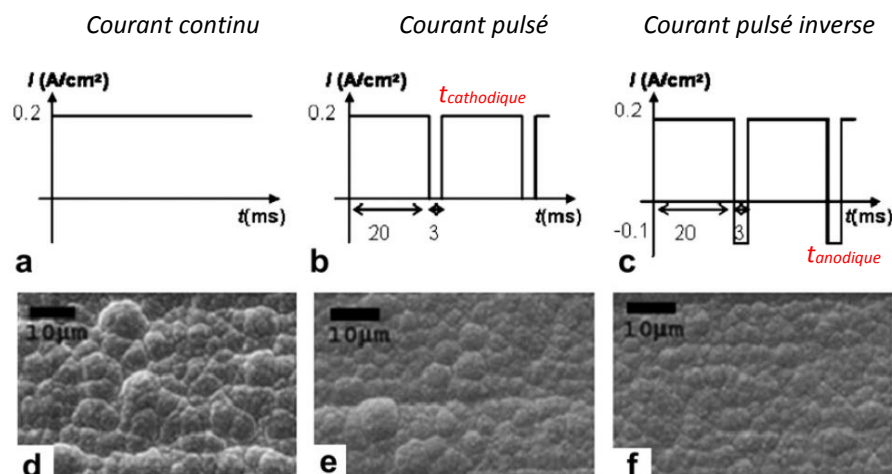


Figure I.9 : Influence du régime de courant appliqué sur la morphologie des alliages Ni-W d'après [Ruan2008].

Detor et Schuh [Detor2007b] ont suggéré que lors de l'électrodéposition en régime pulsé avec l'inversion de polarité les atomes de tungstène sont préférentiellement enlevés pendant le temps anodique.

C.IV Influence des conditions d'élaboration sur la composition de Ni-W

Dans ce paragraphe, nous examinons les effets de la composition du bain, le pH, la température et la densité de courant sur la nature des phases présentes dans l'alliage Ni-W. Le diagramme de phase du système Ni-W est présenté sur la figure I.10 et les pourcentages massiques du tungstène pour différentes phases cristallines présentées dans ce diagramme est données dans le tableau I.2.

En ce qui concerne les alliages électrodéposés de Ni-W, ceux-ci se trouvent généralement dans un état hors équilibre avec une phase prédominante correspondant à une solution solide cubique face centrée de nickel riche en tungstène [Brenner1963]. D'après la figure I.10, la limite de la solubilité du tungstène dans le nickel en équilibre thermodynamique à une température de 25°C est aux alentours de 12,5% at. de tungstène [Gabriel1985, Okamoto2000]. Dans le cas des alliages électrodéposés de Ni-W, Schuh *et al.* [Schuh2003] ont détecté la formation d'une solution solide métastable pour des teneurs d'environ 13% at. en tungstène. La formation d'une solution solide sursaturée et thermodynamiquement métastable de Ni-W entre 13,5 et 20 % at. de tungstène a été aussi rapportée par Watanabe [Watanabe2004]. Cela suggère que dans le cas des systèmes hors équilibre thermodynamique développés par électrodéposition, la présence d'une solution solide de tungstène dans un état métastable peut être obtenue pour des teneurs bien plus importantes que 12,5% at.

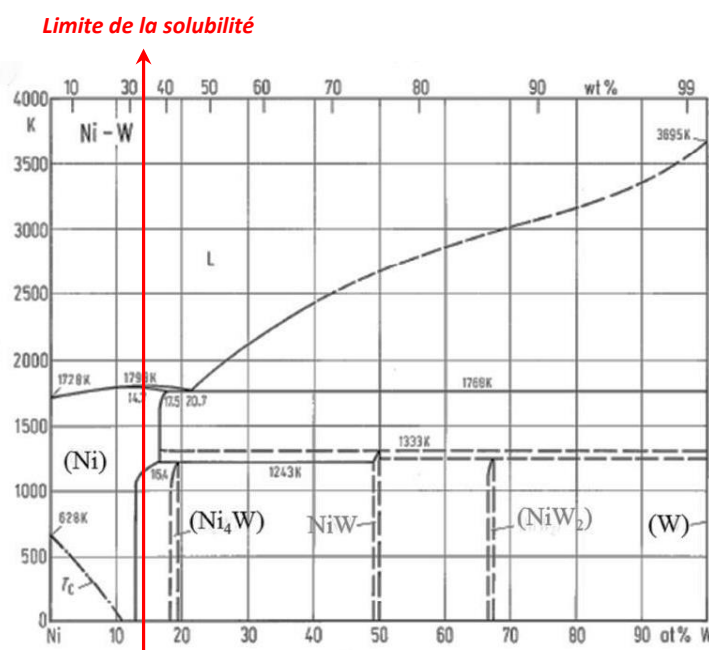


Figure I.10 : Diagramme d'équilibre de phase de l'alliage Ni-W [Predel1998].

Tableau I.2 : Pourcentage massique et atomique de tungstène pour différentes phases cristallographiques de Ni-W, d'après le diagramme de phase [Predel1998].

<i>Phase</i>	Ni	Ni ₄ W	NiW	NiW ₂
<i>Composition (% massique de W)</i>	0 - 39,9	~ 44	~ 75,8	86,3
<i>Composition (% atomique de W)</i>	0 - 19	~ 20	~ 50	67

Dans de nombreux travaux [Yamasaki1998, Donten1999, Zhu2002, Wang2002, Donten2003, Watanabe2004, Pisarek2008] une phase amorphe a été observée à partir de 20% at. de tungstène dans l'alliage. Selon Zhu *et al.* [Zhu2002] la structure des alliages reste amorphe entre 20% at 40% at. de tungstène, et au-delà de 40% at. une structure cristalline orthorhombique, caractéristique du composé intermétallique Ni-W, se forme. Il faut cependant noter que ces résultats sont basés uniquement sur l'analyse des diffractogrammes de rayons X, ce qui peut être critique lorsque l'on parle de phase amorphe (étalement du pic de diffraction). Plusieurs études ont montré que la variation de la teneur en tungstène dans les alliages électrodéposés de Ni-W dépend fortement des conditions d'élaboration. Vu l'importance de la composition de cet alliage sur les caractérisations microstructurales, une synthèse a été effectuée afin de mieux comprendre l'effet de différents paramètres expérimentaux sur la variation de la teneur en tungstène.

- **Modification du bain d'électrodéposition**

Différents additifs ont été ajoutés au bain électrolytique proposé par Yamasaki *et al.* [Yamasaki1998] afin d'améliorer les propriétés des alliages Ni-W. D'après Eliaz *et al.* [Eliaz2005] en ajoutant du sulfamate de nickel dans le bain, la rugosité de surface des alliages Ni-W à l'échelle micrométrique diminue de façon significative. Dans une autre étude, l'ajout de pyridine conduit à un effet similaire au niveau de la rugosité et contribue à l'affinement de la taille de grains alors que la morphologie nodulaire devient dendritique [Sassi2012].

Dans certaines études, le chlorure d'ammonium a été enlevé du bain initial afin d'élaborer des alliages amorphes et nodulaire très riches en tungstène [Younes2001, Zhu2002, Eliaz2005]. Dans ces travaux une transition de la phase cristalline à la phase amorphe a été mise en évidence pour deux alliages Ni-W avec 10 et 27 %at. de tungstène. Selon les mécanismes de codéposition suggérés précédemment par Younes *et al.* [Younes2000], le nickel peut être déposé soit à partir du complexe avec le citrate ou à partir du complexe ternaire avec le citrate et le tungstate. La formation de la phase amorphe semble se produire lorsque la vitesse de ces deux réactions de réduction est comparable.

- **pH du bain**

Une gamme de pH entre 8 et 10 a été recommandée par Cesiulis *et al.* [Cesiulis2002] pour l'élaboration des alliages Ni-W, gamme dans laquelle les espèces dominantes dans le bain électrolytique sont les complexes du citrate et de l'ammoniac. Le nickel forme plusieurs complexes avec le citrate dans le bain électrolytique, néanmoins le complexe dominant est le $Ni(HCit)_2^{4-}$, et la solubilité du nickel dépend fortement de la concentration en citrate dans le bain [Cesiulis2002]. La distribution des divers ions citrate en fonction du pH est présentée en figure I.11 d'après l'étude réalisée par Younes *et al.* [Younes2002]. Selon cette figure, dans une gamme de pH de 7 à 10 les espèces prédominantes dans la solution sont les ions Cit^{3-} . Cette espèce étant considérée comme le ligand principal, leur distribution dans la gamme de pH confirme le choix de pH proposé par Cesiulis *et al.* [Cesiulis2002]. Dans les travaux de Juskenas *et al.* [Juškenas2006] il a été observé que la teneur en tungstène dans des alliages diminue fortement lorsque le pH du bain est de 4, conformément à l'auprivoisement des ions du citrate observé à ce pH d'après la figure I.11.

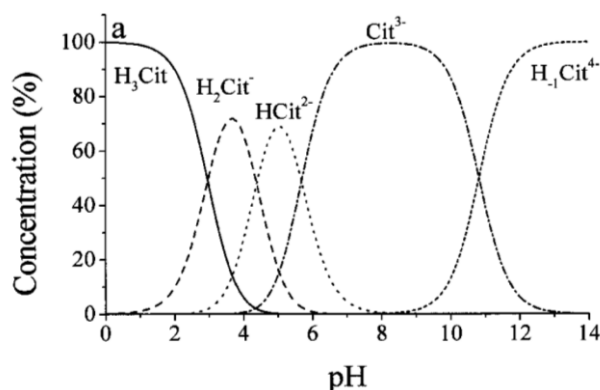


Figure I.11 : Dissociation de l'acide citrique en fonction du pH [Younes2002].

- **Température du bain**

La température du bain électrolytique est un des paramètres importants dans l'électrodéposition des alliages Ni-W, pas seulement en raison de son effet sur la teneur en tungstène dans l'alliage, mais aussi pour son influence sur le rendement faradique et la dureté des alliages formés. Dans les premières études réalisées sur ces alliages par Vaaler et Holt (1948) la température proposée pour l'électrodéposition est de 70°C. D'autre part, Frantsevich-Zabludovskaya (1958) montrent qu'une augmentation de la température du bain de 27° à 52°C conduit à des rendements faradiques plus importants et à la formation d'alliages plus riches en tungstène [Brenner1963]. Dans les travaux plus récents, les alliages Ni-W utilisés pour l'étude des propriétés mécaniques et anti corrosion sont le plus souvent élaborés à des températures élevées, de 65° à 85°C afin d'augmenter la teneur en W [Yamasaki1998, Yamasaki2001, Schuh2003, Sriraman2006, Detor2007, Haseeb2008, Klimenkov2009, Panagopoulos2011, Arunsunai Kumar2012]. Par contre, les mécanismes de codéposition induite sont souvent étudiés à température ambiante

[Obradović2000, Younes2000, Younes2001, Younes2002, Obradović2003, Younes-Metzler2003, Eliaz2005, Obradović2006]. Il est donc difficile de faire un lien entre les mécanismes de codéposition proposés et la composition des alliages.

- **Densité de courant**

Plusieurs études rapportent une relation entre la densité de courant appliquée, en régime continu ou pulsé, lors de l'électrodéposition et la variation de la teneur en tungstène dans les alliages. Cependant l'effet de ce paramètre n'est pas indépendant de la température du bain électrolytique. Pour des alliages élaborés en courant continu, Yamasaki [Yamasaki2001] a montré qu'avec une augmentation de la densité de courant de 50 à 200 mA/cm² à une température constante de 75°C, la teneur en tungstène augmente de 17,7 à 22,5 % at. En accord avec ces résultats, Sriraman *et al.* [Sriraman2006] ont montré la même tendance au niveau de la teneur en tungstène avec une augmentation de la densité courant et de la température. D'autre part, Giga *et al.* [Giga2006] ont observé que pour une densité de courant constante à 100 mA/cm², le changement de la température de 65° à 80°C permet d'augmenter la teneur en tungstène de 14 à 20 % at. La formation d'une nouvelle phase Ni₄W a été aussi rapportée dans l'étude menée par Eliaz *et al.* [Eliaz2005] en combinant une faible densité courant de 15 mA/cm² et une température élevée de 70°C. D'après certains auteurs [Schuh2003, Obradović2006, Detor2007, Zemanová2011, Argañaraz2012], l'application d'un régime de courant pulsé à une température élevée du bain (60°C-70°C) permet de mieux contrôler la variation de la teneur en tungstène qu'à des températures plus basses (25°C-35°C). Un enrichissement en tungstène de 0 à 23 % at. a été observé par Detor et Schuh [Detor2007b] pour des alliages élaborés en régime pulsé inverse avec l'augmentation de la densité de courant anodique à une densité de courant cathodique constante.

Après avoir étudié l'influence de différents paramètres sur la variation de la teneur en tungstène, nous nous sommes basés sur le bain proposé par Yamasaki *et al.* [Yamasaki1998], sans additifs afin de minimiser l'incorporation des impuretés dans les dépôts. Le pH initial du bain a été conservé afin de se placer dans des conditions optimales de complexation par les ions Cit³⁻ (cf. figure I.11). Pour évaluer l'influence de la température de bain sur les caractéristiques et les propriétés des dépôts trois températures de 25, 45 et 65°C ont été étudiées.

Nous avons vu que les paramètres d'élaboration peuvent influencer les mécanismes de codéposition et donc avoir un effet sur la composition de l'alliage Ni-W. Dans le paragraphe suivant, l'influence de la teneur en tungstène (en relation avec des paramètres d'élaboration) sur la microstructure des alliages sera décrite.

C.V Microstructure des alliages électrodéposés de Ni-W

La microstructure des alliages Ni-W est évaluée souvent en termes de taille de grains, morphologie et texture cristallographique. Dans de nombreux travaux, le bain électrolytique utilisé pour élaborer ces alliages est basé sur le bain proposé dans les travaux de Yamasaki *et al.* [Yamasaki1998]. La détermination de la taille de grains est basée le plus souvent sur l'analyse des diffractogrammes de rayons X (DRX) selon la relation de Scherrer et par microscopie électronique à transmission. Plusieurs auteurs rapportent qu'une augmentation de la teneur en tungstène conduit à un affinement de la taille de grains dans l'alliage Ni-W [Wang2002, Schuh2003, Detor2006, Detor2007b, Ruan2008, Oue2009, Hou2010, Chianpairot2011]. Un exemple de cet affinement pour des alliages élaborés en courant continu et pulsé inverse est présenté sur la figure I.12 d'après les travaux de Detor et Schuh [Detor2007b].

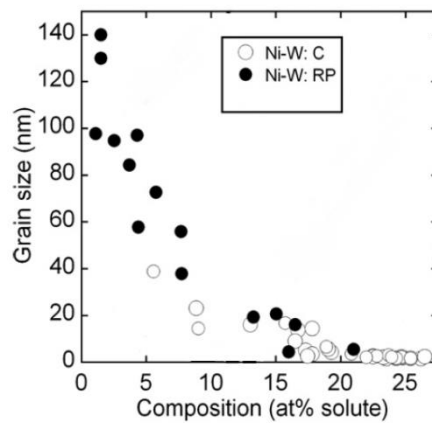


Figure I.12 : Relation entre la taille de grains et la teneur en tungstène dans des alliages Ni-W [Detor2007b].

L'étude de la ségrégation de tungstène à partir d'analyses réalisées en sonde atomique tomographique et de simulations atomistiques par Detor et Schuh [Detor2006, Detor2007a, Detor2007c] a révélé la faible tendance du tungstène à ségréger aux joints de grains. L'augmentation de la teneur en tungstène est accompagnée par un changement de la structure de nanocristalline à amorphe. Ce changement de la structure cristalline a été détecté à partir des diffractogrammes de rayons X [Yamasaki1998, Wu2003, Detor2007b, Pisarek2008]. Comme présenté en figure I.13 a, une augmentation de la teneur en tungstène de 12 à 20 %at. conduit à un élargissement de la raie de diffraction. Une comparaison plus complète des diffractogrammes obtenus pour des teneurs en tungstène allant de 2 à 23 %at. a aussi mis en évidence un déplacement au niveau de la position de la raie la plus intense [Detor2007b, Oue2009].

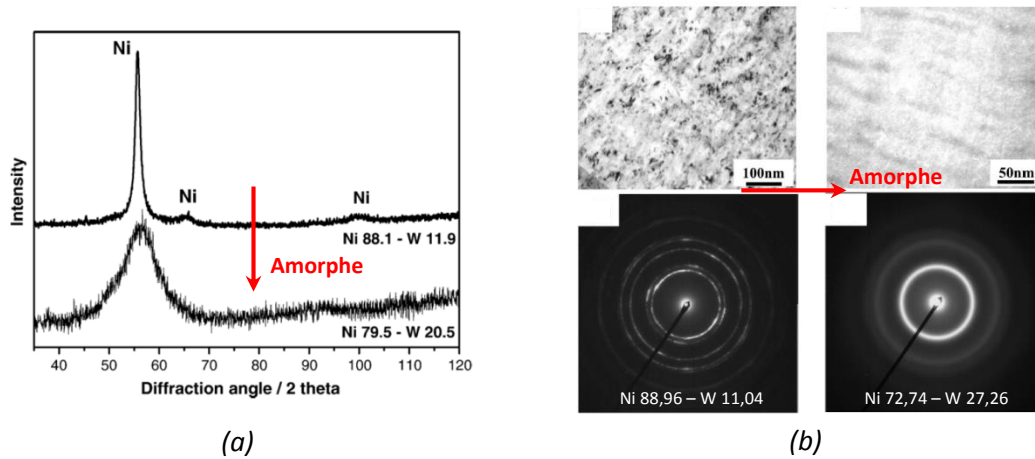


Figure I.13 : Changement de structure de nanocristalline à amorphe avec l'augmentation de la teneur en tungstène (a) Détection en DRX [Pisarek2008], (b) Détection en MET [Oue2009] (teneurs en %at.).

De plus, les observations réalisées en microscopie électronique à transmission dans certaines études [Klimenkov2009, Oue2009] ont permis de démontrer cette transformation de la structure (cf. figure I.13 b).

De nombreux auteurs ont rapporté une morphologie de surface de type nodulaire pour ces alliages à partir des observations réalisées en microscopie électronique à balayage [Younes2001, Detor2007b, Ruan2008, Argañaraz2011, Zemanová2011, Sassi2012, Argañaraz2012]. L'analyse de la morphologie des alliages Ni-W en surface et en coupe transverse [Ruan2008] montre que ces nodules sont formées d'un ensemble de grains de taille nanométrique, regroupées sous formes de «colonies» (figure I.14). Ce type de structure est fréquemment rapporté pour les revêtements métalliques nanocristallins obtenus par électrodéposition, mais leur origine n'est pas clairement établie. Il est suggéré que les colonies sont associées à des groupes de grains reliés en terme de texture cristallographique [Bastos2006] ou que les jonctions entre les colonies sont associées à des variations de composition, notamment en éléments légers [Paunovic1999]. Plus récemment, un enrichissement en tungstène dans les zones inter-colonies a été mis en évidence par la spectroscopie électronique d'Auger [Ruan2008]. Les zones intercolonies peuvent être associées à des fissures [Ruan2008] comme précédemment rapporté dans des alliages riches en tungstène [Yamasaki1998].

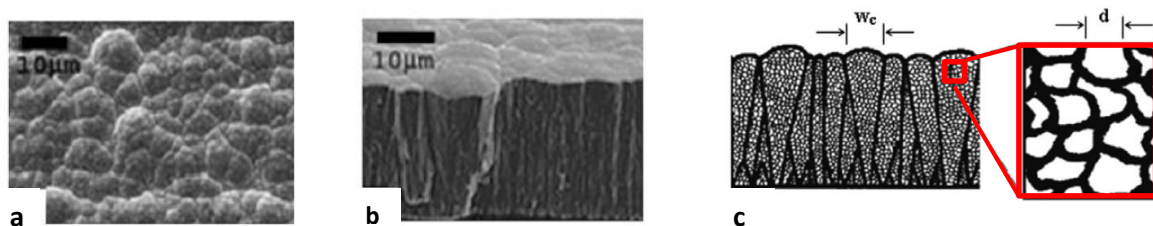


Figure I.14 : Images MEB de l'alliage Ni-W ($22,5 \pm 1,9$ %at. W) a) En vue de dessus, b) En coupe transverse et c) Dépôt nanostructuré avec « W_c » taille de colonie et « d » taille de grains [Ruan2008].

Pour les dépôts de nickel élaborés au bain sulfamate [Savall2012], il a été montré que suivant la densité de courant imposée lors de l'électrodéposition, trois familles de texture cristallographique peuvent être identifiées. Ceci est en accord avec la relation mise en évidence entre la texture cristallographique et les conditions d'élaboration (pH, densité de courant) dans les travaux d'Amblard *et al.* [Amblard1979], présentée en figure I.15.

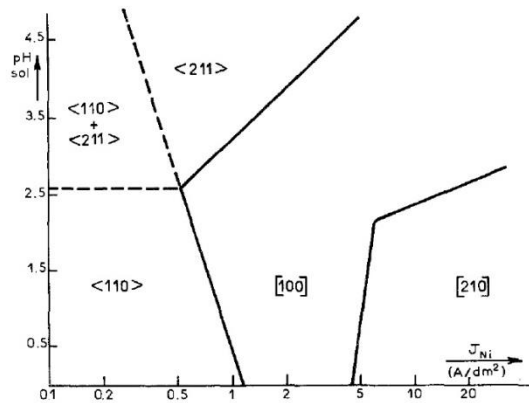


Figure I.15 : Variation de la texture avec la densité de courant et le pH dans les dépôts de nickel [Amblard1979].

Dans le cas des alliages Ni-W, les résultats de la diffraction des rayons X présentés dans plusieurs études [Yamasaki1998, Schuh2003, Argañaraz2012, Indyka2014], montrent que la texture cristallographique des alliages change avec la variation de la teneur en tungstène. Il est souvent démontré qu'à partir d'une teneur en tungstène entre 10 et 15% at. les alliages présentent une texture cristallographique marquée selon la direction <111>.

La variation de la teneur en tungstène (donc le changement au niveau de la taille de grains) étant fortement dépendante des conditions d'élaboration, plusieurs origines peuvent être suggérées pour le changement de texture rapporté telles que la composition du bain, le pH, la température et la densité de courant appliquée.

C.VI Propriétés mécaniques

C.VI.1 Dureté

De nombreux travaux portent sur les propriétés mécaniques des alliages Ni-W électrodéposés en termes de dureté, qui traduit la résistance de l'alliage à la déformation plastique. Dans un matériau polycristallin, la formation et la propagation des dislocations peuvent engendrer une déformation plastique. Il est souvent rapporté que la diminution de la taille de grains permet d'améliorer la résistance à la déformation plastique. Ce comportement peut être décrit par la loi de Hall-Petch (HP), dans laquelle l'influence de la diminution de la taille de grains sur la contrainte d'écoulement est prise en compte [Tjong2004, Meyers2006] :

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (1.13)$$

σ : Contrainte d'écoulement

σ_0 : Contrainte de friction subie par les dislocations en l'absence des joints de grains

K : constante du matériau ($\text{MPa} \cdot \mu\text{m}^{-1/2}$)

d : Taille de grains

En transposant la relation entre la contrainte et la taille de grains à la relation entre la dureté et la taille de grains, nous avons [Tjong2004, Meyers2006] :

$$H_v = H_{v0} + kd^{-1/2} \quad (1.14)$$

H_v : Dureté

H_{v0} et k : Constantes expérimentales

D'après cette relation, une augmentation de la dureté est observée lorsque la taille de grains diminue jusqu'à une dizaine de nanomètre (figure I.16). Cet effet peut être attribué à l'empilement des dislocations contre les joints de grains engendré par la formation et propagation des dislocations [Kumar2003]. Un effet de type « Hall-Petch inverse » a été rapporté par plusieurs auteurs lorsque la taille de grains est inférieure à 10 nm, pour lequel les mécanismes de déformation plastique aux joints de grains sont considérés dominants. Cet effet inverse fait l'objet de plusieurs études, cependant les interprétations proposées restent controversées. Dans la plupart des mécanismes il est suggéré que cet effet inverse peut être lié à la présence des lacunes, au glissement des joints de grains et à la rotation des joints de grains [Tjong2004].

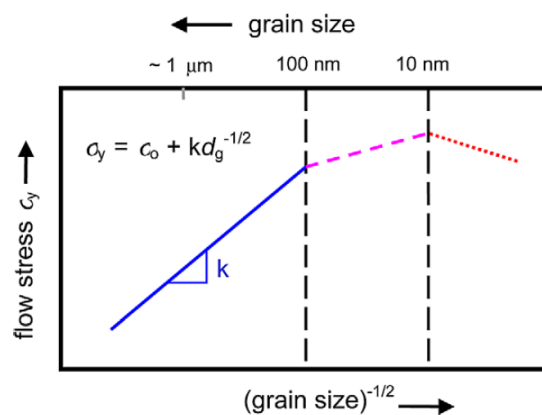


Figure I.16 Représentation de l'évolution de la contrainte en fonction de la taille de grains [Kumar2003].

Dans un travail récent [Godon2010b], l'évolution de la dureté avec la diminution de la taille de grains pour des dépôts électrodéposés de nickel en bain sulfamate a été étudiée. D'après les résultats présentés dans la figure I.17, un durcissement est observé lorsque la taille de grains diminue de 750 nm à 30 nm avec un changement de la texture cristallographique de {200} à non

texturé. La pente k de la loi de Hall-Petch dépend de la texture et varie selon l'ordre suivant : $k_{\langle 100 \rangle} > k_{\text{NT}} > k_{\langle 110 \rangle}$. Comme nous l'avons mentionné, la variation de la texture dans ces dépôts est fortement liée à la densité de courant imposée. D'autre part, une contamination importante en éléments légers a été mise en évidence pour ces dépôts avec l'affinement de la taille de grains. Les résultats obtenus suggèrent que le durcissement observé avec la diminution de la taille de grains est en partie lié à des conditions d'élaboration et la présence des solutés interstitiels dans la matrice de nickel. En raison de la gamme limitée de taille de grains, une analyse plus complète dans le domaine de taille de grains inférieure à 30 nm n'a pas pu être réalisée. Les alliages électrodéposés de nickel-tungstène, dans lesquels l'ajout de tungstène permet d'obtenir une large gamme de taille de grains à l'échelle nanométrique, sont donc proposés pour compléter le comportement observé dans un domaine de taille de grains plus faible.

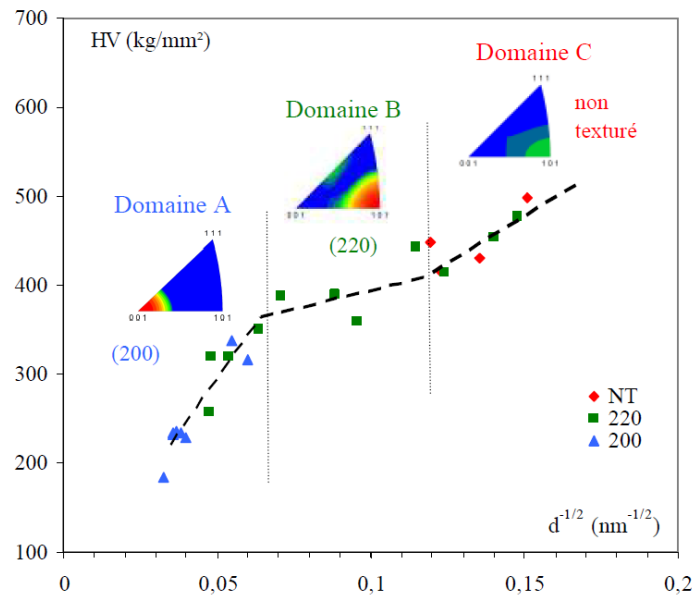


Figure I.17 : Evolution de la dureté en fonction de la taille de grains dans des dépôts électrodéposés de nickel [Godon2010b].

Une des premières études sur la dureté des alliages Ni-W a été réalisée par Yamasaki *et al.* [Yamasaki1998] qui ont observé une évolution de la dureté avec l'affinement de la taille de grains jusqu'à 10 nm. Dans une autre étude, Schuh *et al.* [Schuh2003] ont mis en évidence que la dureté des alliages Ni-W est liée principalement à l'affinement de la taille de grains et que le durcissement lié aux atomes de soluté dans la matrice de nickel peut être considéré comme négligeable. Afin de mieux comprendre la relation de Hall-Petch, la dureté des alliages Ni-W en fonction de la taille de grains a été présentée en synthétisant les résultats de la littérature pour d'autres alliages de nickel et du nickel pur. D'après la figure (I.18), l'effet de Hall-Petch inverse commence en dessous d'une taille de grains de 8 nm pour les alliages Ni-W [Schuh2003], alors que dans le cas des dépôts de nickel, cet effet a été rapporté en dessous de 14 nm. Il est suggéré que la modification de la taille critique en

présence du tungstène peut être liée à une lente diffusion du W dans la matrice de nickel. L'évolution de la dureté avec la diminution de taille de grains a été aussi confirmée dans l'étude menée par Somekawa *et al.* [Somekawa2004], dans laquelle une diminution du module de Young a été aussi rapportée pour des alliages amorphes de Ni-W. En accord avec les travaux précédents, l'effet de Hall-Petch inverse pour les alliages électrodéposés de Ni-W a été confirmé à partir des essais de traction par Giga *et al.* [Giga2006].

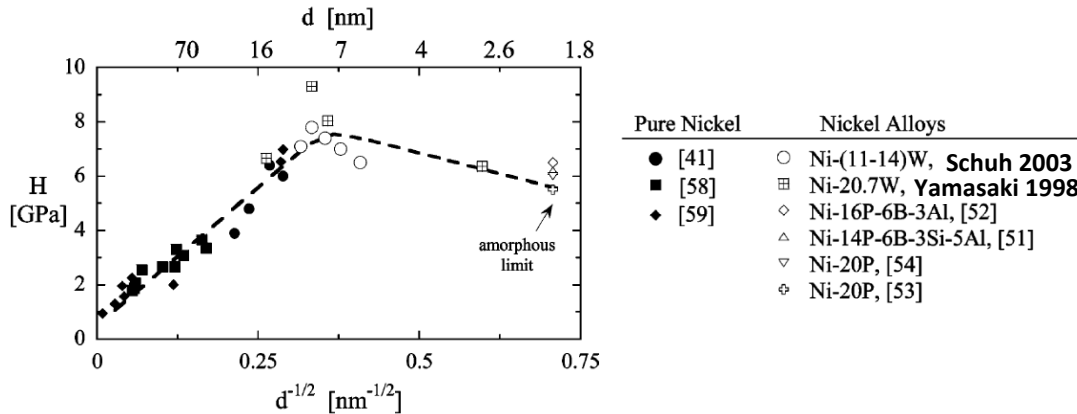


Figure I.18 : Evolution de la dureté en fonction de la taille de grains pour les dépôts de nickel et ses alliages élaborés par l'électrodéposition d'après Schuh *et al.* et les données dans la littérature [Schuh2003].

C.VI.2 Effet des traitements thermiques

Certains travaux rapportent que les propriétés mécaniques et microstructurales des alliages Ni-W peuvent être modifiées à travers des essais de traitement thermique de type recuit [Schloßmacher2000, Yamasaki2001, Watanabe2004, Eliaz2005, Juškenas2006, De Lima-Neto2010, Hou2010, Sunwang2011]. D'après Schloßmacher et Yamasaki [Schloßmacher2000, Yamasaki2001], le recuit des alliages Ni-W dans une gamme de température de 400 à 800°C conduit à une dureté plus élevée malgré la croissance des grains. A partir de 600°C, la recristallisation des composés intermétalliques, tels que Ni₄W et NiW a été détectée par des diffractogrammes de rayons X [Schloßmacher2000, Yamasaki2001, Watanabe2004, Juškenas2006, Hou2010, Sunwang2011]. Juskenas *et al.* [Juškenas2009] ont aussi proposé la formation de carbure Ni₆W₆C à 1000°C, ce qui peut s'expliquer par l'incorporation de carbone liée à l'utilisation de citrate de sodium dans le bain d'électrodéposition. La formation de ce composé prend lieu à partir de la réduction du tungstate par le carbone, avec une formation simultanée de carbure à des températures plus élevées. D'après ces études, l'évolution de la dureté dans les alliages Ni-W peut être attribuée soit à la formation des composés intermétalliques [De Lima-Neto2010, Hou2010], soit au phénomène de relaxation dans des joints de grains [Detor2007d, Sunwang2011]. La présence de fissures après le traitement

thermique a été rapportée dans les études de Lima-Neto *et al.* [De Lima-Neto2010], qui semblent être engendrées par les contraintes résiduelles.

C.VII Comportement électrochimique

Le comportement électrochimique des matériaux est souvent évalué en relation avec l'affinement de la taille de grains. Cependant, l'influence de ce paramètre sur des propriétés anti-corrosion n'est toujours pas bien connue. Dans les travaux précédents conduits au labo [Godon2010a], il a été montré que l'affinement de la taille de grains des dépôts de nickel est accompagné par une augmentation importante de la contamination, ainsi que des changements au niveau de la texture cristallographique. En accord avec ces observations, Ralston *et al.* [Ralston2010] suggèrent que la diminution de la taille de grains dans un matériau est accompagnée par une modification au niveau d'autres paramètres métallurgiques qui peuvent aussi jouer un rôle important sur la résistance à la corrosion. D'après la revue bibliographique publiée récemment par cet auteur, une relation entre la taille de grains et la vitesse de corrosion peut être mise en évidence pour différents métaux en milieux acide et basique. Les données présentées en figure I.19 montrent que la résistance à la corrosion des métaux dans un milieu passivant semble améliorée lorsque la taille de grains diminue en présence d'une couche passive protectrice sur la surface. De plus, la grande dispersion observée parmi les données présentées dans le domaine de faible taille de grains, peut être probablement expliquée par la variation d'autres paramètres métallurgiques que la taille de grains (cf. figure I.19). Les propriétés anti-corrosion des alliages Ni-W ont été évalué dans des milieux acides et alcalins par des essais de polarisation et des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Ces études ont montré deux types de comportement pour des alliages en fonction du milieu corrosif choisi et conformément au classement proposé par Ralston. Ces comportements sont décrits dans les paragraphes suivants.

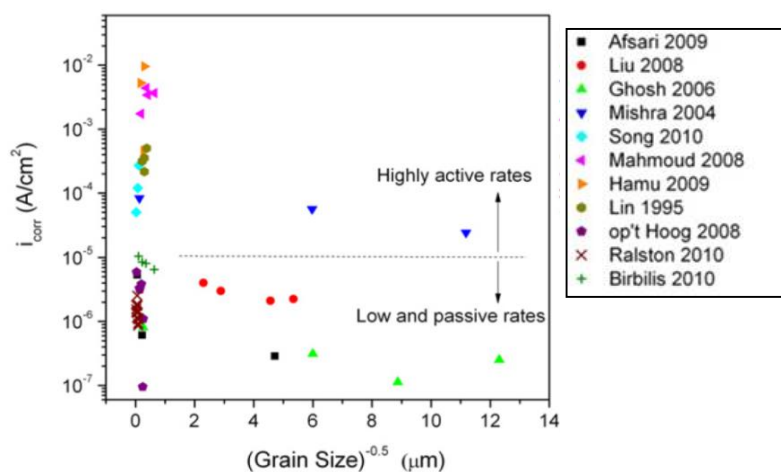


Figure I.19 : Effet de la taille de grains sur la vitesse de corrosion de différents matériaux dans les milieux acide et basique [Ralston2010].

C.VII.1 Milieu NaCl

D'après les essais de polarisation en milieu NaCl 3,5 % (0,6 M) réalisés sur des alliages ayant différentes teneurs en tungstène [Sriraman2007], l'évolution de ce paramètre de 2,4 %at. à 7,5 %at. aurait pour effet d'améliorer la résistance à la corrosion (figure I.20 a). Selon Sriraman, ce comportement peut être expliqué par un effet compétitif entre l'augmentation de la teneur en tungstène et la diminution de la taille de grains (ou l'augmentation de la fraction volumique des joints triples). Pour des faibles teneurs en tungstène l'effet bénéfique du tungstène est dominant, alors que pour des teneurs plus élevées en tungstène c'est l'effet néfaste des joints triples qui domine. D'autre part, aucun élément dans cette étude n'est donné sur un possible effet de la modification de la rugosité de surface.

Des résultats confirmant la meilleure résistance à la corrosion de l'alliage Ni-W à 7 %at. de tungstène ont été obtenus dans les études qui ont utilisé la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) [Kabi2009, Alimadadi2009, Farzaneh2011]. D'après ces travaux, le comportement électrochimique de l'alliage Ni-W à 7 %at. de W est plutôt lié à l'état métallurgique et la morphologie de cet alliage. Dans une autre étude réalisée par Krolkowski *et al.* [Królikowski2009], les courbes de polarisation ont montré que la résistance à la corrosion des alliages Ni-W en milieu NaCl 0,5 M diminue avec l'ajout de tungstène entre 11 et 20% at. En précisant la difficulté d'établir une relation claire entre la vitesse de corrosion et la teneur en tungstène, ils ont suggéré que ce comportement peut être expliqué à travers une compétition entre deux effets antagonistes. L'effet activant pourrait provenir de l'affinement de la taille de grains et/ou de la dissolution préférentielle du W.

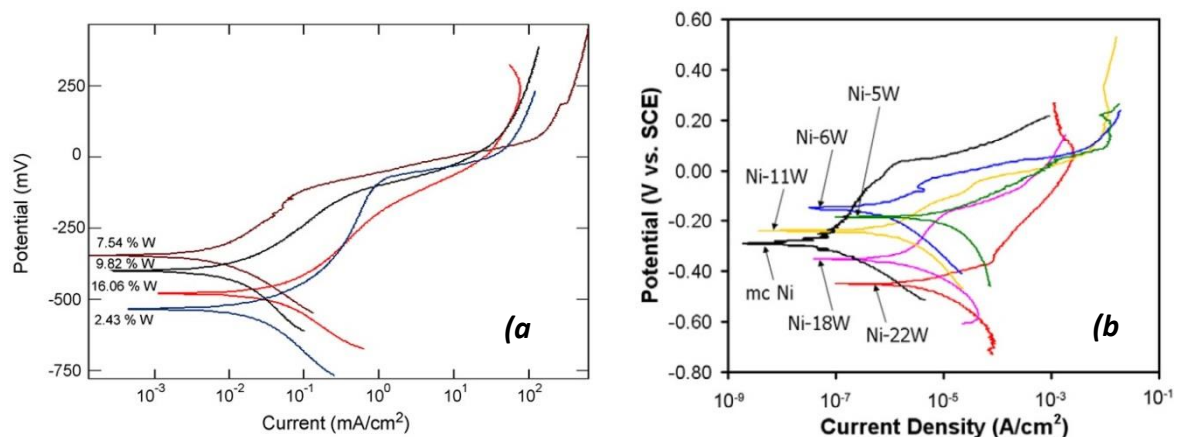


Figure I.20 Courbes de polarisation obtenues en milieu NaCl 3,5% a) d'après Sriraman *et al.* [Sriraman2007] b) d'après Chianpairot *et al.* [Chianpairot2011].

L'effet inhibiteur serait lié à la formation d'une couche de produits d'oxydation du tungstène à la surface de l'alliage. L'augmentation de la vitesse de corrosion avec l'ajout de tungstène de 5 %at.

à 22 %at. a été aussi confirmée dans les travaux de Chianpairot *et al.* [Chianpairot2011] (figure I.20 b). Eux aussi ont suggéré que le comportement à la corrosion de ces alliages peut être expliqué par des effets concurrentiels entre la taille de grains et la teneur en W. En effet, une diminution de la taille de grains conduit à une augmentation de la fraction volumique des joints de grains, ce qui augmente le nombre des sites préférentiels d'initiation de la corrosion. En même temps, la présence du W provoque la formation d'une couche d'oxyde mixte qui peut améliorer la résistance à la corrosion. En accord avec les résultats présentés récemment par Yang *et al.* [Yang2013], ils ont montré que l'alliage nanocristallin de Ni-W présente une meilleure résistance à la corrosion dans le milieu NaCl que l'alliage amorphe de Ni-W.

C.VII.2 Milieu H₂SO₄

Quelques travaux ont étudié le comportement électrochimique des alliages Ni-W dans le milieu H₂SO₄. Dans l'étude de Sriraman *et al.* [Sriraman2007], les courbes de polarisation obtenues dans ce milieu (1 N) montrent que la passivation dans le domaine anodique est facilitée lorsque la teneur en tungstène augmente (figure I.21). Cet effet peut être expliqué par une dissolution préférentielle du nickel et la formation d'une couche passive riche en W sur la surface. De plus, une faible variation au niveau du potentiel de corrosion est observée pour les différentes teneurs en tungstène. Dans une autre étude réalisée en milieu NaCl (3,5 %) à pH 3 [Chianpairot2011], Chianpairot *et al.* suggèrent que la vitesse de corrosion en milieu acide évolue plus vite qu'en milieu alcalin.

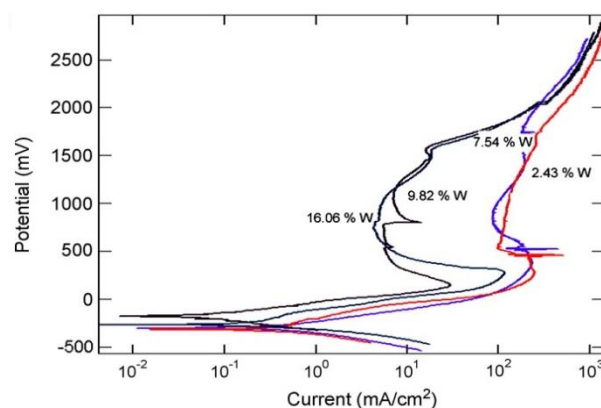


Figure I.21 : Courbes de polarisation obtenues en milieu H₂SO₄ 1N d'après Sriraman *et al.* [Sriraman2007].

D'après ces études, il existe une relation marquée entre l'état métallurgique des alliages et le comportement à la corrosion. Un effet concurrent entre la taille de grains et la teneur en tungstène a été mis en évidence [Sriraman2007, Chianpairot2011], cependant d'autres paramètres métallurgiques seraient susceptibles d'évoluer et d'induire des modifications au niveau des propriétés.

CHAPITRE II

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Introduction

Dans ce chapitre, la méthodologie expérimentale utilisée pour l'élaboration des alliages Ni-W en régime de courant continu et pulsé sera décrite. Les principes d'électrodéposition et les caractéristiques du montage développé dans cette étude sont présentés dans la première partie. Les techniques électrochimiques utilisées au cours de nos travaux, telles que la voltamétrie cyclique, pour évaluer le comportement électrochimique du bain électrolytique et la méthode chronopotentiométrique, pour élaborer les dépôts, sont ensuite présentées. L'importance de la description de l'état métallurgique des dépôts à différentes échelles nous a amené à utiliser plusieurs techniques de caractérisation qui seront décrites dans la deuxième partie de ce chapitre. De plus, le possible rôle de la contamination sur des propriétés des alliages a été souligné lors du chapitre I. Pour évaluer celui-ci, plusieurs techniques de caractérisation chimique et d'analyse thermique seront utilisées afin d'évaluer le niveau de la contamination, notamment en éléments légers, dans nos dépôts. Ces techniques seront décrites en détail dans la troisième et la quatrième partie. A la fin de ce chapitre, les protocoles utilisés pour étudier les propriétés mécaniques et électrochimiques seront présentés. L'influence d'une préparation de surface de type polissage mécanique sur le comportement électrochimique d'un substrat de nickel en milieu acide sera discutée dans la dernière partie.

Introduction	37
A. Elaboration des revêtements	39
A.I Principes d'électrodéposition et caractéristiques du montage	39
A.I.1 Caractéristique du bain d'électrodéposition	40
A.I.2 Caractéristique des substrats en nickel et en cuivre	40
A.II Méthode voltamétrie cyclique.....	42
A.II.1 Effet des composés métalliques à 65°C.....	42
A.II.2 Effet de la température du bain	44
A.III Méthode chronopotentiométrique	45
B. Techniques de caractérisation microstructurale.....	46
B.I Diffraction des rayons X (DRX)	47
B.II Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	50
B.III Diffraction des Electrons Rétrodifusés (EBSD).....	51
B.IV Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	53
C. Techniques de caractérisation chimique	56
C.I Spectrométrie de Micro Fluorescence des Rayons X (μ -FluoX)	56
C.II Spectrométrie d'émission de décharge lumineuse radiofréquence (SDL)	56
C.III Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS)	57
D. Analyses Thermiques	58
D.I Extraction à chaud.....	58
D.II Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	59
D.III Analyse Thermogravimétrique (ATG)	60
E. Technique de mesure de la dureté	61
F. Analyses électrochimiques	62
F.I Milieu d'étude et protocole de polarisation.....	62
F.II Préparation de surface.....	63
Synthèse.....	65

A. Elaboration des revêtements

A.1 Principes d'électrodéposition et caractéristiques du montage

Dans cette partie, nous allons présenter la technique d'électrodéposition utilisée dans notre étude afin d'élaborer des dépôts nanostructurés de Ni-W. Celle-ci consiste à imposer un courant ou une tension entre deux électrodes (l'électrode de travail et la contre électrode) plongées dans une solution contenant des sels métalliques du métal ou de l'alliage à déposer. La formation du dépôt s'effectue par réduction des cations métalliques en solution. Les constituants du dispositif expérimental à trois électrodes sont illustrés sur la figure II.1. La cellule à doubles parois d'un volume de 250 mL, placée sur un agitateur magnétique, est reliée à un cryostat / thermostat afin d'obtenir une température homogène dans le bain. Une électrode au calomel saturée ECS (potentiel de 241 mV/ESH à 25°C) est utilisée en tant qu'électrode de référence avec une allonge de Luggin. Par la suite, toutes les valeurs de potentiel seront présentées par rapport à l'électrode standard à l'hydrogène (ESH). La contre électrode est une grille de platine et l'électrode de travail correspond au substrat à revêtir. Ce dernier se trouve sous forme de plaques de nickel ou de cuivre selon le type de caractérisation envisagé. Le couvercle en verre nous permet de contrôler la distance entre les électrodes, soit une distance d'environ 3 cm entre l'électrode de travail et la contre électrode et d'environ 3 mm entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Les trois électrodes sont reliées à un potentiostat de type VSP Biologic équipé d'un amplificateur de 10 A.

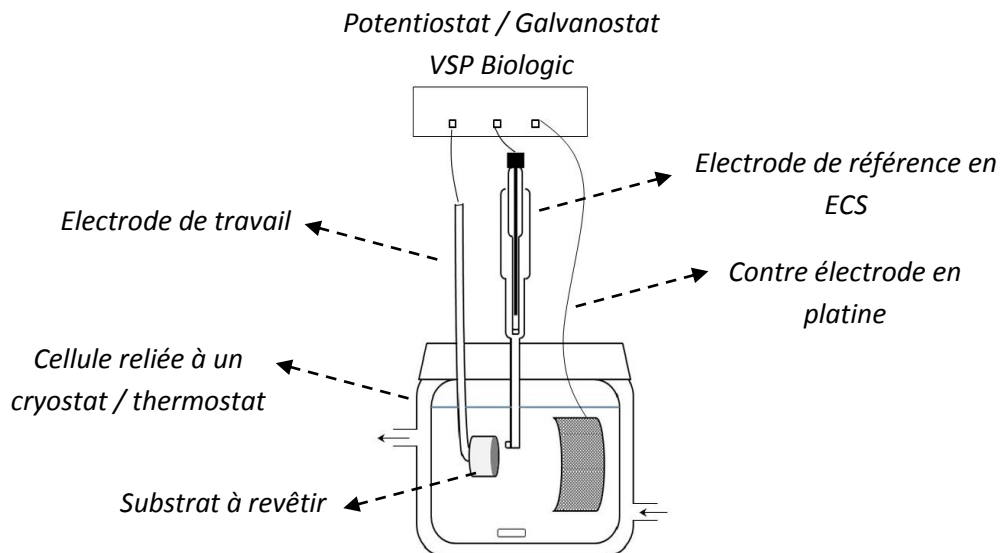


Figure II.1 : Montage d'électrodéposition utilisé dans notre étude.

Les caractéristiques du bain utilisé et la procédure mise en place pour garantir la reproductibilité des dépôts seront décrites successivement dans les parties suivantes.

A.I.1 Caractéristique du bain d'électrodéposition

Le bain d'électrodéposition utilisé dans notre étude a été choisi d'après les travaux de Yamasaki *et al.* [Yamasaki1998]. Le rôle de ses différents composants a été décrit en détail dans le chapitre I (§ C.I). Le tableau II.1 synthétise les principales caractéristiques du bain utilisé dans notre étude. Le protocole de préparation de ce bain (nommé « a » par la suite) est décrit en détail dans l'annexe II.1. Lors de l'électrodéposition, le bain est mis sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté.

Tableau II.1 : Composition chimique et rôle des constituants du bain d'électrodéposition « a ».

Constituants	Formule chimique	Concentration		Rôle de constituant
Chlorure d'ammonium	NH ₄ Cl	0,5 M	26,75 g/L	Agent complexant
Citrate de sodium dihydraté	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O	0,5 M	147,05 g/L	Agent complexant
Tungstate de sodium dihydraté	Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	0,14 M	46,18 g/L	Source de tungstène
Sulfate de nickel hexahydraté	NiSO ₄ .6H ₂ O	0,06 M	15,77 g/L	Source de nickel
Bromure de sodium	NaBr	0,15 M	15,43 g/L	↗ conductivité

La valeur du pH initial du bain est aux alentours de 9-9,2. Notons que d'une façon systématique nous avons observé une diminution de pH jusqu'à 7-7,5 après la phase de déposition, qui sera décrite par la suite. Le bain d'électrodéposition est changé pour chaque dépôt afin d'obtenir des alliages de bonne qualité et de garantir la bonne reproductibilité des essais. Le volume de bain varie entre 250 et 400 mL suivant les dimensions de l'électrode de travail.

A.I.2 Caractéristique des substrats en nickel et en cuivre

Les substrats utilisés au cours de notre étude sont des métaux polycristallins de nickel (pureté de 99% et 99,7%) et de cuivre (pureté de 99,9%). Ce dernier a été choisi initialement dans le but de pouvoir le dissoudre dans l'acide chromique après l'élaboration de dépôt [Schuh2002, Sriraman2006], pour faciliter l'analyse par certaines techniques. Cependant cela n'a pas pu être réalisé en raison des réglementations sur l'utilisation de ce produit dans notre laboratoire. Notons que nous n'avons pas observé de modification du revêtement selon le substrat choisi. D'après nos résultats, le changement de substrat ne semble pas avoir d'influence sur le dépôt élaboré. Ces substrats, fournis par la société Goodfellow, sont sous la forme de barreaux cylindriques de diamètre 1,5 cm pour le cuivre, 1,65 cm pour le nickel de haute pureté (99,7 %) et de 3 cm pour le nickel moins

pur (pureté de 99%). Les deux substrats en nickel ont subi un traitement thermique de type recuit. Seul le nickel de haute pureté a été analysé en EBSD (Electron Backscattered Diffraction) pour déterminer sa taille de grains et sa texture cristallographique dans le cadre des travaux de thèse de M. Sahal [Sahal2006a]. Les analyses ont montré une taille moyenne de grains de 168 μm pour cet échantillon et l'absence d'une texture cristallographique marquée. Les substrats sont découpés dans les barreaux pour obtenir des cylindres d'une épaisseur proche de 2mm. Les échantillons sont ensuite enrobés dans une résine transparente de type époxy (résine MECAPREX MA2) afin d'assurer une bonne adhérence avec le métal. Dans le cas des substrats de nickel, du vernis LACOMIT a été appliqué sur les bords des échantillons avant enrobage pour garantir une bonne étanchéité entre l'échantillon et la résine. Une vis est soudée sur une plaque de cuivre et fixée sur la face à l'arrière des échantillons à l'aide de laque d'argent, pour assurer une bonne conductivité (cf. figure II.2).

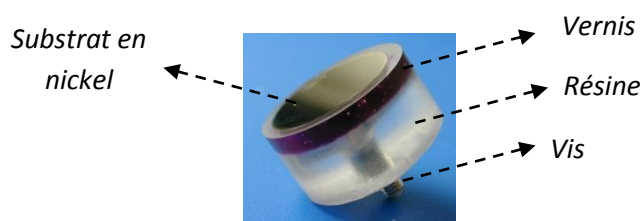


Figure II.2 : Exemple d'échantillon enrobé en résine transparente.

La préparation de surface effectuée sur les substrats consiste en un polissage mécanique avec des papiers abrasifs aux grains de carbure de silicium avec une taille allant de 46 à 5 μm (grade de 320 à 4000), suivie d'une étape de polissage finale (1 à 2 min) avec de la pâte diamantée ayant des grains d'une taille moyenne de 1 μm . L'échantillon est ensuite nettoyé à l'éthanol sous ultrasons, rincé à l'eau Milli-Q et puis séché avec un gaz dépoussiérant pur (SOUFFL'SEC). Avant chaque expérience, la résistance de l'échantillon est mesurée afin de vérifier le bon contact électrique entre la vis et l'échantillon (inférieure à 0,1 Ω).

Après avoir préparé la surface de substrat, l'échantillon est monté sur une canne. Ensuite, l'électrode de travail et l'électrode de référence sont positionnées sur le couvercle en verre et sont immergées dans la cellule contenant la solution (chauffée préalablement pendant 30 min à l'aide du thermostat). Un essai de voltamétrie cyclique (d'une durée de 2 min d'environ) est réalisé afin de contrôler le bain et les connexions avant l'élaboration des dépôts.

A.II Méthode voltamétrie cyclique

Le comportement électrochimique du bain électrolytique peut être étudié à l'aide de la voltamétrie cyclique. Elle permet de visualiser les différentes réactions se produisant à la surface de l'électrode de travail lors de l'électrodéposition. Le potentiel entre l'électrode de travail et la contre électrode varie linéairement dans une gamme variant du potentiel initial E_i au potentiel final E_f , avec une vitesse de balayage (v) dépendant des cinétiques des réactions [Girault2007]. Cette variation de potentiel conduit à une modification de courant suite aux réactions d'oxydation et de réduction des composés à l'interface métal/solution. Le courant mesuré est enregistré en fonction du potentiel et la courbe obtenue est appelée un voltammogramme. Nous avons utilisé le potentiostat VSP Biologic, et effectué un balayage aller/retour entre le potentiel initial de $-0,2 \text{ V}/E_{oc}$ (E_{oc} le potentiel d'abandon) et le potentiel final de $-1,6 \text{ V}/E_{ref}$ avec une vitesse de balayage de $V_b = 20 \text{ mV/s}$. Il faut souligner que le temps entre le dernier polissage et l'essai de voltamétrie doit être suffisamment court et identique pour tous les essais afin de garantir une bonne reproductibilité des résultats.

A.II.1 Effet des composés métalliques à 65°C

La figure II.3 présente un exemple des voltammogrammes obtenues dans un bain avec et sans les composés métalliques à une température de 65°C. La comparaison des courbes obtenues dans les bains de nickel et de Ni-W avant l'électrodéposition à $\text{pH} \sim 9$ avec celle en présence uniquement des sels porteurs (obtenue en absence de sulfate de nickel et de tungstate de sodium au même pH) est présentée en figure II. 3 (a) et (b). En présence uniquement des sels porteurs, une augmentation (en valeur absolue) du courant au-delà d'un potentiel d'environ -800 mV/ESH traduit la réaction de réduction de l'eau sur le substrat (thermodynamiquement possible en dessous de $-0,54 \text{ V/ESH}$). Comme cela est présenté en figure II.3 (a), en présence des sels de nickel dans le bain un épaulement est observé entre -900 et -110 mV/ESH , ce qui correspond à la réaction de réduction des espèces métalliques sur le substrat. On note par la suite que la réaction de réduction de l'eau se produit dans le même domaine de potentiel, et la courbe se superpose alors avec celle issue du bain de sel porteur. Lorsque la concentration en tungstate de sodium dans le bain augmente une nette augmentation des cinétiques est observée, et notamment pour la REH, qui tend à masquer les autres phénomènes. Généralement à une densité de courant donnée (ex. $j = 50 \text{ mA/cm}^2$), le potentiel de réduction en présence de tungstate de sodium dans le bain est moins négatif que celui déterminé en absence de tungstate de sodium (cf. figure II.3 a).

D'après la figure II.3 b, le voltammogramme obtenu après le dépôt de nickel semble être plus modifié que celui obtenu après le dépôt de Ni-W. Dans le chapitre I nous avons vu que le chlorure d'ammonium est un agent complexant pour le nickel et le tungstène. En plus de son rôle complexant,

ce composé peut rendre le bain moins stable en raison de sa volatilité, notamment à des températures de bain assez élevées [Younes2000]. En absence de tungstate de sodium, nous pouvons supposer que l'instabilité du bain est liée à la présence plus importante de ce composé sous forme non complexée. Selon la comparaison des courbes CV sur la figure II.3 (c), lorsque la concentration en tungstate de sodium dans le bain est augmentée la cinétique des réactions cathodiques augmentent de façon marquée, cependant il est difficile de mettre en évidence un pic caractéristique de la réduction du tungstène. Les évolutions observées donc suggèrent une augmentation de la cinétique de réduction de l'eau lorsque la concentration en tungstate de sodium dans le bain augmente.

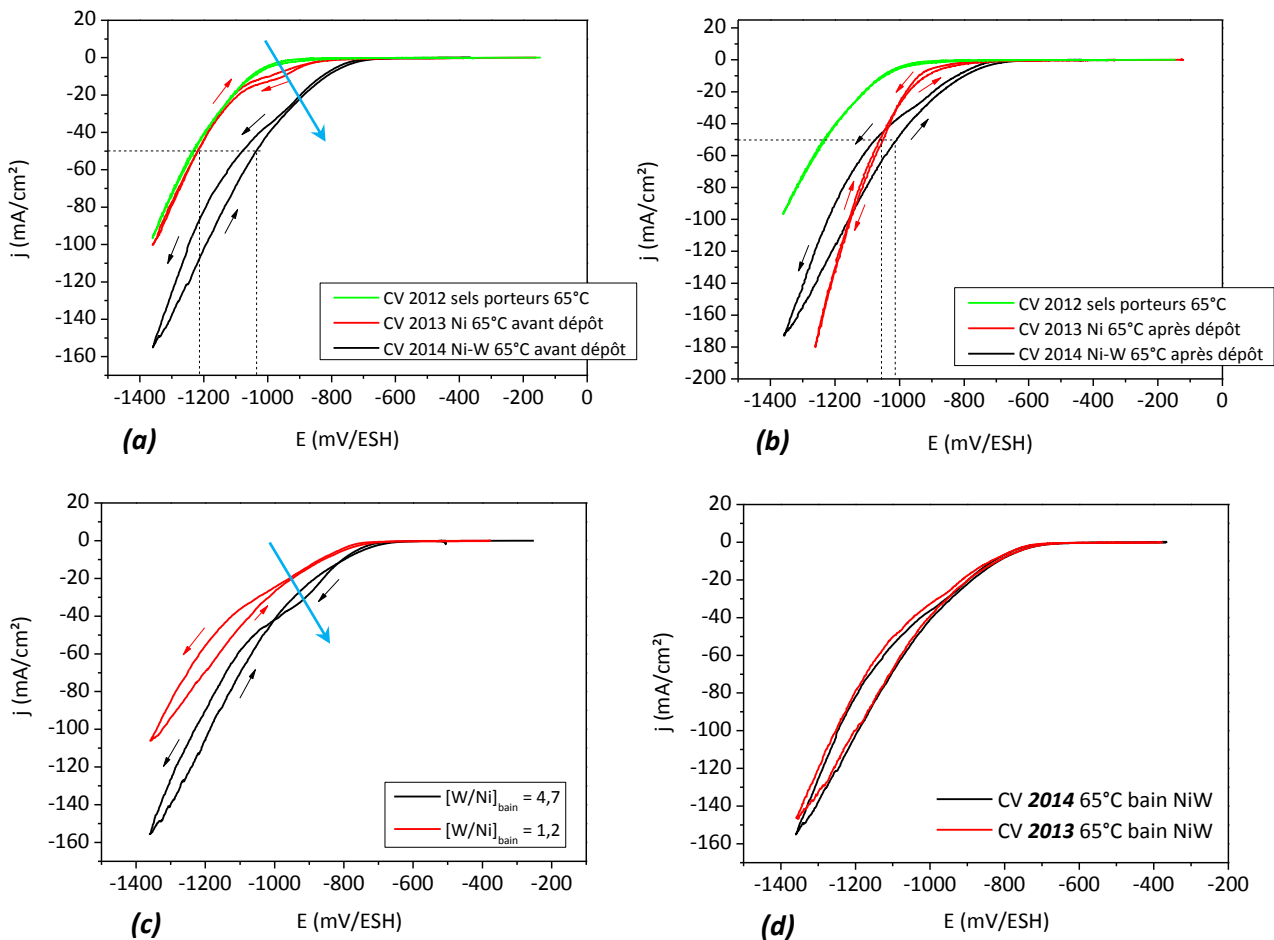


Figure II.3 : Exemple des voltammogrammes obtenues à 65°C dans les bains de nickel et de Ni-W (a) avant électrodéposition (b) après électrodéposition, comparées avec la courbe des sels porteurs, (c) effet de la concentration en tungstate de sodium et (d) exemple de reproductibilité.

Un exemple de reproductibilité des résultats est présenté en figure II.3 (d).

A.II.2 Effet de la température du bain

Les températures du bain d'électrodéposition dans cette étude sont 25, 45 et 65°C. La figure II.4 présente les voltammogrammes obtenus aux deux températures extrêmes, 25 et 65°C et montre qu'entre ces deux températures, la cinétique des réactions cathodiques augmente de façon marquée avec la température. On note également que le potentiel de réduction est plus négatif à 25° par rapport à 65°, ce qui pourrait être directement lié à la nature des complexes métalliques présents à ces deux températures [García-Urrutia2011]. Comme il a été montré à 65°C, il semble que la modification du bain après l'électrodéposition soit faible. La seule différence marquée détectée entre les courbes avant et après le dépôt est une augmentation de la densité de courant, probablement liée à la variation de pH.

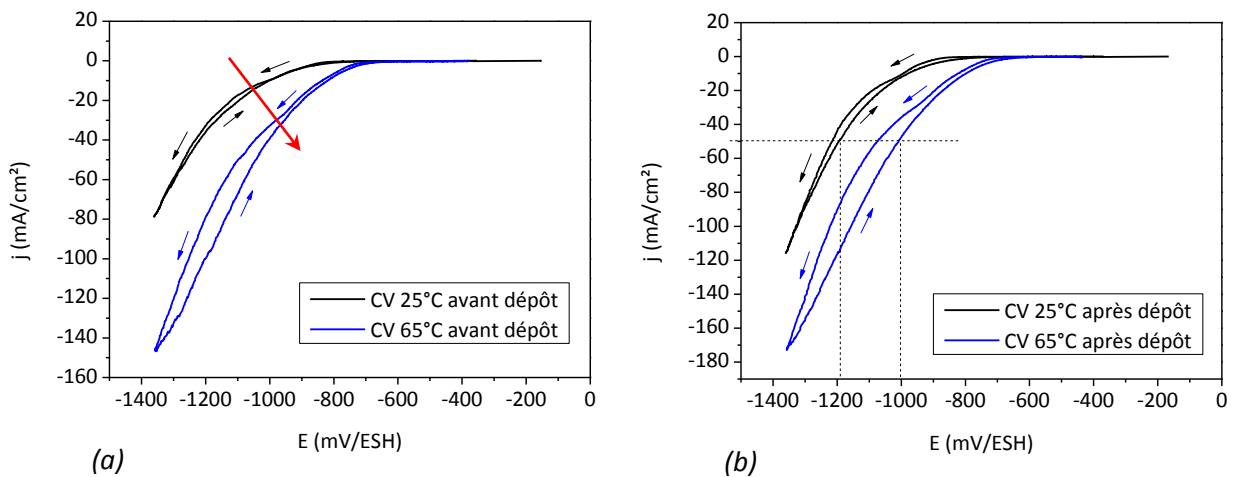


Figure II.4 : Effet de la température du bain d'électrodéposition Ni-W sur les voltammogrammes (a) avant électrodéposition, (b) après électrodéposition.

Le voltammogramme obtenu dans notre étude à 25°C peut être comparé à celui présenté dans les travaux de Chassaing *et al.* [Chassaing2004], obtenu à 30°C dans un bain d'électrodéposition de Ni-Mo à pH 9,5 (cf. figure II.5 1b).

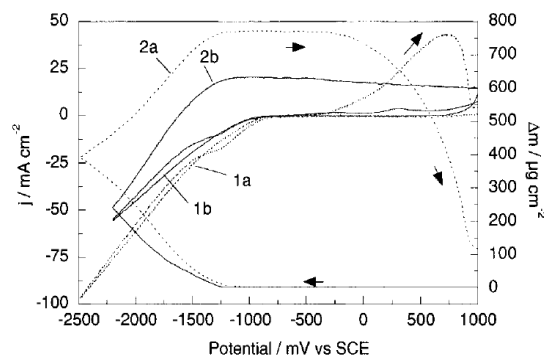


Figure II.5 : Voltammogramme obtenue dans le bain d'électrodéposition Ni-Mo à 30°C d'après Chassaing *et al.* [Chassaing2004] (1a) pH 8,5 et (1b) pH 9,5.

Les mécanismes réactionnels dans les systèmes Ni-Mo et Ni-W étant comparables [Brenner1963], une corrélation peut être mise en évidence entre les courbes comparées. L'augmentation de la densité de courant pour des valeurs de pH plus faible dans leur étude a été attribuée à la réaction d'évolution d'hydrogène, ce qui peut aussi expliquer l'augmentation observée dans notre étude après l'électrodéposition avec la diminution de pH de 9 à 7,5. L'effet observé étant plus marquée dans le cas du nickel, cela peut être aussi lié à la stabilité des complexes formés dans le bain.

A.III Méthode chronopotentiométrique

Dans cette étude, les alliages ont été élaborés à courant imposé en régimes continu et pulsé. Il est souvent rapporté que l'électrodéposition en régime pulsé permet d'améliorer la distribution de courant et de diminuer les effets importants de bords observés en courant continu, mais aussi de contrôler la morphologie, la microstructure et la composition des dépôts Ni-W [Landolt2003, Detor2007b, Ruan2008, Sassi2012, Argañaraz2012]. Les régimes de courant utilisés dans notre étude sont présentés en figure II.6. En régime de courant continu, une intensité de courant constante est appliquée entre l'électrode de travail et la contre électrode et la variation du potentiel de l'électrode est enregistrée en fonction du temps de l'élaboration (cf. figure II.6 a). En régime de courant pulsé simple, un courant cathodique est imposé pendant le temps cathodique (t_c) suivie d'un courant nul pendant un temps de pause (t_{off}) (cf. figure II.6 b). En régime de courant pulsé inverse (où l'électrode change la polarité), un courant anodique imposé pendant le temps anodique (t_a) remplace le courant nul en pulsé simple (cf. figure II.6 c) [Nguyen1998]. Un rapport cyclique en pulse simple est déterminé à partir des temps de l'impulsion et de relaxation (ms) selon l'équation suivante :

$$\theta = \frac{t_c}{t_c + t_{off}} \quad (II.1)$$

En régime pulsé simple, la densité de courant moyenne (mA/cm^2) est déterminée à partir de la densité de courant imposée (j_c) et le rapport cyclique :

$$j_m = \frac{j_c \times t_c}{t_c + t_{off}} \quad (II.2)$$

Et dans le cas d'un régime pulsé inverse la densité de courant moyenne sera :

$$j_m = \frac{(j_c \times t_c) - (j_a \times t_a)}{t_c + t_a} \quad (II.3)$$

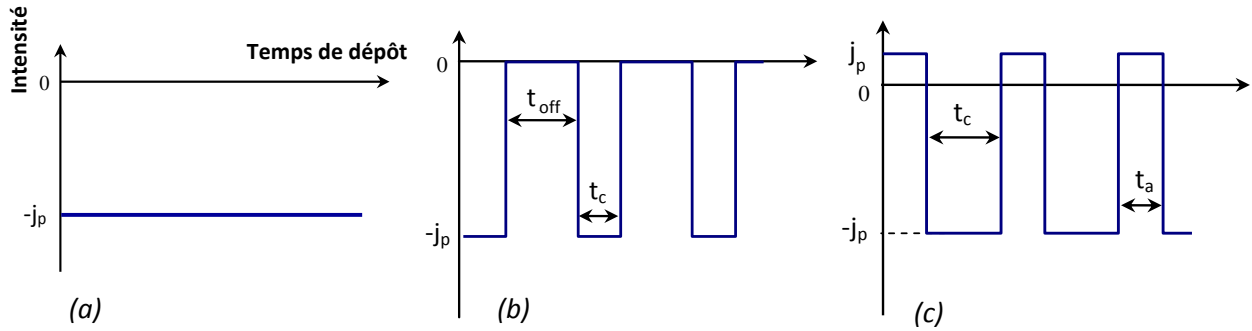


Figure II.6 : Représentation de trois régimes de courant utilisés (a) courant continu, (b) courant pulsé et (c) courant pulsé inverse.

Dans notre cas, la densité de courant imposée varie de 10 à 400 mA/cm² en régime continu et la densité de courant moyenne en régime pulsé varie de 400 à 600 mA/cm² suivant la surface des électrodes. Le temps de l'élaboration de dépôt a été calculé à l'aide de la loi de Faraday pour déposer des couches de 50 µm selon l'équation suivante (Annexe II.2) :

$$\text{temps de dépôt} = \frac{F \times e}{j \times \left[\left(\frac{x}{2} \times \frac{M_{Ni}}{\rho_{Ni}} \right) + \left(\frac{y}{6} \times \frac{M_W}{\rho_W} \right) \right]} \quad (II.4)$$

Avec « F » la constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹), « e » l'épaisseur de dépôt, « j » la densité de courant imposée (la densité de courant moyenne dans le cas du régime pulsé), M_{Ni} et M_w les masses molaires du nickel et du tungstène, ρ_{Ni} et ρ_w les masses volumiques du nickel et du tungstène et « x » et « y » les fractions atomiques en nickel et tungstène. Cette relation ne prend pas en compte les réactions cathodiques parasites, telles que la réduction des protons qui diminuent le rendement d'électrodéposition. La prise de masse de l'échantillon avant et après le dépôt, nous permet d'estimer le rendement d'électrodéposition. Pour chaque condition d'élaboration, un premier dépôt est réalisé afin d'évaluer la composition et le rendement. Le temps nécessaire pour obtenir un dépôt de 50 micromètres d'épaisseur est ensuite recalculé, pour chaque condition d'élaboration.

B. Techniques de caractérisation microstructurale

Dans le chapitre I nous avons montré que la microstructure des alliages est influencée par les paramètres d'élaboration (densité de courant appliqué, température, composition du bain ...). Afin d'évaluer l'influence de ces différents paramètres sur la microstructure, nos alliages sont systématiquement analysés par la Diffraction des Rayons X (DRX) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et/ou la Microscopie Optique. Des analyses complémentaires en Microscopie électronique à Transmission (MET) et Diffraction des Electrons rétrodiffusés (EBSD) ont été

effectuées sur certains alliages. Le principe de ces techniques est décrit dans les paragraphes suivants.

B.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique permet d'identifier les différentes phases et d'obtenir des informations sur la microstructure (mise en évidence d'une texture cristallographique, estimation de taille de grains ...). L'appareil utilisé dans cette étude est un diffractomètre Bruker Advance AXS modèle D8. Le schéma conventionnel d'un diffractomètre est donné en figure II.7 (a) d'après [Broll1996]. Dans notre appareil la source des rayons X est fournie par une anticathode en cuivre ($\lambda_{K\alpha Cu} = 0,154056 \text{ nm}$). La largeur du faisceau est contrôlée par la taille des fentes utilisées afin d'obtenir une résolution optimale.

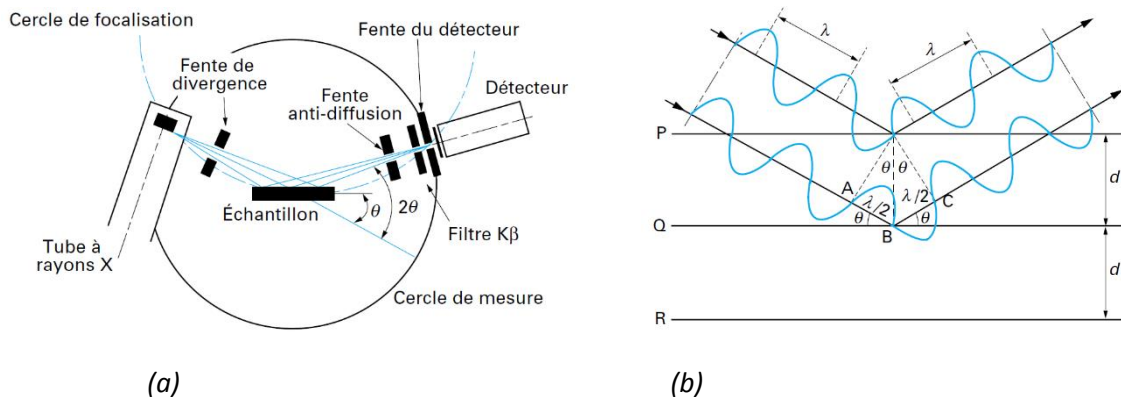


Figure II.7 : (a) Schéma d'un diffractomètre, (b) représentation de la Loi de Bragg dans le cas d'échantillon en poudres des cristaux non texturés d'après [Broll1996].

Dans notre cas, la largeur des fentes avant et après l'échantillon est de 0,6 mm et celle de la fente placée avant le détecteur est de 1 mm. Pour pouvoir détecter les plans cristallins parallèles à la surface des alliages électrodéposés le mode d'analyse symétrique ($\theta/2\theta$) a été choisi. Le principe de diffraction par cette technique peut être décrit par la loi de diffraction de Bragg (cf. figure II.8 b), selon laquelle le faisceau généré par la source arrive parallèlement à la surface de l'échantillon sous un angle incidence de Bragg θ . Ce faisceau est réfléchi ensuite sous le même angle sur une famille de plans réticulaires $\{hkl\}$ (h, k et l indices de Miller) de distance réticulaire d_{hkl} . Selon la figure II.7 (b) nous aurons : $AB + CB = 2d \sin \theta$ et $AB + CB = n\lambda$, donc [Guinebretière2006] :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (II.5)$$

Où : d = distance interréticulaire des plans de famille $\{hkl\}$

λ = longueur d'onde du faisceau diffracté.

Les dimensions du réseau cristallin sont les paramètres déterminant les directions des faisceaux diffractés [Broll1996]. A titre d'exemple dans le cas d'un système cubique la distance interréticulaire s'écrit selon l'équation suivante [Mornioli1998] :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (II.6)$$

A partir de laquelle nous pouvons déterminer le paramètre de maille dans un système cubique :

$$a = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (II.7)$$

Un exemple de diffractogramme obtenu sur des substrats en Cuivre et en Nickel (Ni-D) est présenté en figure II.8. Le protocole d'analyse en mode θ - 2θ consiste en un balayage dans un domaine d'angle allant de 40° à 100° en 2θ , avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de 5s. Une fois les courbes brutes obtenues, le bruit de fond et la raie $K\alpha_2$ du Cuivre sont supprimés systématiquement. Afin d'identifier les phases et les structures cristallographiques, la position des raies de diffraction et leurs intensités sont comparées avec celles des données fournies dans les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) du nickel (JCPDS 00-004-0850) et du cuivre (JCPDS 00-004-0836).

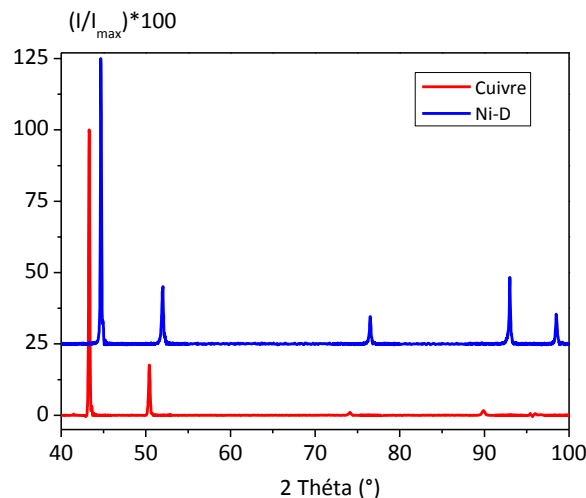


Figure II.8 : Exemple de diffractogrammes obtenu pour les substrats en cuivre et en nickel polycristallin d'une taille moyenne de grains de $168 \mu\text{m}$.

Un indice de texture $N_{(hkl)}$ peut être déterminé à partir des données expérimentales et théoriques (JCPDS) des raies de diffraction afin d'évaluer la texture préférentielle des revêtements électrodéposés [Watanabe2004]. Pour cela, une intensité relative des pics est d'abord calculée selon la relation (II.8). Ensuite, les valeurs obtenues sont divisées par l'intensité relative des raies théoriques correspondant à un échantillon non texturé (IFR), calculée à partir des valeurs données

dans la fiche JCPDS, afin d'obtenir un indice de texture pour une famille de plan cristallographique donné (relation II.9).

$$\text{Pour la famille } \{111\}: \quad IF_{\{111\}} = \frac{I_{\{111\}}}{I_{\{111\}} + I_{\{200\}} + I_{\{220\}} + I_{\{311\}} + I_{\{222\}}} \quad (\text{II.8})$$

$$N_{\{111\}} = \frac{IF_{\{111\}}}{IFR_{\{111\}}} \quad (\text{II.9})$$

Il faut souligner que la texture déterminée par ces calculs est indicative. Des analyses complémentaires sont nécessaires afin de confirmer la texture déterminée, telles que l'EBSD ou l'analyse par la méthode de Rietveld, proposée récemment par Indyka *et al.* [Indyka2014] pour déterminer la texture dans des alliages électrodéposés de Ni-W.

L'équation de Scherrer est souvent utilisée pour estimer la taille de grains dans les dépôts nanocristallisés de nickel et Ni-W à partir de l'élargissement des raies de diffraction [Yamasaki1998, Watanabe2004, Mishra2004, Giga2006, Detor2007b, Borgia2011] :

$$B = \frac{k \times \lambda}{L \times \cos\theta} \quad (\text{II.10})$$

Avec « B » la largeur à mi-hauteur, « L » la dimension linéaire moyenne (taille de grains) et « k » la constante de Scherrer 0,9 [Mishra2004]. Cependant, la valeur de la taille de grains déterminée par cette formule dépend de nombreux paramètres comme le choix de la raie, la largeur utilisée (largeur intégrale IB ou largeur à mi-hauteur FWHM), la forme, les dimensions, la symétrie, la distribution des cristallites ... [Langford1978, Krill1998, Zhang2003]. D'autre part, il est établi qu'en plus de l'effet de la taille de grains, l'élargissement des raies de diffraction peut être provoqué par d'autres facteurs, tels que les hétérogénéités du paramètre de maille des cristallites, les déformations non uniformes à l'intérieur de chaque cristallite (microdéformations), les fautes d'empilements ... [Williamson1953, Reimann1997, Kerber2011].

Dans le cas des dépôts Ni-W, généralement, le pic {111} est utilisé pour estimer la largeur. Pour nos alliages ce pic a été modélisé par une distribution Lorentzienne avec le logiciel Origin afin d'estimer correctement la largeur à mi-hauteur FWHM (cf. figure II.9). Notons que la largeur des raies de nos diffractogrammes a été corrigée préalablement par l'élargissement expérimental estimé en utilisant un échantillon standard de LaB6. Il faut souligner que la formule de correction varie selon le mode de modélisation.

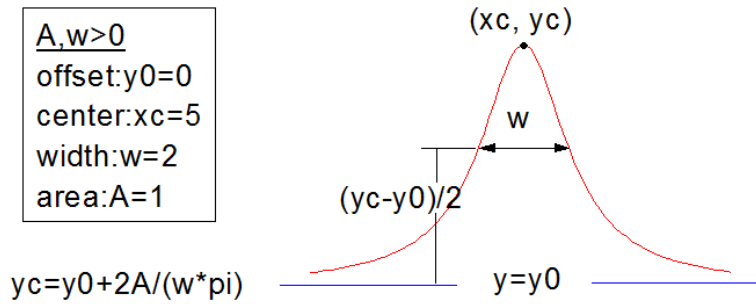


Figure II.9 : Estimation de la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) par le logiciel Origin.

Comme nous l'avons mentionné, la largeur de la raie de diffraction peut être aussi liée à la présence des microdéformations à l'intérieur des grains, ce qui n'est pas pris en compte par l'équation de Scherrer. Pour cela, nous nous sommes basés sur la relation proposée par Reimann *et al.* [Reimann1997] pour analyser les raies de diffractions en termes de microdéformation :

$$\beta \cos \theta \approx \frac{\lambda}{d} + \frac{2(2\pi \langle \sigma^2 \rangle)^{1/2} \sin \theta}{E_{hkl}} \quad (\text{II.11})$$

Avec β la largeur intégrale des raies, d la taille moyenne des régions de diffusion cohérente et $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ la moyenne quadratique des contraintes. Le premier terme de cette équation correspond à la formule de Scherrer (cf. équation II.10), pour lequel la constante de Scherrer est prise égale à 1, et le deuxième terme permet l'estimation des contraintes internes liées aux micro-déformations associées aux jonctions entre grains en prenant en compte des hypothèses sur la distribution des microdéformations. Il faut souligner que cette approche est principalement qualitative et comparative, car nous ne disposons pas de connaissance suffisante sur la forme exacte des grains et leur distribution, ainsi que sur la distribution des microdéformations.

B.II Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le Microscopie Electronique à Balayage (MEB) à notre disposition est un MEB FEI Phillips FEG/ESEM quanta 200 qui fonctionne sous une tension d'accélération de 20 kV, un vide de 10^{-6} mbar, avec une résolution de 3 nm. Cette technique nous a permis d'analyser la morphologie et la composition chimique de nos dépôts à l'aide de trois signaux résultants de l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon : les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X. La morphologie de surface est souvent étudiée à partir des images obtenues avec les électrons secondaires ayant une faible énergie. Les électrons rétrodiffusés qui possèdent une énergie cinétique plus élevée permettent d'obtenir des informations liées à la chimie de surface du matériau, puisque les éléments avec un numéro atomique élevé conduisent à une réémission plus importante des électrons rétrodiffusés que les autres éléments. Les analyses dispersives en énergie (EDS) couplées

avec le MEB nous ont permis d'évaluer la composition chimique et d'avoir une première estimation du niveau de contamination dans nos dépôts. Pour l'analyse des coupes transverses par cette technique, un protocole de préparation de surface a été mis en place. Pour cela les dépôts sont d'abord délicatement découpés avec une microtrancheuse et enrobés à l'aide d'une enrobeuse sous vide à une pression d'environ - 0,9 bar par rapport à la pression atmosphérique (0,11 bar). La face à analyser est ensuite polie jusqu'au papier abrasif au carbure de silicium de grade 2400 (granulométrie de 15 μm). Le dernier polissage est effectué sur une feutrine avec une pâte diamantée (taille moyenne de grains de 1 μm) parallèlement au substrat afin de ne pas générer d'artefacts sur le dépôt. Un mélange 50-50 d'acide acétique et d'acide nitrique fraîchement préparé est utilisé à 21-22°C pour une attaque chimique de 10 à 15 secondes de la face à observer.

B.III Diffraction des Electrons Rétrodiffusés (EBSD)

Cette technique permet d'accéder à la taille de grains, à la nature des joints de grains et aux orientations cristallographiques dans un matériau polycristallin. Comme illustré en figure II.10 (a), l'échantillon est placé dans la chambre du microscope électronique et il est incliné à 70° par rapport à la lentille du microscope ce qui favorise une émission maximale des électrons rétrodiffusés [Baudin2010]. La focalisation du faisceau d'électrons sur la surface d'échantillon est ajustée à l'aide de la taille de spot (3,6) et de la tension d'accélération (20 kV). Parmi les électrons incidents qui arrivent sur la surface de l'échantillon certains sont en condition de Bragg. La diffraction de ces électrons par une famille de plans donnée entraîne la formation de deux cônes de diffraction fortement ouverts (cf. figure II.10 a).

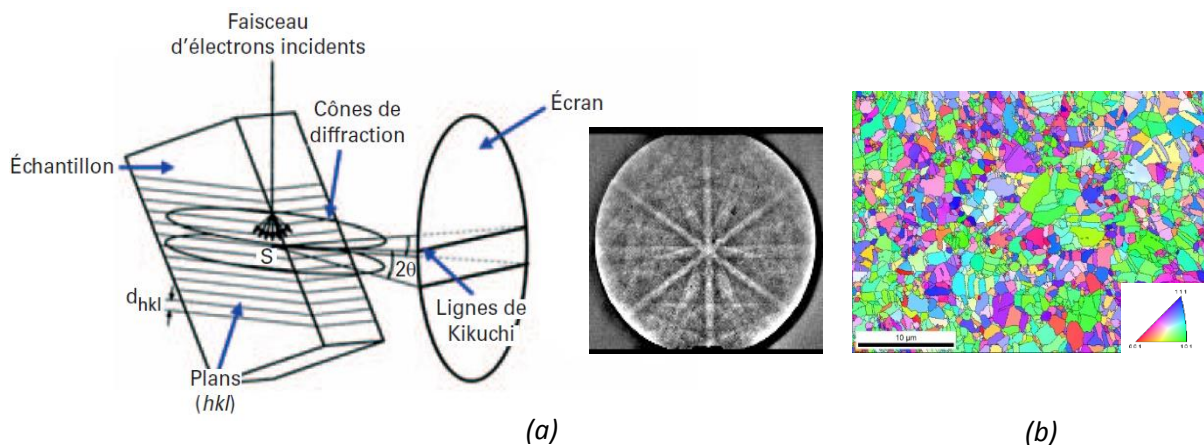


Figure II.10 : (a) Schéma de principe de formation des diagrammes de Kikuchi d'après [Baudin2010], (b) Cartographie EBSD obtenue sur un dépôt de Ni-W à 1,5 %at. de tungstène.

L'intersection de ces deux cônes avec un écran phosphorescent, qui se trouve directement dans la chambre d'analyse du microscope, donne lieu à la formation de plusieurs paires de lignes de

Kikuchi qui constituent le diagramme de Kikuchi. Cette démarche permet d'accéder à une cartographie d'orientation cristallographique de l'échantillon (cf. figure II.10 b). La limite de résolution de ces cartographies dépend à la finesse du faisceau d'électrons et le pas d'analyse. Dans notre cas, le pas d'analyse varie de 40 nm à 500 nm suivant la taille de grains déterminée pour les dépôts en DRX.

Comme cette technique permet d'analyser des profondeurs sous la surface de l'échantillon de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, il faut donc préparer soigneusement la surface à caractériser. Les essais de polissage électrolytique sur les alliages Ni-W n'ayant pas permis d'obtenir des états de surface de bonne qualité, nous avons réalisé un polissage mécanique avec des suspensions de particules d'alumine (OPA) et de diamant (DPA), avec une taille de particules de 3 μm et $\frac{1}{4}$ μm , successivement, afin de réduire les rayures et les déformations. Après avoir analysé un substrat de nickel (Ni-D) préparé selon ce protocole, nous avons constaté la difficulté d'obtenir les diagrammes de Kikuchi en raison de l'oxydation de surface lors du polissage mécano-chimique. Pour cela un autre protocole de préparation de surface a été mis en place en utilisant la solution utilisée pour la préparation des lames minces et sera décrit dans le paragraphe suivant.

Les cartographies d'orientation cristallographique obtenues sont ensuite analysées à l'aide du logiciel TSL OIM-Analysis 5 Software (Orientation Imaging Microscopy) pour déterminer la taille de grains, la fraction des joints de grains spéciaux et généraux (ou Random), les orientations cristallographiques et les figures de pôles. Ce logiciel nous permet d'étudier la texture à partir de la représentation des orientations cristallographique en figures de pôle (FP) et figures de pôle inverses (IPF). La figure de pôle (FP) est une projection stéréographique de la répartition de la normale d'un plan cristallographique $\{hkl\}$ pour chaque grain dans le repère d'échantillon du matériau étudié [Esnouf2011]. La construction de la figure de pôle pour une famille de plan $\{110\}$ d'un réseau cubique est présentée en figure II.11.

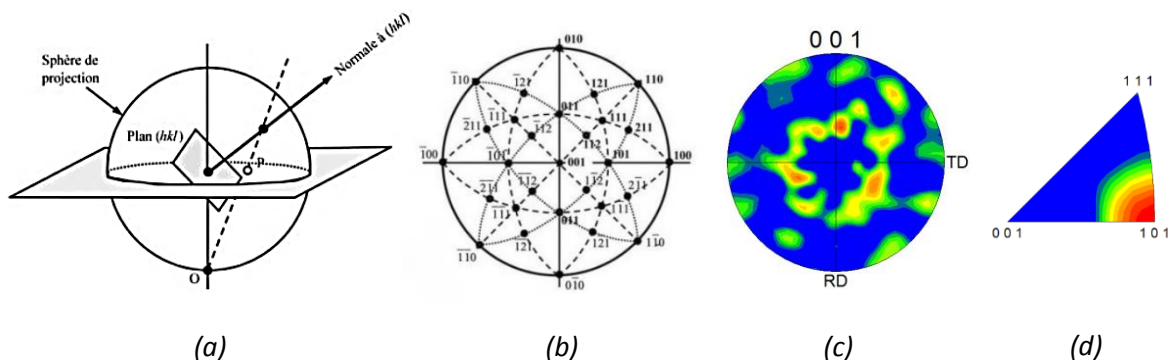


Figure II.11 : (a) Construction du pôle p d'un plan réticulaire (hkl) par projection stéréographique (b) Exemple de la projection stéréographique standard (001) d'un réseau cubique d'après [Esnouf2011], (c) Exemple d'une figure de pôle, (d) Exemple d'une figure de pôle inverse.

Dans le cas d'une figure de pôle inverse (IFP), la distribution de la normale à l'échantillon est représentée dans un repère cristallographique pour chaque grain et rapporté ensuite à un système cristallin de référence qui est dans notre cas le système cubique à faces centrées (CFC) (cf. figure II.11 d). Cette représentation nous permet de mieux visualiser l'orientation préférentielle des plans cristallographique dans un matériau texturé selon l'axe de croissance (normale au plan d'un balayage EBSD).

B.IV Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La caractérisation microstructurale des dépôts à une échelle plus fine a été effectuée par cette technique, dans laquelle l'échantillon peut être observé par transparence avec un faisceau d'électrons. L'appareil utilisé dans notre étude est de type JEOL JEM 2011. Le faisceau d'électrons est obtenu en chauffant une pointe de tungstène jusqu'à environ 2600°C. L'application d'une différence de potentiel de 200 kV permet ensuite d'accélérer les électrons libérés par l'échauffement de la pointe. Un vide de 10^{-7} à 10^{-10} est nécessaire pour que le faisceau d'électrons se propage correctement dans la colonne du microscope. Les différents systèmes composés de lentilles magnétiques installés dans la colonne permettent la focalisation du faisceau, la sélection du mode d'image (champ clair, champ sombre, diffraction) et d'agrandir l'image obtenue par la projection des électrons sur un écran fluorescent sont présentés en figure II.12. Une image sur l'écran fluorescent peut être obtenir en focalisant la lentille intermédiaire et le projecteur sur le plan focal image de la lentille objectif. Le diaphragme d'objectif permet de sélectionner les électrons sortant de l'échantillon.

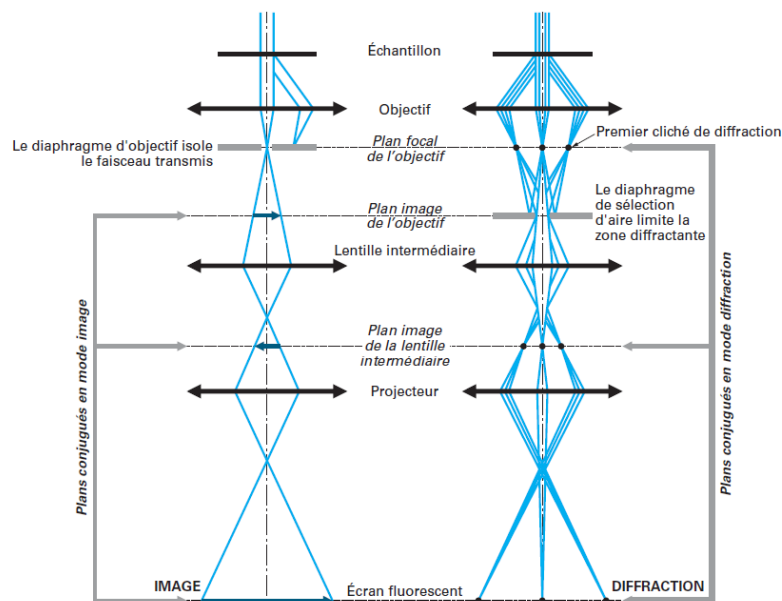


Figure II.12 : Représentation schématique de la formation de l'image et du cliché de diffraction par le passage des électrons à travers les lentilles magnétiques dans la colonne de MET [Karlik2008].

L'image en champ clair est donc composée des zones claires correspondant aux électrons non-diffractés et des zones sombres correspondant aux électrons diffractés. Inversement, dans l'image obtenue en champ sombre les zones claires présentent les électrons diffractés et les zones sombres correspondent aux électrons non diffractés. Les défauts structuraux, tels que les dislocations, peuvent être observés par ce dernier mode d'imagerie. Un exemple d'images obtenues en champ clair et en champ sombre pour le dépôt Ni-W à 3,5 %at. est présenté en figure II.13. Ces images peuvent être obtenues avec une résolution de l'ordre de 10^{-10} m. La formation des clichés de diffraction par cette technique est expliquée en détail dans l'annexe II.3.

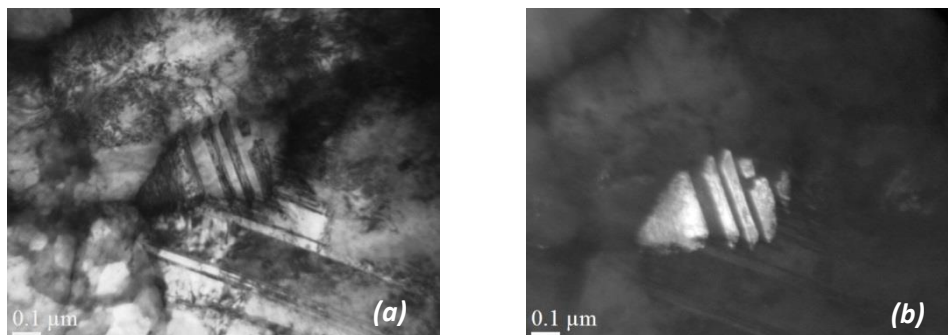


Figure II.13 : Exemple des modes d'imageries (a) en champ clair, (b) en champ sombre pour l'alliage Ni-W à 3,5 %at.

Pour pouvoir faire des observations en transparence, il faut disposer d'un échantillon très mince. Le protocole de préparation des lames mince consiste à découper tout d'abord un carré de dimension de 4 mm × 4 mm et d'une épaisseur de 1 mm (cf. figure II.14 a), puis d'arrondir et amincir ce carré à l'aide des papiers abrasifs (grade 1000 et 1200) à la polisseuse mécanique pour obtenir des lames d'un diamètre de 3 mm et une épaisseur de 120 μm environ (substrat + dépôt). Ensuite une cuvette de 20 μm est creusée du côté substrat à l'aide d'un plot muni d'une vis micrométrique (Dimpler Grinder). Pour cela l'échantillon est mis en rotation sur lui-même et l'abrasion s'effectue à l'aide d'une pate diamanté (1/4 μm) entre l'échantillon et la meule humidifiée, placée perpendiculairement au substrat. Cette cuvette sert de guide pour la dernière étape de préparation, l'amincissement électrochimique par double jet (Tenupol-5), utilisé pour le polissage électrochimique. Dans cette technique, la surface de l'échantillon est dissoute grâce à l'action hydrodynamique d'un jet de la solution dissolvante. Cette préparation permet d'obtenir une surface brillante et d'enlever l'écrouissage engendré par le polissage mécanique. Pour cela, la lame est placée dans un porte échantillon illustré en figure II.15 (a). Comme observé en figure II.15 (b), l'amincissement se fait à l'aide d'une différence de potentiel imposée entre la cathode et l'anode sur les deux côtés de l'échantillon exposés au jet de l'électrolyte. L'électrolyte utilisé est une solution de 25% d'acide nitrique dilué dans du méthanol, refroidie à -20°C.

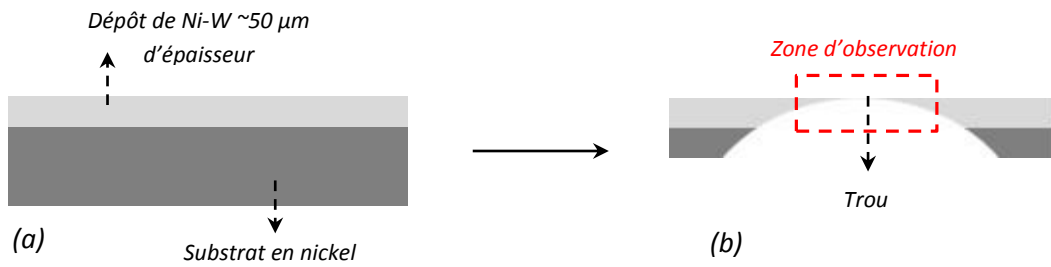


Figure II.14 : (a) Un carré de l'échantillon découpé et préparation de la lame mince (épaisseur ~ 1 mm), (b) La lame mince après amincissement électrochimique.

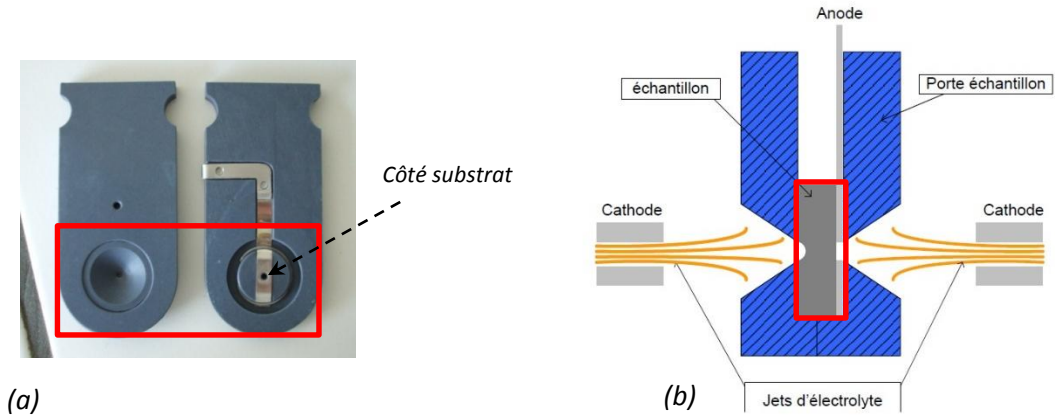


Figure II.15 : (a) Porte échantillon de Tenupol-5, le placement de la lame est montré avec la flèche, (b) Représentation de l'amincissement électrochimique.

Le protocole consiste à réaliser un polissage des deux côtés pendant un temps de 5 à 6 s (Tension 13 V et Intensité 150 – 180 mA), ensuite le côté du dépôt est couvert par un film en parafilm et l'amincissement est repris du côté substrat pendant un temps de 2 à 3 min (Tension 13 V et Intensité 80 – 90 mA). La lame est progressivement amincie jusqu'à la formation d'un trou. Lorsque l'échantillon est percé, le faisceau lumineux (Light Act) passe à travers et celui-ci est détecté par la cellule. La représentation de la lame obtenue après amincissement est donnée en figure II.14 (b).

Le même principe a été utilisé pour la préparation de la surface des échantillons pour l'observation en EBSD. Pour cela, les dimensions initiales ont été conservées, l'étape de cuvetage n'a pas été réalisée et le temps d'électropolissage était de 5 à 6 secondes.

C. Techniques de caractérisation chimique

Différentes techniques de caractérisation de la composition nous ont permis déterminer la teneur en élément d'alliage et d'évaluer le niveau de la contamination, notamment en éléments légers. Ces techniques sont présentées dans les paragraphes suivants.

C.I Spectrométrie de Micro Fluorescence des Rayons X (μ -FluoX)

Cette technique d'analyse chimique élémentaire nous a permis de déterminer les teneurs en éléments d'alliages. L'appareil utilisé dans notre étude est un Bruker M4 Tornado et le tube à rayon X est un filament en Rhodium. Nos analyses ont été réalisées à une tension d'accélération de 35 kV et une intensité de 300 μ A. L'appareil est équipé d'une pompe à vide à palette permettant de travailler sous une pression de 20 mbar dans l'enceinte. Les analyses ont été systématiquement réalisées sous cette pression de 20 mbar. La dimension de la zone d'analyse sur la surface des échantillons est de 25 à 30 μ m, correspondant à la dimension du faisceau. La profondeur de pénétration est en fonction de la nature du matériau et des conditions d'analyse (tension et courant).

Le principe de cette technique est basé sur l'émission d'un rayonnement électromagnétique par fluorescence lorsqu'un atome est excité sous effet d'un rayonnement d'énergie suffisante. Les raies les plus intenses des séries K et L souvent détectées sont $K_{\alpha 1}$ et $L_{\alpha 1}$. Cette technique permet de détecter les éléments du sodium à l'uranium avec une précision d'environ 10 ppm selon les éléments analysés. Les échantillons sont positionnés sur une platine mobile de grande dimension et la mise au point est réalisée par l'intermédiaire de deux caméras optiques (x10 et x100). Le temps d'accumulation est fixé de façon à atteindre un signal suffisant bien résolu (1 millions de coup) pour assurer une bonne déconvolution des pics caractéristiques des éléments.

C.II Spectrométrie d'émission de décharge lumineuse radiofréquence (SDL)

Cette technique, aussi appelée « *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry* » (GDOES), permet d'analyser la composition chimique d'un matériau conducteur en se basant sur l'étude de la lumière émise lors de l'excitation d'un atome, caractéristique des éléments présents dans le matériau. Cette technique n'est pas disponible au laboratoire, et les expériences ont été réalisées à l'Institut Pprime de l'Université de Poitiers en collaboration avec Monsieur Luc Pichon.

La représentation schématique de l'appareil utilisé, de type GD profilerTM (Jobin Yvon, Horiba), est illustrée en figure II.16 (a). D'après notre protocole, l'échantillon à analyser est plaqué sur une anode en cuivre avec un diamètre de 2 mm (cf. figure II.16 b). Ensuite, la chambre anodique

est soumise à un vide secondaire sous circulation de l'argon, l'échantillon se trouve donc en contact avec ce gaz. La polarisation radiofréquence conduit à une ionisation de l'argon, ce qui va le permettre de pulvériser l'échantillon en arrachant des atomes en surface. Ces atomes deviennent aussi ionisés sous l'influence de la polarisation radiofréquence et se trouvent dans un plasma. Par désexcitation de ces ions, des raies caractéristiques des éléments de différentes longueurs d'onde sont émis et puis sont séparées par un polychromateur et sont envoyées sur des détecteurs.

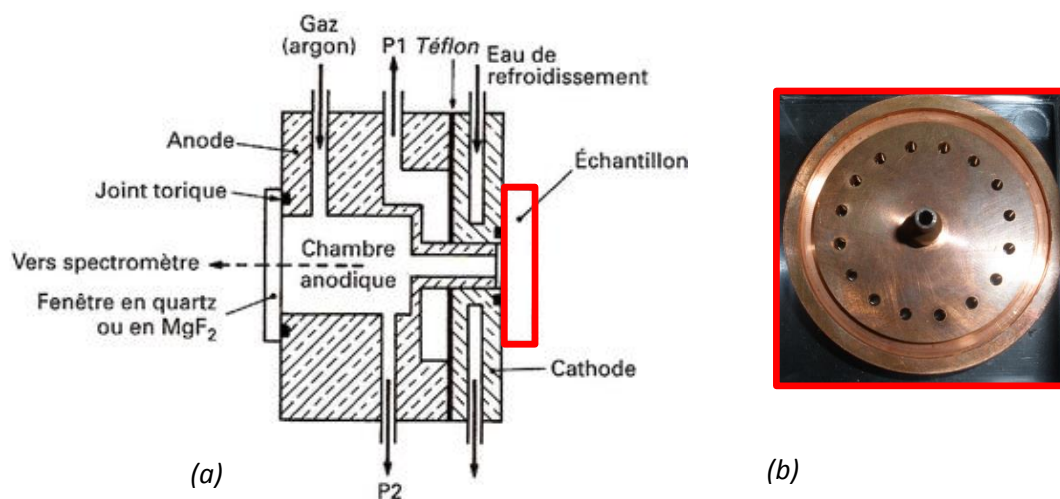


Figure II.16 : (a) Représentation schématique de spectromètre d'émission de décharge lumineuse radiofréquence, (b) Anode en cuivre avec un diamètre de 2 mm.

Des échantillons de référence ayant des compositions connus et des puretés différentes ont été tout d'abord analysés afin d'établir des droites d'étalonnage pour quantifier les éléments en profondeur. D'après les travaux de thèse de L. Therese [Therese2005], la matrice peut aussi interférer sur les droites établies, pour cela la vitesse de pulvérisation de la matrice a été aussi prise en compte pour établir correctement les droites. De plus, selon le protocole utilisé dans les travaux antérieurs sur le nickel [Godon2010a], avant chaque analyse la surface de l'échantillon a été nettoyée avec un plasma doux afin d'améliorer la sensibilité sur certains éléments légers (tels que H, O, N et S). Après avoir mesuré les profondeurs des cratères avec un profilomètre, nous avons constaté que les valeurs obtenues ne correspondent pas à la profondeur calculée par le logiciel. Pour cela, nous avons fait le choix d'enregistrer les données en fonction du temps d'analyse. La difficulté de quantifier la teneur en éléments légers (carbone, azote, oxygène, hydrogène) nous a conduit à faire des analyses supplémentaires par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS).

C.III Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS)

L'appareil utilisé est l'analyseur ionique IMS 4FE6 de CAMECA de l'INSA de Toulouse, les expériences ayant été réalisées par Mme Teresa Hungria. Dans cette méthode de caractérisation,

l'échantillon est bombardé par un faisceau d'ions de Cs^+ ou O_2^+ avec une énergie de 14,5 keV et 5,5 keV, respectivement. Le bombardement par Cs^+ favorise l'émission d'ions négatifs et celui par O_2^+ favorise l'émission d'ions positifs. Les éléments électropositifs comme les métaux peuvent être détectés à l'aide de la source O_2^+ , tandis que la source Cs^+ permet la détection des éléments électronégatifs, tels que les éléments légers. Ce bombardement, réalisé sous ultravide, conduit à la pulvérisation locale de l'échantillon. D'après la figure II.17, un spectromètre de masse permet ensuite de séparer les ions secondaires extraits de l'échantillon. L'analyse des résultats obtenus s'effectue selon différents modes. La répartition des différents éléments peut être évaluée à l'aide des cartographies ou des profils de la concentration (en Coups/s) en fonction de la profondeur (en μm).

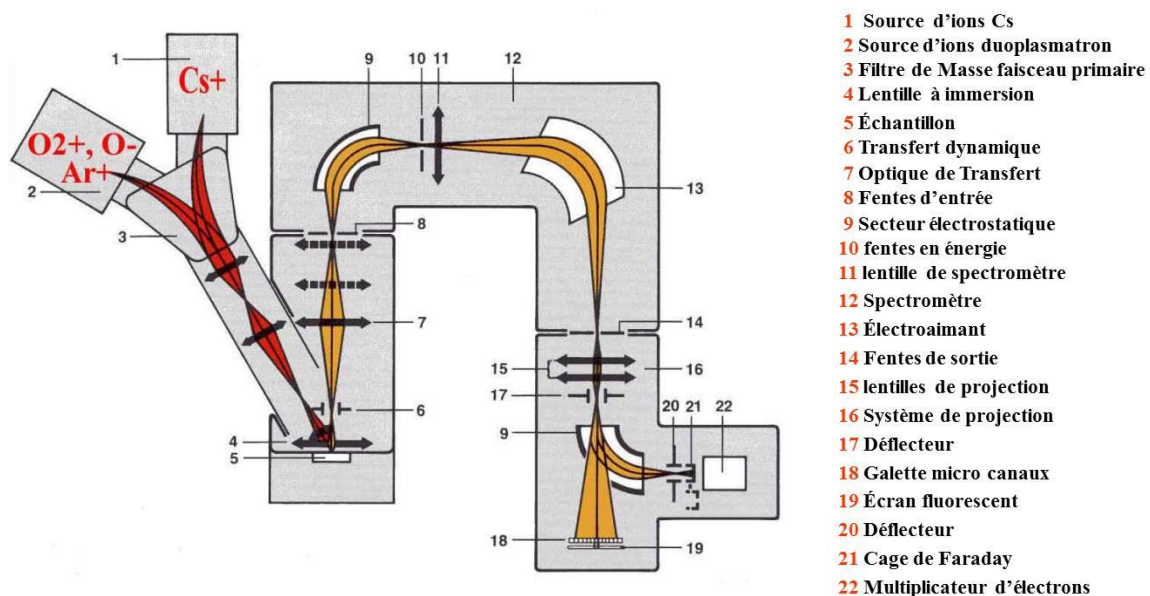


Figure II.17 : Représentation schématique de spectrométrie de masse des ions secondaires.

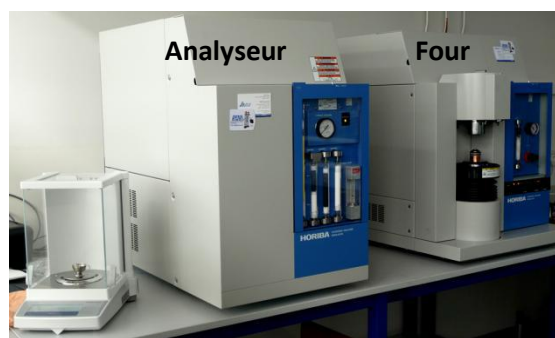
Dans notre étude, une analyse qualitative en mode profil a été réalisée, à partir de laquelle nous avons pu déterminer la répartition des éléments légers (H, O, N, Cl, S, C) dans les alliages Ni-W.

D. Analyses Thermiques

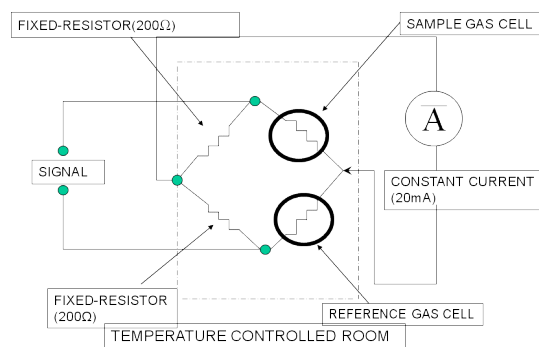
D.1 Extraction à chaud

Cette technique nous a permis de mesurer la quantité d'hydrogène, d'oxygène et d'azote dans nos dépôts. L'appareil utilisé est constitué de deux analyseurs et un four fournis par Jobin Yvon Horiba, avec l'analyseur EMGA-621W pour l'analyse de l'hydrogène et l'analyseur EMGA-620W pour l'analyse de l'oxygène et de l'azote (cf. figure II.18 a). La détection de l'hydrogène et de l'azote s'effectue par mesure de conductivité thermique (cf. figure II.18 b). Tout d'abord, l'échantillon est chauffé sous effet Joule dans un creuset en graphite jusqu'au point de fusion sous circulation d'Argon

(pression 4 bar). Suite à cet échauffement, la variation de résistance électrique dans le détecteur est mesurée par un pont de Wheatstone. Cette résistance est ensuite convertie en volume et puis en concentration d'hydrogène et d'azote. La méthode de détection de l'oxygène est différente. L'oxygène extrait étant sous forme de CO, suite à la réaction avec le carbone de creuset, il est quantifié en moyen d'un analyseur infra-rouge.



(a)



(b)

Figure II.18 : (a) Aperçu de l'analyseur d'hydrogène EMGA-621W et le four de TDS. (b) Détecteur de conductivité thermique.

Le protocole de l'analyse consiste à élaborer des alliages Ni-W sur des substrats en nickel d'une dimension de 10 × 5 mm. Ces dépôts sont ensuite conservés dans un dessiccateur sous vide pendant une durée de 15 à 20 h, sous un vide de 70 mbar. Après avoir mesurée la masse des échantillons, les dépôts sont désenrobés et sont tout de suite dosés. Dans le cas où le dosage des dépôts était retardé, ils étaient conservés dans des sachets d'Argon après la prise de masse. Notons que le calcul de la teneur dans le dépôt étant réalisé par une soustraction par la teneur obtenue dans le substrat, ce dernier doit être obligatoirement pur ou très peu contaminé en éléments légers afin de ne pas fausser les teneurs calculées dans le dépôt.

Des essais préliminaires de dosage en carbone et en soufre ont été aussi effectués avec un analyseur EMIA-920V2 en collaboration avec le CIRIMAT de Toulouse. Cependant le substrat en nickel étant trop contaminé en carbone (autour de 100 ppm), nous n'avons pas pu mettre en évidence de différence entre les teneurs en C des différents dépôts testés.

D.II Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC ou « Differential Scanning Calorimetry » a été utilisée pour déterminer la concentration de lacunes dans nos alliages. La procédure d'analyse est basée sur des travaux de thèse de A. Oudriss [Oudriss2012a], selon lesquels l'échantillon d'une masse m est chauffé jusqu'à 400°C avec une vitesse de 10 °C/min dans un creuset de mesure. Ensuite, la différence des échanges de chaleur entre ce creuset et un creuset de référence (aluminium) est mesurée. D'après la courbe

de DSC obtenue sur le nickel déformé dans les travaux de thèse de M. D. Setman [Setman2010], trois domaines correspondants à trois types de défauts peuvent être mis en évidence selon la figure II.19.

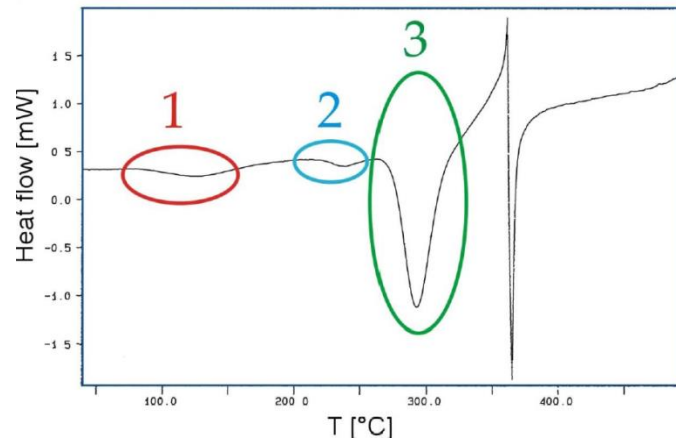


Figure II.19 : Courbe de DSC obtenue sur le nickel déformé (1) Lacunes, (2) Amas de lacunes et (3) Dislocations [Setman2010].

L'énergie libérée lors de formation de lacunes peut être déterminée selon l'équation suivante [Setman2010, Oudriss2012a] :

$$C_v = \frac{E_{vac}}{e_{vac}^{Ni}} \times \frac{M_{Ni}}{N_A} \quad (II.12)$$

Avec C_v la concentration de lacunes, E_{vac} l'énergie libérée lors de la formation de lacunes, déterminée à partir de l'aire sous le pic, e_{vac} l'énergie de formation de lacunes, aux alentours de 1,5 eV dans la gamme de température de formation de lacunes d'après Metsue *et al.* [Metsue2014a], M la masse molaire du nickel (58,7 g/mol) et N_A le nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Cette équation a été utilisée dans le cadre de notre étude pour des alliages Ni-W. La masse molaire de l'alliage a été déterminée à partir des concentrations obtenues en nickel et en tungstène par μ -FluoX.

D.III Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Cette technique, aussi appelée Thermogravimétrie (TG), permet le suivi de la variation de masse d'un échantillon sous un traitement thermique. Dans notre étude, cette technique a été choisie pour réaliser les essais de recuit sous vide, dans une atmosphère inerte en gaz d'Argon, et pour contrôler le taux d'oxydation des dépôts à partir de la variation de masse. L'appareil utilisé est un analyseur SETSYS Evolution et sa représentation schématique est donnée en figure II.20 (a). L'échantillon d'une dimension de $10 \times 5 \text{ mm}$ est maintenu dans le four à l'aide d'une balance en suspension. Selon le protocole établi, un vide et une purge (sous Argon) sont d'abord réalisés. Une fois que le vide est bon (72-74 mbar), le gaz porteur (Argon) est introduit, et la pression dans la chambre est réglée aux alentours de 1000 mbar.

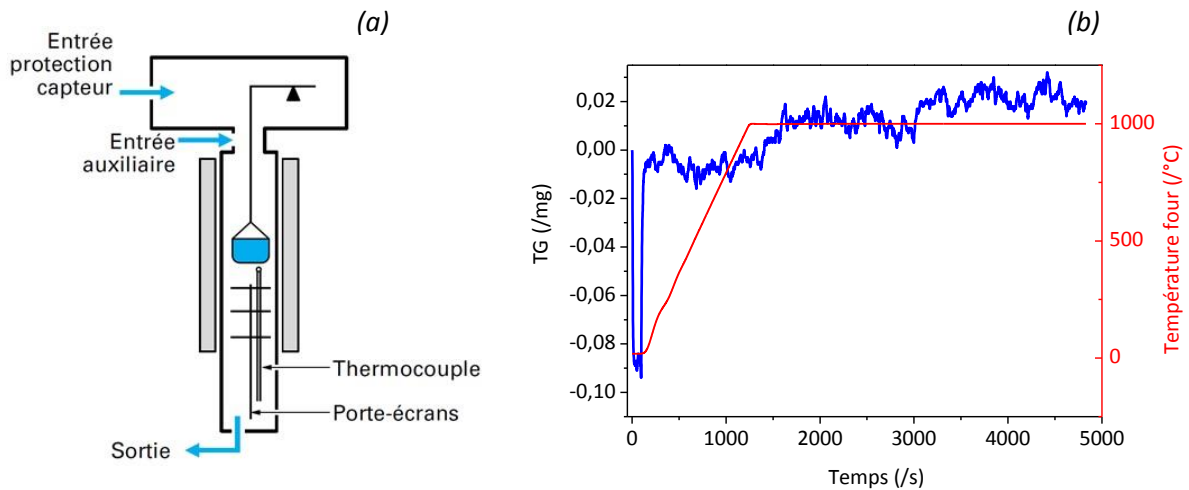


Figure II.20 : (a) Schéma représentatif de ATG d'après [Wirth2014] pas d'utilisation du gaz d'auxiliaire dans notre cas, (b) Exemple des courbes obtenues à 1000°C.

Ensuite la procédure de recuit, qui consiste à chauffer l'échantillon à une température constante pendant une durée définie, est lancée. Un exemple des courbes obtenues à 1000°C sur un alliage Ni-W à 15 %at. est donnée en figure II.20 (b). Une faible variation de masse a été détectée lors de recuit et un léger changement de couleur a été observé pour des échantillons après le recuit.

E. Technique de mesure de la dureté

Un microindenteur de type Shimadzu sous une charge de 0,2 kg a été utilisé pour évaluer la microdureté Vickers dans notre étude. Le pénétrateur est une pyramide de base carrée et d'angle au sommet de 136°. Le schéma de la mesure est présenté en figure II.21.

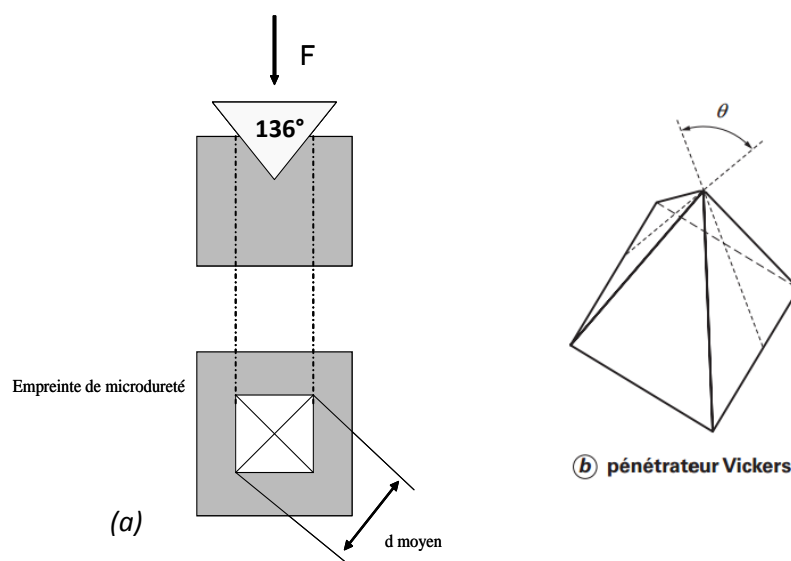


Figure II.21 : (a) Représentation d'un essai de microdureté Vickers (b) pénétrateur Vickers [François2005].

La microdureté H_v est alors obtenue à l'aide de la relation suivante :

$$H_v = \frac{1}{g} \times \frac{2 \times F \times \sin 68}{d^2} \quad (\text{II.13})$$

F : force appliquée g : constante de gravitation d : moyenne des deux diagonales (m)

Le pénétrateur est appliqué pendant une durée de 15 s à la surface du matériau. L'empreinte formée sur la surface permet de déterminer la diagonale moyenne. Douze mesures de microdureté sont réalisées afin de pouvoir évaluer la répétabilité des mesures. Les valeurs extrêmes sont ensuite éliminées et une moyenne de dureté sur les valeurs est calculée.

F. Analyses électrochimiques

F.1 Milieu d'étude et protocole de polarisation

Deux milieux ont été utilisés dans ce travail pour étudier la réactivité électrochimique des alliages Ni-W électrodéposés. Le milieu acide est un mélange d'acide sulfurique H_2SO_4 (1M) et d'hydroxyde de sodium NaOH (1,6M) porté à pH 3 par ajout de NaOH 10M et le milieu alcalin est une solution de NaCl 0,6M (35 g/L) portée à pH 10 par ajout de NaOH 3M. La figure II.22 présente le montage de la cellule électrochimique à trois électrodes utilisée pour les essais de polarisation. L'échantillon est placé à l'électrode de travail et la contre-électrode est une grille en platine de grande surface. L'électrode de référence utilisée dans le milieu acide est une électrode au sulfate saturé (ESS) avec un potentiel de 655 mV/ESH. Dans le milieu alcalin, l'électrode au calomel saturée a été utilisée en tant que référence (ECS) avec un potentiel de 241 mV/ESH. Ces électrodes sont reliées à un potentiostat SP300. Dans cette partie de l'étude, les alliages sont élaborés sur des substrats en nickel de grande surface (7 cm²) et sont ensuite découpés en quatre carrés de 1 cm² à l'aide d'une microtrancheuse, ce qui permet d'éliminer les effets de bord.

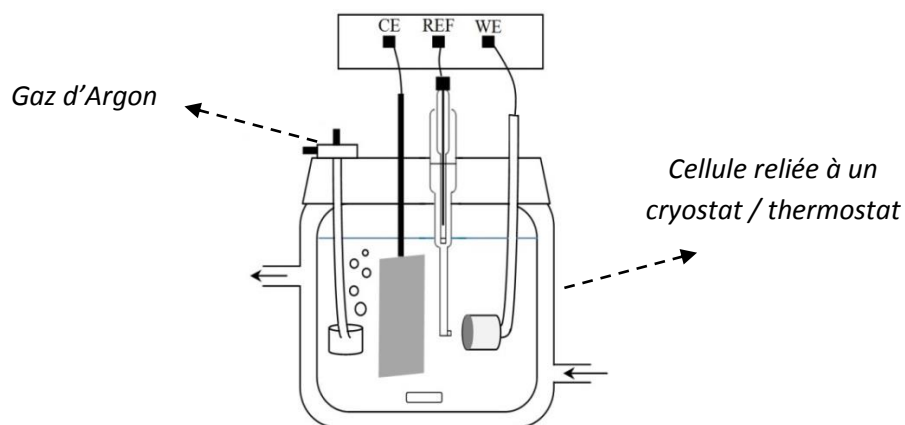


Figure II.22 : Montage de l'essai de corrosion dans un milieu désaéré avec le bullage d'argon.

Avant les essais de polarisation les solutions sont portées à une température de 20 ± 1 °C à l'aide d'un thermocryostat. La cellule est placée sur un agitateur magnétique et les solutions sont désaérées pendant 1 h par un barbotage d'argon. Un couvercle en verre est utilisé pour fermer la cellule lors de la désaération. Le protocole établi pour réaliser les essais de polarisation consiste en deux étapes. Un prétraitement cathodique est effectué systématiquement dès immersion des échantillons dans la solution, en partant d'un potentiel initial de - 40 mV/ E_{ab} jusqu'à - 500 mV/ESH avec une vitesse de balayage de 5 mV/s, pour réduire la couche d'oxyde formée sur la surface ainsi que la contamination de surface. Ensuite les courbes de polarisation cathodique et anodique sont enregistrées avec un balayage de - 500 mV/ESH à 2 V/ESH et une vitesse de balayage de 0,5 mV/s. Les essais ont été répétés au moins deux fois pour s'assurer d'une bonne reproductibilité des résultats.

F.II Préparation de surface

En plus de l'étape de prétraitement cathodique, ajoutée dans le protocole de polarisation pour éliminer la contamination de surface, un protocole de préparation de surface a été aussi mis en place avant les essais de polarisation. Notons que le polissage électrolytique réalisé dans les travaux antérieurs [Sahal2006a, Godon2010a] dans un mélange d'acide sulfurique et de méthanol n'a pas pu être réalisé sur des dépôts de Ni-W, en raison d'une probable passivation du tungstène en milieu acide d'après le diagramme de Pourbaix [Lillard1998]. Pour cela, le polissage mécanique avec des produits présentant en suspension des particules diamantés de taille 3 μm , 1 μm et $\frac{1}{4}$ μm a été choisi pour effectuer la préparation de surface. Ces polissages sont réalisés après les étapes de polissage aux papiers abrasifs (SiC) de grade 320 à 4000. L'influence de chaque étape de polissage sur le comportement électrochimique du substrat Ni-D est étudiée à l'aide des courbes de polarisation présentées en figure II.23. Cette figure montre que la réactivité est influencée par le type de polissage, avec un effet plus marqué en polissage avec le produit diamanté d'une taille moyenne de particules de 3 μm .

Les courbes obtenues avec le polissage aux produits diamantés étaient moins reproductibles que celles obtenues après le polissage 4000. Nous avons donc retenu le polissage à l'aide des papiers abrasifs afin de disposer d'états de surface comparables pour tous les échantillons testés.

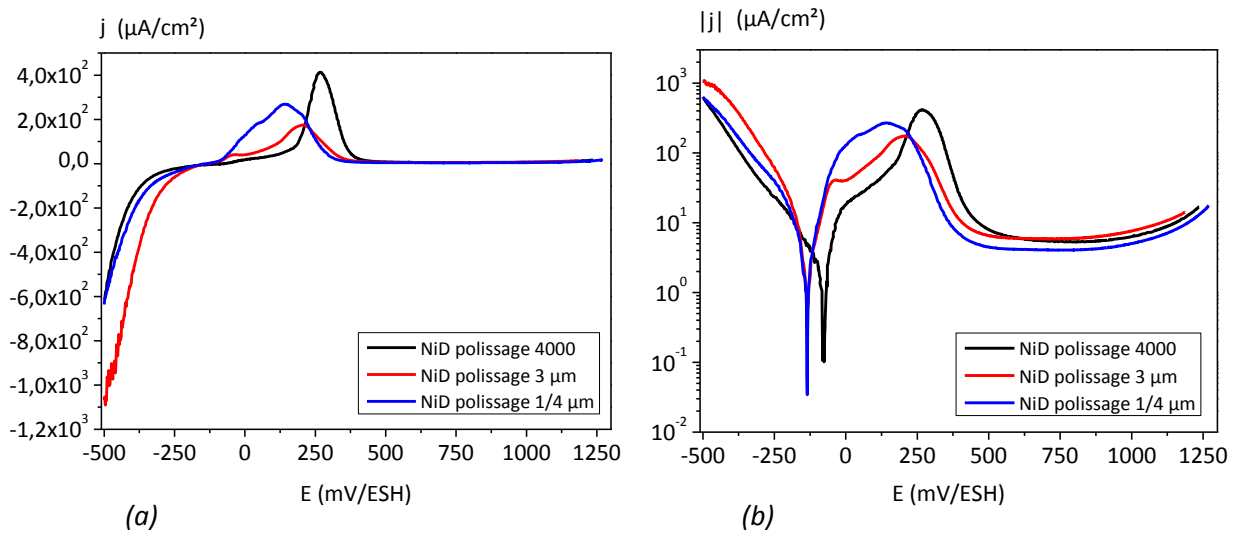


Figure II.23 : Comparaison des courbes de polarisation obtenues avec différents types de polissage mécanique (a) représentation linéaire (b) représentation semi-logarithmique.

L'influence de l'étape de prétraitement cathodique sur la branche cathodique des courbes obtenues sur le substrat en nickel (Ni-D), après un polissage 4000, a été également étudiée. D'après la figure II.24, il paraît que cette étape de préparation de surface présente une faible influence sur la réactivité électrochimique dans le domaine cathodique.

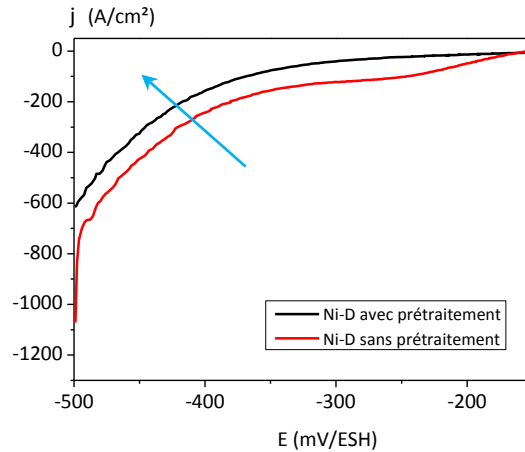


Figure II.24 : Effet activant de prétraitement cathodique sur la surface de Ni-D après un polissage 4000.

Nous avons fait donc le choix de maintenir cette étape dans notre protocole, malgré sa faible influence, afin de réduire les effets liés à la contamination de surface.

Synthèse

Le principe de l'électrodéposition à l'aide d'un montage à trois électrodes, ainsi que les méthodes électrochimiques utilisées lors de l'élaboration des alliages ont été présentés. Nous avons montré que dans notre étude les alliages Ni-W sont élaborés à partir d'un bain au citrate d'ammonium sans additif à trois températures différentes (25°C, 45°C et 65°C). La méthode de voltamétrie cyclique nous a permis de mettre en évidence que l'ajout de tungstate de sodium dans le bain conduit à une augmentation importante de la cinétique des réactions de REH. La méthode chronopotentiométrique est utilisée pour l'élaboration des dépôts avec l'imposition de courant pendant un temps nécessaire afin d'obtenir une épaisseur de 50 μm .

La microstructure (morphologie, taille de grains, texture cristallographique) et la composition chimique des dépôts sont ensuite évaluées grâce aux différentes techniques de caractérisation à différentes échelles et les techniques d'analyse. Cette caractérisation nous permettra ensuite d'évaluer les propriétés mécaniques et électrochimiques des alliages en relation avec leur état métallurgique, notamment la taille de grains, la teneur en tungstène et la contamination en éléments légers.

CHAPITRE III

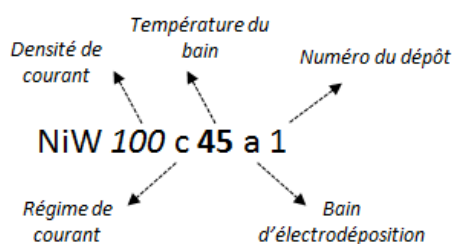
ELABORATION ET CARACTERISATION DES ALLIAGES Ni-W

Introduction

Dans l'étude bibliographique présentée dans le chapitre I, nous avons vu que les différents paramètres d'élaboration (bain d'électrodéposition, pH, température, densité de courant appliquée) peuvent influencer la composition et la microstructure des alliages Ni-W. Pour être en mesure d'étudier l'influence de la contamination de ces alliages sur leurs propriétés mécaniques et électrochimiques nous avons choisi le bain d'électrodéposition sans additif proposé dans les travaux de Yamasaki *et al.* [Yamasaki1998], en utilisant des composés de haute pureté, pour minimiser l'incorporation des impuretés. Les alliages sont élaborés en régime continu et pulsé en imposant la densité de courant, selon la méthode chronopotentiométrique décrite dans le chapitre II. L'influence des conditions d'élaboration sur la microstructure des alliages élaborés est évaluée à différentes échelles à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation.

Ce chapitre se compose donc de deux parties. Dans la première partie, les dépôts élaborés en régime continu seront présentés et l'influence de la variation de la température, du pH et de la concentration des composants du bain sur la composition et la microstructure de ces dépôts sera discutée. Dans la deuxième partie, la même approche sera utilisée pour les alliages élaborés en régime pulsé. Les dépôts sont caractérisés de façon systématique par diffraction des rayons X (DRX), Microscopie Optique et Microscopie Electronique à Balayage (MEB). L'effet de l'ajout de tungstène dans la matrice du nickel sur la taille de grains, la nature des joints de grains et la texture cristallographique est ensuite étudié à l'aide des techniques complémentaires comme la Microscopie Electronique à Transmission (MET) et la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD). L'estimation de la contamination par les éléments métalliques et les éléments légers dans les dépôts est effectuée par différentes techniques (μ Fluo-X, GDOES, SIMS et extraction à chaud).

Dans la nomenclature choisie pour désigner les échantillons en fonction des conditions d'élaboration appliquées, les deux premières lettres permettent de distinguer l'alliage « Ni-W » de dépôt du nickel pur « Ni », suivie d'un premier nombre qui indique la *densité de courant appliquée*. Notons que dans le cas des alliages élaborés en régime pulsé la densité de courant moyenne est présentée. La troisième lettre présente le régime de courant utilisé (« c » pour le continu et « p » pour le pulsé). Le deuxième nombre nous renseigne sur la **température** du bain suivie d'une dernière lettre qui représente les différentes compositions du bain qui peut varier de « a » à « j ». Le chiffre présenté en dernier nous renseigne sur le numéro du dépôt réalisé dans les conditions données.



Introduction	67
A. Electrodeposition en régime continu	70
A.I Variation des paramètres d'élaboration	70
A.I.1 Température du bain d'électrodeposition.....	70
A.I.2 Rapport [W/Ni] dans le bain d'électrodeposition.....	72
A.I.3 Influence de la variation du pH du bain d'électrodeposition	74
A.II Caractérisation morphologique et structurale.....	75
A.II.1 Morphologie et homogénéité des alliages	75
A.II.2 Analyse de la texture cristallographique	80
A.III Caractérisation microstructurale	84
A.III.1 Analyse de la taille de grains.....	84
A.III.2 Nature des joints de grains	90
A.IV Analyse des éléments légers	91
A.IV.1 Analyse de la répartition des éléments légers en profondeur	91
A.IV.2 Dosage des éléments légers (H, O, N)	94
A.V Impact du traitement thermique sur la microstructure du dépôt de Ni-W 15%at.....	95
A.V.1 Morphologie de surface après le recuit.....	96
A.V.2 Identification de la structure et de la texture cristallographique	96
A.V.3 Nature des joints de grains.....	100
A.V.4 Analyse de l'évolution de la taille de grains	101
Bilan des dépôts élaborés en courant continu	103
B. Electrodeposition en régime pulsé	104
B.I Variation des paramètres d'élaboration	104
B.I.1 Densité de courant anodique.....	104
B.I.2 Evolution du rapport [W/Ni] dans le bain d'électrodeposition	106
B.II Caractérisation morphologique et structurale.....	107
B.II.1 Morphologie de surface des alliages Ni-W	107
B.II.2 Analyse de la texture cristallographique	109

B.III	Caractérisation microstructurale	111
B.III.1	Analyse de la taille de grains.....	111
B.III.2	Nature des joints de grains	117
B.IV	Caractérisation de la composition.....	117
B.IV.1	Analyse de la répartition des éléments légers en profondeur	117
B.IV.2	Dosage des éléments légers (H, O, N).....	118
	Bilan des dépôts élaborés en courant pulsé.....	122
	Synthèse.....	123

A. Electrodeposition en régime continu

L'électrodeposition des alliages en régime continu à différentes densités de courant a été effectuée en faisant varier la température, le pH et la concentration des composants du bain électrolytique dans le but de préparer des alliages de différentes teneurs en W et microstructures. Nous allons tout d'abord présenter les transitoires galvanostatiques ainsi qu'un bilan récapitulatif des dépôts élaborés dans chaque condition de ce régime. L'effet de la variation des paramètres d'élaboration sur les caractéristiques des dépôts sera ensuite discuté à partir des analyses morphologiques, microstructurales et compositionnelles.

A.I Variation des paramètres d'élaboration

A.I.1 Température du bain d'électrodeposition

Dans le chapitre I nous avons observé que pour obtenir des alliages riches en tungstène la température du bain d'électrodeposition est souvent choisie entre 60 et 85°C [Yamasaki1998, Yamasaki2001, Schuh2003, Sriraman2007, Mizushima2008]. D'autre part, les processus de codéposition des alliages sont généralement étudiés à température ambiante [Younes-Metzler2003, Eliaz2005, Obradović2006]. Dans le cadre de notre étude, la température du bain d'électrodeposition a été fixée à 25°C, 45°C et 65°C afin d'évaluer l'impact de la température sur les paramètres métallurgiques des alliages Ni-W. Des densités de courant entre 20 et 200 mA/cm² ont été appliquées lors de l'électrodeposition des alliages en régime continu et les suivis de potentiel en fonction du temps ont été enregistrés.

Pour les faibles densités de courant de nombreuses fissures ont été observées, tandis qu'aux densités de courants les plus élevées, les dépôts présentent un aspect mat en raison du dégagement important de dihydrogène qui limite l'épaisseur obtenue. Nous avons donc éliminé les densités de courant extrêmes.

Un récapitulatif des dépôts élaborés est présenté dans le tableau II.1. Nous pouvons remarquer que la teneur en tungstène, évaluée par analyse dispersive en énergie (EDS) et présentée en pourcentage atomique et massique, augmente de 2,5 %at. à 15 %at. avec l'évolution de la température du bain d'électrodeposition de 25°C à 65°C. L'effet de la densité de courant appliquée sur la composition des alliages est moins marqué que l'effet de la température. Le rendement faradique, présenté en valeur moyenne, a été déterminé par mesure gravimétrique (variation de la prise de masse avant et après le dépôt). La faible valeur du rendement pour les trois températures (aux alentours de 30%) est liée à la réaction de réduction de l'eau qui conduit au dégagement de dihydrogène en parallèle à la réduction des espèces métalliques. Une partie du courant imposé étant

utilisée pour cette réaction secondaire, ceci conduit alors à une diminution du rendement d'électrodéposition. Ceci peut avoir aussi des conséquences sur l'épaisseur moyenne et sur les effets de bords. Ces effets seront discutés en détail à partir des images de coupes transverses obtenues en MEB dans la partie A.II.

Tableau III.1 : Bilan des alliages élaborés en régime continu à partir du bain électrolytique proposé par Yamasaki et al. [Yamasaki1998] (bain « a ») à trois températures différentes (* Teneur en tungstène évaluée par μ -FluoX).

Nom de dépôt	j_c (mA/cm ²)	E_c (V/ESH) moyen	[W] %at.	[W] %wt.	Rendement moyen (%)
NiW50c25a	50	-1,16	3,5	10,6	37
NiW100c25a	100	-1,30	2,6	8	29
NiW150c25a	150	-1,40	2	7	25
NiW50c45a	50	-1,06	7,6	19	33
NiW100c45a	100	-1,20	7	16,6	31
NiW150c45a	150	-1,30	6,6	16	32
NiW50c65a	50	-1,00	16,5 – (15*)	39 – (35*)	37
NiW100c65a	100	-1,10	14	35	29
NiW150c65a	150	-1,20	12	31	13

L'évolution des courbes E(t) obtenues pour une densité de courant appliquée de 50 mA/cm² aux trois températures étudiées est présentée sur la figure III.1 (a). Ces courbes montrent que le potentiel de dépôt est stable au cours des dépôts et qu'il varie de - 1 à - 1,2 V/ESH lorsque la température diminue de 65 à 25°C, en raison de l'augmentation des cinétiques des réactions avec la température. Ces variations de potentiel semblent cohérentes avec les valeurs de potentiel déterminées à la même densité de courant sur les courbes de voltamétrie cyclique présentées en chapitre II (§ A.II.2). L'écart entre les valeurs de potentiel tend à s'atténuer lorsque la température du bain augmente.

D'après les observations visuelles, lorsque la température du bain « a » augmente les dépôts deviennent plus brillants et le nombre de piqûres liées à la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH), ainsi que leurs diamètres diminuent. A 65°C, la diminution de la densité de courant entre 150 et 50 mA/cm² conduit également à une amélioration de l'aspect des dépôts. Ces observations nous ont montré qu'une température de bain de 65°C et une densité de courant de 50 mA/cm² représentent les conditions optimales en régime continu pour obtenir des alliages avec un aspect de surface

correct avec le bain « a ». Un exemple de la reproductibilité pour des alliages Ni-W obtenus selon ces conditions est donné en figure III.1 (b). Pour les dépôts qui font l'objet d'une analyse ultérieure la reproductibilité a été vérifiée au moins trois fois.

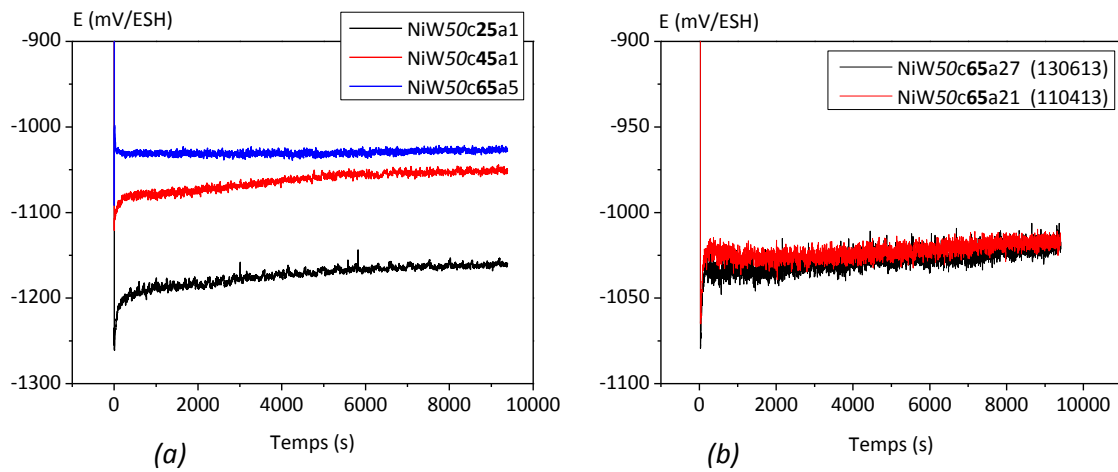


Figure III.1 : (a) Courbes $E(t)$ obtenues pour une densité de courant appliquée de 50 mA/cm^2 pour trois températures différentes (b) Reproductibilité des courbes $E(t)$ obtenues à 50 mA/cm^2 et 65°C .

Les défauts observés visuellement sur les dépôts obtenus aux plus faibles températures nous ont conduit à retenir les dépôts à 65°C . Or à cette température, la plage de composition en W obtenue est limitée. L'effet de la concentration des composants du bain d'électrodéposition à 65°C sur la teneur en tungstène des alliages élaborés à 50 mA/cm^2 est discuté dans la partie suivante.

A.1.2 Rapport [W/Ni] dans le bain d'électrodéposition

Afin d'élargir la gamme de teneur en tungstène dans des alliages Ni-W, le rapport de concentration entre le tungstate de sodium et le sulfate de nickel dans le bain d'électrodéposition a été modifié $[\text{W/Ni}]_{\text{bain}}$. Nous avons choisi de maintenir la concentration en sulfate de nickel à $0,06 \text{ M}$ et de faire varier uniquement la concentration en tungstate de sodium. Le bain d'électrodéposition de référence, proposé dans les travaux de Yamasaki *et al.* [Yamasaki1998], a été nommé « a » et les cinq bains de rapports de concentration différents étudiés seront dénommés de « e » à « g ». Le pH des bains pour lesquels la concentration a été modifiée est ensuite ajusté à la même valeur de pH que le bain de référence (pH 9). Le tableau III.2 présente les différentes concentrations en sulfate de nickel et tungstate de sodium explorées ainsi que les teneurs obtenues en pourcentage atomique et massique pour des alliages élaborés en courant continu à 65°C et 50 mA/cm^2 . Les teneurs ont été évaluées par spectrométrie de micro fluorescence des rayons X ($\mu\text{-FluoX}$) et sont présentées en valeur moyenne. D'après les résultats présentés dans ce tableau et la figure III.2, une augmentation de la concentration en tungstate de sodium de 0 à $0,28 \text{ M}$ conduit à une évolution de la teneur en

tungstène de 0 à 18,6 %at. Cependant la teneur en tungstène semble se stabiliser pour les rapports élevés.

Tableau III.2 : Récapitulatif des alliages élaborés à 50 mA/cm² et 65°C en courant continu avec les différents rapports de [W/Ni] dans le bain électrolytique.

Nom de dépôt	[W/Ni] _{bain}	Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O (mol/L)	[W] %at.	[W] %wt.	Rendement moyen (%)
NiW50c65e13	4,7	0,28	18,6	42	36
NiW50c65a1-a32	2,3	0,14	15 ± 1	35 ± 1	37
NiW50c65f14	1,2	0,07	9,4	26,5	31
NiW50c65h17	0,5	0,03	3	8,5	36
NiW50c65g16	0,2	0,014	0,8	2,5	39
Ni50c65a8-18	0	0	0	0	30

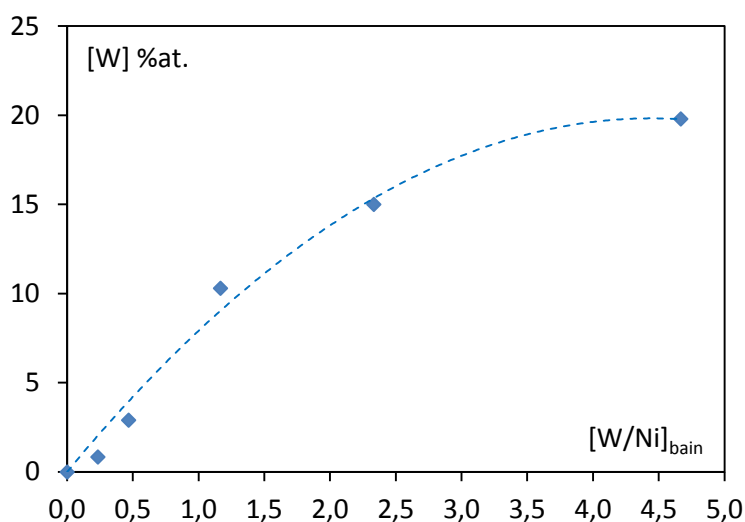


Figure III.2 : Evolution de la teneur en tungstène dans les alliages élaborés à 50 mA/cm² et 65°C en courant continu avec la variation du rapport [W/Ni] dans le bain d'électrodéposition.

Afin de mieux comprendre l'effet de l'ajout de tungstène sur les différentes caractéristiques métallurgiques du nickel, des dépôts de nickel purs ont été élaborés dans les mêmes conditions que les alliages Ni-W, en éliminant le tungstate de sodium du bain d'électrodéposition (cf. tableau III.2). La figure III.3 présente la comparaison effectuée entre les courbes E(t) du nickel et de Ni-W obtenues à une densité de courant de 50 mA/cm². D'après cette figure, un anoblissement progressif du potentiel a lieu lors dépôt de nickel. Cette évolution peut être liée à une évolution du bain lors de l'électrodéposition, mise en évidence à partir de la comparaison des courbes de voltamétrie cyclique obtenues avant et après l'élaboration de dépôt dans le chapitre II (§ A.II.1). Les valeurs du rendement

faradique pour le dépôt de nickel et de Ni-W sont comparables à celles obtenues pour les dépôts de Ni-W.

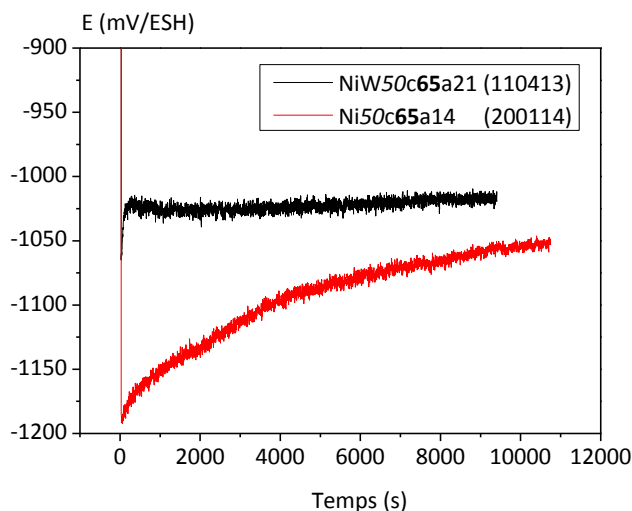


Figure III.3 : Comparaison des courbes $E(t)$ obtenues à 65°C pour l'alliage Ni-W et le nickel pur élaborés à 50 mA/cm^2 .

Au niveau des observations visuelles nous avons constaté que les dépôts élaborés à partir du bain riche en tungstène sont plus brillants, et le diamètre des piqûres semblait être plus grand que ceux élaborés avec le bain initial « a ».

A.I.3 Influence de la variation du pH du bain d'électrodéposition

D'après certaines études [Mizushima2006, Juškenas2006, Kabi2009, Panagopoulos2011] le choix d'un pH de 7,5 pour le bain d'électrodéposition permet d'une augmentation de la teneur en tungstène dans les alliages élaborés à une température élevée. Pour évaluer cette solution, des alliages Ni-W ont été électrodéposés à 65°C à trois densités de courant de 50, 100 et 200 mA/cm^2 . Au niveau de l'aspect visuel, les deux premiers dépôts étaient très brillants avec la présence de quelques piqûres, alors que le dépôt à 200 mA/cm^2 était plutôt mat et fissuré. Ces dépôts ont montré une teneur en tungstène de 1 %at. supérieure à celle des dépôts élaborés à pH 9, avec des rendements faradiques équivalents. Cependant, les analyses en SDL ayant montré des profils de répartition de tungstène en profondeur hétérogènes, ces dépôts n'ont pas été conservés par la suite.

A.II Caractérisation morphologique et structurale

A.II.1 Morphologie et homogénéité des alliages

L'influence des conditions d'élaboration sur la morphologie des alliages a été mise en évidence par les observations réalisées en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et en Microscopie Optique.

Les images MEB de la figure III.4, obtenues en électrons secondaires (SE), présentent l'effet de la température du bain d'électrodéposition sur la morphologie de surface des alliages élaborés en courant continu à 50 mA/cm². Au faible grossissement (x 1500), nous observons, quelle que soit la température du bain, que les dépôts sont constitués d'agglomérats, désignés comme « colonies » dans la littérature [Ruan2008]. La taille de ces agglomérats diminue avec l'augmentation de la température du bain, cependant, leur distribution en taille semble moins homogène pour le dépôt élaboré à 65°C. A un grossissement plus élevé (x 3000), nous pouvons constater qu'à 25°C ces agglomérats sont constitués d'entités plus petites de forme pyramidale. Les frontières entre les agglomérats du dépôt élaboré à 45°C semblent disjointes et les pyramides sont moins nettement définies. A 65°C les agglomérats semblent constitués d'entités de forme nodulaire. Celles-ci restent très difficiles à identifier, même à plus fort grossissement (x 6000). Dans la littérature, cette morphologie de surface a été rapportée dans plusieurs travaux [Younes2001, Detor2007b, Ruan2008, Argañaraz2011, Zemanová2011, Sassi2012, Argañaraz2012].

L'homogénéité de la composition chimique de surface des dépôts a été aussi analysée en mode électrons rétrodiffusés (BSE) et par des analyses dispersives en énergie (EDS). Les images obtenues en mode BSE montrent que le dépôt élaboré à 65°C est chimiquement plus homogène que ceux élaborés à 25°C et 45°C, malgré la présence d'agglomérats de tailles différentes. Ces deux derniers sont constitués de zones claires et sombres et les analyses EDS effectuées dans ces différentes zones ont montré un enrichissement en tungstène dans les zones claires.

Les coupes transverses de ces dépôts, pour lesquels le protocole de préparation a été décrit en chapitre II (§ B.II), ont été observées en MEB afin de compléter les analyses précédentes.

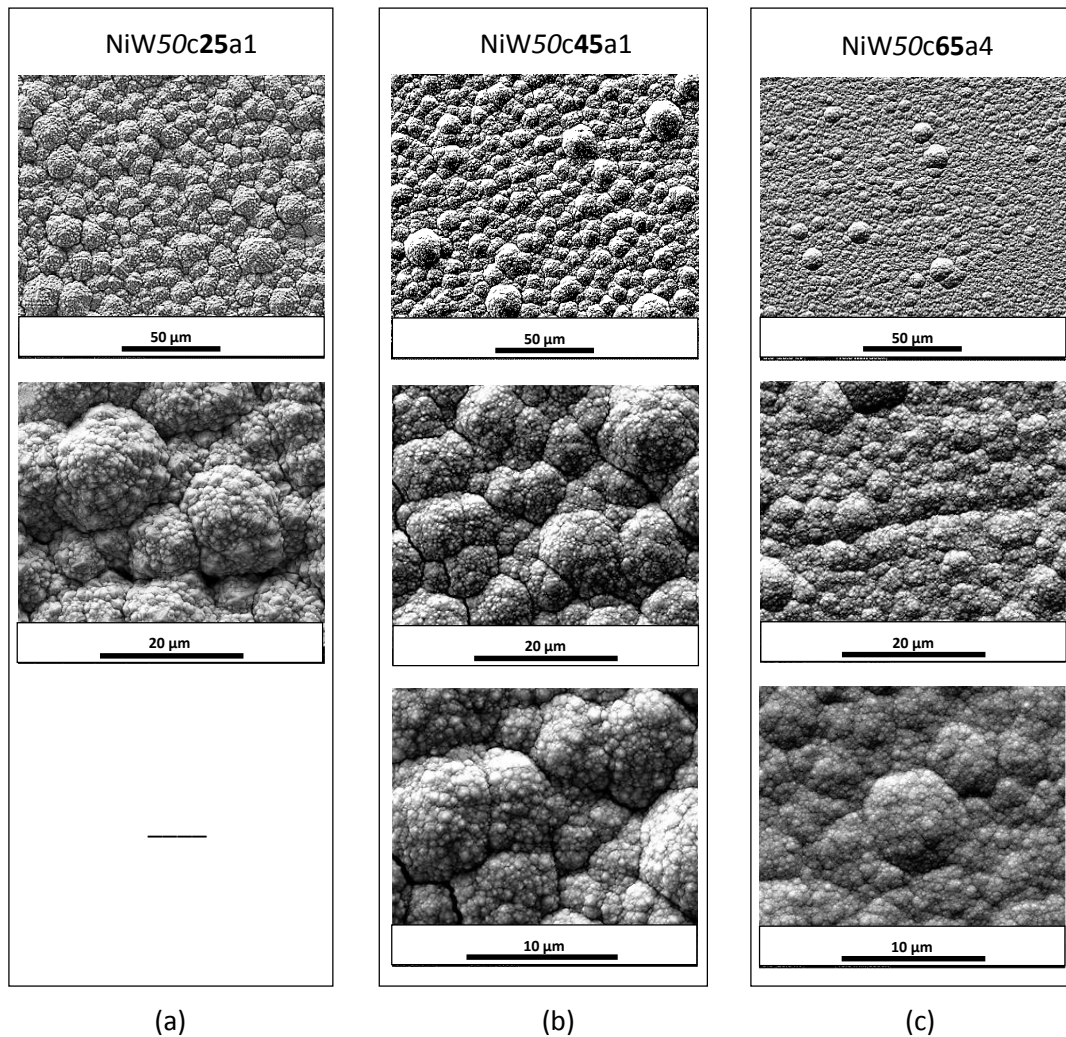


Figure III.4 : Morphologies de surface des dépôts Ni-W élaborés en courant continu (50 mA/cm^2) à (a) 25°C (b) 45°C et (c) 65°C (grossissements $\times 1500$, $\times 3000$ et $\times 6000$ sont présentés respectivement pour chaque température).

Les observations MEB des coupes transverses (après l'attaque chimique) obtenues en mode environnemental (1,3 mbar vapeur d'eau), afin de limiter les problèmes de charge de la résine, et en électrons rétrodiffusés (BSE) sont présentées en figure III.5. Ces images nous ont permis de mettre en évidence une morphologie fibreuse pour les dépôts élaborés à 25°C et 45°C . Nous observons que ces fibres sont d'abord formées aux premiers stades de croissance. Ensuite, elles se propagent perpendiculairement à la surface du substrat. Certaines fibres se lient et forment un agglomérat de fibres avec une croissance toujours perpendiculaire au substrat, cependant, des porosités peuvent subsister à la jonction entre ces fibres. Cette morphologie fibreuse a aussi été rapportée précédemment pour le nickel dans les travaux de Rasmussen *et al.* [Rasmussen2006] et pour le Ni-W dans les études de Ruan et Schuh [Ruan2008]. Les images obtenues pour le dépôt élaboré à 45°C montrent quelques fissures au niveau des « frontières » entre les agglomérats, ce qui confirme la présence des agglomérats disjoints, observée précédemment en vue de dessus. La photo MEB de la figure III.5 (c) correspond au dépôt élaboré à 65°C après une attaque chimique prolongée de 20

secondes. Nous observons que même après une attaque prolongée, la morphologie n'a pas pu être révélée, ce qui pourrait suggérer une microstructure très fine ou amorphe pour ce dépôt. Nous pouvons souligner que des analyses par spectrométrie de décharge lumineuse (GDOES) ont révélé une teneur en tungstène uniforme en profondeur. De plus, les analyses n'ont pas détecté de contamination par les éléments métalliques ou par le soufre dans les dépôts.

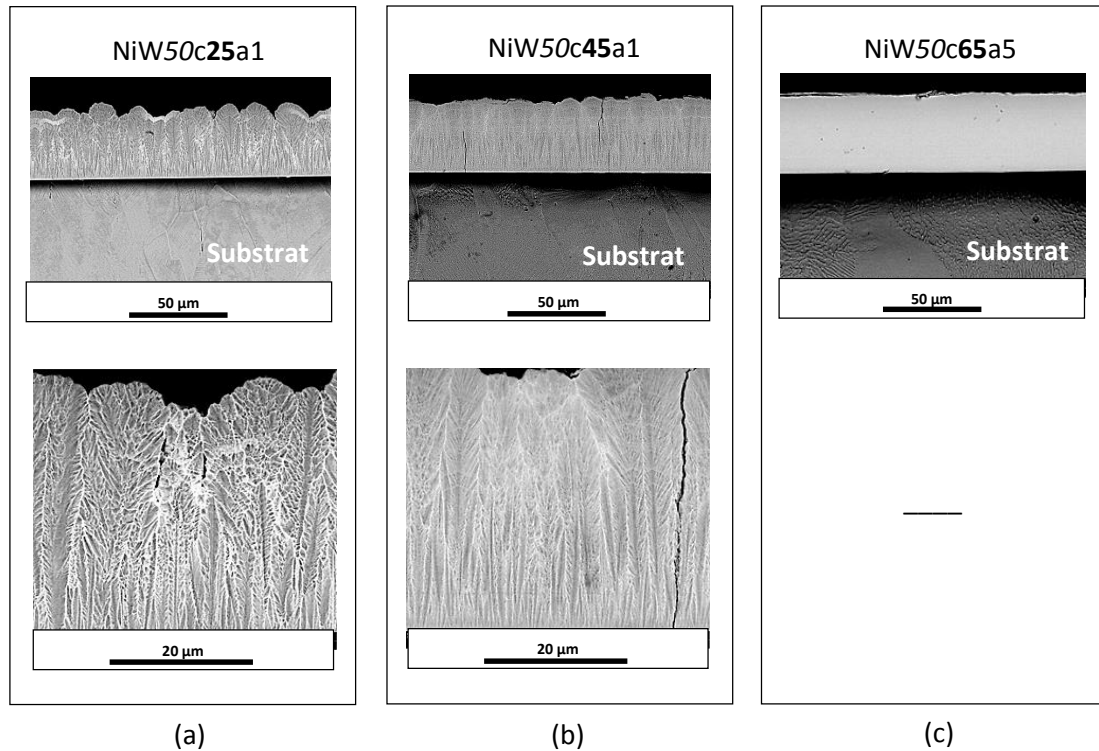


Figure III.5 : Images en mode BSE des coupes transverses des dépôts Ni-W élaborés en courant continu (50 mA/cm^2) à (a) 25°C (b) 45°C et (c) 65°C (grossissements $\times 800$ et $\times 3000$).

En général, l'épaisseur des films électrodéposés est plus épaisse au bord de l'échantillon qu'au centre en raison de la concentration des lignes de courant à cet endroit. D'après une évaluation de l'épaisseur du centre jusqu'au bord, les effets de bords deviennent moins marqués et le dépôt est plus uniforme lorsque la température du bain d'électrodéposition augmente, ce qui s'accompagne d'une diminution de la rugosité des dépôts (cf. figure III.5). L'épaisseur moyenne estimée pour les trois dépôts était comprise entre 45 et 50 μm . En accord avec les analyses EDS réalisées sur la surface de ces dépôts, les analyses en coupes transverses pour les dépôts élaborés à 25°C et 45°C ont aussi montré que les zones sombres sont moins riches en tungstène que les zones claires.

Comme nous l'avons montré précédemment sur la figure III.2, les alliages élaborés à 50 mA/cm^2 et 65°C deviennent plus riches en tungstène lorsque la concentration en tungstate dans le bain d'électrodéposition augmente. L'effet de l'enrichissement en tungstène sur la morphologie de ces alliages est présenté sur la figure III.6. Les images obtenues en microscopie optique montrent que

les alliages à faible teneur en tungstène possèdent une morphologie de type pyramidal, alors qu'au-delà de 10 %at. de tungstène, la morphologie nodulaire est comparable à celle obtenue par MEB pour l'alliage à 15 %at. de tungstène élaboré avec le bain de concentration initiale en tungstate (bain « a »). La morphologie des dépôts à faible teneur en tungstène semble être plus fine que celle du nickel.

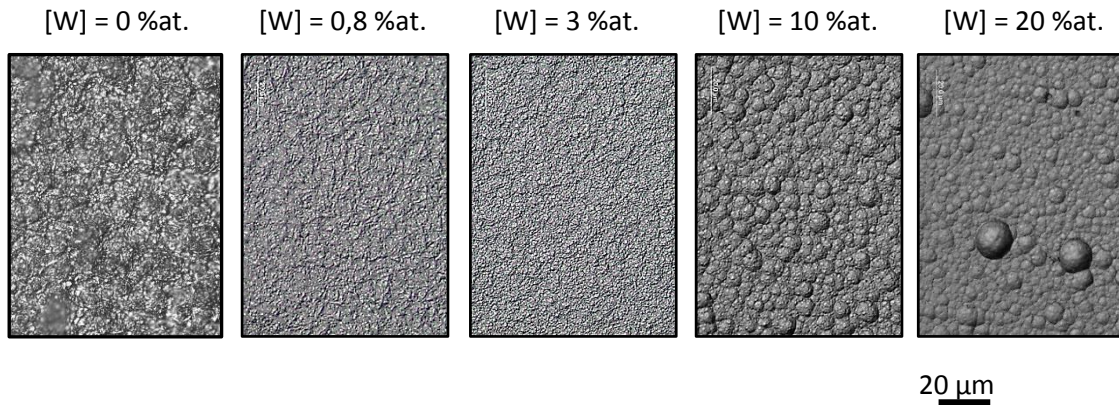


Figure III.6 : Morphologie des alliages Ni-W élaborés en courant continu à 50 mA/cm^2 et 65°C avec les différents rapports de $[\text{W}/\text{Ni}]$ dans le bain électrolytique (grossissement $\times 1000$).

L'observation des dépôts à grossissement $\times 100$ a montré que la surface des alliages à faible teneur en tungstène était hétérogène avec la présence de nombreuses cavités de petites tailles. Les alliages entre 10,3 à 19,8 %at. de tungstène étaient plus homogènes avec moins de « piqûres », mais de grande taille. Une observation de la surface sous un grossissement $\times 10$ a été ensuite réalisée sur ces dépôts afin de déterminer la taille et la densité des piqûres. D'après les mesures réalisées, le diamètre des « piqûres » varie entre 150 et 200 μm avec une densité avoisinant les 60 piqûres cm^{-2} pour les images présentées en figure III.7.

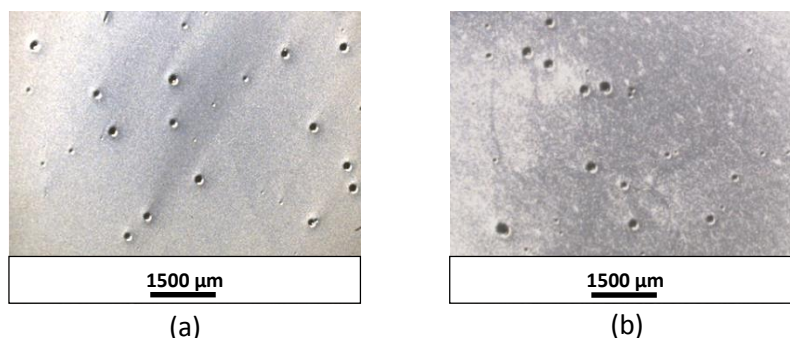


Figure III.7 : Densité de piqûres de deux dépôts de Ni-W à (a) 10,3 %at. et (b) 19,8 %at. de tungstène (grossissement $\times 10$).

Le dépôt de nickel élaboré à 50 mA/cm^2 et à 65°C a été aussi observé par MEB. Les images obtenues à trois grossissements différents en électrons secondaires (SE) sont présentées en figure III.8. Les colonies observées précédemment dans le cas des dépôts de Ni-W, sont moins bien définies

pour le dépôt de nickel. A plus fort grossissement, ces agglomérats sont constitués d'entités plus petites de forme pyramidale, en bon accord avec les résultats obtenus pour les alliages à faible teneur en W. Les piqûres observées pour ce dépôt sont plutôt situées au bord. De plus, les images obtenues en électrons secondaires (BSE) ont montré que ce dépôt est chimiquement homogène.

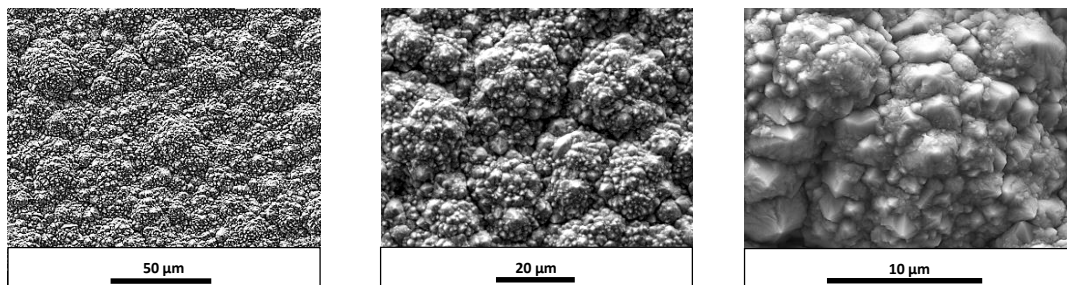


Figure III.8 : Morphologies de surface des dépôts de nickel élaborés en courant continu à 50 mA/cm^2 et 65°C (grossissements $\times 800$, $\times 1500$ et $\times 6000$).

La coupe transverse de ce dépôt a été préparée suivant le protocole décrit pour l'alliage Ni-W. Une morphologie fibreuse peut être identifiée pour ce dépôt d'après les images données en BSE sur la figure III.9.

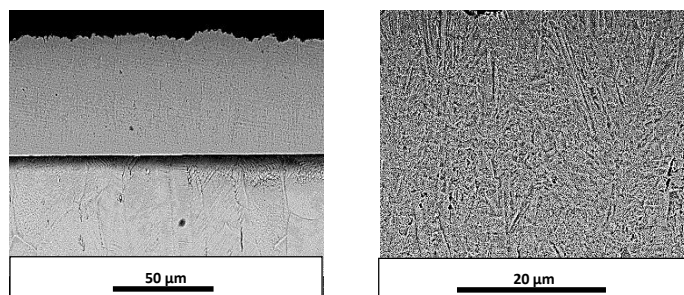


Figure III.9 : Coupes transverses du dépôt de nickel élaboré en courant continu à 50 mA/cm^2 et 65°C (grossissements $\times 800$ et $\times 3000$).

Nous pouvons observer des fibres longues qui se propagent quasi perpendiculairement à la surface de substrat sur toute l'épaisseur du dépôt, ainsi que des fibres courtes qui semblent être liées entre elles tout au long du dépôt. Il semble que la liaison est imparfaite entre ces derniers, cela peut conduire à l'apparition de quelques porosités dans ce dépôt.

L'évaluation de l'épaisseur en fonction de la distance au centre a révélé une variation plus marquée et des effets de bords plus importants pour ce dépôt par rapport à l'alliage Ni-W élaboré dans les mêmes conditions.

A.II.2 Analyse de la texture cristallographique

Les alliages Ni-W élaborés en courant continu à 50 mA/cm² à différentes températures et pour différents rapports [W/Ni] dans le bain d'électrodéposition ont été analysés par Diffraction des Rayons X (DRX) en mode symétrique (Θ - 2Θ), afin d'étudier l'impact sur la structure et la texture cristallographiques. Le protocole expérimental est décrit dans le chapitre II (§ B.I) et pour garantir la reproductibilité des analyses, chaque dépôt a été analysé au moins deux fois.

Un récapitulatif de la position et de l'intensité normalisée des plans cristallographiques, identifiés par les indices de Miller (hkl), dans le cas du nickel non texturé est donné d'après la fiche JCPDS # 00-004-0850 dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Récapitulatif de la position et de l'intensité des pics de diffraction pour le nickel non texturé selon la fiche JCPDS # 00-004-0850.

2θ (°)	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	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

Les diffractogrammes obtenus pour des alliages Ni-W électrodéposés à trois températures différentes sont comparés sur la figure III.10. Une augmentation de la température du bain d'électrodéposition de 25°C à 65°C et donc une augmentation de la teneur en tungstène conduit à un élargissement des raies de diffraction, ce qui a été attribué à une diminution de la taille de grains dans ces dépôts [Yamasaki1998, Detor2007b]. Il est aussi observé que cet élargissement est accompagné par un déplacement de ces raies vers des angles de Bragg plus petits ce qui peut être relié à un enrichissement en W [Detor2007b, Oue2009]. Les diffractogrammes des dépôts élaborés à 25°C et 45°C ne montrent pas de texture marquée. Cependant, la présence d'un seul pic pour le dépôt obtenu à 65°C peut suggérer une orientation préférentielle selon la direction <111>.

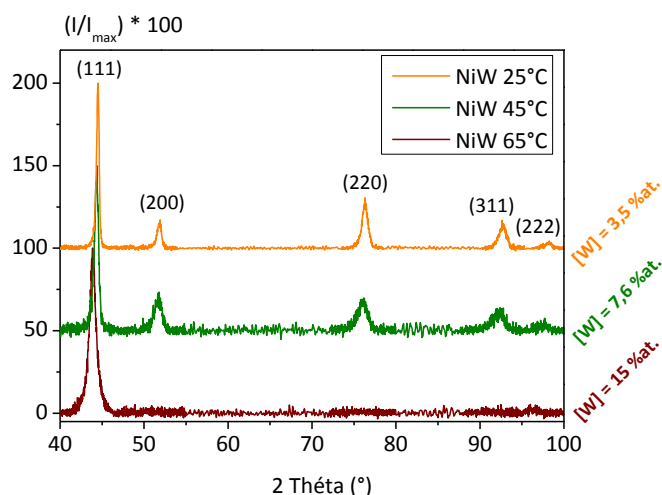


Figure III.10 : *Diffractogrammes obtenus pour les dépôts de Ni-W élaborés en courant continu à 50 mA/cm² à trois températures différentes.*

La figure III.11 présente l'effet de l'incorporation de tungstène, engendré par une augmentation du rapport [W/Ni] dans le bain d'électrodéposition, sur les diffractogrammes. Le premier diagramme présenté dans cette figure correspond au dépôt de nickel élaboré avec un bain sans tungstate de sodium, pour lequel le pic (111) est le plus intense. Ensuite, nous observons que l'intensité du pic (220) devient maximale pour les dépôts à 0,8 et 2,9 %at. de tungstène. Ceci peut suggérer une orientation préférentielle des cristallites dans la direction $\langle 220 \rangle$ pour ces deux dépôts. A partir de 3 %at. de tungstène l'intensité du pic (111) devient de nouveau maximale, ce qui est accompagné par le déplacement et l'élargissement de ce pic jusqu'à 18% at. de tungstène, en accord avec les résultats rapportés dans la littérature [Detor2007b, Oue2009]. D'après les diffractogrammes présentés sur les figures III.10 et III.11, la structure cristalline cubique face centrée (CFC) du nickel ne change pas avec l'ajout de tungstène. Ceci confirme que l'alliage formé est une solution solide de tungstène dans la matrice de nickel.

Afin de confirmer les tendances observées au niveau de la texture cristallographique, l'intensité relative et l'indice de texture ont été déterminés pour chaque pic du diffractogramme, conformément à la méthode décrite dans le chapitre II. Les valeurs obtenues pour ces deux paramètres sont présentées dans le tableau III.5. Cette analyse nous a permis d'identifier trois familles de texture pour les dépôts élaborés en courant continu. Les alliages Ni-W élaborés à 25°C et 45°C, ainsi que ceux élaborés à 65°C à 3,3 et 10,3 %at. de tungstène et le dépôt de nickel ne montrent pas de texture cristallographique marquée et seront classés dans la catégorie non texturée (NT), même si des analyses complémentaires sont nécessaires pour confirmer l'absence de texture. D'après les valeurs présentées pour cette famille dans le tableau III.5, les indices de texture $N_{(111)}$ et $N_{(220)}$ sont proches, voire supérieurs à 1, alors que les autres indices présentent des valeurs inférieures à 1. Pour des alliages avec une orientation préférentielle selon la direction $\langle 220 \rangle$, (0,8 et

2,9 %at. de tungstène) l'indice de texture $N_{\{220\}}$ présentent des valeurs supérieures à 4 et les autres indices sont inférieurs à 1. Une orientation préférentielle selon la direction $\langle 111 \rangle$ est suggérée pour les alliages riches en tungstène, à 15 et 19,8 %at. de tungstène, pour lesquels l'indice de texture $N_{\{111\}}$ est proche de 2, alors que tous les autres sont à 0.

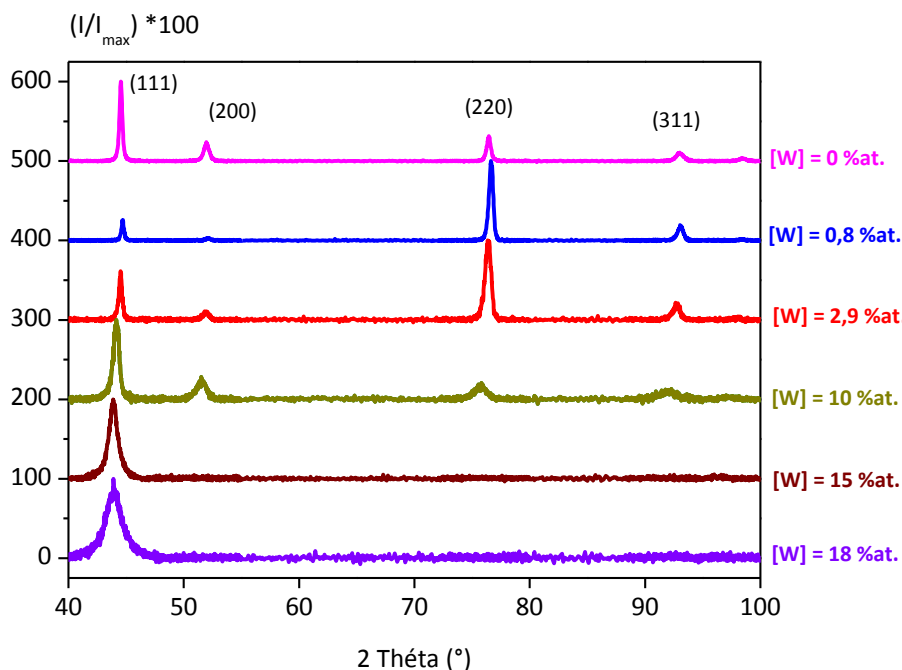


Figure III.11 : Diffractogrammes obtenus pour les dépôts de Ni-W élaborés en courant continu à 50 mA/cm² et 65°C en variant le rapport [W/Ni] dans le bain d'électrodéposition.

Tableau III.5 : Calcul d'indices de texture de texture pour les dépôts Ni-W élaborés en courant continu.

texture	Nom de dépôt	[W] %at.	Intensité relative des pics					Indice de texture				
			$IF_{\{111\}}$	$IF_{\{200\}}$	$IF_{\{220\}}$	$IF_{\{311\}}$	$IF_{\{222\}}$	$N_{\{111\}}$	$N_{\{200\}}$	$N_{\{220\}}$	$N_{\{311\}}$	$N_{\{222\}}$
(NT)	NiW50c25a	3,5	0,6	0,10	0,17	0,09	0,02	1,24	0,42	1,52	0,72	0,54
	NiW50c45a	7,6	0,64	0,14	0,11	0,09	0,02	1,25	0,64	1,01	0,74	0,51
(NT)	Ni50c65a	0	0,57	0,12	0,22	0,07	0,02	1,13	0,51	1,97	0,60	0,61
{220}	NiW50c65g	0,8	0,17	0,02	0,68	0,12	0,01	0,33	0,08	6,20	1	0,23
	NiW50c65h	2,9	0,32	0,05	0,54	0,09	0,01	0,62	0,22	4,87	0,75	0,17
(NT)	NiW50c65f	10,3	0,66	0,14	0,11	0,07	0,02	1,30	0,64	0,99	0,55	0,56
	NiW50c65a	15	1	0	0	0	0	1,97	0	0	0	0
{111}	NiW50c65e	19,8	1	0	0	0	0	1,97	0	0	0	0

L'identification de la texture {220} pour les deux dépôts à 0,8 et 2,9 %at. de tungstène peut expliquer la morphologie plus fine observée pour ces deux dépôts dans la partie précédente, (cf.

figure III.6, § A.II.1). Les morphologies de deux autres familles de texture identifiées présentent des agrégats comprenant des entités plus fines. Pour la famille (NT) ces entités sont plutôt de forme pyramidale ou pyramidale/nodulaire, alors que pour la famille de texture {111}, elles sont sous la forme de nodules très fins.

Sachant que le mode symétrique (Θ - 2Θ) ne permet de détecter que les plans cristallographiques parallèles à la surface de dépôt, la confirmation des textures identifiées par une autre technique complémentaire semble indispensable.

Nous avons choisi les dépôts les plus homogènes avec le moins de défauts de surface pour réaliser une analyse de texture par la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD). Nous avons sélectionné le dépôt de nickel (Ni50c65a) et deux dépôts de Ni-W à 15 et 19,8 %at. de tungstène (NiW50c65a et NiW50c65e). Cependant comme nous l'avons mentionné précédemment dans le chapitre I, l'enrichissement des alliages en tungstène conduit à la formation de dépôts nanocristallisés de faible taille de grains et cela limite l'utilisation de la technique EBSD. Par conséquent, parmi les dépôts élaborés en courant continu seul le dépôt de nickel a pu être analysé par cette technique. La texture cristallographique a été étudiée à l'aide des figures de pôle (FP) et des figures de pôle inverse (IPF) décrits précédemment dans le chapitre II (§ B.III). D'après la figure III.12, ce dépôt semble avoir des orientations faiblement marquées selon les trois directions présentées. Ceci permet de confirmer, en accord avec les analyses DRX, l'absence d'une texture cristallographique marquée pour ce dépôt.

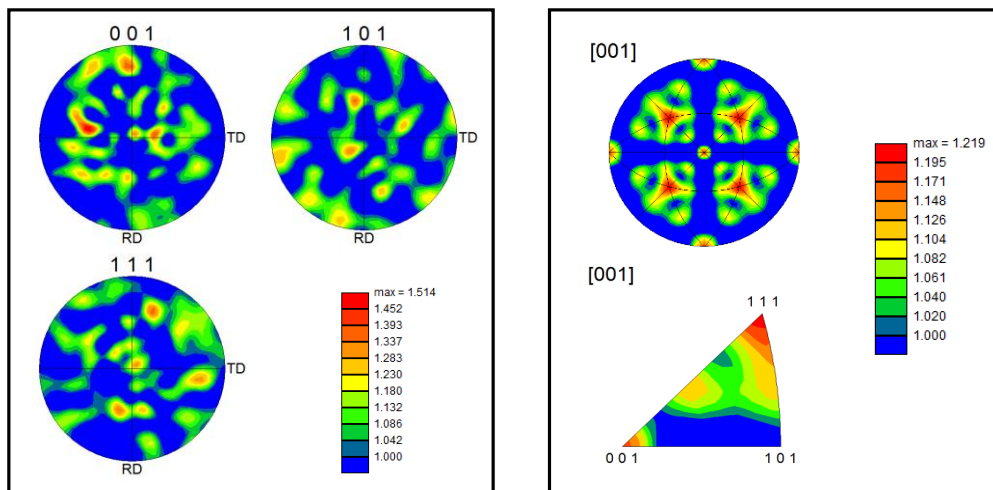


Figure III.12 : Figures de pôle et figures de pôle inverse (selon la direction [100]) pour le dépôt de nickel élaboré en courant continu à 50 mA/cm² et 65°C (Ni50c65a10).

A.III Caractérisation microstructurale

A.III.1 Analyse de la taille de grains

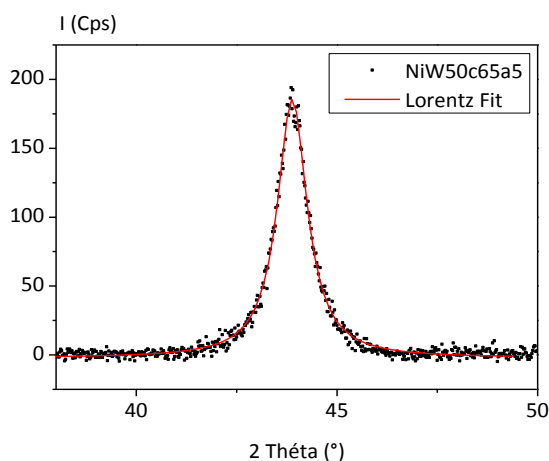
Dans la partie précédente, la texture des alliages a été déterminée par des analyses effectuées en DRX. Nous allons maintenant discuter de la détermination de la taille de grains. D'après les diffractogrammes présentés en figures III.10 et III.11, un élargissement des pics de diffraction a été détecté avec l'augmentation de la teneur en tungstène, ce qui suggère la formation de dépôts de Ni-W nanocristallisés. La formule de Scherrer (décrite dans le chapitre II) est souvent utilisée dans la littérature pour déterminer la taille de grains des revêtements nanocristallisés à partir de l'élargissement des raies de diffraction [Yamasaki1998, Watanabe2004, Mishra2004, Giga2006, Detor2007b]. Notons que la valeur de la taille de grains déterminée par cette formule dépend de nombreux paramètres, comme cela a été expliqué dans le chapitre II (§ B.I).

De nombreux travaux récents soulignent que la définition de la taille de grains n'est pas unique et que la grandeur déterminée dépend largement des outils et des méthodes de calcul utilisées [Zhang2003, Thiele2005, Savall2012, Tomaszewski2013]. Comme indiqué ci-dessus, les analyses du profil de raies obtenues par diffraction des rayons X peuvent conduire à des valeurs de taille de grains très différentes suivant la forme des profils utilisés pour simuler les pics, la méthode utilisée pour éliminer la contribution instrumentale et suivant le pic de diffraction utilisé [Thiele2005, Tomaszewski2013]. Plusieurs travaux [Ungár2005, Thiele2005, Dalla Torre2007] ont interprété les écarts entre les valeurs issues de différents outils (DRX, MET, EBSD) par la nature physique différente des objets analysés dans chaque cas : zones de diffraction cohérente, grains, sous-grains, cellules de diffraction cohérente ... De plus, il est difficile de comparer les résultats de techniques telles que le MET et l'EBSD, qui sont des techniques locales et qui donnent des valeurs moyennées par rapport à la surface aux résultats obtenus par des techniques telles que la DRX qui, en plus d'être une technique globale, moyenne sur un volume [Tomaszewski2013]. Il apparaît donc très difficile de comparer des résultats issus de différents travaux. Nous avons donc choisi d'accéder à une estimation de ce paramètre par plusieurs techniques (DRX, TEM, EBSD), et de ne comparer entre elles que les valeurs issues de la même technique.

Dans le cas des dépôts nanocristallisés de nickel et de Ni-W, la formule de Scherrer a largement été utilisée à partir de la mesure de la largeur du pic (111) pour déterminer la taille de grains [Mishra2004, Detor2007b]. Cette formule a été donc utilisée dans le cadre de nos travaux afin de mieux comparer les tailles de grains obtenues avec celles données dans la littérature [Yamasaki1998, Giga2006, Detor2007b]. Dans le chapitre II, nous avons montré que la largeur à mi-hauteur du pic (111) peut être déduite de la modélisation du pic de diffraction suivant une relation de type Lorentzienne par le biais du logiciel Origin. Un exemple de simulation est présenté en la figure III.13 pour l'alliage à 15%at. de tungstène.

Tableau III.6 : Tailles de grains déterminées avec la formule de Scherrer (à partir de la largeur à mi-hauteur).

Nom de dépôt	NiW50c 25a	NiW50c 45a	Ni50c 65a	NiW50c 65g	NiW50c 65h	NiW50c 65f	NiW50c 65a	NiW50c 65e
[W] %at.	3,5	7,6	0	0,8	2,9	10,3	15 ± 1	19,8
[W] %wt.	10,6	18,6	0	2,5	8,5	26,5	35 ± 1	48
Texture	(NT)	(NT)	(NT)	{220}	{220}	(NT)	{111}	{111}
$d_{Scherrer}$ (nm)	33	18	82	56	39	19	10	5,5



Model	Lorentz		
Equation	$y = y_0 + (2*A/PI)*(w/(4*(x-xc)^2 + w^2))$		
Reduced Chi-Sqr	15,26733		
Adj. R-Square	0,99112		
		Value	Standard Error
Intensité	y0	-2,21802	0,21179
	xc	43,8846	0,00223
	w	0,90283	0,0072
	A	266,46327	1,70502
	H	187,89257	

Figure III.13 : Distribution lorentzienne obtenue sur le pic (111) de dépôt NiW50c65a5 à 15 %at. de tungstène.

La largeur à mi-hauteur du pic (111) (désignée par « W » dans le tableau), corrigée préalablement par l'élargissement expérimental, a été appliquée dans la formule de Scherrer pour déterminer la taille de grains. Le tableau III.6 récapitule les tailles de grains obtenues par cette méthode pour nos dépôts élaborés en courant continu. Une comparaison effectuée avec les données dans la littérature montre que pour les faibles tailles de grains les valeurs obtenues sont en bon accord avec celle de la littérature.

Afin d'étudier l'effet simultané des microdéformations et de la diminution de la taille de grains dans nos dépôts sur l'élargissement des raies de diffraction, l'approche de Williamson et Hall a été utilisée. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre II (§B.1), cette approche peut s'appliquer aux dépôts présentant une texture peu marquée, voire non texturés (ayant plusieurs pics de diffraction bien définis). Pour cela, nous avons analysé les différentes raies de diffraction des dépôts correspondant aux deux familles de texture (NT) et {220} en se basant sur la formule proposée par [Reimann1997], dans laquelle les effets d'anisotropie élastique sont pris en compte. Il faut souligner

que cette approche est principalement qualitative et comparative, car nous ne disposons pas de connaissance suffisante sur la forme exacte des grains et leur distribution, ainsi que sur la distribution des microdéformations. La figure III.14 compare les diagrammes de Williamson et Hall obtenus dans le cas des dépôts élaborés en courant continu et contenant 0 et 10,3 %at. de tungstène. La pente de la droite obtenue permet d'estimer les contraintes internes et l'ordonnée à l'origine la taille caractéristique moyenne des grains. D'après la figure III.14, il est noté que l'incorporation de W induit une augmentation de la pente, donc une augmentation conséquente des micro-déformations qui présentent alors un effet important sur l'élargissement des raies de diffraction. Si l'effet était négligeable les points devraient être alignés sur les droites horizontales.

Cette méthode nous a permis de comparer les niveaux de contraintes internes dans nos dépôts. Mais l'incertitude sur la détermination de la taille de grains déduite de l'ordonnée à l'origine est trop élevée pour donner des résultats fiables de taille de grains par cette méthode.

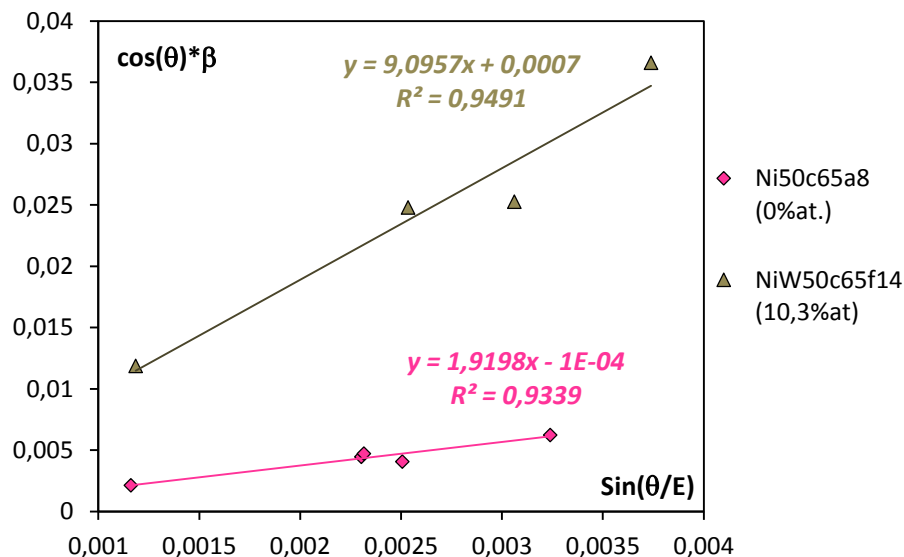


Figure III.14 : Diagrammes Williamson-Hall obtenus pour les dépôts de nickel et de Ni-W à 10 %at. élaborés en courant continu.

Pour compléter les analyses de la taille de grains réalisées en DRX, des analyses complémentaires en Microscopie Electronique à Transmission (MET) ont été réalisées sur des lames minces de dépôts élaborés à 25°C et 65°C en courant continu à 50 mA/cm² contenant respectivement 3,5 et 15 %at. de tungstène. Ces lames sont préparées selon le protocole décrit dans le chapitre II (§ B.IV). Les images obtenues de différentes zones du dépôt Ni-W de 3,5 %at. W électrodéposé à 50 mA/cm² et 25°C, avec les clichés de diffraction correspondants dans certains cas, sont données en figure III.15. Un nombre important de macles est observé sur les micrographies présentées et des lignes de dislocations ont pu être détectées dans certaines de ces macles. Le logiciel « Digital Micrograph » nous a permis de caractériser la taille de grains. Les valeurs obtenues

sont comprises entre 300 à 600 nm pour la taille des grains et de 25 à 85 nm pour la distance entre les macles.

Les micrographies obtenues pour le dépôt Ni-W à 15 %at. de tungstène sont présentées en figure III.16. Le maillage observé dans le cas précédent n'est pas présent dans ces images et les grains sont plus petits avec une taille moyenne de 8,2 nm. Dans la partie A.II.1, d'après les images obtenues en coupe transverse pour ce dépôt la formation d'une structure amorphe a été proposée. Cependant, les clichés de diffraction obtenus en MET nous permettent de suggérer la formation d'une structure pseudo-amorphe (Figures III.16 et III.17), pour laquelle le dépôt est en seuil de transition entre la structure amorphe et nanocristalline. A partir d'images MET obtenues en haute résolution, Schuh *et al.* [Schuh2003] ont aussi proposé, pour un dépôt de même taille de grains, la présence de la phase amorphe en quantités très faibles dans quelques joints isolés.

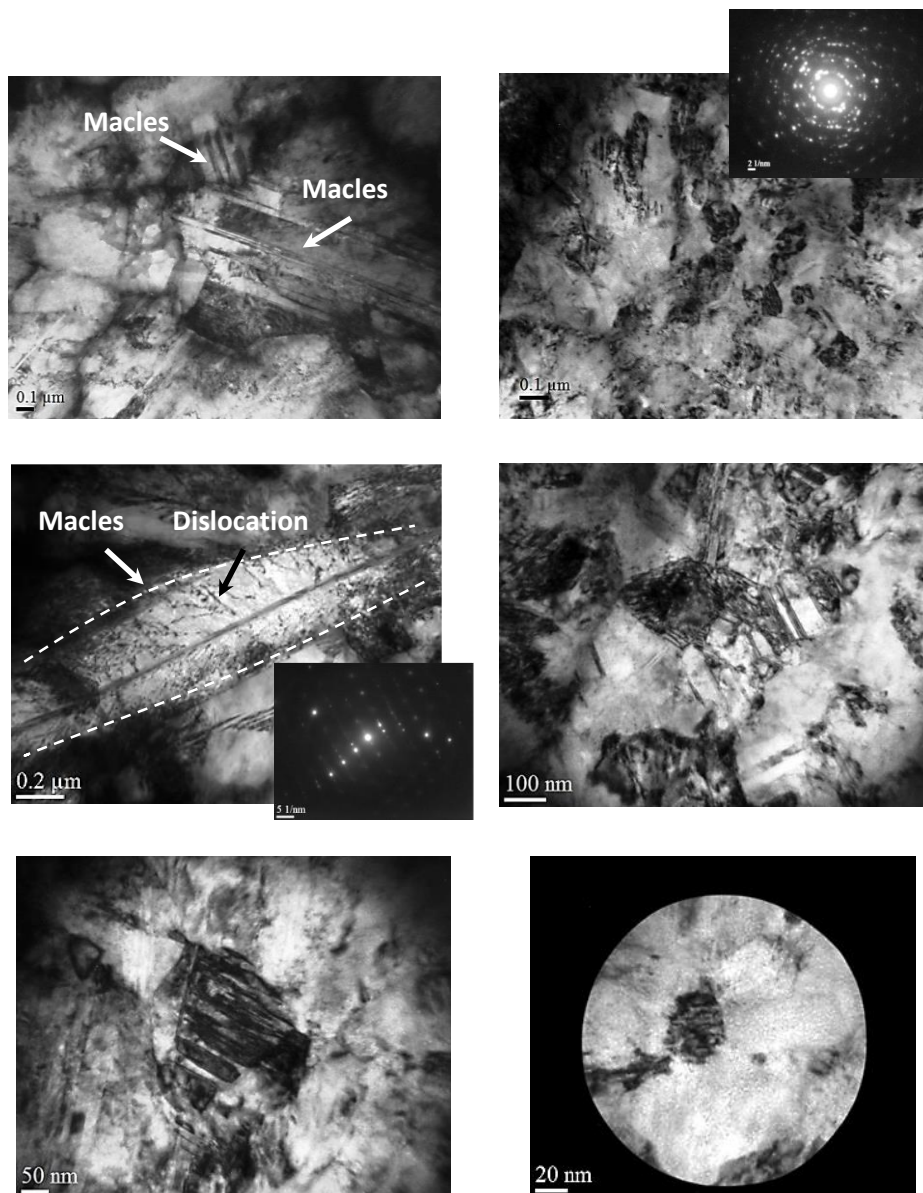


Figure III.15 : Micrographies de différentes zones de l'alliage Ni-W (3,5 %at.) élaboré à 25°C, présentées du faible au fort grossissement.

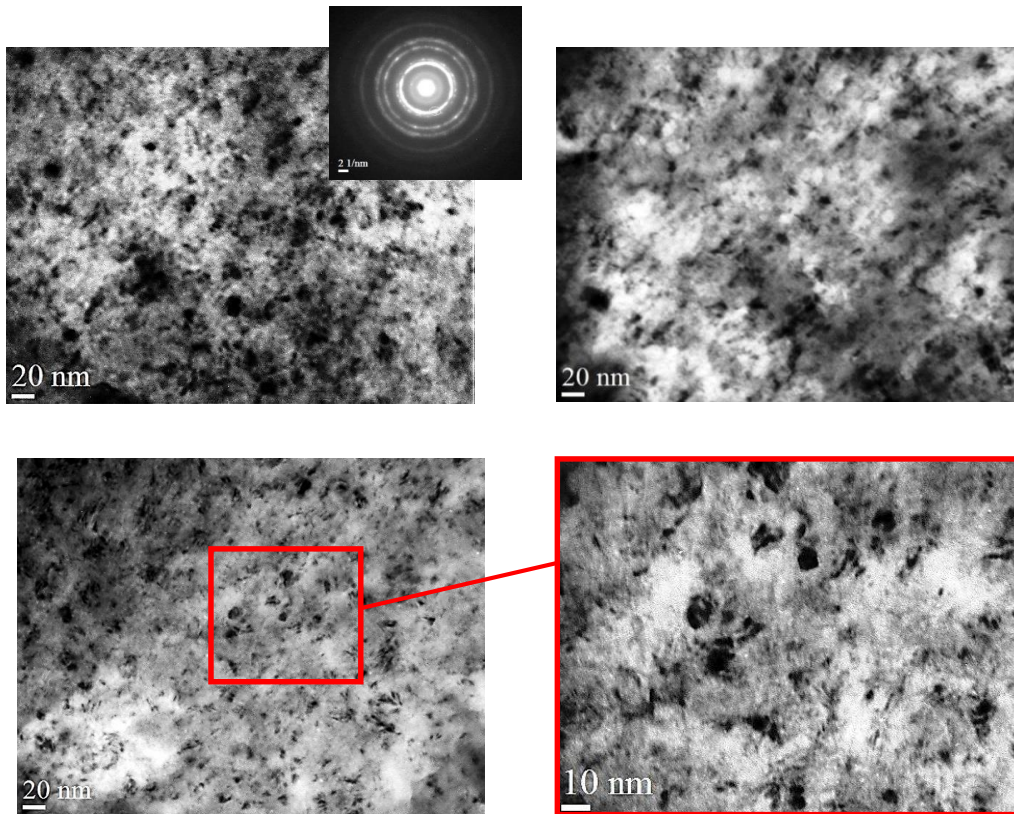


Figure III.16 : Micrographies de différentes zones de l'alliage Ni-W (15 %at.) élaborés à 65°C, présentées du faible au fort grossissement.

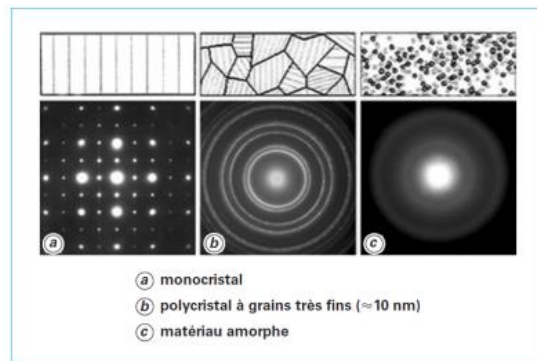


Figure III.17 : Exemple des clichés de diffraction pour différentes structures [Karlik2008].

La technique EBSD nous a permis de caractériser la microstructure du dépôt de nickel (Ni50c65a10) en termes de taille et de distribution des grains à partir de la cartographie réalisée à la surface, après un polissage électrolytique. La cartographie d'orientation (figure III.18 a) confirme l'absence d'une texture marquée, en accord avec les analyses DRX, les figures de pôle et de pôle inverse (§ A.II.2).

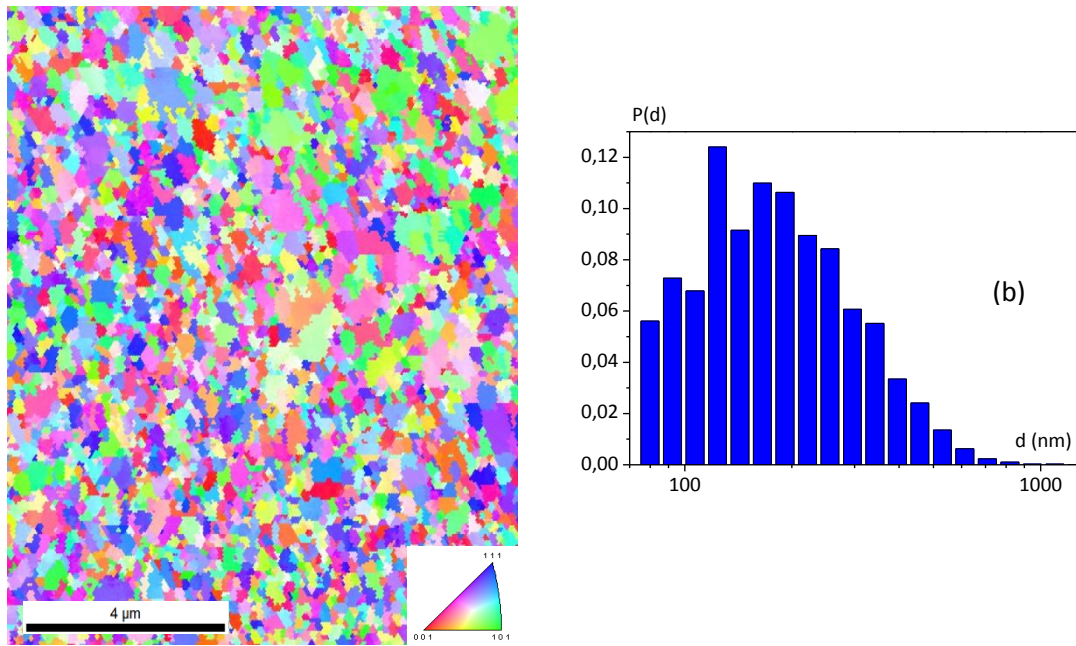


Figure III.18 : (a) Cartographie EBSD obtenue avec une désorientation de 5°, (b) distribution de la taille de grains pour le dépôt de nickel (Ni50c65a10).

Le logiciel TSL OIM-Analysis 5 Software a été utilisé pour analyser la taille de grains en fonction des désorientations entre les grains. Généralement, on distingue les joints de grains de faible désorientation pour lesquels l'angle entre deux grains adjacents est inférieur à 15° ($\theta < 15^\circ$) et ceux de forte désorientation ($\theta > 15^\circ$) [DallaTorre07]. La taille de grains étant fortement dépendante de la désorientation choisie pour définir un grain, l'influence de trois différentes désorientations (1°, 5° et 15°) entre les grains a été étudiée. Une statistique d'environ 4500 grains a été analysée pour la désorientation 5° et 15°, et 7500 grains pour 1°. D'après les résultats présentés dans le tableau III.7, la différence entre les tailles de grains obtenues pour les désorientations de 5° et 15° est très faible, conformément aux résultats d'Aurélien Godon [Godon2010a]. Les valeurs trouvées sont largement supérieures à ceux déduits de l'équation de Scherrer qui permettent d'accéder aux zones de diffraction cohérente et négligent l'effet des microdéformations.

Une analyse des joints de grains a donc été réalisée afin de mieux comprendre l'écart observé entre les tailles estimées par ces deux techniques.

Tableau III.7 : Comparaison des tailles caractéristiques de grains obtenues en DRX et EBSD pour le dépôt de nickel (Ni50c65a10).

Nom de dépôt	Texture	$d_{Scherrer}$ (nm)	d_{EBSD} (1°) (nm)	d_{EBSD} (5°) (nm)	d_{EBSD} (15°) (nm)
Ni50c65a10	NT	82	141	191	196

A.III.2 Nature des joints de grains

Dans cette partie, les joints de grains du dépôt de nickel (Ni50c65a10) sont étudiés plus en détail en termes de désorientation entre les grains (θ) et d'indice de coïncidence (Σ). Comme nous l'avons mentionné dans la partie précédente, un angle de désorientation de 15° entre deux grains permet de distinguer les joints de grains de faible désorientation LAGB (Low Angle Grain Boundaries), pour lesquels $\theta < 15^\circ$ et ceux de forte désorientation HAGB (High Angle Grain Boundaries), pour lesquels $\theta > 15^\circ$. Lorsqu'il existe une certaine coïncidence entre les deux réseaux cristallins, désorientés d'un angle θ et superposés, l'indice de coïncidence CSL (Coincidence Site Lattice) nous donne l'inverse du rapport entre le nombre d'atomes en position de coïncidence et le nombre d'atomes présent dans la même unité structurale [Zhou2007]. La figure III.19 présente un joint de grains de forte coïncidence LCSL (Low Coincidence Site Lattice, nommé également joint spécial) de type $\Sigma 3$ (joint de macles), pour lequel un atome sur trois est commun entre deux grains. Les valeurs élevées de cet indice signifient un écart important à la coïncidence entre les réseaux concernés, ce qui conduit à la formation de joints de grains de faible coïncidence HCSL (High Coincidence Site Lattice) ou joints de grains « Random ». Généralement, les joints de grains deviennent moins bien organisés avec l'augmentation de la désorientation et de l'écart à la coïncidence entre les réseaux cristallins.

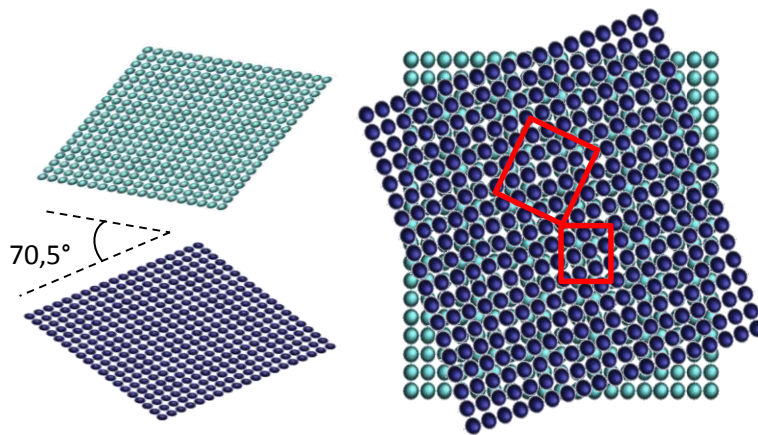


Figure III.19 : Exemple de la formation d'un joint de grains de forte coïncidence de type $\Sigma 3$.

La fraction de ces deux types de joints de grains a été déterminée à l'aide du logiciel TSL OIM-Analysis 5 Software pour le dépôt de nickel (Tableau III.8). D'après les résultats obtenus, il existe une proportion importante de joints de grains de forte désorientation pour ce dépôt, ce qui explique l'influence assez faible de l'angle de désorientation choisi pour définir les grains sur l'estimation de la taille de grains (tableau III.7). Les joints de grains fortement désorientés sont majoritairement des joints « Random » (HCSL). Parmi les joints spéciaux, les joints de type $\Sigma 3$ sont les plus nombreux. La proportion non négligeable de $\Sigma 1$, qui correspond aux faibles désorientations ($< 5^\circ$) explique l'écart

observé entre les valeurs de tailles de grains calculées lorsque l'angle de désorientation passe de 5 ° à 1°. L'évolution des désorientations et des indices de coïncidence entre les grains avec l'ajout de tungstène en-dessous de 10 %at. seront discutés dans la deuxième partie de ce chapitre pour les dépôts élaborés en courant pulsé.

Tableau III.8 : Résumé des désorientations (AGB) et des indices de coïncidence (CSL) obtenus pour le dépôt de nickel (Ni50c65a10) non texturé.

Nom de dépôt	d _{EBS} (5°) (nm)	LAGB (%)		HAGB (%)	Spéciaux					Random (%)
		1°-5°	5°-15°	15° - 180°	Σ1	Σ3	Σ9	Σ11	Σ27	
Ni50c65a10	191	8,8	2,4	88,7	8,8	15,3	1,9	-	-	74

A.IV Analyse des éléments légers

Les analyses par μ-Fluo-X et par SDL n'ont pas montré de contamination significative par des éléments métalliques. Les intermédiaires réactionnels proposés dans le chapitre I (§ C.II), ainsi que les complexes contenant de l'hydrogène, l'azote, l'oxygène et le carbone peuvent être à l'origine de la contamination par des éléments légers. Si ce phénomène est bien connu dans le milieu de l'électrodéposition [Watanabe2004, Gamburg2011], très peu de travaux se sont attachés à estimer le niveau de contamination dans des alliages électrodéposés [Chassaing1992, Bonino1997], notamment en absence d'additifs.

Dans cette partie, la présence des éléments légers dans les alliages Ni-W a été mise en évidence par différentes technique de caractérisation de la composition chimique.

A.IV.1 Analyse de la répartition des éléments légers en profondeur

Une analyse quantitative et qualitative des éléments pour le dépôt de nickel et quatre dépôts de Ni-W a été réalisée par SDL (GDOES). La profondeur des cratères mesurée étant différente que celle calculée par le logiciel, nous avons fait le choix de présenter le profil de pourcentage massique des éléments analysés en fonction du temps, afin de ne pas fausser la détermination de la profondeur. La répartition des éléments d'alliages dans les quatre dépôts de Ni-W est présentée en figure III.20. Il est observé que le profil du tungstène diminue rapidement sur les premiers microns de l'analyse et ensuite se stabilise à des valeurs plus faibles. La profondeur analysée en μ-fluoX étant supérieure à celle analysée en EDS, cela peut expliquer la différence observée entre les résultats de ces deux techniques (cf. tableau III.1). D'après la figure III.20, il semble que la répartition du

tungstène et du nickel soit assez homogène en profondeur pour les dépôts élaborés en courant continu à trois températures différentes, mis à part pour le dépôt élaboré à 45°C qui montre un profil perturbé. Cela ne semble pas être lié à la température et n'a pas pu être vérifié.

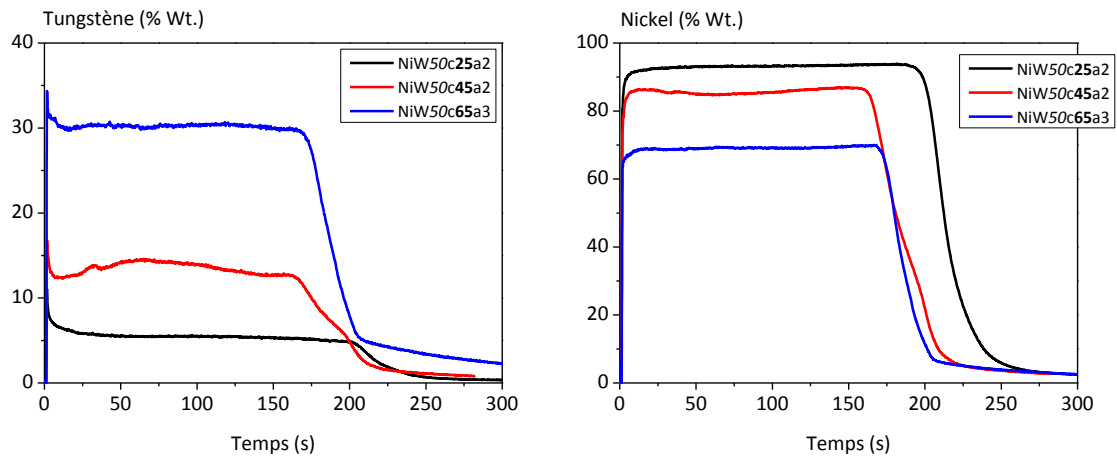


Figure III.20 : Analyse des éléments d'alliages par GDOES dans les dépôts de Ni-W de 3,5%at. (25°C), 7,5 %at. (45°C), 15 %at. et 16,7 %at. (65°C) respectivement.

Les analyses effectuées par SDL ont permis d'avoir une première évaluation de la contamination par des éléments légers (C, N, O, S). Nous avons sélectionné les dépôts de Ni-W les plus homogènes en termes de répartition des éléments d'alliages et le dépôt de nickel. Nous pouvons souligner que le signal sur le soufre est resté très bas quelles que soient les conditions en accord avec les analyses par μ -Fluo X. En ce qui concerne les autres éléments légers, la détermination reste qualitative, dans la mesure où nous ne disposons pas d'étalons contenant des teneurs calibrées de ces éléments. Que ce soient pour l'azote, l'oxygène ou le carbone, les signaux sont très élevés en début d'analyse et diminuent rapidement, ce qui suggère une contamination de surface importante. D'après les profils présentés en figures III.21 et III.22 (a), des signaux élevés sur l'azote et l'oxygène peuvent être détectés avec une décroissance au niveau de l'interface couche/substrat qui confirme une réelle contamination pour ces dépôts. Cependant, les signaux sur l'azote et l'oxygène peuvent être largement surestimés en présence de micro-fuites, ce qui pourrait être le cas pour le dépôt de nickel, pour lequel les résultats paraissent aberrants. Parmi les dépôts de Ni-W, le dépôt élaboré à 25°C semble plus contaminé en azote et en oxygène que les dépôts élaborés à 45°C et 65°C.

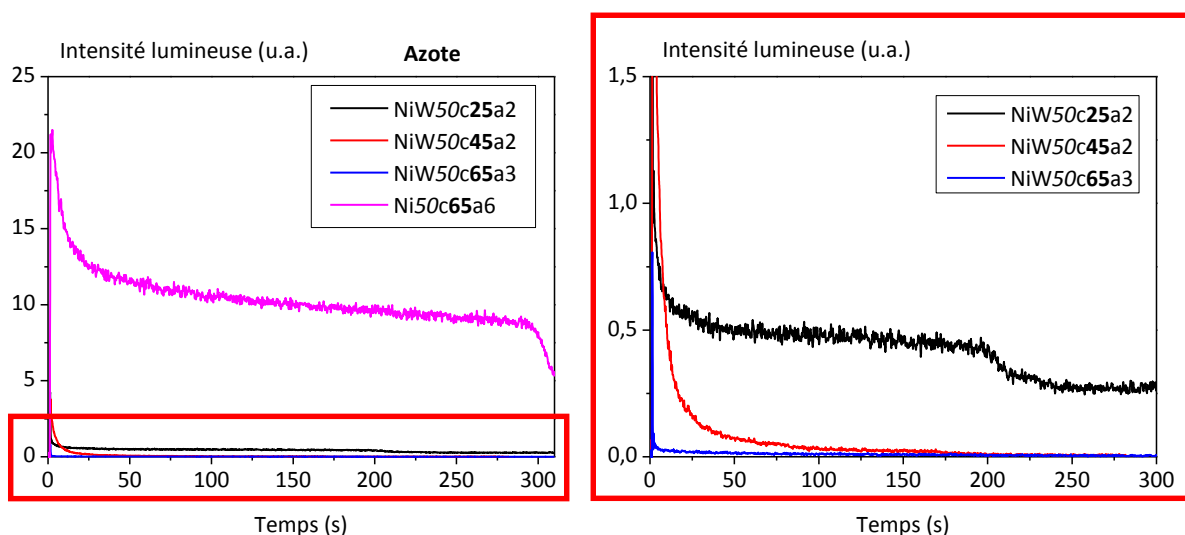


Figure III.21 : Analyse de l'azote par SDL dans les dépôts de nickel et de Ni-W de 3,5 %at. (25°C), 7,5 %at. (45°C) et 15 %at. (65°C).

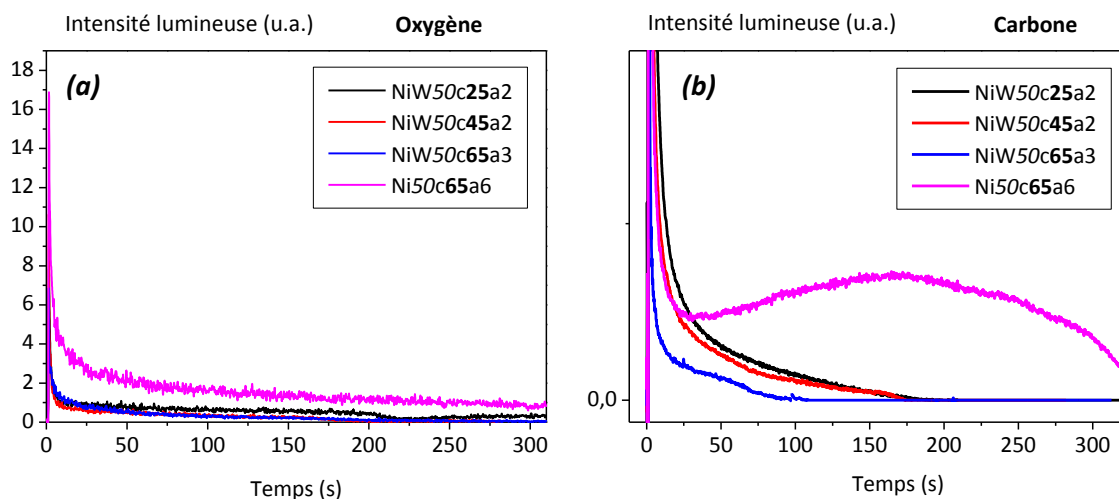


Figure III.22 : (a) Analyse de l'oxygène (b) Analyse de carbone par SDL dans les dépôts de nickel et de Ni-W de 3,5 %at. (25°C), 7,5 %at. (45°C) et 15 %at. (65°C).

Notons que la présence de citrate dans le bain peut engendrer une contamination par le carbone. Parmi les dépôts analysés, le dépôt de nickel paraît le plus contaminé d'après la figure III.22 (b) et comme dans le cas de l'oxygène et de l'azote il semble que l'augmentation de la température de l'électrodéposition limite l'incorporation de ce type d'impureté. Afin de confirmer les différents niveaux de la contamination dans le dépôt de nickel (Ni50c65a) et les dépôts de Ni-W (NiW50c25a et NiW50c65a), des techniques complémentaires d'analyse de la composition ont été utilisées.

Parmi les dépôts élaborés en courant continu, les dépôts de nickel pur et de Ni-W (15%at.) obtenus à 50 mA/cm² et 65°C, les plus intéressants en termes de morphologie et de microstructure, ont fait l'objet d'une analyse comparative par SIMS. On rappelle que dans la mesure où nous ne disposons pas d'étalons suffisamment concentrés en éléments recherchés ces analyses restent

purement qualitatives, d'autant plus que les effets de matrice sont très importants avec cette technique.

La répartition des éléments légers (O, H, C, S, Cl) dans ces deux dépôts est présentée dans la figure III.23. L'interface entre le revêtement et le substrat peut être distinguée à partir de l'apparition du changement important de niveau ou des bruits dans les profils. Nous supposons que l'épaisseur importante du dépôt ne permet pas d'obtenir un profil plat dans le substrat et que les conditions utilisées entraînent une redéposition des éléments qui peut masquer en grande partie cette interface. Sur la figure III.24, il est observé que le soufre et le chlorure présentent des profils très bas par rapport aux autres éléments. La répartition du carbone semble moins homogène dans le dépôt de Ni-W et le profil du nickel semble stable pour les deux dépôts. Nous pouvons aussi constater que, malgré les épaisseurs comparables ($\sim 50 \mu\text{m}$), le temps d'analyse pour le dépôt de nickel est plus court. Cela peut être lié aux pores observés en coupe transverse dans ce dépôt (§ A.II.1, figure III.9).

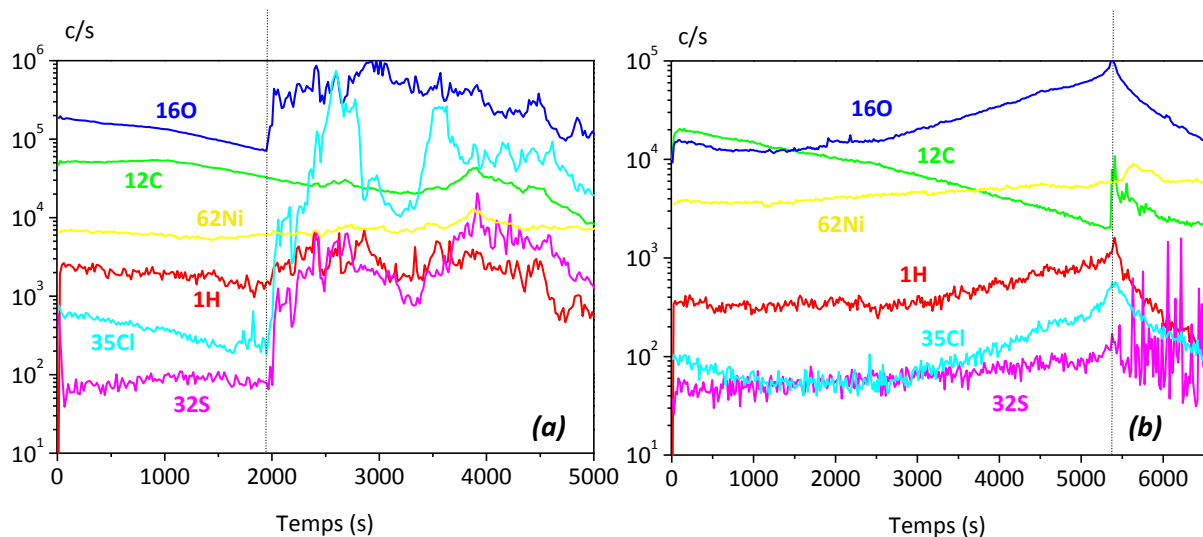


Figure III.23 : Analyse en mode profil par la source Cs^+ (a) Ni50c65a10 et (b) NiW50c65a29 (15 %at.).

Après avoir montré que l'hydrogène et l'oxygène sont répartis de façon assez homogène dans les dépôts de nickel et de Ni-W, nous nous intéressons à quantifier la teneur des éléments légers dans ces dépôts par une technique d'extraction à chaud.

A.IV.2 Dosage des éléments légers (H, O, N)

Dans cette partie, les dépôts de nickel et de Ni-W font l'objet d'une analyse des éléments légers par fusion totale de l'échantillon et analyse du gaz émis. Le protocole de la préparation et du dosage des échantillons est expliqué en détail dans le chapitre II (§ D.I). Les résultats obtenus pour les dépôts analysés sont présentés dans le tableau III.9. En accord avec les profils obtenus en SDL, la contamination est beaucoup plus importante à 25°C qu'à 65°C, comme illustré en figure III.24. Il semble que l'ajout de Tungstate dans le bain se traduit par une forte augmentation de la teneur en O.

Tableau III.9 : Contamination par H, O et N dans les dépôts de nickel et de Ni-W élaborés en courant continu.

Nom de dépôt	d_{MET} (nm)	[W] %at.	[W] %wt.	[H] ppm	[O] ppm	[N] ppm
Ni50c65a	-	0	0	43,5	64,5	46,5
NiW50c25a	450	3,5	10,6	594	1273	701
NiW50c65a	8	15	35	83	456	194

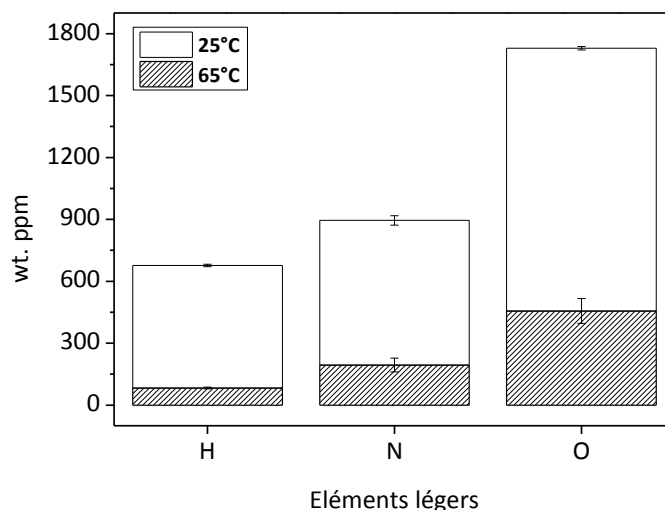


Figure III.24 : Effet de la température du bain d'électrodéposition sur la contamination par les éléments légers dans des alliages de Ni-W élaborés en courant continu.

La même démarche a été utilisée pour essayer de quantifier la teneur en C, en collaboration avec le CIRIMAT de Toulouse. Cependant, les résultats obtenus à ce jour ne sont pas exploitables, en raison d'une teneur en C dans le substrat trop élevée (aux alentours de 65 ppm) qui domine le signal obtenu et ne permet pas de distinguer les différents revêtements. D'autres analyses sur des substrats exempts de C devront être réalisées.

Les résultats obtenus dans ce paragraphe montrent une influence importante des paramètres d'élaboration sur la contamination par les éléments légers, qu'il est important d'évaluer pour être en mesure d'étudier l'impact de paramètres métallurgiques et microstructuraux sur les propriétés.

A.V Impact du traitement thermique sur la microstructure du dépôt de Ni-W 15%at.

Le dépôt Ni-W à 15 %at. de tungstène étant le dépôt le plus homogène élaboré en courant continu avec une faible taille de grains ($d_{MET} = 8,2$ nm), il a fait l'objet d'un traitement thermique de type recuit afin de faire varier la taille de grains pour une teneur constante en tungstène. Après avoir

étudié les différentes conditions de recuit appliquées aux dépôts Ni-W dans la littérature [Yamasaki2001, Eliaz2005, Mizushima2008, Juškenas2009, Hou2010, Borgia2011, Sunwang2011, Ziebell2012], trois températures, 550°C, 750°C et 1000°C, ont été choisies dans le cadre de notre étude pour effectuer les essais de recuit pendant une heure sous vide, sous une circulation d'Argon afin de limiter l'oxydation des échantillons. Une faible variation de masse (de 0,01 à 0,02 mg) a été déterminée pour certains échantillons lors du traitement thermique, à l'aide d'une analyse thermogravimétrique décrite dans le chapitre II (§ D.III). D'après les résultats de cette analyse, les échantillons sont légèrement oxydés. L'analyse de la composition de ces échantillons par μ -FluoX après les essais de recuit confirme une teneur moyenne en tungstène de 15 ± 1 %at.

A.V.1 Morphologie de surface après le recuit

L'influence de la température de recuit sur la morphologie du dépôt Ni-W à 15%at. de tungstène est présentée en figure III.25.

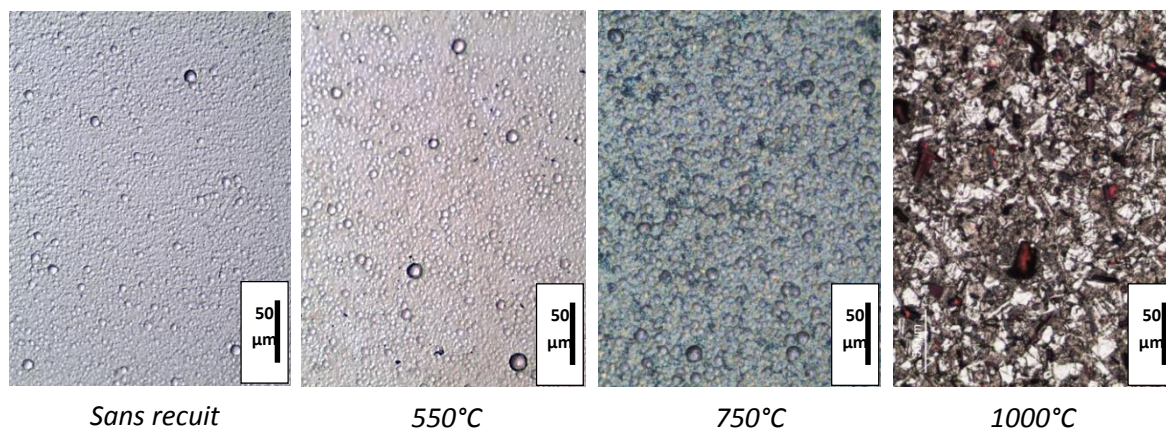


Figure III.25 : Evolution de la morphologie de l'alliage Ni-W 15%at. avec les trois températures de recuit appliquées pendant 1 heure (grossissement x 400).

D'après les images obtenues en microscopie optique, le recuit réalisé à 550°C conduit à un élargissement hétérogène des agglomérats de forme nodulaire. Il semble que les agglomérats soient élargis de façon plus ou moins comparable lorsque la température de recuit est de 750°C. Il est observé que la morphologie de dépôt recuit devient différente lorsque la température appliquée est de 1000°C, avec la formation de cristallites facettées de grande dimension.

A.V.2 Identification de la structure et de la texture cristallographique

Une analyse par la diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée pour étudier la modification de la structure du dépôt recuit en fonction de la température. La comparaison entre les diffractogrammes obtenus pour le dépôt Ni-W 15 %at. avant et après les essais de recuit est présentée en figure III.26. D'après cette figure, les pics caractéristiques de la structure cubique face

centrée (CFC) du nickel apparaissent avec l'augmentation de la température de recuit. Ceci confirme que le dépôt recuit à différentes températures est toujours une solution solide du tungstène dans le nickel, sans formation de nouvelles phases. Les études similaires [Hou2010, Borgia2011, Sunwang2011] ont montré la formation de nouvelles phases dans le cas des essais de recuits réalisés sur le temps plus longs (24 h) et pour des dépôts plus riches en tungstène (au-delà de 20 %at.).

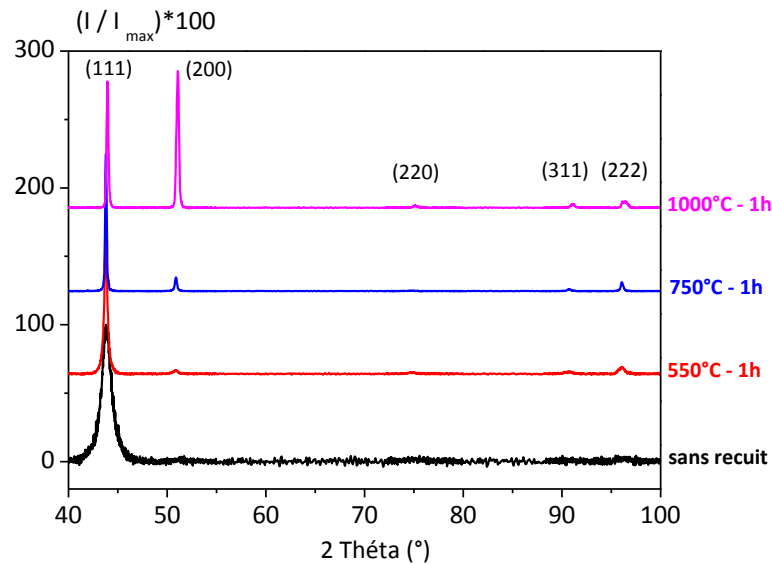


Figure III.26 : *Diffractogrammes obtenus pour le dépôt Ni-W (15 %at.) avant et après les essais de recuit.*

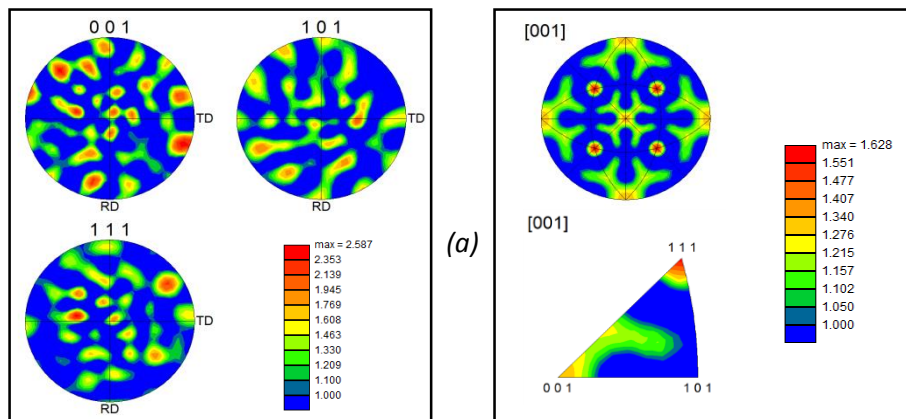
Le diffractogramme obtenu pour le dépôt recuit à 1000°C présente une intensité maximale pour le pic (200), ce qui peut expliquer la morphologie différente observée pour ce dépôt sur la figure III.25. Les indices de texture pour les dépôts recuits à différentes températures ont été calculés à partir de ces diffractogrammes et les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau III.10. Les indices de texture déterminés pour les dépôts recuits à 550°C et 750°C semblent comparables. Malgré des indices $N_{\{111\}}$ et $N_{\{222\}}$ supérieurs à 1 obtenus pour ces dépôts, il semble difficile de proposer une orientation préférentielle selon la direction $\langle 111 \rangle$ car les autres indices ne sont pas négligeables. Pour le dépôt recuit à 1000°C, l'indice le plus élevé correspond à $N_{\{200\}}$ avec une valeur aux alentours de 2 et les indices $N_{\{111\}}$ et $N_{\{222\}}$ sont proche à 1. En accord avec la morphologie observée et le diffractogramme obtenu, une texture légèrement marquée selon la direction $\langle 200 \rangle$ peut être suggérée pour ce dépôt. En plus du changement au niveau de l'intensité des raies de diffraction pour une température de recuit de 1000°C, un léger déplacement est détecté au niveau du pic (111) vers des angles de Bragg plus grands par rapport aux autres diffractogrammes obtenus pour des températures de recuit inférieures à 1000°C. Cela pourrait être lié à une redistribution de tungstène dans la matrice de nickel. L'augmentation de température de recuit s'accompagne d'un affinement des raies, que nous pouvons l'attribuer à une croissance de grains. Cependant, dans la partie A.III.1, en comparant les diagrammes de Williamson et Hall obtenus pour le dépôt de nickel et

de Ni-W 10 %at., nous avons montré que les contraintes internes dans les dépôts peuvent augmenter avec l'affinement de la taille de grains. Ceci nous permet de supposer que les modifications observées au niveau du diffractogramme de dépôt recuit à 1000°C peuvent être également liées à une diminution des contraintes internes. Des effets comparables ont été observés dans les études de Ziebell *et al.* [Ziebell2012]. Ils ont montré que les contraintes résiduelles dans les dépôts de Ni-W recuits diminuent à partir d'une taille de grains de 63 nm.

Tableau III.10 : Calcul des indices de texture pour le dépôt de Ni-W 15 %at. avant et après les essais de recuit.

texture	Nom de dépôt	Intensité relative des pics					Indice de texture				
		$IF_{\{111\}}$	$IF_{\{200\}}$	$IF_{\{220\}}$	$IF_{\{311\}}$	$IF_{\{222\}}$	$N_{\{111\}}$	$N_{\{200\}}$	$N_{\{220\}}$	$N_{\{311\}}$	$N_{\{222\}}$
{111}	NiW50c65a	1	0	0	0	0	1,97	0	0	0	0
{111}	NiW50c65a TT-550°C-1h	0,91	0,03	0,01	0,01	0,05	1,78	0,13	0,03	0,13	1,37
{111/200}	NiW50c65a TT-750°C-1h	0,86	0,07	0	0,01	0,05	1,70	0,32	0	0,1	1,41
{111/200}	NiW50c65a TT-1000°C-1h	0,46	0,5	0,01	0,01	0,01	0,92	2,21	0,02	0,04	0,72

Afin de confirmer les tendances suggérées pour la texture cristallographiques à partir des diffractogrammes de rayons X, les figures de pôle et les figures de pôle inverse obtenues en EBSD ont été étudiées pour ces dépôts. En comparant les résultats présentés en figure III.27 (a) et (b), nous constatons que conformément aux résultats obtenus par diffraction des rayons X, le dépôt recuit à 550°C montre une faible texture selon la direction <111>. Pour le dépôt recuit à 750°C, la figure de pôle inverse montre une intensité élevée pour la direction <111> et une intensité supérieure à 2 pour la direction <100>. Cela suggère que deux types de cristallites, d'orientations différentes coexistent après recuit.



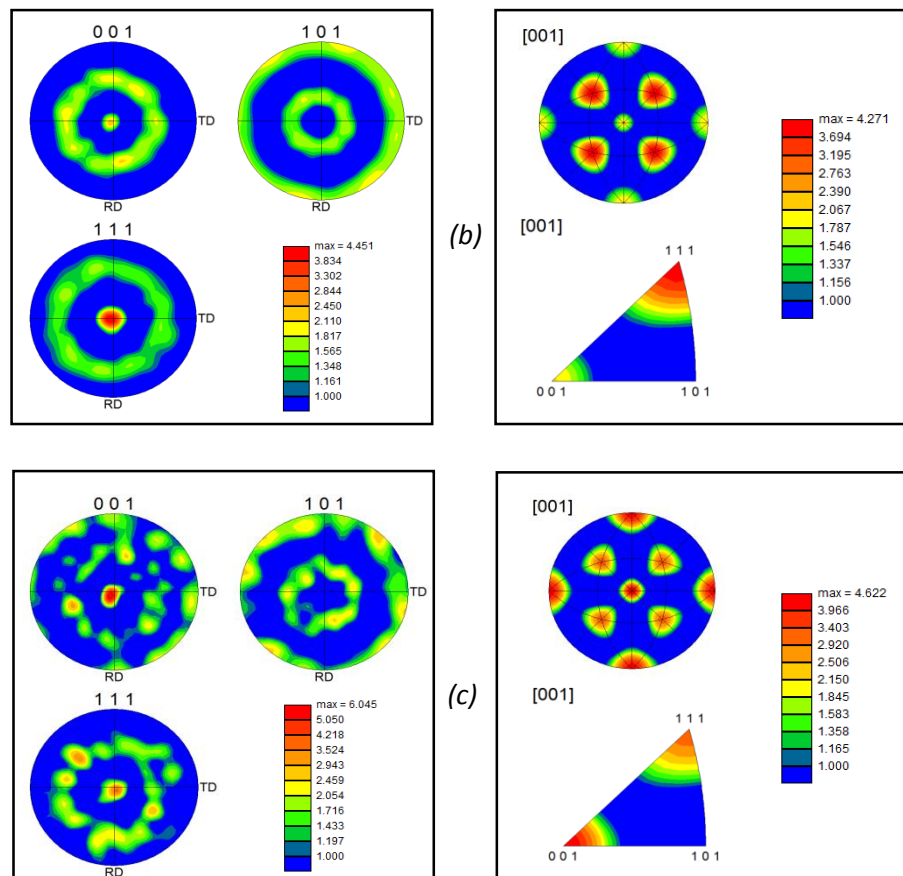


Figure III.27 : Figures de pôle et figures de pôle inverse pour le dépôt de Ni-W 15 %at. recuit pendant 1 heure à (a) 550°C, (b) 750°C et (c) 1000°C.

De même, il semble difficile de classer le dépôt recuit à 1000°C dans la catégorie des dépôts de texture 100, en présence de pôles d'intensités marquées dans la direction $\langle 111 \rangle$. Nous pouvons supposer que ce dépôt est également constitué de deux types de cristallites, avec une plus forte proportion de cristallites dont la direction $\langle 100 \rangle$ est perpendiculaire à la surface. Pour conclure, le dépôt recuit à 550°C peut être classé dans la famille de texture $\{111\}$. L'augmentation de la température de recuit jusqu'à 750°C conduit à une croissance préférentielle des grains avec la direction $\langle 111 \rangle$ perpendiculaire à la surface, en présence d'une faible proportion des grains, dont la direction $\langle 200 \rangle$ est perpendiculaire à la surface. En appliquant une température de recuit plus élevée, la tendance à croître des grains dont la direction $\langle 111 \rangle$ est perpendiculaire à la surface diminue au profit des grains dont l'axe $\langle 200 \rangle$ est perpendiculaire à la surface. Pour cela, la texture proposée pour les dépôts recuits à 750°C et 1000°C est $\{111/220\}$. Ces résultats confirment la complémentarité entre les analyses effectuées par DRX et EBSD. Les cartographies obtenues en EBSD, ainsi que les images MEB correspondantes, présentées en figure III.28 confirment les tendances observées au niveau de la texture cristallographique pour le dépôt recuit à différentes températures.

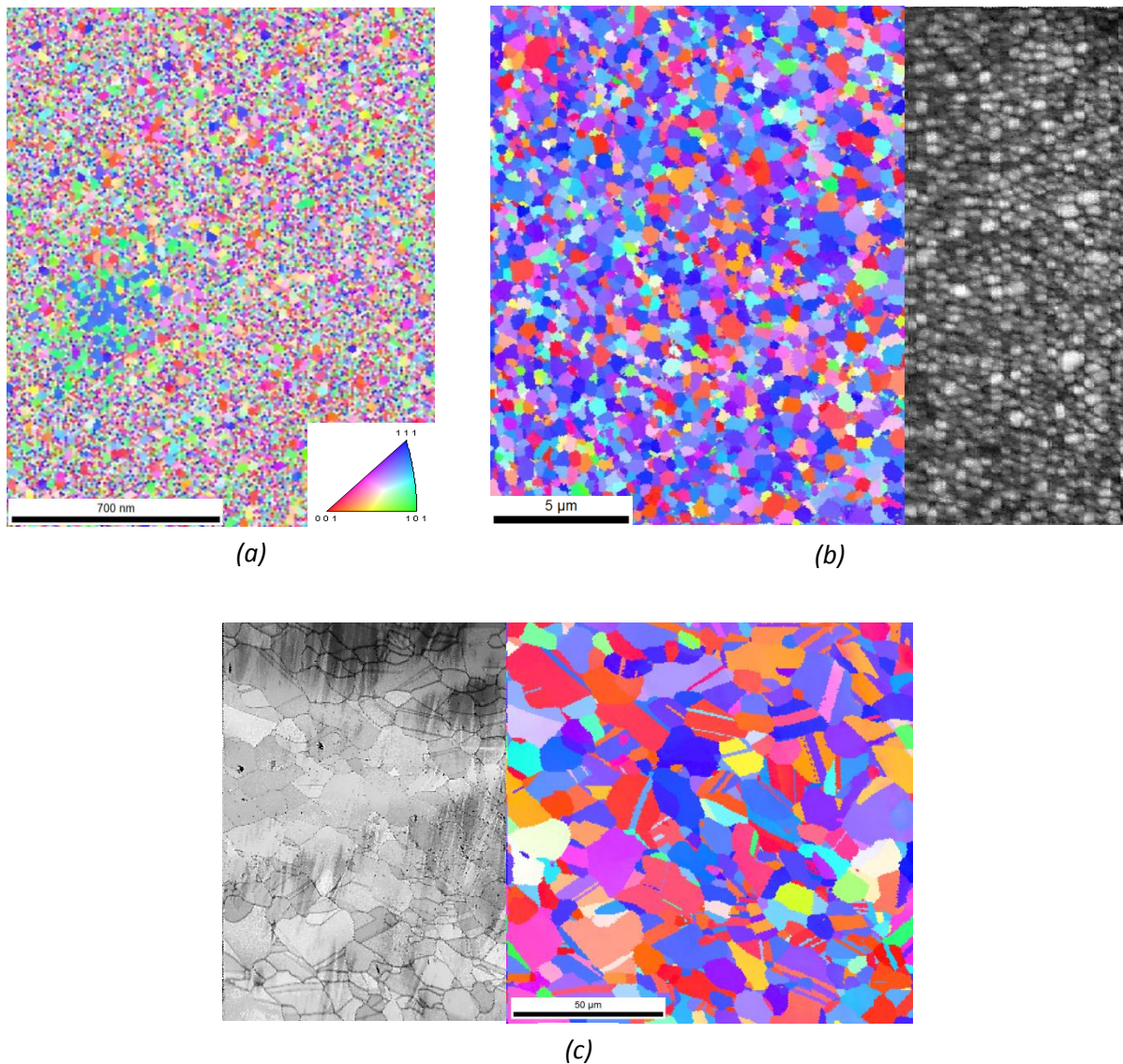


Figure III.28 : Cartographies EBSD (désorientation de 5°) et les images MEB obtenues pour le dépôt de Ni-W 15 %at. recuit pendant 1 heure à (a) 550°C, (b) 750°C et (c) 1000°C.

A.V.3 Nature des joints de grains

Les joints de grains du dépôt recuit à différentes températures ont été ensuite étudiés à partir des cartographies présentées en figure III.28. En raison de la difficulté d'identifier les grains de dépôt recuit à 550°C, la nature des joints de grains de ce dépôt n'a pas été analysée. Les résultats obtenus en termes de désorientation entre les grains et d'indice de coïncidence pour les dépôts recuits à 750°C et 1000°C sont présentés dans le tableau III.11. D'après ces résultats, une proportion importante de grains dans ces deux dépôts est de forte désorientation ($\Theta > 15^\circ$). Parmi les joints spéciaux seule la fraction des joints de type $\Sigma 1$ et $\Sigma 3$ est modifiée avec la température de recuit. Lorsque la température de recuit augmente de 750°C à 1000°C, la fraction des joints de grains de type $\Sigma 1$ devient négligeable. En revanche, la fraction des joints de grains de type $\Sigma 3$ (ou joints de macles) devient notable, ce qui est en accord avec la cartographie présentée en figure III.28 (c).

Tableau III.11 : Résumé des désorientations (AGB) et des indices de coïncidence (CSL) obtenus pour le dépôt de Ni-W 15 %at. recuit à deux températures différentes.

Nom de dépôt	LAGB (%)		HAGB (%)	Spéciaux (%)					Random (%)
	1°- 5°	5°-15°	15° - 180°	Σ1	Σ3	Σ9	Σ11	Σ27	
NiW50c65a TT 750°C-1h	-	3,7	92,1	4,1	12,7	0,2	-	-	83
NiW50c65a TT-1000°C-1h	0,9	4,4	94,6	0,9	37,5	0,3	-	-	61,3

A.V.4 Analyse de l'évolution de la taille de grains

La détermination de la taille de grains par DRX a été seulement possible pour le dépôt recuit à 550°C, car les deux autres dépôts recuits ne disposaient pas des raies de diffraction suffisamment larges. En utilisant la largeur à mi-hauteur du pic (111) dans l'équation de Scherrer (§ A.III.1) une valeur moyenne de 43 nm a été obtenue pour des zones de diffraction cohérente dans le dépôt recuit à 550°C. L'analyse par EBSD a été réalisée avec un angle de désorientation de 5° entre les grains et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III.12.

Tableau III.12 : Résumé des tailles de grains obtenues par différentes techniques pour le dépôt de Ni-W 15 %at. avant et après les essais de recuit.

Nom de dépôt	d _{DRX} (nm)	d _{EBSD 5°} (nm)	d _{MET} (nm)
NiW50c65a	8	-	8,2
NiW50c65a TT-550°C-1h	43	32,3	23,4
NiW50c65a TT-750°C-1h	-	233,4	254,3
NiW50c65a TT-1000°C-1h	-	4214	-

Le dépôt recuit à 550°C ayant des grains très fins, il est nécessaire de vérifier la taille moyenne obtenue avec une technique qui nous permet d'observer les grains à une échelle plus fine. Des lames minces des dépôts recuits à 550°C et 750°C ont été préparées, selon le protocole décrit dans le chapitre II (§ B.IV), pour une analyse complémentaire en MET. Les micrographies de différentes zones de ces deux dépôts sont présentées en figures III.29 et III.30, respectivement. La taille des grains dans les images MET obtenues a été caractérisée à l'aide du logiciel « Digital Micrograph » (cf. Tableau III.12). Pour le dépôt recuit à 750°C un panorama obtenu par l'assemblage des images MET est donné en annexe III.1.

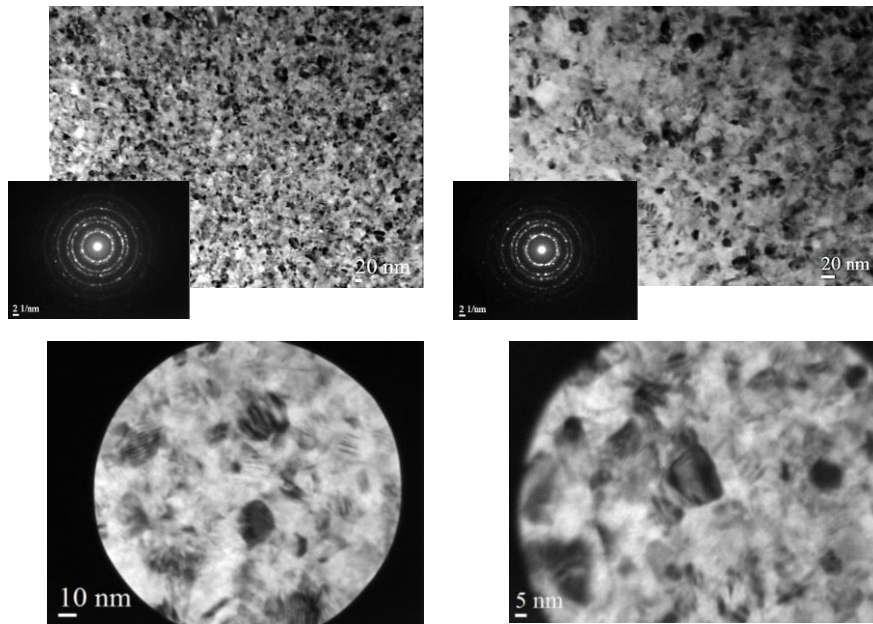


Figure III.29 : Micrographies de différentes zones de l'alliage NiW50c65a24 (15 %at.) recuit à 550°C pendant 1h, présentées du faible au fort grossissement.

Les analyses de la taille de grains effectuées par différentes techniques pour le dépôt Ni-W 15 %at. confirment une augmentation progressive de la taille de grains, d'une dizaine de nanomètres à plusieurs micromètres, dans ce dépôt avec l'augmentation de la température de recuit. La comparaison entre les clichés de diffraction obtenus pour ce dépôt avant le recuit (cf. figure III.16) avec ceux présentés en figures III.29 et 30, après le recuit, confirme une évolution de la structure pseudo-amorphe vers une structure nanocristalline puis microcristalline.

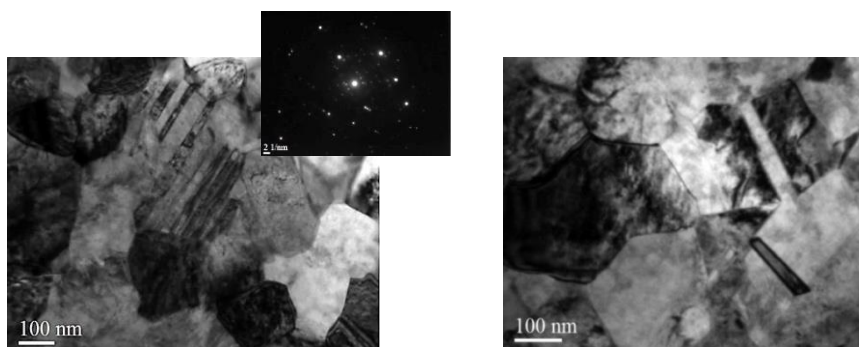


Figure III.30 : Micrographies de différentes zones de l'alliage NiW50c65a24 (15 %at.) recuit à 750°C pendant 1h, présentées du faible au fort grossissement.

La présence de quelques macles dans l'image MET du dépôt recuit à 750°C est en accord avec la faible fraction des joints de grains de type $\Sigma 3$ obtenue en EBSD (cf. tableau III.11). En général, les résultats présentés dans le tableau III.12 montrent une bonne corrélation entre les tailles de grains caractérisées par les techniques à différentes échelles.

Bilan des dépôts élaborés en courant continu

Dans cette partie, nous avons présenté les dépôts de nickel et de Ni-W élaborés en courant continu à trois températures de 25°C, 45°C et 65°C. Nous avons observé que la teneur en tungstène dans des alliages varie de 2,5 %at. à 18 %at. en fonction de la température et de la concentration des constituants du bain utilisé. Une étude de la taille de grains par DRX et MET a confirmé une réduction de la taille de grains de 80 à 5 nm avec l'ajout de tungstène. Lorsque la teneur en tungstène augmente et la taille de grains diminue la morphologie de surface passe d'une morphologie de type pyramidal à une morphologie de type nodulaire. Trois familles de texture peuvent être observées en fonction des conditions d'élaboration et de la teneur en tungstène : (NT), {111} et {220}. La température d'élaboration joue un rôle marqué sur la contamination par des éléments légers qui est beaucoup plus importante à 25°C.

L'impact du traitement thermique de type recuit sur le dépôt Ni-W à 15 %at. de tungstène a été étudié à trois températures de 550°C, 750°C et 1000°C. Les analyses de la taille de grains par DRX, EBSD et MET ont confirmé un grossissement de la taille de 8 nm à 4 µm avec l'augmentation de la température de recuit. Les analyses de la texture en DRX et EBSD ont montré que les grains ont la tendance à croître selon des directions <111> et <200> perpendiculaires à la surface.

Le nombre limité de dépôts homogènes ayant des teneurs entre 0 et 15 %at. de tungstène nous a conduit à utiliser le régime de courant pulsé en choisissant une température de bain d'électrodéposition de 65°C.

B. Electrodeposition en régime pulsé

Dans la partie précédente, nous avons montré que des alliages Ni-W de différentes teneurs en tungstène peuvent être obtenus en régime continu en variant les conditions d'élaboration telles que la température et la concentration des constituants du bain d'électrodeposition. La caractérisation de la microstructure des dépôts à différentes échelles d'analyse nous a permis de mettre en évidence que les dépôts élaborés à 65°C sont plus homogènes et moins contaminés que ceux élaborés à des températures plus basses. Cependant, nous avons pu détecter des hétérogénéités chimiques et microstructurales pour les dépôts ayant une teneur inférieure à 15 %at. de tungstène. L'électrodeposition en régime pulsé a été proposée dans certaines études [Obradović2006, Detor2007b, Franz2008, Ruan2008, Argañaraz2012, Arunsunai Kumar2012] comme une technique pertinente pour faire varier la teneur en tungstène dans les alliages Ni-W. Nous avons alors choisi le régime pulsé à une température de bain de 65°C afin de contrôler la composition des dépôts Ni-W en faisant varier les paramètres de ce régime.

B.I Variation des paramètres d'élaboration

B.I.1 Densité de courant anodique

L'électrodeposition en régime pulsé existe sous trois régimes différents : pulse simple, pulse inversé et pulse surimposé (cf. chapitre II, § A.III). D'après l'étude réalisée par Detor et Schuh [Detor2007b], lors de l'électrodeposition des alliages Ni-W en courant pulsé avec inversion de polarité, les ions de nickel et les complexes de nickel tungstate sont réduits et codéposés pendant le pulse direct, alors que pendant le pulse inverse les atomes de tungstène sont préférentiellement dissous. Par conséquent, les paramètres choisis en régime pulsé inverse peuvent jouer un rôle important sur la composition des alliages élaborés. Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes basés sur les conditions proposées par ces auteurs [Detor2007b], que nous avons optimisées en fonction de nos conditions d'élaboration. Le temps cathodique (t_c) et le temps anodique (t_a) ont été fixés respectivement à 20 et 3 ms. Les dépôts ont été obtenus avec une densité de courant cathodique constante de 100 mA/cm² en faisant varier la densité de courant anodique de 0 à 200 mA/cm² à partir du bain utilisé en régime continu à 65°C. Une condition supplémentaire a été aussi testée, correspondant à un pulse simple avec une densité de courant cathodique à 50 mA/cm², afin de disposer d'un élément de comparaison avec le régime continu. Les conditions expérimentales d'élaboration des dépôts en régime pulsé sont présentées dans le tableau III.13.

Tableau III.13 : Bilan des alliages élaborés à 65°C en régime pulsé à partir du bain électrolytique proposé par Yamasaki et al. [Yamasaki1998] (bain « a »).

Nom	ja (mA/cm ²)	jc (mA/cm ²)	jm (mA/cm ²)	[W] %at.	[W] %wt.	Rendement moyen (%)
NiW61p65a	200	100	61	1,47	4,6	36,6
NiW67p65a	150	100	67	1,54	5	37
NiW74p65a	100	100	74	3	9	32,5
NiW77p65a	75	100	77	5	14,6	31
NiW80p65a	50	100	80	10	27	35
NiW87p65a	0	100	87	11	28,5	30,6
NiW44p65a	0	50	44	14	36	44

Avec le choix de ces paramètres, la densité de courant moyenne varie de 61 à 87 mA/cm². Le dégagement important de dihydrogène observé lors de l'électrodéposition peut expliquer les faibles valeurs du rendement faradique obtenues pour ces dépôts, entre 30 à 44 %, donc légèrement supérieures aux valeurs obtenues en continu, notamment pour le régime pulsé simple. Lorsque la densité de courant anodique appliquée diminue de 200 à 50 mA/cm², la teneur en tungstène dans les alliages, obtenue à partir des analyses en μ -fluorescence X augmente de 1,47 à 10 %at. Ceci est en accord avec les observations de Detor et Schuh [Detor2007b] et la figure III.31 résume l'évolution de la teneur moyenne en tungstène en fonction de la densité de courant anodique appliquée.

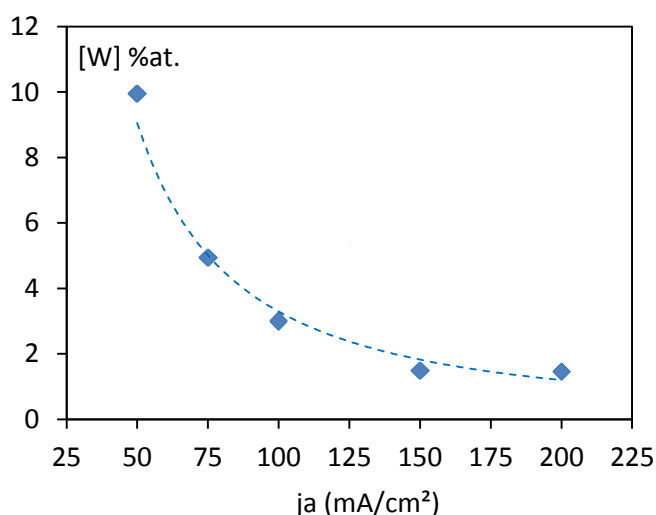


Figure III.31 : Evolution de la teneur en tungstène (avec une incertitude de ± 1 %at.) dans des alliages élaborés en régime pulsé inverse avec la diminution de la densité de courant anodique.

Les dépôts obtenus entre 3 et 5 %at. de tungstène n'étant pas très homogènes, nous avons étudié l'influence de la composition de l'électrolyte pour améliorer cet aspect dans cette gamme de composition, en se basant sur les résultats en régime continu. Nous avons également modifié la composition de l'électrolyte pour élargir la gamme de composition en tungstène dans les alliages.

B.I.2 Rapport [W/Ni] dans le bain d'électrodéposition

Différents rapports de concentration [W/Ni] ont été utilisés lors de l'élaboration des dépôts en régime continu (cf. partie A.I.2). Certains de ces rapports ont été choisis afin d'obtenir la teneur souhaitée pour les dépôts élaborés en régime pulsé inverse. Notons qu'une condition du bain supplémentaire avec un rapport de concentration entre le tungstate de sodium et le sulfate de nickel de 1,4 a été ajoutée par rapport au régime continu. D'après les résultats présentés dans le tableau III.14, la variation du rapport de concentration des espèces électroactives dans le bain permet de compléter la gamme de composition des alliages Ni-W étudiés. Ainsi, le choix d'un bain concentré en tungstate de sodium (nommé « e ») pour deux densités de courant anodique appliquées de 25 et 100 mA/cm² permet la formation de dépôts homogènes ayant une teneur autour de 18 et 5 %at., respectivement. De plus, des alliages à 5,6 et 7 %at. de tungstène peuvent être élaborés lorsque la valeur du rapport [W/Ni] est autour de 1 et pour une densité de courant anodique appliquée de 50 mA/cm².

Tableau III.14 : Bilan des alliages élaborés à 65°C en régime pulsé inverse en variant le rapport [W/Ni] dans le bain électrolytique.

Nom	ja (mA/cm ²)	jc (mA/cm ²)	jm (mA/cm ²)	[W] %at.	[W] %wt.	Rendement moyen (%)
NiW74p65e	100	100	74	5,6	16	29,5
NiW80p65f	50	100	80	5	14,6	34
NiW80p65j	50	100	80	7	18	32
NiW84p65e	25	100	84	18	61	33

Pour ces compositions complémentaires en alliage, obtenues à partir de la variation de la concentration en espèces électroactives dans le bain, nous notons que le rendement faradique reste du même ordre de grandeur et il est comparable à celui des conditions décrites précédemment.

B.II Caractérisation morphologique et structurale

B.II.1 Morphologie de surface des alliages Ni-W

Les variations de la densité de courant anodique et du rapport [W/Ni] dans le bain d'électrodéposition nous ont permis d'élaborer des alliages Ni-W en régime pulsé inverse avec différentes teneurs en tungstène. La morphologie de ces alliages est étudiée dans cette partie à l'aide des images obtenues en microscopie optique et MEB. Les images présentées sur la figure III.32 en électrons secondaires (SE) montrent qu'une diminution de la densité de courant anodique ou une augmentation de la teneur en tungstène dans les alliages conduit à une modification de la morphologie des entités constituant les agrégats. En accord avec les images obtenues pour les alliages élaborés en courant continu (§ A.II.1), la forme des entités change d'une morphologie de type pyramidal à un type nodulaire lors de l'augmentation de la teneur en tungstène de 1,47 à 18 %at. Cette modification de morphologie s'accompagne également d'un affinement de la taille caractéristique de ces entités. Les entités affinées semblent être regroupées dans des agrégats de plus grande taille à 18 %at. Notons que l'image des dépôts de 5 et 7 %at. a été obtenue en microscope optique. L'analyse des images en électrons rétrodiffusés (BSE) a mis en évidence que ces alliages sont chimiquement homogènes. Cette homogénéité de composition chimique a été confirmée par les analyses de micro-fluorescence des rayons X (μ -FluoX) réalisées à la surface de ces dépôts.

En raison de la formation de piqûres de petites tailles dans les alliages élaborés en régime pulsé inverse, il est difficile de déterminer la densité des piqûres pour ces alliages. Les observations réalisées à des échelles plus faibles (X 100 et X 750) en microscopie optique et MEB nous ont montré que généralement la taille des piqûres augmente avec l'augmentation de la teneur en tungstène, lié probablement à un dégagement plus important dihydrogène. Les piqûres les plus grosses pour les alliages à 14 et 18 %at. de W sont estimées aux alentours de 2,5 et 12 μ m, respectivement. Les autres piqûres pour ces alliages présentent une taille inférieure à 1 μ m. En comparant ces observations avec celles effectuées pour des alliages élaborés en régime continu (§ A.II.1, figure III.7), nous pouvons conclure que l'élaboration des alliages en régime pulsé inverse permet de limiter la formation des piqûres en réduisant considérablement leur taille. En effet, la densité des piqûres relevées est fortement réduite et la dimension représentative est généralement de l'ordre de quelques microns.

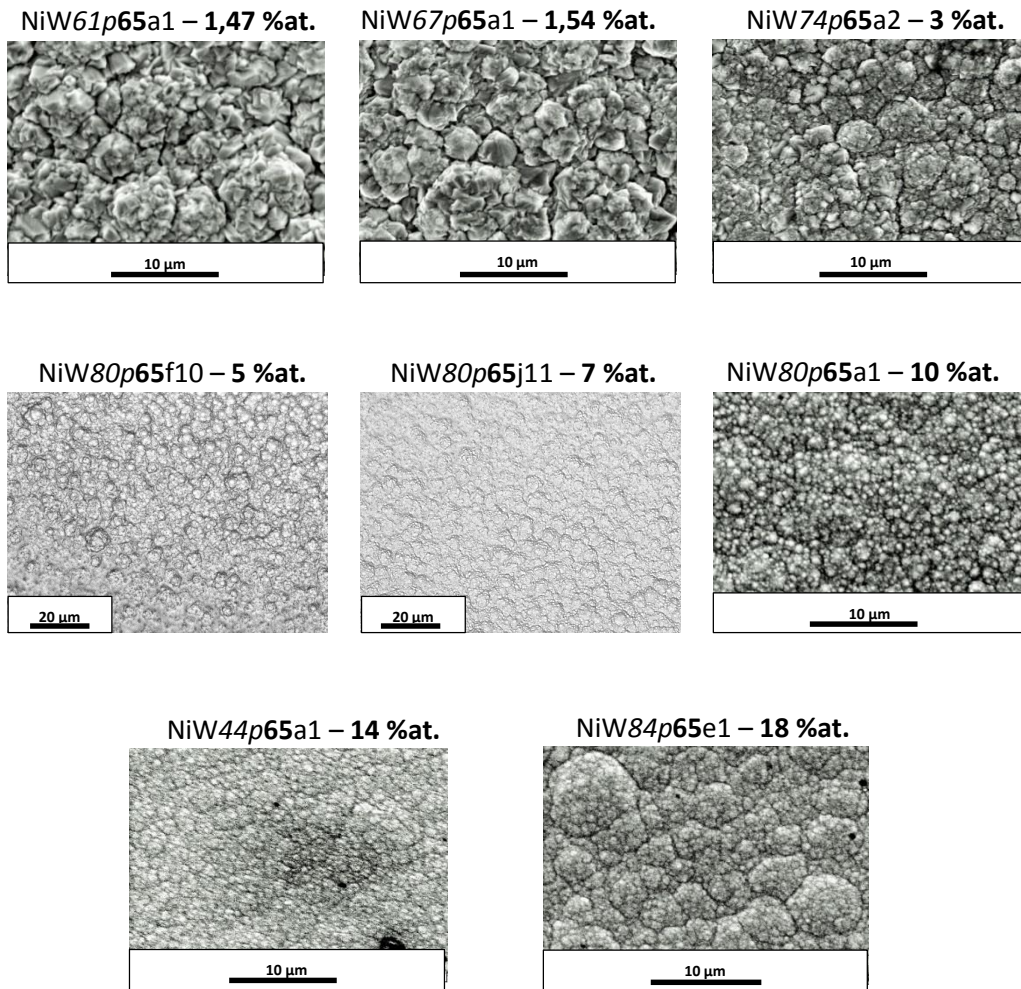


Figure III.32 : Morphologies en surface des dépôts de Ni-W élaborés à 65°C en régime pulsé inverse avec différentes densités de courant anodique (grossissement x 3500 en MEB et grossissement x 1000 en microscopie optique).

Les analyses EDS sur les coupes transverses des dépôts réalisés en régime pulsé et présentant des teneurs en W entre 1 et 10 % suggèrent une légère diminution de la teneur en W quand l'épaisseur de dépôt dépasse une trentaine de microns. Cependant nous n'avons pas pu quantifier cet effet en raison d'une contamination par le carbone de la résine d'autant plus marquée que l'on s'approche de l'interface avec la résine. Des expériences complémentaires sont nécessaires pour clarifier ce point et expliquer cette évolution en s'affranchissant des problèmes de pollution de surface. La figure III.33 présente l'image de la coupe transverse de l'alliage à 3 %at. prise par Gatan après un polissage par faisceau d'ions qui montre une hétérogénéité de composition.

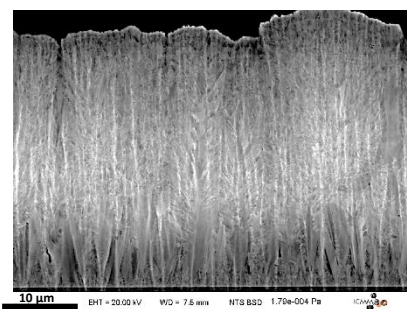


Figure III.33 : Image en coupe transverse de dépôt à 3 %at. de W (NiW74p65a14) après un polissage ionique obtenue en BSE.

La morphologie fibreuse observée sur la figure III.33 est comparable à celle obtenue pour des teneurs en tungstène équivalentes en régime continu à 65°C, et l'orientation des fibres reste perpendiculaire à la surface de substrat tout au long de la formation de dépôt. Ce type de polissage étant moins polluant pourrait être mieux adapté pour la détermination de la composition des éléments le long de l'épaisseur. En accord avec les observations réalisées en MEB, nous suggérons que les zones claires sont attribuables à un enrichissement de la teneur en tungstène.

B.II.2 Analyse de la texture cristalllographique

Les dépôts de Ni-W élaborés en régime pulsé ont fait l'objet d'une analyse par la diffraction des rayons X (DRX). Afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats, chaque dépôt a été analysé au moins deux fois. La figure III.34 présente les diffractogrammes obtenus pour des alliages ayant une teneur en tungstène entre 1,47 et 18 %at.

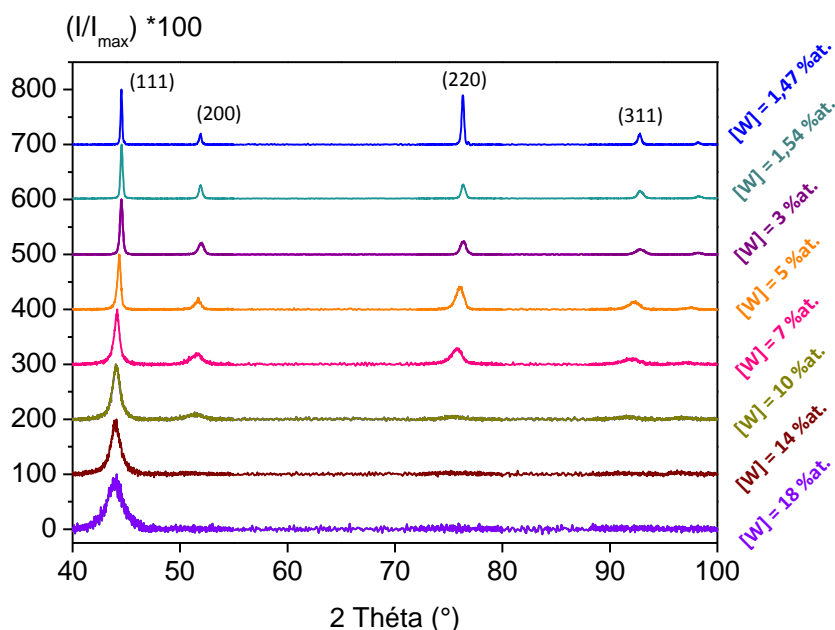


Figure III.34 : Diffractogrammes obtenus pour les dépôts de Ni-W élaborés à 65°C en régime pulsé.

D’après les diffractogrammes obtenus, une augmentation de la teneur en tungstène ou une diminution de la densité de courant anodique appliquée conduit à un élargissement des raies de diffraction, ainsi qu’un déplacement de ces raies vers des angles de Bragg plus petits. En accord avec les résultats obtenus dans le cas des alliages élaborés en courant continu (§ A.II.2), l’élargissement des raies de diffraction peut être expliqué par une diminution de la taille de grains. Les diffractogrammes obtenus peuvent aussi confirmer que l’ajout de tungstène ne change pas la structure cristalline cubique face centrée (CFC) de nickel et que l’alliage formé est une solution solide du tungstène dans la matrice de nickel.

Le tableau III.15 présente les indices de textures calculés selon la méthode utilisée en régime continu, et la figure III.35 présente les figures de pôle obtenues en EBSD pour des dépôts de différentes compositions. Pour le dépôt à 1,47 %at. de tungstène, nous observons que l’intensité de la raie (220) est comparable avec l’intensité maximale de la raie (111), normalisée à 100 %. Cela suggère une orientation cristallographique marquée selon la direction <220> pour ce dépôt, comme en témoigne l’indice de texture donné dans le tableau III.15 et la figure de pôle (Cf. figure III.35 a). Cette tendance diminue avec l’augmentation de la teneur en tungstène de 1,54 à 7 %at. et les alliages Ni-W présentent alors une raie maximale à (111) en présence des autres raies de diffraction.

Tableau III.15 : Calcul des indices de texture pour les dépôts de Ni-W élaborés à 65°C en régime pulsé.

texture	Nom de dépôt	[W] %at.	Intensité relative des pics					Indice de texture				
			$I_{F_{\{111\}}}$	$I_{F_{\{200\}}}$	$I_{F_{\{220\}}}$	$I_{F_{\{311\}}}$	$I_{F_{\{222\}}}$	$N_{\{111\}}$	$N_{\{200\}}$	$N_{\{220\}}$	$N_{\{311\}}$	$N_{\{222\}}$
{220}	NiW61p65a	1,47	0,42	0,08	0,41	0,08	0,02	0,82	0,33	3,69	0,69	0,53
(NT)	NiW67p65a	1,54	0,59	0,13	0,15	0,10	0,02	1,16	0,57	1,39	0,85	0,68
(NT)	NiW74p65a	3	0,59	0,14	0,17	0,07	0,02	1,16	0,62	1,55	0,62	0,69
(NT)	NiW80p65f	5	0,6	0,1	0,2	0,1	0,02	1,1	0,4	2,2	0,7	0,5
(NT)	NiW80p65j	7	0,6	0,1	0,2	0,1	0,02	1,1	0,5	1,9	0,7	0,5
{111}	NiW80p65a	10	0,8	0,1	0,1	0,1	0,02	1,5	0,4	0,7	0,4	0,6
{111}	NiW44p65a	14	1	0	0	0	0	1,97	0	0	0	0
{111}	NiW84p65e	18	1	0	0	0	0	1,97	0	0	0	0

Pour les dépôts ayant une teneur entre 1,54 et 7 %at. de W, les indices de texture sont assez proches de 1 quelles que soient les directions considérées, ce qui suggère une absence de texture même si les figures de pôles semblent plus difficiles à interpréter. A partir de 10 %at. de tungstène, l’intensité des autres raies devient faible et pour 14 et 18 %at. de tungstène, seule la raie 111 est présente avec une intensité maximale.

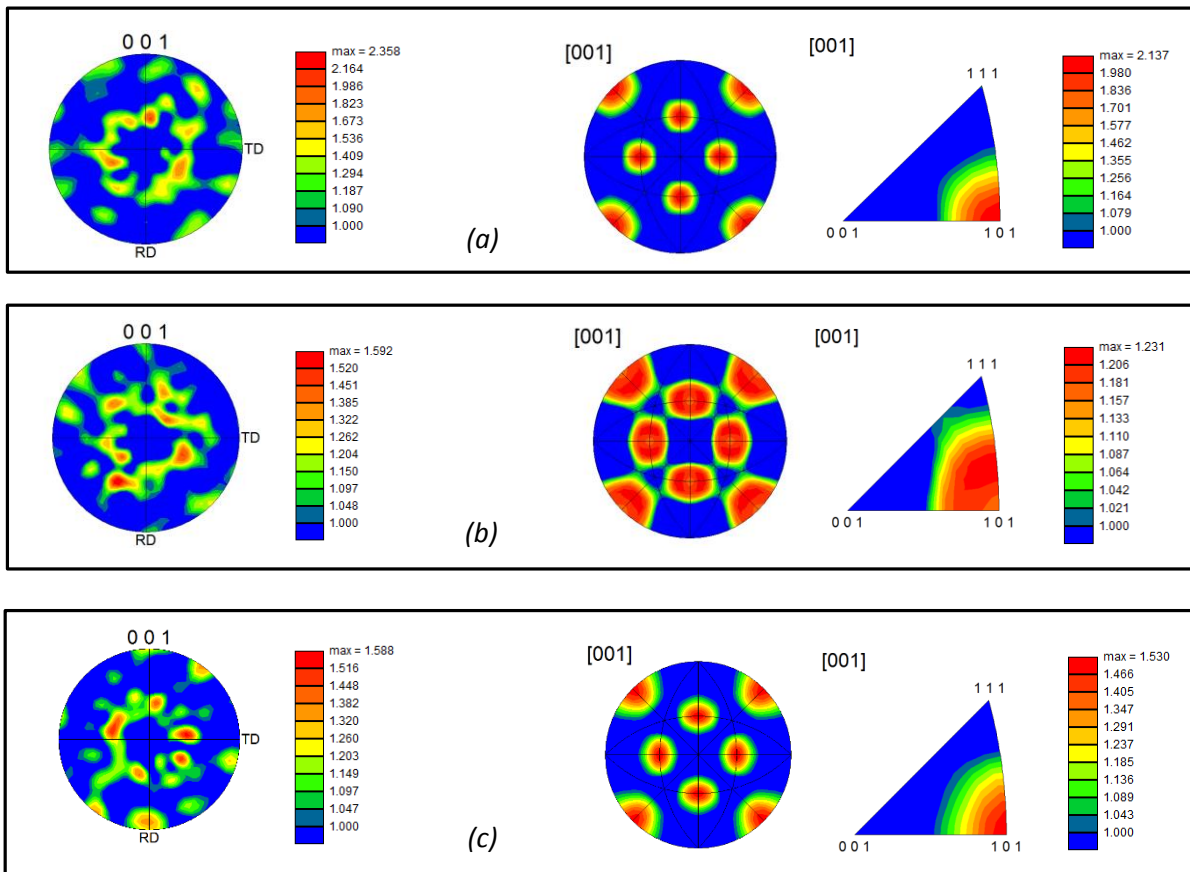


Figure III.35 : Figures de pôle et figures de pôle inverse (selon la direction $[100]$) pour (a) NiW61p65a1 (1,47 %at.), (b) NiW67p65a1 (1,54 %at.) et (c) NiW74p65a10 (3 %at.).

Il semble donc que l'on tende vers des dépôts texturés selon la direction $\langle 111 \rangle$ mais en raison de la résolution de l'EBS, ces dépôts n'ont pas pu être analysés par cette technique.

B.III Caractérisation microstructurale

B.III.1 Analyse de la taille de grains

Après avoir analysé la texture cristallographique par la diffraction des rayons X (DRX), nous sommes intéressés à une analyse de la taille de grains. Dans la partie A.III.1 nous avons vu que la formation des dépôts nanocristallisés de Ni-W conduit à un élargissement des raies de diffraction. Nous avons évalué la taille de grains dans ces dépôts à l'aide d'une analyse basée sur l'équation de Scherrer, décrite dans le chapitre II (§ B.I). Les tailles de grains obtenues par cette méthode sont présentées dans le tableau III.16. En accord avec les résultats obtenus précédemment dans le cas des alliages élaborés en courant continu, nous observons que la taille de grains diminue avec l'augmentation de la teneur en tungstène.

Tableau III.16 : Récapitulatif des tailles de grains déterminées avec la formule de Scherrer (à partir de la largeur à mi-hauteur) pour les dépôts élaborés en courant pulsé inverse. L'incertitude de la teneur en tungstène est de ± 1 %at.

Nom de dépôt	NiW61p 65a	NiW67p 65a	NiW74p 65a	NiW80p 65f	NiW80p 65j	NiW80p 65a	NiW44p 65a	NiW84p 65a
[W] %at.	1,47	1,54	3	5,14	7	10	14	18
[W] %wt.	4,6	5	9	14,6	18	27	36	61
Texture	{220}	(NT)	(NT)	(NT)	(NT)	{111}	{111}	{111}
d_{Scherrer} (nm)	190 \pm 26	134 \pm 20	84 \pm 7	38,4	23 \pm 4	13 \pm 1	9	5,2

L'effet des microdéformations a pu être mis en évidence dans les alliages élaborés en régime pulsé inverse de faible teneur en tungstène en appliquant la méthode précédemment utilisée pour les dépôts obtenus en courant continu (cf. figure III.36). L'approche de Williamson et Hall permet de déterminer la taille moyenne des grains par l'intermédiaire de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue et la pente est alors proportionnelle aux microdéformations. Le dépouillement des résultats expérimentaux révèle que les valeurs des ordonnées à l'origine des droites obtenues ne sont pas pertinentes, probablement en raison de limitations associées aux montages expérimentaux utilisés, ou d'effets physiques non pris en compte par le modèle utilisé (macles, dislocations ...). Pour cette raison, seules les pentes associées aux microdéformations seront discutées.

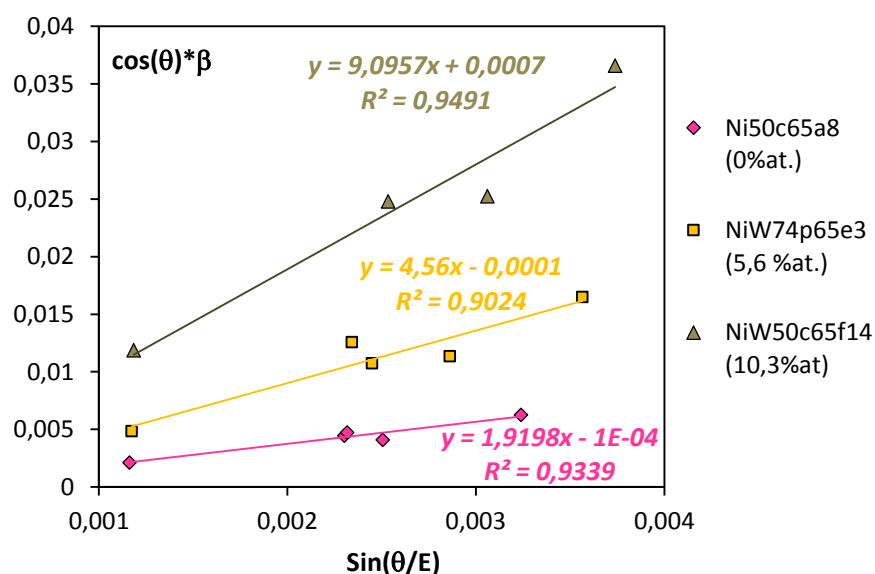


Figure III.36 : Diagrammes Williamson-Hall obtenus pour les dépôts élaborés à 65°C en courant continu (0 et 10 %at.) et en courant pulsé inverse (5,6 %at.).

La pente des droites permet de faire une estimation des contraintes internes dans les dépôts, à partir des hypothèses sur la distribution des microdéformations. D'après les analyses réalisées sur les alliages électrodéposés Ni-W, une augmentation des contraintes internes peut être observée lorsque la teneur en W augmente de 0 à 12,2 %at. et la taille de grains diminue. Dans la mesure où nous ne connaissons pas la distribution des microdéformations, la moyenne quadratique des contraintes $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ est donnée simplement comme élément de comparaison entre les différents dépôts. La figure III.36 illustre son évolution en fonction de la teneur en tungstène. L'incorporation de tungstène s'accompagne par une augmentation progressive des contraintes internes qui peuvent atteindre des niveaux bien supérieurs à ceux observés pour des dépôts de Ni pur pour lesquels les profils de raies ont été analysés selon le même protocole (données issues de la thèse d'Aurélien Godon [Godon2010a] qui a élaboré des revêtements de Nickel dans un bain au sulfamate). Ces résultats seront discutés en détail dans le chapitre IV (§ A.I.3) Cette approche confirme que, conformément à ce qui était suggéré dans la partie A, les microdéformations contribuent de façon significative à l'élargissement des raies de diffraction, par conséquent l'utilisation de l'équation de Scherrer pour déterminer la taille de grains des alliages électrodéposés Ni-W peut conduire à des valeurs erronées.

Parmi les alliages élaborés en régime pulsé inverse, quatre nuances ont fait l'objet d'une analyse fine de microstructure par Microscopie Electronique en Transmission (MET). Les lames minces de ces alliages ont été élaborées selon le protocole décrit dans le chapitre II. Les micrographies obtenues pour l'alliage à 1,47 %at. de tungstène, présentées en figure III.37, montrent que cet alliage est constitué de nombreuses macles. Dans certaines images, des lignes de dislocations peuvent être détectées à l'intérieur des macles. La taille moyenne des grains déterminée pour ce dépôt est de 760 nm et la distance moyenne mesurée entre les macles est de 184 nm. Cette dernière présente une bonne cohérence avec la taille de grains déterminée en DRX (190 ± 30 nm). Des panoramas plus représentatifs pour ce dépôt ont été obtenus par l'assemblage des images MET et sont présentés en annexe III.1.

D'après les images présentées en figure III.38, lorsque la teneur en tungstène augmente de 1,47 à 3 %at., les macles deviennent moins nombreuses et plus étroites. Les observations réalisées à fort grossissement montrent aussi la présence des dislocations à l'intérieur des macles. Ce dépôt à 3 %at. de tungstène présente des grains plus petits, avec une taille moyenne aux alentours de 236 nm. La distance moyenne mesurée entre les macles (71 nm) correspond toujours à la taille de grains obtenue en DRX (84 ± 7 nm).

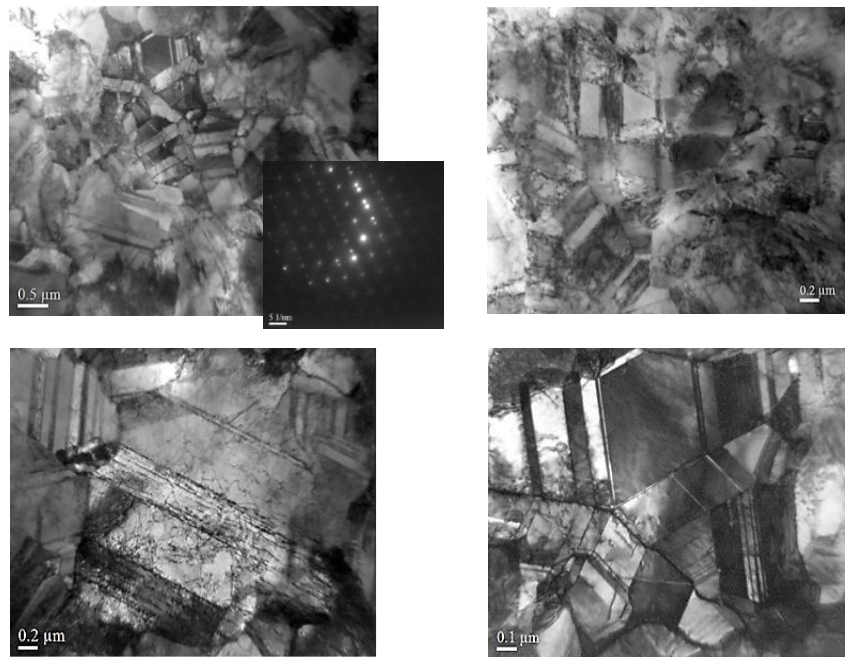


Figure III.37 : Micrographies de différentes zones de l'alliage NiW61p65a1 (1,47 %at.).

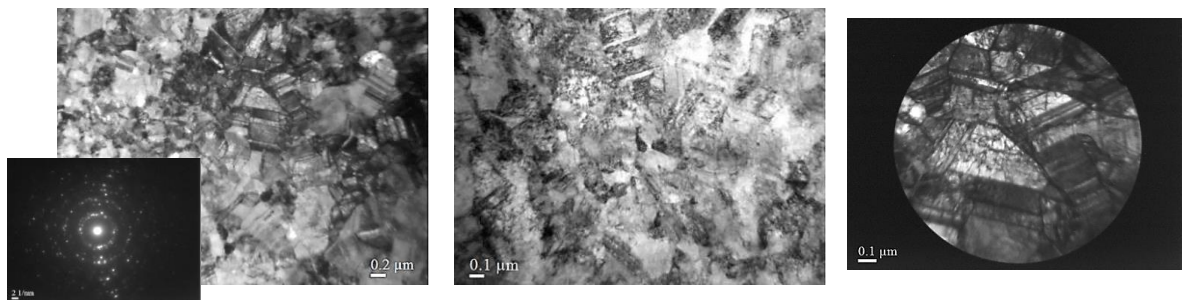


Figure III.38 : Micrographies de différentes zones de l'alliage NiW74p65a10 (3 %at.).

Les images MET du dépôt à 10 %at. de tungstène sont présentées en figure III.39. Le maillage n'est plus observé pour ces échantillons et une taille moyenne de 17 nm a été déterminée pour les grains, ce qui est relativement proche de la taille obtenue en DRX (13 ± 1). Pour le dépôt à 18 %at. de W les images MET obtenues selon la figure III.40 présente une structure similaire à celle du dépôt à 10 %at., avec des grains de plus petites tailles.

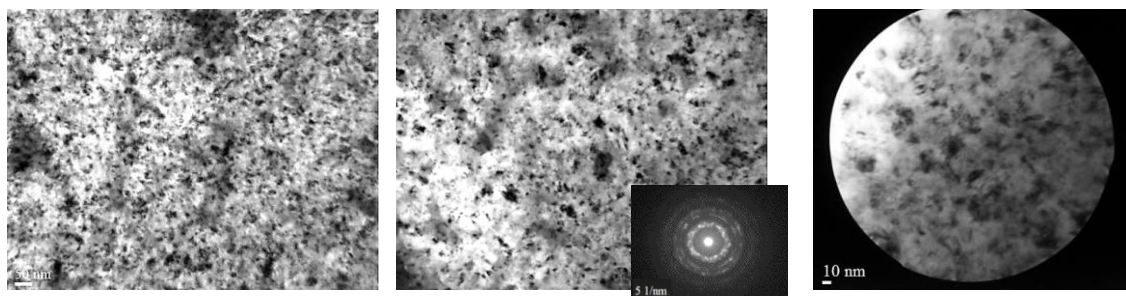


Figure III.39 : Micrographies de différentes zones de l'alliage NiW80p65a8 (10 %at.).

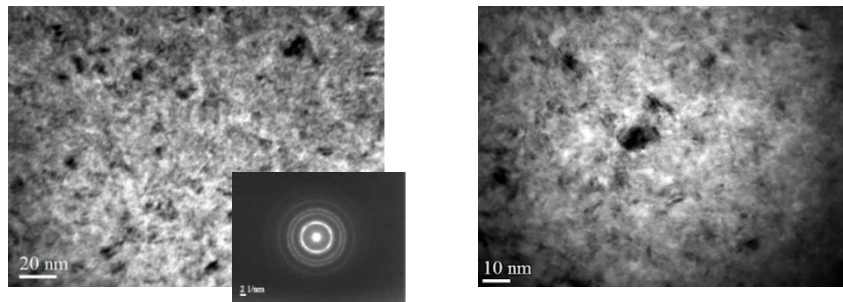


Figure III.40 : Micrographies de différentes zones de l'alliage NiW84p65e4 (18 %at.).

Ce dépôt présente des tailles de grains comparables à celles obtenues en DRX, autour de 5 nm. Les clichés de diffraction obtenus pour les fortes teneurs en tungstène confirment la formation d'une structure nanocristalline texturée selon la direction $\langle 111 \rangle$. En accord avec des travaux récemment publiés [Matsui2013], nous avons mis en évidence que dans des alliages de faible teneur en tungstène (inférieure à 3 %at.), la taille de grains déterminée en DRX est affectée par la formation des macles dans ces dépôts, comme cela est montré en figure III.41.

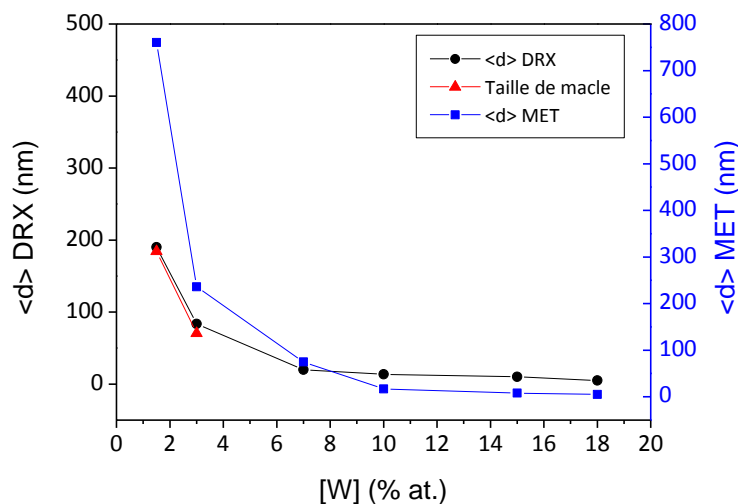


Figure III.41 : Comparaison des tailles de grains obtenues par MET et par DRX pour différentes teneurs en tungstène (seul le dépôt à 15 %at. de W est élaboré en DC).

En revanche, pour les fortes teneurs en tungstène, le phénomène de maillage n'est plus présent et la taille de grains déterminée par ces deux techniques semble alors du même ordre de grandeur. Par la suite, la taille de grains déterminée par MET sera considérée comme la valeur de référence et pour les dépôts qui n'ont pas pu être observés en MET elle sera extrapolée à partir de celles mesurées en MET. La relation utilisée pour cette extrapolation est donnée en annexe III.2.

La technique de la Diffraction des Electrons Rétrodiffusés (EBSD) nous a aussi permis de déterminer la taille de grains des alliages ayant une teneur en tungstène inférieur à 10 %at. Les cartographies EBSD obtenues pour les dépôts à 1,47 et 3 %at. de tungstène sont présentées en figure

III.42, et celle associée au dépôt à 1,57 %at. sont données en annexe III.3. D’après la figure III.43 (a), le dépôt à 1,47 %at. de tungstène présente des grains grossiers avec une orientation préférentielle de certains grains selon la direction $\langle 220 \rangle$, en accord avec l’analyse de texture. Les macles observées sur cette figure sont en bonne corrélation avec les images MET obtenues pour ce dépôt (cf. figure III.37). La taille moyenne des grains déterminée avec une désorientation de 5° entre les grains est de 473 nm. L’analyse de la taille de grains en MET étant réalisée à une échelle plus fine, la taille de grains déterminée par MET est de 750 nm en raison de la présence des grains grossiers.

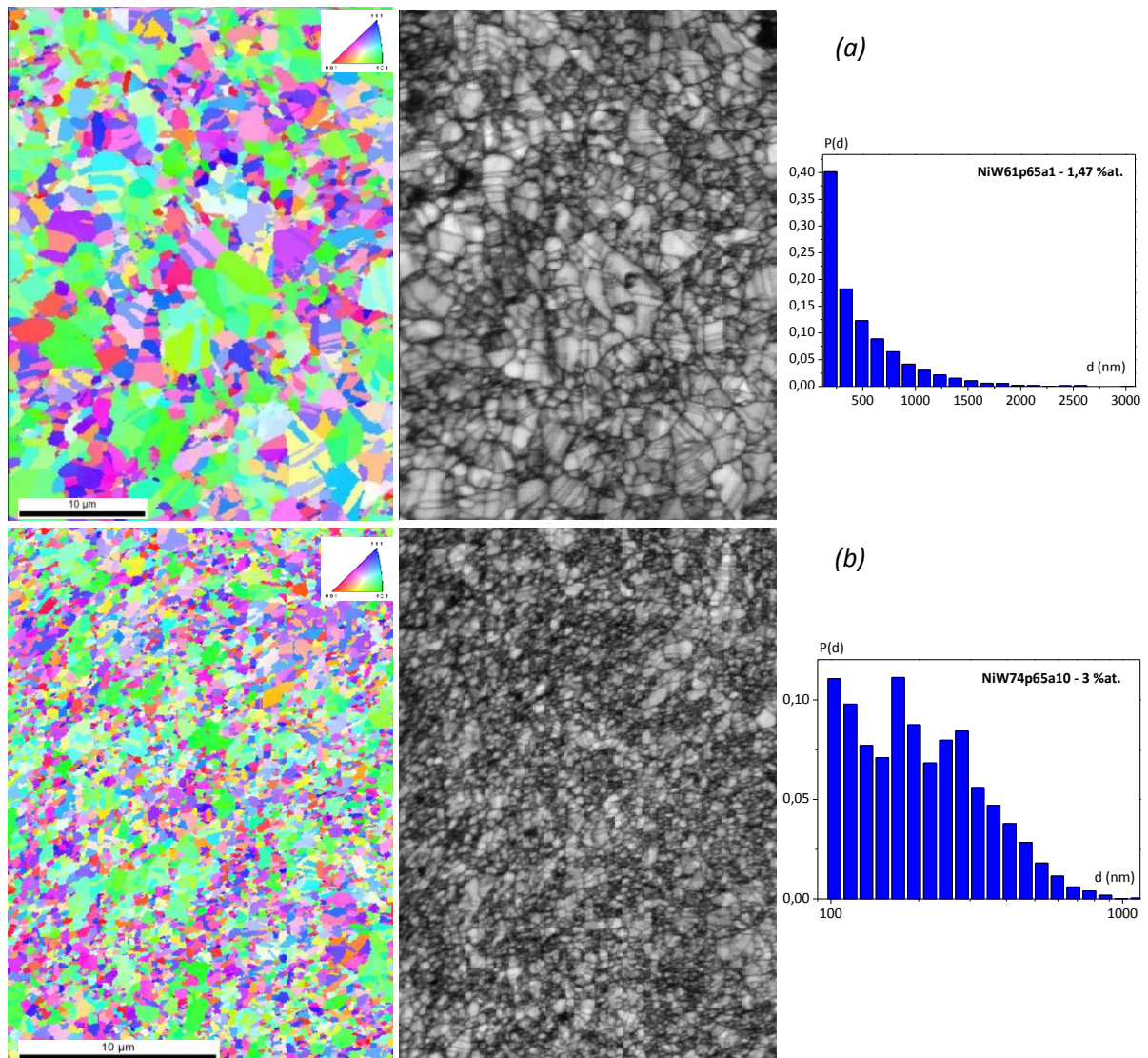


Figure III.42 : Cartographies EBSD et la distribution de la taille de grains obtenues avec une désorientation de 5° pour (a) NiW61p65a1 (1,47 %at.) et (b) NiW74p65a10 (3 %at.) élaborés en régime pulsé inverse.

Pour deux autres dépôts à 1,57 et 3 %at. de W, les cartographies obtenues confirment l’absence d’une texture marquée, ainsi qu’une taille moyenne pour les gains de 350 et 228 nm, respectivement. Cette dernière présente une bonne cohérence avec la taille moyenne de grains déterminée en MET (236 nm).

B.III.2 Nature des joints de grains

Les résultats de l'étude des joints de grains pour trois dépôts élaborés en régime pulsé inverse sont donnés dans le tableau III.17. Nous pouvons constater que les joints de grains de fort angle de désorientation sont toujours majoritaires pour les trois nuances présentées. En revanche d'une augmentation au niveau des joints de grains « Random », une diminution de la fraction des joints de macles ($\Sigma 3$) peut être observée avec la diminution de la taille de grains de 473 nm à 228 nm, en accord avec les résultats présentés précédemment pour le nickel (cf. tableau III.8).

Tableau III.17 : Désorientations (AGB) et des indices de coïncidence (CSL) obtenus pour les dépôts de Ni-W élaborés en régime pulsé inverse.

Nom de dépôt	d _{EBSD} (5°) (nm)	LAGB (%)		HAGB (%)	Spéciaux (%)					Random (%)
		1°-5°	5°-15°	15° - 180°	$\Sigma 1$	$\Sigma 3$	$\Sigma 9$	$\Sigma 11$	$\Sigma 27$	
NiW61p65a1 – 1,47 %at.	473	3,5	2,7	93,8	3,5	41	4,2	0,1	0,8	50,4
NiW67p65a1 – 1,54 %at.	350	6,1	2,4	91,5	6,1	32,2	3,9	0	0,5	57,3
NiW74p65a10 – 3 %at.	228	2,5	2,2	95,3	2,5	29,2	3,6	0	0,4	64,3

Nous pouvons en conclure que les joints de grains deviennent moins bien organisés avec une augmentation de la teneur en tungstène entre 1,5 et 3 %at.

B.IV Caractérisation de la composition

B.IV.1 Analyse de la répartition des éléments légers en profondeur

Une analyse qualitative des éléments légers a été réalisée par SIMS. Les profils obtenus pour les éléments légers avec la source Cs⁺ sont présentés en figure III.43 pour trois teneurs 3, 10 et 18 %at. de tungstène. La répartition de l'oxygène et de l'hydrogène semble assez homogène dans ces trois dépôts et pour le carbone une contamination plus marquée à la surface des dépôts peut être détectée. D'après une comparaison entre le niveau des profils obtenus il semble que le dépôt à 18 %at. soit le moins contaminé en éléments légers et le dépôt à 10 %at. semble avoir la contamination la plus élevée en oxygène et en hydrogène parmi les trois dépôts analysés par SIMS.

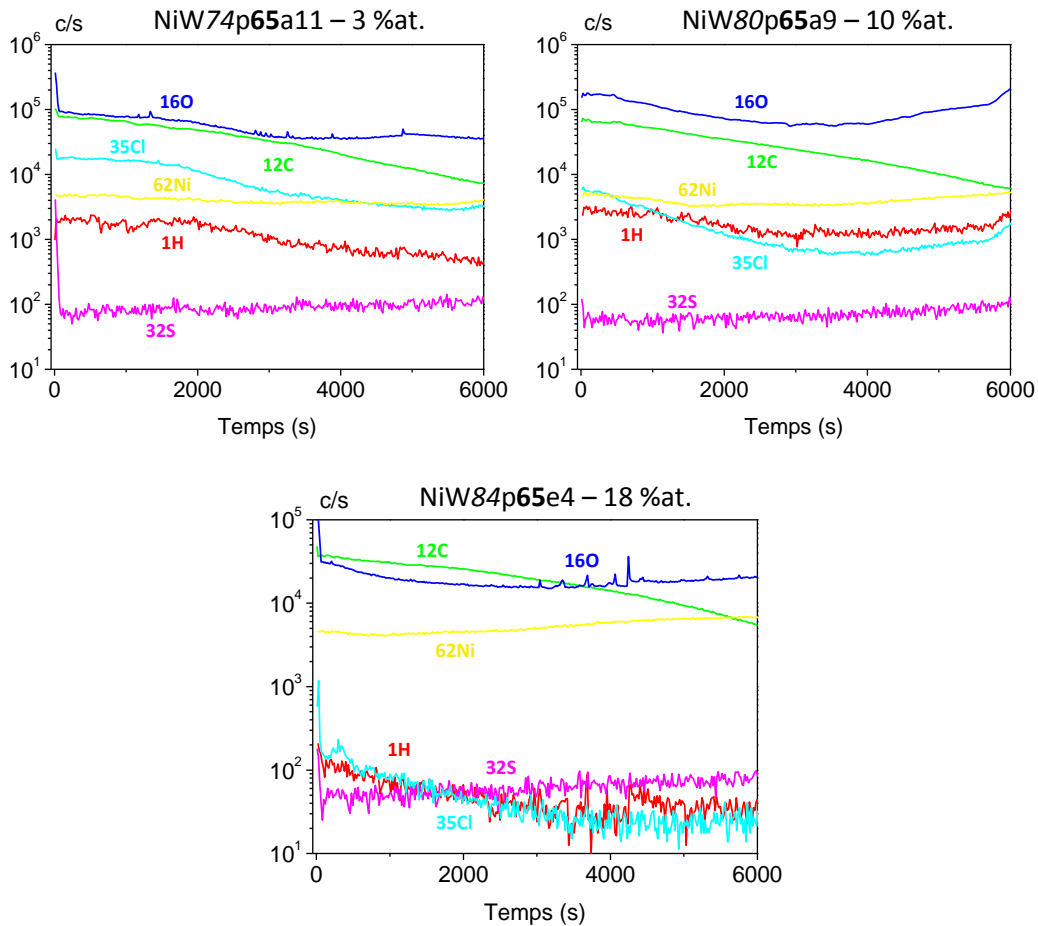


Figure III.43 : Analyse en mode profil des dépôts élaborés en régime pulsé inverse par la source Cs⁺ en SIMS.

Ces résultats restent cependant purement qualitatifs et nous avons utilisé l'extraction à chaud pour aller vers des résultats plus quantitatifs.

B.IV.2 Dosage des éléments légers (H, O, N)

Après avoir décelé une répartition assez homogène pour l'hydrogène et l'oxygène en mode profil par SIMS dans les dépôts de faible et de forte teneur en tungstène, la concentration des éléments légers a été évaluée dans les dépôts Ni-W élaborés en régime pulsé à partir des essais d'extraction à chaud. Le tableau III.18 synthétise les résultats obtenus pour différentes conditions du régime pulsé. Notons que les résultats de dosage obtenus pour le dépôt à 15 %at. de tungstène élaboré en courant continu, ont été rajoutés afin de compléter l'évolution observée au niveau de la contamination dans des alliages électrodéposés de Ni-W. Comme nous l'avons précisé au paragraphe A, une augmentation importante de la contamination par l'oxygène en présence de tungstate est observée, et dans une moindre mesure les teneurs en hydrogène et azote augmentent également. En comparant les contaminations mesurées pour les dépôts de Ni-W élaborés dans différents bains, on observe que la contamination pour les 3 éléments augmente avec

l'augmentation de la concentration en tungstate de sodium dans le bain (croissante dans l'ordre f, j, a, e). L'évolution de la concentration en éléments légers en fonction de la teneur en tungstène dans les dépôts et présentée en figure IV.44. En accord avec les profils obtenus en SIMS, les résultats de dosage présentés dans le tableau III.18 montrent que les concentrations en hydrogène et oxygène augmentent avec l'ajout de tungstène jusqu'à une teneur entre 7 et 14 %at. et une taille de grains entre 39 et 9 nm.

Tableau III.18 : Contamination par H, O et N dans le dépôt des alliages de Ni-W [Shakibi Nia2014]

Nom de dépôt	d_{MET} (nm)	Texture	[W] %at.	[W] %wt.	[H] ppm massique	[O] ppm massique	[N] ppm massique
NiW61p65a	650	{220}	1,47	4,6	37	319	9,5
NiW67p65a	630	(NT)	1,54	5	29	319	9,5
NiW74p65a	170	(NT)	3	9	33,5	336	49
NiW80p65f	60	(NT)	5	14,6	64,5	216,5	45
NiW74p65e	52	(NT)	5,6	16	114	487	90
NiW80p65j	39	(NT)	7	18	152	426,5	103
NiW80p65a	18	{111}	10	26,7	164	580	171,5
NiW44p65a	9	{111}	14	36	91,5	117,5	34,5
NiW50c65a	8	{111}	15	35	83	381	151,5
NiW84p65e	5	{111}	18	61	51	382,5	27

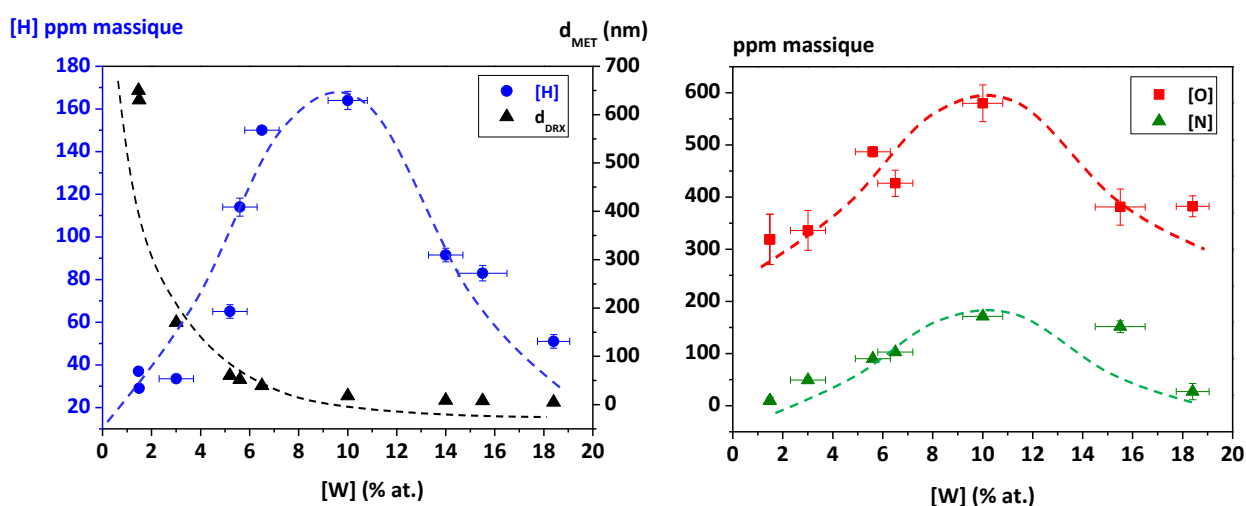


Figure III.44 : Evolution de la concentration des éléments légers (H, O, N) avec l'ajout de tungstène et la diminution de la taille de grains dans des alliages de Ni-W [Shakibi Nia2014].

Cependant, une diminution est ensuite observée lorsque la teneur en tungstène devient plus élevée, accompagnée d'un affinement de la taille de grains. Cette diminution semble liée à l'apparition de la texture {111} dans les revêtements de Ni-W.

L'augmentation de la teneur en tungstène conduit à la formation de grains plus fins et à une fraction volumique élevée de joints de grains. D'après le diagramme d'équilibre Ni-W (cf. chapitre I, § C.IV), la limite de solubilité du tungstène dans le nickel à la température ambiante est voisine de 12 %at. De plus, les analyses réalisées en sonde atomique tomographique dans les travaux de Detor *et al.* [Detor2006] ont montré la faible tendance des atomes du tungstène à ségréger aux joints de grains. Dans une étude plus récente menée par Tang *et al.* [Tang2012] l'effet de faibles teneurs en impuretés sur la stabilité microstructurale des couches minces d'aluminium nanocristallisées élaborées par pulvérisation cathodique a été discuté. Des concentrations moyennes en oxygène entre 0,18 et 1,76 %at. ont été rapportées dans leur étude pour des tailles de grains aux alentours de 20 nm et la ségrégation d'oxygène a été détectée au niveau des joints de grains. Généralement, la teneur en impureté dans des revêtements électrodéposés est présentée en pourcentage massique. Si ces valeurs sont exprimées en pourcentage atomique, l'alliage le plus contaminé dans notre étude (10 %at. de tungstène) présente 1,1 %at. d'hydrogène et 0,24 %at. d'oxygène. La solubilité de l'hydrogène et de l'oxygène à la température ambiante étant très faible (exemple pour l'hydrogène H/Ni = 0,003 %at.) [Park1987, Wayman1989], l'incorporation de ces éléments dans l'alliage devrait se faire plutôt aux joints de grains. Ces éléments légers pourraient donc contribuer à l'affinement des grains, surtout pour de faibles teneurs en tungstène (en-dessous de la limite de solubilité). Lorsque la limite de solubilité est atteinte, la ségrégation du tungstène aux joints de grains peut affecter l'incorporation de l'oxygène et de l'hydrogène au niveau des joints de grains. Par conséquent, la modification de la texture cristallographique dans des alliages de forte teneur en tungstène pourrait être associée à une incorporation limitée des éléments légers dans ces dépôts.

La figure III.45 présente l'évolution de la taille de grain et de la teneur en élément légers en fonction de la densité de courant anodique (toutes autres conditions sont identiques). La taille de grains augmente de façon continue avec l'augmentation de la densité de courant anodique de 0 à 200 mA/cm², appliquée pendant 3 ms. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Detor *et al.* [Detor2007b], pour lesquels cet effet est expliqué par la dissolution préférentielle du tungstène pendant le temps anodique (t_{anodique}). Ceci conduit à une incorporation moins importante du tungstène et donc la formation de grains de plus grande taille. De plus, dans le cas du nickel électrodéposé en régime pulsé inverse, Natter *et al.* [Natter2003] ont montré que la densité de courant anodique peut contrôler la codéposition de l'oxygène. D'après nos résultats, en plus d'une évolution de la taille de grains avec la densité de courant anodique, la figure III.45 montre que ce

paramètre semble affecter la contamination en éléments légers, puisque la teneur en oxygène augmente de façon significative en pulse inverse.

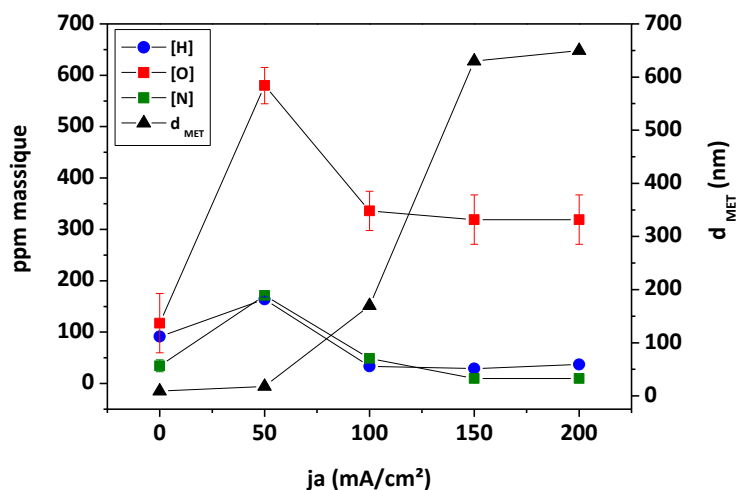


Figure III.45 : Effet de la densité de courant anodique sur la taille de grains et la concentration des éléments légers dans des alliages élaborés en courant pulsé inversé [Shakibi Nia2014]. La densité de courant cathodique de 100 mA/cm² est appliquée pendant 20 ms et temps anodique est de 3 ms.

Plusieurs études ont montré que la teneur en éléments d'alliages Ni-W dépend fortement du bain d'électrodéposition, ainsi que l'incorporation des espèces associées, en relation avec les paramètres d'élaboration [Yamasaki1998, Schuh2003, Mizushima2006, Juškenas2009]. Nos résultats suggèrent que la contamination (en particulier par l'oxygène) est liée à la présence du tungstate dans le bain d'électrodéposition. Cependant, l'adsorption ou l'oxydation d'espèces liées aux autres composants lors du processus de cristallisation (notamment le citrate et l'ammoniac) peut affecter l'incorporation des éléments légers dans des alliages (O, H, N et C). La conséquence est que la contamination par ces éléments dépend de façon complexe des conditions d'élaboration, et doit être systématiquement évaluée pour être en mesure de discuter de l'influence des paramètres métallurgiques et microstructuraux sur les propriétés des alliages de Ni-W. Comme indiqué dans le paragraphe A, les analyses effectuées pour évaluer la teneur en carbone dans des alliages n'ont pour l'instant pas permis d'obtenir des résultats fiables. Des analyses complémentaires devront être réalisées une fois que nous aurons identifié un substrat présentant une teneur en carbone suffisamment faible, ce travail est en cours.

Bilan des dépôts élaborés en courant pulsé

Les dépôts de Ni-W ont été élaborés à 65°C en régime pulsé inverse et en modifiant le rapport de la concentration entre le tungstate de sodium et le sulfate de nickel [W/Ni] dans le bain d'électrodéposition. L'utilisation du régime pulsé inversé a permis d'améliorer l'homogénéité des dépôts (sur le plan morphologique et chimique) et d'obtenir une gamme de compositions variées de 1,5 à 18 % at de W. Les dépôts ont été caractérisés en termes de morphologie, composition, taille de grains, texture cristallographique, nature des joints de grains et contamination. D'après nos résultats, les tendances observées vont dans le même sens qu'en régime continu. En général, une augmentation de la teneur en tungstène conduit à une diminution de la taille de grains de 620 nm à 5 nm. Dans un domaine limité de la taille de grains, nous avons pu montrer que la proportion de joints de grains « Spéciaux » diminue et celle associée aux joints de grains « Random » augmente avec la diminution de la taille de grains. La morphologie et la texture cristallographique suivent les mêmes tendances qu'en continu, avec les mêmes familles de texture identifiées ($\{200\}$, $\{111\}$ et (NT)). La contamination en oxygène et hydrogène augmente avec l'incorporation de tungstène jusqu'à 10 %at. et ensuite diminue pour des teneurs plus élevées en tungstène. La concentration en tungstate de sodium dans le bain est le paramètre déterminant la contamination en oxygène qui semble également augmenter en régime pulsé inverse.

Synthèse

Les alliages de Ni-W ont été élaborés en régime continu et en régime pulsé inverse, en faisant varier les paramètres d'électrodéposition, tels que la densité de courant appliquée, la température et la concentration des composants du bain d'électrodéposition. D'après la caractérisation des alliages électrodéposés, parmi les températures du bain d'électrodéposition étudiées (25, 45 et 65°C) et les densités de courant (20 à 200 mA/cm²) appliquées en régime continu, les alliages les plus homogènes peuvent être obtenus à 50 mA/cm² et 65°C. En faisant varier le rapport [W/Ni] dans le bain et en utilisant les régimes pulsé inverses à 65°C nous avons pu obtenir des alliages homogènes entre 1,4 et 18 %at. de tungstène.

Un récapitulatif des dépôts élaborés et leurs caractéristiques est présentés dans la figure III.46. Les observations réalisées en MEB et en microscope optique ont montré que la morphologie des agrégats de surface change d'une forme pyramidale à une forme nodulaire avec l'ajout de W. L'analyse des alliages à une échelle plus fine par MET a mis en évidence que les dépôts de 1,47 à 3 %at. présentent un nombre important de macles. Les images obtenues en coupe transverse sur les mêmes dépôts nous ont permis d'identifier une morphologie fibreuse et des agglomérations constituées de fibres, avec une croissance perpendiculaire au substrat. Les analyses de la texture cristallographique, effectuées en DRX et EBSD, ont montré que l'alliage à 1,47 %at. de tungstène est texturé selon la direction <220>. Les alliages ayant une teneur inférieure à 10 %at. ne présentent pas une texture cristallographique marquée, alors que les alliages avec une teneur supérieure à 10 %at. présentent une orientation préférentielle selon la direction <111>. La taille moyenne des grains a été extrapolée à partir de celles déterminées en MET pour certains alliages. Nous avons observé qu'une augmentation de la teneur en tungstène de 1,47 à 18 %at. conduit à une diminution de la taille moyenne des grains de 835 à 5 nm. L'analyse des profils de raies de diffraction des diffractogrammes obtenus en DRX par la méthode de Williamson et Hall a mis en évidence que l'augmentation de la teneur en tungstène entre 0 à 12,2 %at. est accompagné par une évolution au niveau des micro-contraintes dans les alliages. Les cartographies obtenues en EBSD ont montré que les joints de grains deviennent moins bien organisés lorsque la taille de grains diminue sur une gamme de taille limitée. La contamination en hydrogène, oxygène et azote augmente entre 0 et 10 %at. de tungstène (environ 600 ppm pour l'oxygène et de 160 ppm pour l'hydrogène) pour atteindre un maximum pour l'alliage à 10 %at. qui est le plus contaminé. La contamination diminue ensuite lorsque la teneur en tungstène dépasse 10 %at.

Les essais de traitement thermique de type recuit ont été réalisés à trois températures de 550, 750 et 1000°C sur l'alliage à 15 %at. de tungstène, élaboré en régime continu. L'analyse de la taille de grains en MET avant et après les recuits a révélé une évolution de la taille de grains de 8,2 nm à 4,2 µm pour une teneur constante à 15 %at. de tungstène. Au niveau de la morphologie, les

agrégats de forme nodulaire dans le dépôt à 15 %at. de tungstène deviennent progressivement plus grands à 550°C et 750°C et le dépôt recuit à 1000°C semble avoir une morphologie facettée. D'après les analyses de la texture cristallographique, les grains de l'alliage recuit ont la tendance à croître selon les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 200 \rangle$ perpendiculaire à la surface. Les joints de grains deviennent plus organisés avec l'augmentation de la température de recuit et la fraction des joints de macles augmente avec la croissance des grains.

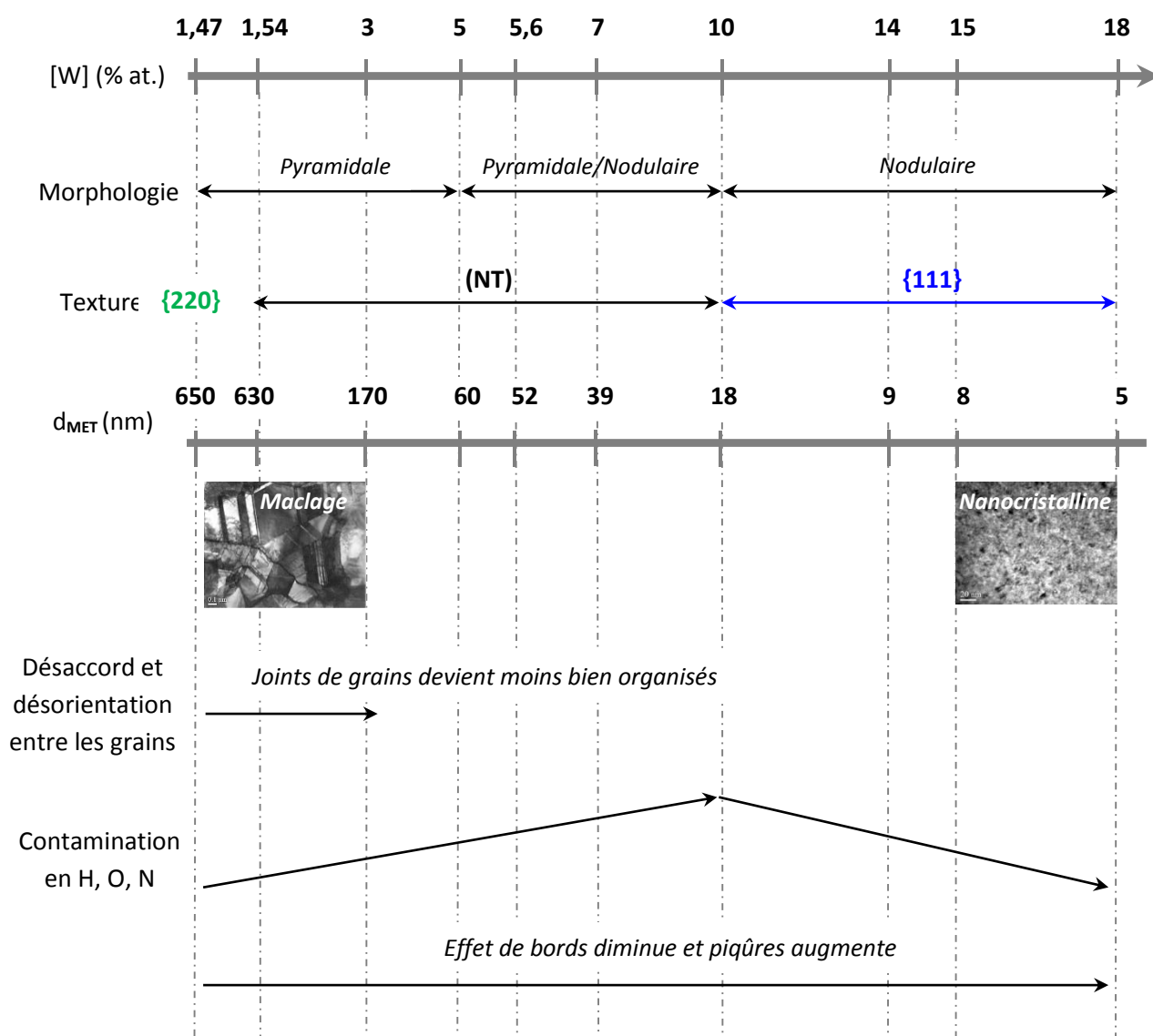


Figure III.46 : Récapitulatif des alliages Ni-W électrodéposés et leurs caractéristiques.

L'effet des paramètres métallurgiques caractérisés dans cette partie sur des propriétés mécaniques et électrochimiques des alliages Ni-W sera discuté dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV

ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES ET ELECTROCHIMIQUES

Introduction

Après avoir caractérisé les paramètres métallurgiques des alliages Ni-W élaborés en régime de courant continu et pulsé dans le chapitre III, nous nous sommes intéressés à leur comportement mécanique et leurs réactivités électrochimiques dans des milieux agressifs.

Ce chapitre est donc composé de deux parties. Dans une première partie la dureté des alliages est déterminée à partir d'essais de microdureté Vickers. L'influence de la teneur en tungstène en relation avec les autres paramètres métallurgiques tels que la taille de grains, la texture cristallographique, la nature des joints de grains et la contamination en éléments légers sur la dureté des alliages est discutée. Afin de ne s'intéresser qu'à l'effet de la taille de grains et des joints de grains, la dureté des alliages issus de traitement thermique de recuit ayant une teneur constant en tungstène est étudiée. Les effets liés au durcissement par solution solide et l'évolution du paramètre de maille et du volume libre sont ensuite abordés en relation avec le comportement mécanique des alliages en termes de dureté.

Dans la deuxième partie de ce chapitre le comportement électrochimique des alliages dans des milieux acide et alcalin désaérés est étudié à l'aide des courbes de polarisation. L'influence de la préparation de la surface, dont la morphologie et la rugosité de la surface, ainsi que les paramètres métallurgiques (structure et chimie) sont discutés dans cette partie.

Introduction	126
A. Etude de la microdureté des alliages Ni-W	128
A.I Résultats expérimentaux	128
A.I.1 Influence des conditions d'élaboration et de la teneur en tungstène	130
A.I.2 Influence de la texture et la nature des joints de grains	134
A.I.3 Contraintes internes	138
A.I.4 Rôle de la solution solide interstitielle.....	141
A.I.5 Influence d'un traitement thermique.....	141
A.II Analyse et discussion	144
A.II.1 Durcissement par solution solide	145
<i>A.II.1.1 Evolution du paramètre de maille</i>	<i>145</i>
<i>A.II.1.2 Influence du volume libre associé aux joints de grains sur le paramètre de maille</i>	<i>147</i>
<i>A.II.1.3 Impact sur la dureté.....</i>	<i>150</i>
A.II.2 Loi de Hall et Petch et nature des processus de déformation.....	151
Synthèse.....	154
B. Comportement électrochimique des alliages Ni-W.....	156
B.I Préparation de surface.....	156
B.II Détermination des paramètres cinétiques	157
B.III Variation des paramètres cinétiques avec la teneur en tungstène	158
B.III.1 Milieu acide à pH 3.....	158
B.III.2 Milieu alcalin à pH 10.....	165
B.IV Influence des paramètres métallurgiques sur la réactivité électrochimique	168
B.IV.1 Rôle de la nature des joints de grains et la texture cristallographique	168
<i>B.IV.1.1 Adsorption du proton.....</i>	<i>168</i>
<i>B.IV.1.2 Passivation / Passivité</i>	<i>169</i>
<i>B.IV.1.3 Dissolution</i>	<i>169</i>
B.IV.2 Rôle de la solution solide interstitielle	174
Synthèse.....	175

A. Etude de la microdureté des alliages Ni-W : impact de différents paramètres métallurgiques

Après avoir caractérisé la microstructure et la composition chimique des alliages Ni-W dans le chapitre III, leur comportement mécanique en termes de micro-dureté sera abordé dans cette partie. L'étude de la dureté des dépôts nanocristallisés a fait l'objet de nombreux travaux, mais les écarts observés par rapport à la relation de Hall et Petch pour les faibles tailles de grains font toujours débat [Schuh2002, Tjong2004, Brooks2008]. Dans ce contexte, les alliages Ni-W donnent l'opportunité d'étudier une large gamme de taille de grains (allant de 5 à 650 nm dans notre étude) sans toutefois oublier qu'un effet de durcissement par solution solide peut intervenir. En effet nombreux auteurs [Yamasaki2001, Schuh2003, Somekawa2004, Giga2006, Sriraman2006, Detor2007, Ziebell2012] ont montré que les propriétés mécaniques des alliages Ni-W sont influencées par la teneur en tungstène. Cependant, les travaux de Schuh *et al.* [Schuh2003] suggèrent que dans le cas des revêtements électrodéposés de Ni-W, le durcissement est majoritairement lié à la diminution de taille de grains, l'effet de solution solide lié à la présence de W étant peu marqué. Afin d'apporter des éléments de réponse à ce conflit apparent entre le durcissement par la solution solide et l'effet de la taille de grains nous avons étudié le comportement mécanique des alliages développés dans le chapitre III. La concentration en tungstène étant affectée par les conditions d'élaboration, dans un premier temps, l'influence des paramètres appliqués en régime continu et pulsé sur la dureté des alliages sera présentée. Ensuite, les effets de la taille de grains (en relation avec la teneur en tungstène), de la texture cristallographique et de la nature des joints de grains sur l'évolution de la dureté seront décrits. Une attention particulière sera portée aux contraintes internes évaluées par DRX et au rôle des solutés interstitiels (contamination par des éléments légers) sur le durcissement. Dans une dernière partie, les traitements thermiques sont utilisés afin de tenter séparer l'influence de la taille de grains de celle du tungstène. Enfin, l'ensemble des résultats sera analysé en termes de durcissement par solution solide et par effet de taille de grains en relation avec les possibles mécanismes de déformation.

A.I Résultats expérimentaux

Les valeurs de microdureté obtenues pour les alliages élaborés dans notre étude sont rassemblées dans les tableaux IV.1 et IV.2 en fonction des conditions d'élaboration et sont représentées sur la figure IV.1 en fonction de la taille moyenne de grains. Rappelons que cette dernière est extrapolée à partir de la taille de grains mesurée en MET sur l'ensemble du domaine exploré dans nos travaux (Chapitre III, § B.III.1).

Tableau IV.1 : Récapitulatif des micro-duretés obtenues sur les dépôts élaborés en régime pulsé.

Nom	[W] %at.	[W] %wt.	d_{MET} (nm)	Microdureté HV (GPa)
NiW61p65a1	1,47	4,6	656	2,04
NiW67p65a1	1,5	5	632	2,59
NiW74p65a2	3	9	169	2,94
NiW77p65a1	5	14,6	66	4,17
NiW74p65e3	5,6	16	52	4,05
NiW80p65f10	5	14,6	60	5,31
NiW80p65j11	6,5	18	39	5,56
NiW80p65a1	10	27	18	6,14
NiW87p65a2	11	29	15	6,26
NiW87p65a1	11	28,5	14	6,01
NiW44p65a1	14	36	9	6,10
NiW84p65e1	18	61	5	6,02

Tableau IV.2 : Récapitulatif des microduretés obtenues sur les dépôts élaborés en régime continu (* Taille de grains déterminée en EBSD).

Nom	[W] %at.	[W] %wt.	d_{MET} (nm)	Microdureté HV (GPa)
NiW50c65a8	0	0	191*	2,47
NiW50c65h17	3	8,5	181	5,09
NiW50c65i18	3,3	10	142	3,90
NiW50c65f14	9	26,5	20	6,18
NiW150c65a1	12	31	12	5,48
NiW50c65a5	15	35	8	6,35
NiW50c65a – 550°C	15	35	23	8,73
NiW50c65a – 750°C	15	35	254	7,58
NiW50c65a – 1000°C	15	35	4000*	2,94
NiW100c65a1	14	34	9	5,84
NiW50c65e13	19	48	5	6,78

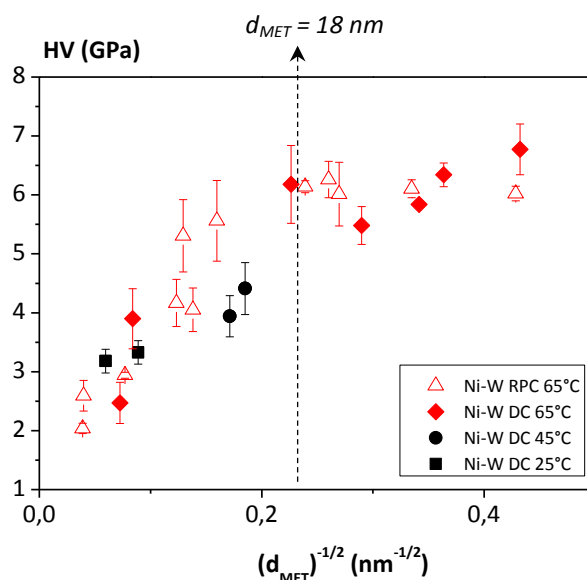


Figure IV.1 : Evolution de la microdureté en fonction de la taille de grains.

Sur la figure IV.1 nous observons une augmentation de la dureté lorsque la taille de grains diminue en accord avec la relation de Hall-Petch. Plusieurs régimes avec une certaine dispersion apparaissent sur la figure IV.1 qui permet de discuter sur l'évolution de la dureté en regard des divers paramètres métallurgiques.

A.I.1 Influence des conditions d'élaboration et de la teneur en tungstène

La teneur en tungstène dans les alliages Ni-W varie en fonction de la température du bain d'électrodéposition et la densité de courant appliquée en régime continu ou pulsé. Certaines études [Somekawa2004, Giga2006, Sriraman2006, Detor2007b] ont évalué la dureté des alliages Ni-W en fonction de ces paramètres d'élaboration, donc indirectement de la teneur en tungstène. Une augmentation de la dureté aux alentours de 16 % est observée avec l'enrichissement en tungstène des alliages élaborés en régime continu à une densité de courant constante de 100 mA/cm² suite à l'augmentation de la température du bain d'électrodéposition de 60°C à 80°C [Somekawa2004, Giga2006]. D'autre part, l'effet de la densité de courant appliquée sur la dureté, à une température du bain de 75°C, a été étudié pour des alliages élaborés en régime continu et pulsé [Sriraman2006, Detor2007]. D'après Sriraman *et al.* [Sriraman2006], une augmentation de la densité de courant d'électrodéposition en régime continu en présence d'additif s'accompagne d'une augmentation de la teneur en tungstène, conduisant à une augmentation d'environ 12 % de la dureté. Dans le cas d'un régime d'électrodéposition en courant pulsé inverse [Detor2007b], des alliages riches en tungstène avec une dureté élevée ont été obtenus en diminuant la densité de courant anodique de 300 à 0

mA/cm^2 ($t_{\text{anodique}} = 3 \text{ ms}$), pour une densité de courant cathodique constante de 200 mA/cm^2 ($t_{\text{cathodique}} = 20 \text{ ms}$).

Les essais de microdureté effectués dans le cadre de notre étude sur des alliages Ni-W élaborés en régime continu et pulsé nous ont permis d'étudier l'évolution de la dureté des alliages en fonction de la température du bain d'électrodéposition et la densité de courant appliquée. La figure IV.2 présente l'évolution de la microdureté en fonction de la température du bain dans des alliages élaborés à différentes densités de courant en régime continu. Il est observé que la dureté des alliages augmente de façon continue avec l'augmentation de la température du bain de 25°C à 65°C qui s'accompagne d'une évolution de la teneur en tungstène de 2 %at. à 15 %at. En plus de l'effet général de la température, nous pouvons aussi constater de légères augmentations au niveau de la dureté avec l'abaissement de la densité de courant appliquée de 150 mA/cm^2 à 50 mA/cm^2 à température fixée.

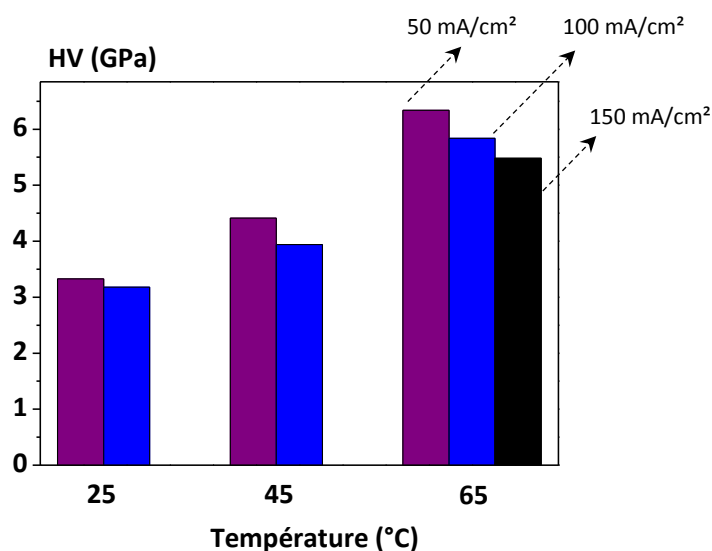


Figure IV.2 : Influence de la température du bain d'électrodéposition et la densité de courant sur la microdureté des alliages élaborés en régime continu.

La dureté élevée des alliages élaborés à 65°C est en bon accord avec les données bibliographiques pour les alliages riches en tungstène [Somekawa2004, Giga2006] et les résultats obtenus à des températures moins élevées permettent de compléter la tendance observée pour les alliages de faible teneur en tungstène. Notons que les dépôts élaborés à 25°C et 45°C étaient fissurés et moins homogènes que ceux élaborés à 65°C .

Pour des alliages élaborés à 65°C en courant pulsé inverse à une densité de courant cathodique constante de 100 mA/cm^2 appliquée pendant 20 ms ($t_{\text{cathodique}}$), une augmentation de la dureté de 2 à 6,6 GPa peut être observée avec la diminution de la densité de courant anodique de 200 à 0 mA/cm^2 ($t_{\text{anodique}} = 3 \text{ ms}$) et l'évolution de la teneur en tungstène de 1,47 %at. à 18 %at. (cf. figure IV.3). Sur la même figure, les données des alliages élaborés avec le même régime d'électrodéposition lors des travaux de Detor *et al.* [Detor2007b] ont été ajoutées, montrant des

valeurs de dureté plus élevées pour la même gamme de courant anodique. Cela peut être attribué à la température plus élevée du bain d'électrodéposition (75°C) et à la densité de courant cathodique appliquée (200 mA/cm²) dans leur étude.

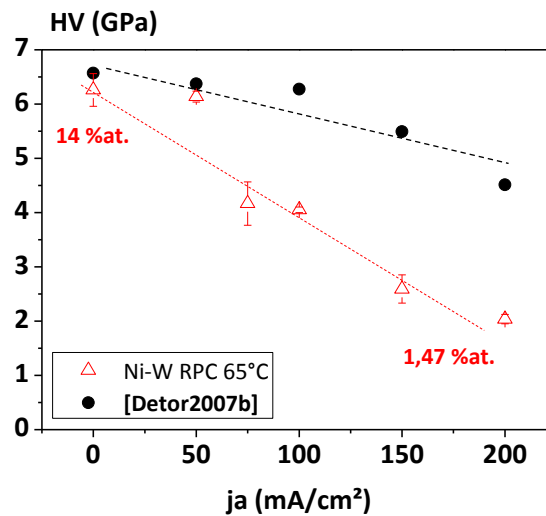


Figure IV.3 : Influence de la densité de courant anodique sur la dureté des alliages élaborés en régime pulsé inverse ($j_c = 100$ mA/cm²).

Dans un premier temps, nous avons choisi de corréler la dureté à la teneur en W. Cela est illustré sur la figure IV.4 qui regroupe les données obtenues à 65°C pour les deux régimes utilisés (continu et pulsé inversé). D'après cette figure, la dureté des alliages (en valeurs moyenne) augmente de 2 à 6,8 GPa avec l'incorporation de tungstène de 0 à 10 %at. Une saturation de la dureté aux alentours d'une valeur moyenne de 6,4 GPa peut être constatée pour des teneurs en tungstène entre 10 et 19 %at. De plus, il semble que la dureté de certains alliages élaborés en régime continu soit plus élevée que celle des dépôts élaborés en régime pulsé pour la même teneur en tungstène.

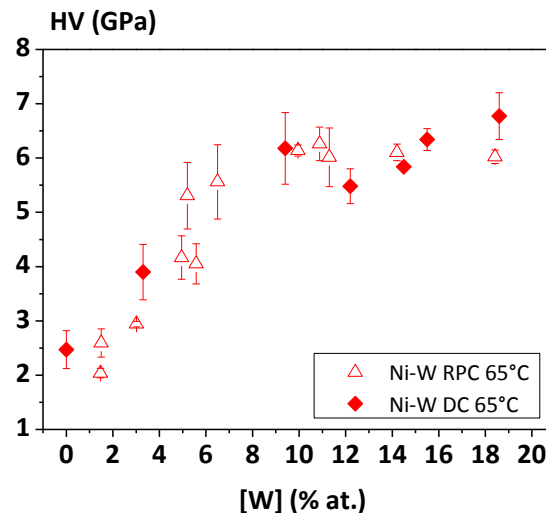


Figure IV.4 : Evolution de la dureté avec la teneur en tungstène dans des alliages électrodéposés à 65°C en régime continu (CC) et pulsé inverse (RPC).

En général, l'évolution de la dureté observée pour des teneurs inférieures à 10 %at. suggère un durcissement lié à l'addition d'éléments d'alliage en solution solide, en accord avec la limite de solubilité du tungstène dans la matrice de nickel qui se situe aux alentours de 12,5 %at. à la température ambiante et pour un système à l'équilibre thermodynamique (§ C.I.3, figure I.8) [Gabriel1985, Okamoto2000]. D'après l'étude réalisée sur la dureté des alliages nanocristallisés Ni-W par Schuh *et al.* [Schuh2003], l'influence de la solution solide sur le durcissement des alliages peut être considérée comme négligeable par rapport aux effets liés aux joints de grains. Cependant la tendance du tungstène à ségréger au niveau des joints de grains et les effets liés à la distribution des dislocations ou aux impuretés ne sont pas pris en compte dans leur approche.

L'étude de la ségrégation de tungstène aux joints de grains a fait l'objet des travaux de Detor et Schuh [Detor2006, Detor2007c] à partir d'analyses réalisées en sonde atomique tomographique et de simulations atomistiques. Leurs résultats montrent que la ségrégation de tungstène au niveau des joints de grains semble être plus marquée pour les alliages de faible teneur en tungstène. Une diminution au niveau de l'énergie de ségrégation de 10 kJ/mol à moins de 1 kJ/mol a été estimée par simulation Monte-Carlo lorsque la concentration en tungstène évolue de 0 à 10 %at. Cette énergie évolue peu dans la gamme de concentration entre 10 %at. et 40 %at. pour laquelle la distribution des solutés semble être plus homogène [Detor2007c]. Nous reviendrons sur ces divers aspects lors du paragraphe consacré à l'impact des traitements thermiques sur la structure de nos alliages (§ A.I.5).

Dans le cadre de nos travaux, l'impact direct du tungstène sur la structure cristalline des alliages peut être évalué en mesurant le paramètre de maille moyen. La figure IV.5 représente l'évolution en valeur moyenne de ce paramètre dans nos alliages, évaluée à partir des analyses réalisées en DRX et MET en fonction de la teneur en tungstène.

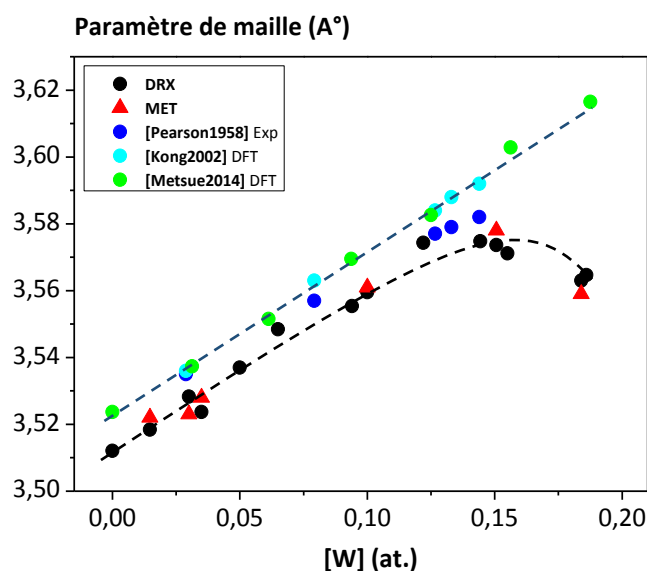


Figure IV.5 : Evolution du paramètre de maille moyen dans des alliages électrodéposés de Ni-W en fonction de la teneur en tungstène.

Notons que les valeurs du paramètre de maille déterminées à partir des analyses en DRX ont été corrigées de la présence de fautes d'empilement pour des concentrations en tungstène inférieures à 12 %at. (cf. Annexe IV.2). D'après ces données, le paramètre de maille augmente avec l'incorporation du tungstène dans la matrice de nickel jusqu'à environ 12 %at. (qui correspond approximativement à la limite de solubilité du tungstène). Passé cette limite, le paramètre de maille diminue légèrement, cependant aucune nouvelle phase n'est observée en MET. Ces résultats suggèrent une redistribution du tungstène lorsque la teneur en W dépasse la limite de solubilité que nous pouvons corrélérer avec la saturation de la dureté comme cela a été présenté sur la figure IV.4. Ainsi la saturation de la dureté pourrait être liée en partie à la possibilité de ségrégation du tungstène aux joints de grains. Soulignons toutefois que d'après les travaux de Detor et Schuh **[Detor2007a, Detor2007c]** la ségrégation de tungstène aux joints de grains est relativement faible (autour de 5-8 %at.) par rapport à d'autres solutés, citons par exemple les alliages Ni-P. Des analyses complémentaires de « chimie locale » par (EELS) sur des dépôts riches en tungstène sont nécessaires et en cours afin de vérifier la validité de cette hypothèse. Un autre point est important à souligner : les valeurs de paramètre de maille obtenues expérimentalement dans cette étude et dans la littérature **[Pearson1958]** sont systématiquement en dessous des valeurs déterminées par les calculs atomistiques (DFT) pour des systèmes idéaux (réseaux cristallins sans défauts) **[Kong2002, Metsue2014b]** (cf. figure IV.5). Ces résultats suggèrent donc un impact des autres caractéristiques métallurgiques sur le paramètre de maille qui se répercuteront probablement sur la dureté. Pour cela, l'impact de deux paramètres métallurgiques fondamentaux, la texture cristallographique et la nature des joints de grains, sera évalué dans la partie suivante.

A.I.2 Influence de la texture et la nature des joints de grains

Les caractérisations microstructurales multi échelles des alliages élaborés en régime continu et pulsé inverse nous ont permis de disposer d'une gamme de la taille de grains variant de 650 nm à 5 nm pour des teneurs en tungstène évoluant de 1,5 %at à 18 %at. (cf. chapitre III). La large gamme de taille de grains obtenue pour ces alliages est souvent reliée à la faible tendance du tungstène à ségréger aux joints de grains **[Schuh2003, Detor2007b, Chianpairot2011]**. D'autre part, dans la gamme de la taille de grains définie pour nos alliages, nous avons identifié trois familles de texture cristallographique {111}, {110} et non texturé (NT). Comme souligné lors de travaux précédents **[Godon2010a]**, l'étude de l'influence de la taille de grains sur la dureté ne doit se faire qu'à une texture constante. De nombreux auteurs discutent classiquement l'impact de la taille de grains sur la dureté dans le cadre de la relation de Hall-Petch (cf. chapitre I § C.II.1) **[Yamasaki1998, Yamasaki2001, Schuh2003, Giga2006, Detor2007b]**. L'évolution de la dureté en fonction de la taille de grains (extrapolée à partir des tailles mesurées en MET) pour des alliages Ni-W élaborés en régime

continu (CC) et en régime pulsé inverse (RPC) est présentée en figure IV.6 (a) en ajoutant les données issues de la littérature. Nos résultats pour deux familles de texture NT et {110} sont ensuite représentés sur les figures IV.6 (b) et (c) afin de les comparer avec ceux obtenus pour les dépôts de nickel élaborés en bain sulfamate de même texture (figure IV.6 d) lors des travaux de thèse de A. Godon [Godon2010a].

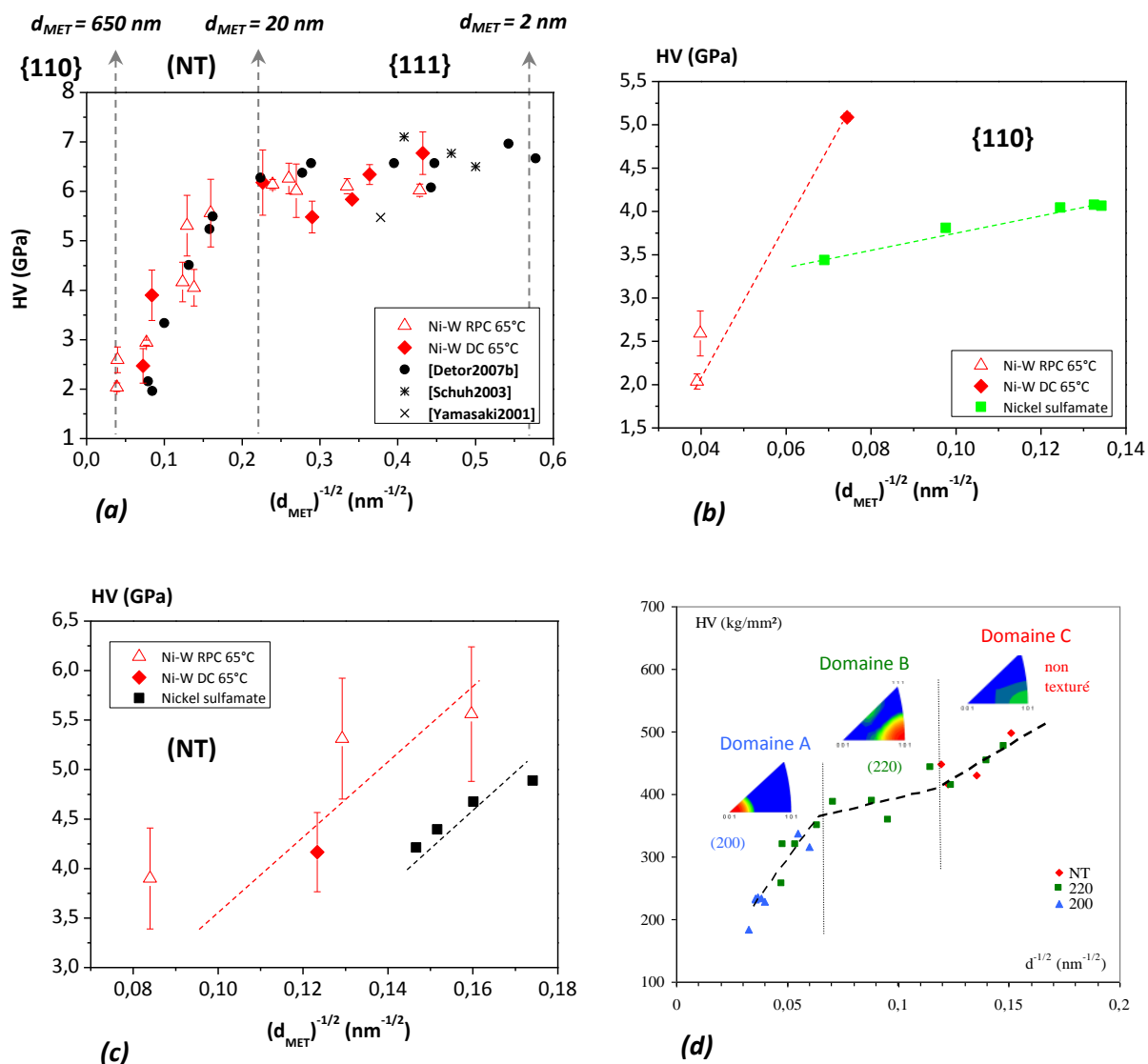


Figure IV.6 : (a) Evolution de la dureté en fonction de la taille de grains dans les alliages Ni-W électrodéposés à 65°C en régime continu (CC) et pulsé inverse (RPC), (b) Evolution de la dureté dans les dépôts de nickel et Ni-W texturé <110>, (c) Evolution de la dureté dans les dépôts de nickel et Ni-W non texturé, (d) Evolution de la dureté dans les dépôts de nickel sulfamate d’après A. Godon [Godon2010b].

Le durcissement observé en fonction de la diminution de la taille de grains de 650 nm à 18 nm suit une loi linéaire conformément à la loi Hall-Petch. Cette évolution est en bonne concordance avec les résultats obtenus dans l’étude de Detor et Schuh [Detor2007b]. Une légère diminution de la

dureté peut être constatée sur nos données à partir d'une taille de grains aux alentours de 10 nm, ce qui semble en accord avec les résultats des travaux antérieurs [Yamasaki1998, Schuh2003]. Cependant en regroupant ces résultats avec les données bibliographiques [Detor2007b, Rupert2013] dans une gamme de taille de grains allant de 20 nm à 2 nm, la mise en défaut de la loi de Hall-Petch peut être vérifiée avec l'apparition d'un palier de dureté autour d'une valeur moyenne de 6,4 GPa. Nos résultats supportent donc le fait qu'il n'existe pas d'effet inverse à la loi de Hall et Petch, mais plutôt le développement d'un régime pour lequel la dureté devient indépendante de la taille de grains.

Trois domaines de taille de grains, selon les trois familles de texture cristallographique observées, peuvent être distingués parmi les résultats présentés sur la figure IV.6 (a). Le domaine défini pour des alliages présentant une dureté élevée aux alentours de 6,4 GPa avec une texture cristallographique marquée selon la direction <111> comprend une gamme de taille de grains variant entre 5 et 20 nm pour laquelle la dureté n'évolue pas. Dans le domaine, qui correspond aux alliages non texturés (NT), la dureté varie de 2,45 à 5,6 GPa avec une diminution de la taille de grains de 250 nm à 40 nm (figure IV.6 c). Dans le domaine défini pour les alliages texturés selon la direction <110> la dureté est plus faible que pour les deux autres orientations (figure IV.6 b). Une comparaison entre la dureté des alliages Ni-W non texturé et celle obtenue pour des dépôts de nickel pur en absence d'une orientation cristallographique marquée (élaborés dans un bain au sulfamate dans le cadre de la thèse d'Aurélié Godon [Godon2010a] confirme que l'incorporation de tungstène conduit à une augmentation de la dureté. Les courbes sont cependant quasiment parallèles ce qui suggère un durcissement par solution solide. En revanche dans le domaine de texture {110}, la pente est plus importante pour Ni-W que pour le nickel. Le durcissement par solution solide, observé dans le domaine non texturé, est donc insuffisant pour rendre compte de cet effet. Notons que ces deux résultats démontrent clairement le rôle joué par le tungstène sur le durcissement des alliages Ni-W contrairement aux approches de Schuh *et al.* [Schuh2003].

La corrélation entre la dureté et la contrainte a fait l'objet des travaux antérieurs sur le nickel nanocristallin électrodéposé et ses alliages [Ebrahimi1999, Brooks2008]. Les essais de traction effectués sur ces matériaux ont montré que la résistance à la déformation plastique peut être reliée à la résistance à la rupture selon la relation suivante :

$$H_v = 3 \times \sigma_{UTS} \quad (IV.1)$$

Cette relation a permis de transposer la relation entre la dureté et la taille de grains à celle entre la contrainte et la taille de grains selon la loi de Hall-Petch :

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (IV.2)$$

L'évolution de cette contrainte (σ) en fonction de la taille de grains dans nos dépôts est comparée à celle obtenue pour le nickel pur d'après les travaux de Godon *et al.* [Godon2010b]. Les différentes pentes ou constantes de la loi de Hall-Petch peuvent être déduites de ces courbes, en relation avec la texture cristallographique. Dans le cas des dépôts de nickel pur, les valeurs rapportées pour les différentes textures sont : $k_{\langle 100 \rangle} = 0,5 \text{ MPa.m}^{-1/2}$, $k_{(NT)} = 0,24 \text{ MPa.m}^{-1/2}$, $k_{\langle 110 \rangle} = 0,12 \text{ MPa.m}^{-1/2}$ [Godon2010b] conduisant à l'ordre suivant: $k_{\langle 100 \rangle} > k_{(NT)} > k_{\langle 110 \rangle}$. Dans le cas des alliages Ni-W, les valeurs déterminées pour les pentes sont : $k_{(NT)} = 0,26 \text{ MPa.m}^{-1/2}$, $k_{\langle 110 \rangle} = 0,36 \text{ MPa.m}^{-1/2}$ et $k_{\langle 111 \rangle} \approx 0 \text{ MPa.m}^{-1/2}$. Comme souligné précédemment pour le domaine non texturé (NT), correspondant à des teneurs en tungstène comprise entre 3 et 10 %at., la constante k n'est pas affectée par l'effet de type solution solide (les valeurs des k sont très similaires entre Ni et Ni-W). En effet, nous observons une translation de la courbe qui se traduit par une augmentation de σ_0 en relation avec le durcissement par solution solide (cf. figure IV.6 a). Par contre pour la texture $\langle 110 \rangle$ la constante k est bien plus importante pour le Ni-W que pour le nickel et les courbes correspondant aux deux matériaux se croisent (cf. figure IV.6 b). Ainsi, il semble que la teneur en tungstène affecte σ_0 et k .

Avant d'aller plus loin dans le possible rôle joué par les solutés sur la dureté, nous allons tout d'abord identifier la nature des joints de grain dans les différents régimes observés. Sur la figure IV.7, la proportion de joints $\Sigma 1$, $\Sigma 3^n$ et Random (R) pour les deux régimes de texture observés est rapportée.

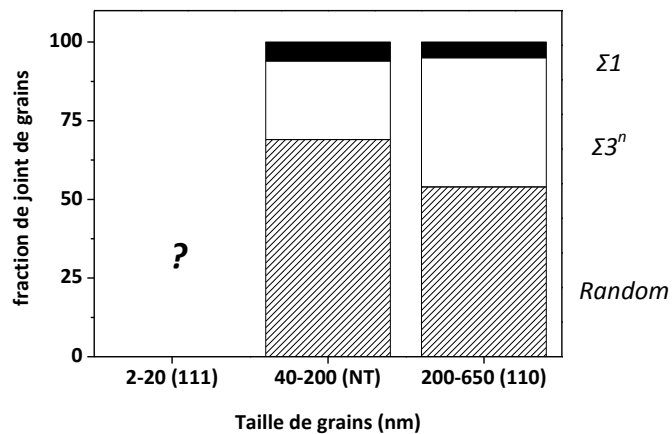


Figure IV.7 : Evolution de la proportion des joints de grains pour deux familles de texture cristallographique $\{110\}$ et non texturé.

Pour la texture $\langle 110 \rangle$ nous observons une proportion presque similaire de CSL ($\Sigma 3^n$) et de Random. En revanche pour les dépôts (NT), la proportion de Random augmente lorsque la taille grain diminue au détriment de la fraction de $\Sigma 3^n$. Ce comportement, c'est-à-dire une augmentation de la proportion de joints de grains Random lorsque la taille de grains diminue, est similaire à celui obtenu pour le nickel électrodéposé pour des tailles de grain inférieures au micron [Oudriss2012a]. Nous

pouvons donc suggérer que la diminution de la pente k de la Loi de Hall et Petch lorsque la texture change de $\{110\}$ à un état non texturé (NT), puis à une texture $\{111\}$ peut être liée à une diminution des joints de grains de type $\Sigma 3^n$ au profit d'une augmentation de la fraction de Random. En effet, les joints de forte désorientation de type Random ne présentent pas de relation de coïncidence, ni de réseaux de dislocations d'accommodation géométrique (GND). Ils sont facilement mobiles et/ou facilement cisailables pour des contraintes élevées en raison de leur important volume libre. Ce mécanisme semble conduire à des faibles valeurs de la pente k . Les $\Sigma 3^n$ étant des barrières à la mobilité des dislocations et des sites privilégiés à l'émission des dislocations, ces deux processus élémentaires semblent contribuer donc au durcissement et impliquent une forte valeur de k . Notons cependant que cette analyse ne pourra être totalement confirmée sans la connaissance de la fraction des joints de grains de type Random dans le régime de la famille de texture $\{111\}$ pour les plus faibles tailles de grains, ce qui n'a pas pu être évalué en EBSD en raison de la résolution insuffisante de cet appareil pour des tailles de grains inférieures à 18 nm. Cette évaluation est en cours à partir d'analyse en MET à l'aide du logiciel ASTAR. D'autre part, il convient d'évaluer les contraintes internes avant d'invoquer un mécanisme de déformation particulier.

A.I.3 Contraintes internes

Généralement les revêtements élaborés par électrodéposition peuvent présenter des contraintes internes importantes qui dépendent des conditions d'élaboration [Natter1998, Thiele2005, Godon2010b]. Ces contraintes peuvent avoir différentes origines : les contraintes de type I qui engendrent une déformation macroscopique du substrat (de tension ou compression), les contraintes de type II (ou intergranulaires) et les contraintes de types III liées à la distribution hétérogène des défauts dans les grains, comme par exemple les structures de dislocations. Pour les revêtements Ni-W, les contraintes de type I ont été analysées dans les travaux de Ziebell et Schuh [Ziebell2012] qui ont montré que ces contraintes sont responsables de la fissuration des dépôts, liées au départ de l'hydrogène formé et piégé lors du dégagement du dihydrogène pendant le processus d'électrodéposition. Les contraintes de type II (ou micro-contraintes) sont liées aux incompatibilités de déformations entre grains et joints de grain. Dans notre étude les micro-contraintes ont été estimées pour les alliages Ni-W à partir d'une analyse des profils de raies de diffraction suivant une méthode de Williamson et Hall modifiée [Thiele2005], décrite au chapitre II (§ B.I). L'analyse n'est rendue possible que pour les dépôts qui présentent plusieurs pics de diffraction (non texturés et texturés selon la direction $\langle 110 \rangle$). Notons que dans la mesure où nous ne connaissons pas la distribution des microdéformations, ces évaluations sont données simplement comme élément de comparaison entre les différents dépôts. D'après la figure IV.8, l'incorporation de tungstène de 0 à 3,3 %at. conduit à une augmentation linéaire de σ_i avec la diminution de la taille de grains de 650 nm

à 140 nm. Cette évolution linéaire est aussi observée pour les dépôts de nickel pur, élaborés précédemment en bain sulfamate [Godon2010a] dans une gamme de taille de grains allant de 130 à 30 nm. Nous pouvons constater que la pente est assez similaire mais les contraintes restent cependant plus faibles dans le cas du nickel sulfamate suggérant ainsi un impact direct du tungstène sur ces dernières.

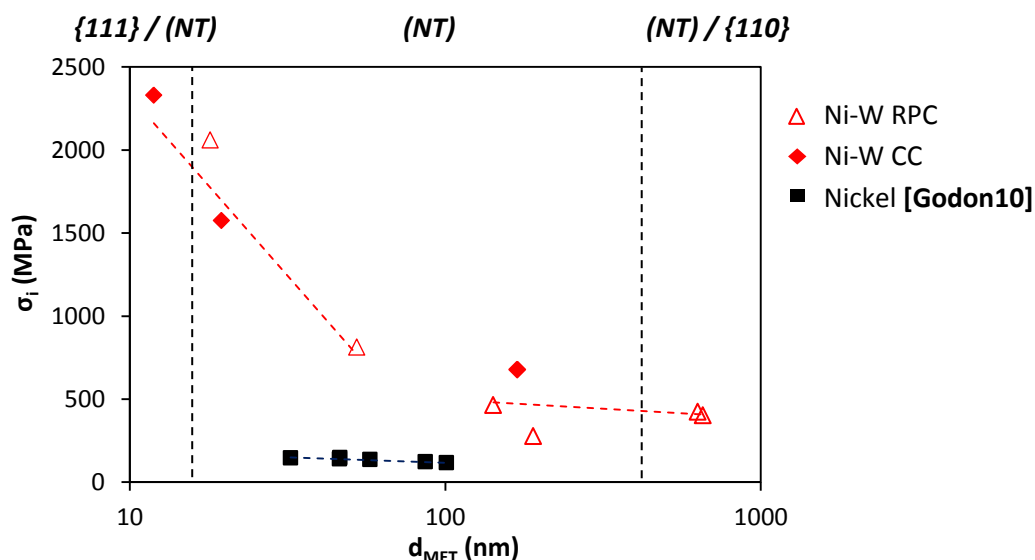


Figure IV.8 : Evolution des contraintes internes en fonction de la taille de grains dans les dépôts de nickel pur [Godon2010b] et les dépôts de l'alliage Ni-W.

D'autre part, pour des tailles de grain plus faibles (allant de 60 à 12 nm), une augmentation plus marquée des σ_i peut être observée lorsque la concentration en tungstène augmente de 5,6 à 12,2 %at. accompagnée d'un changement de la texture cristallographique de NT à {111}. Le seul point déterminé dans le régime de texture {111} semble montrer une inflexion de cette tendance. Rappelons que les σ_i n'ont pas pu être estimées pour les alliages plus riches en tungstène qui présentent une taille de grains en dessous de 12 nm (texturée selon la direction $\langle 111 \rangle$), en raison de la présence d'un seul pic de diffraction. Selon Ziebell et Schuh [Ziebell2012], l'origine de l'augmentation des contraintes internes macroscopiques pourrait être liée à la diminution de la taille de grains qui s'accompagne d'une augmentation du volume libre associée aux joints de grain Random. Cette analyse est strictement valide si nous supposons que les propriétés des deux phases (joint de grains et grain) n'évoluent pas lors de la diminution de la taille de grains, ce qui n'est pas le cas ici. Ainsi tout changement en évolution de σ_i en fonction de la taille de grains (changement de pente) peut être interprété comme un changement de comportement au sein des phases.

Ainsi les contraintes internes peuvent être en partie relaxées lors de la condensation de lacunes, comme le suggèrent les travaux de Van Petegem *et al.* [Van Petegem2003], dans lesquels la présence des nanopores d'une taille de 1 à 2 nm a été mise en évidence dans le nickel électrodéposé ayant une taille moyenne de grains de 20 nm, à l'aide des observations effectuées en microscopie

électronique à transmission (MET) (cf. figure IV.9). Afin de corroborer cette analyse nous avons réalisé des mesures préliminaires de concentration de lacunes dans des alliages Ni-W par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC). La procédure d'analyse choisie, s'appuie sur les travaux de thèse de A. Oudriss [Oudriss2012a] et est détaillée dans le chapitre II. Les premiers résultats présentés en figure IV.10 montrent une évolution au niveau de la concentration de lacunes avec l'incorporation de tungstène de 0 à 10 %at. avec la tendance à former un palier pour des teneurs plus importantes en tungstène. Cette évolution suggère que l'augmentation de la contrainte interne dans le régime non texturé soit en partie liée à la présence de lacunes.

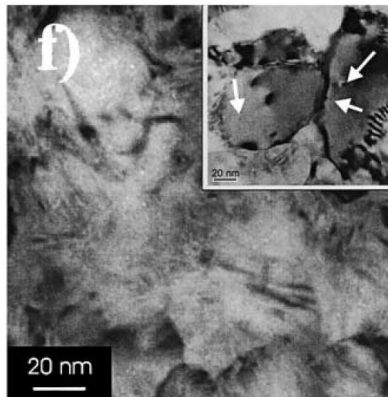


Figure IV.9 : Image MET de dépôt de nickel électrodéposé ($d \sim 20$ nm) d'après Van Petegem *et al.* [Van Petegem2003]. Des pores détectés d'une taille de 1 à 2 nm sont présentés avec des flèches.

D'après nos résultats, la fraction de lacunes rapportée par rapport au nombre d'atomes pour l'alliage à 10 %at. de tungstène avec une taille de grains d'environ 18 nm est de $1,2 \times 10^{-4}$ [V/Ni-W], soit une valeur deux fois plus faible que celle estimée par Oudriss *et al.* [Oudriss2012c] pour le nickel nanocristallin de taille de grains similaire (3×10^{-4} [V/Ni]). Les solutés impactent donc probablement le processus de relaxation associé aux lacunes sans pour autant que nous puissions l'évaluer.

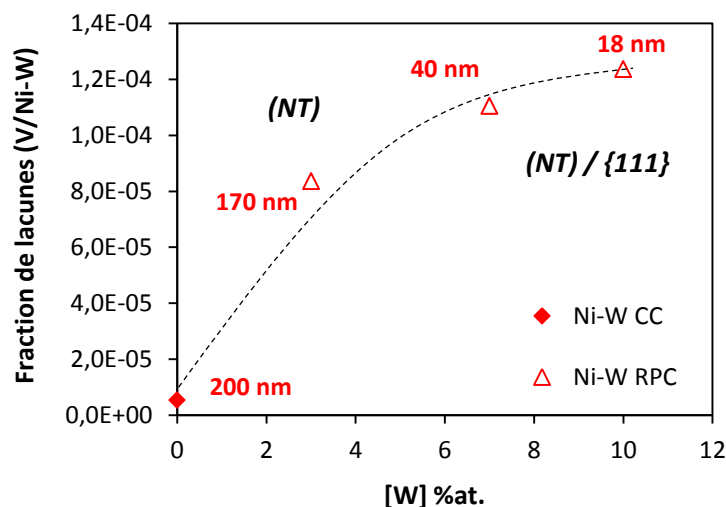


Figure IV.10 : Evolution de la fraction de lacunes en fonction de la teneur en tungstène.

Nous supposons que la concentration de lacunes tend à former un palier dans le régime de texture $\{111\}$, ce qui suggère qu'un mécanisme de relaxation par condensation de lacunes et/ou annihilation de ces dernières apparaît dans ce régime de texture infléchissant ainsi l'évolution de σ_i en fonction de la taille de grains.

A.1.4 Rôle de la solution solide interstitielle

L'évolution de la teneur en éléments légers en fonction de la taille de grains est présentée en figure IV.11. Nous observons que dans les régimes de textures $\{110\}$ et (NT) ces concentrations augmentent de façon importante, ce qui peut suggérer que la présence de ces éléments peut affecter la dureté et donc l'évolution observée dans la partie précédente au niveau de la pente k de la Loi de Hall et Petch.

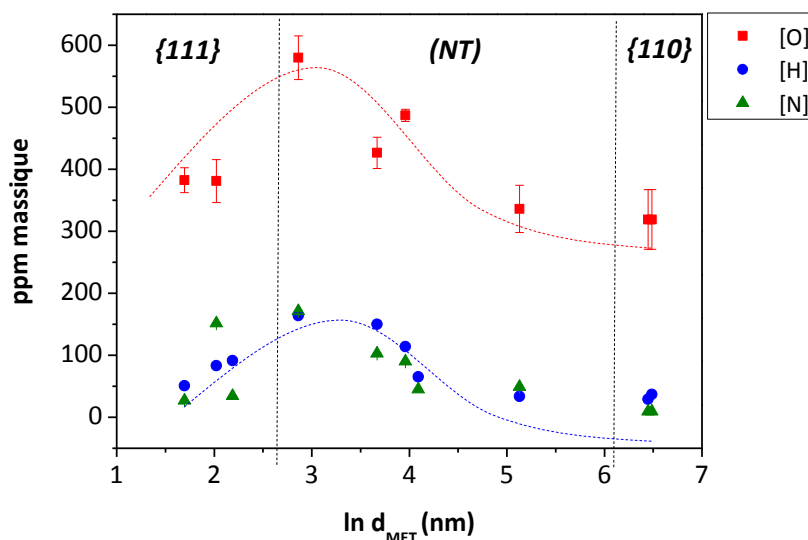


Figure IV.11 : Evolution de la teneur en éléments légers en fonction de la taille de grains.

Ce point sera discuté par la suite d'autant plus que le régime de texture $\{111\}$, pour lequel la pente k est proche de 0, correspond au domaine où les concentrations en éléments légers diminuent.

A.1.5 Influence d'un traitement thermique

Afin de séparer l'influence de la taille de grains et celle du tungstène, les résultats des mesures de dureté sur les alliages recuits sont maintenant discutés. En premier lieu, nous étudions l'effet de la taille de grains à une concentration constante en tungstène. Pour cela nous suivons l'évolution de la dureté de l'alliage à 15 %at. de tungstène recuit à trois températures de 550°C, 750°C et 1000°C (Chapitre III, § A.V) en fonction de la taille de grains. La figure IV.12 (a) montre que la dureté de l'alliage augmente malgré le grossissement des grains de 5 à 20 nm et ensuite diminue

pour des tailles de grains supérieures à 20 nm. Le durcissement observé, peut être à la fois lié à la modification de la nature des joints de grains ou la ségrégation de solutés aux joints de grains et / ou la précipitation de composés intermétalliques (comme Ni_4W) lors du recuit [Detor2007d, Hou2010, Sunwang2011]. En revanche, l'adoucissement de l'alliage est en bon accord avec la transformation de la structure nanocristalline en une structure microcristalline, c'est-à-dire une augmentation de la longueur interne qui est la taille de grains. D'autre part, les différentes conditions d'élaboration nous permettent d'évaluer l'influence de la concentration en tungstène à une taille de grains constante de 18 ± 10 nm comme illustré sur la figure IV.12 (b). Nous pouvons constater que la dureté de ces alliages varie autour de 6 GPa dans une gamme de teneurs en tungstène variant de 10 %at. à 15 %at., mis à part pour le dépôt recuit à 550°C qui présente une dureté plus élevée (8,7 GPa). Detor et Schuh [Detor2007d] ont montré que la tendance du tungstène à ségréger aux joints de grains est faible et qu'elle n'est pas modifiée après les essais de recuit. Les cartographies obtenues par ces auteurs en sonde atomique tomographique pour deux alliages avant et après le recuit montrent que la densité des atomes de tungstène aux joints de grains augmente après le recuit (cf. figure IV.13). Cette augmentation ne serait pas liée à la ségrégation du tungstène, car ils ont observé la même tendance pour les atomes de nickel qui sont également plus nombreux au niveau des joints de grains après recuit. Cette augmentation a été attribuée à la relaxation des joints de grains dans des conditions où le recuit n'engendre pas une croissance marquée des grains. Dans notre cas, l'augmentation de la taille des grains après le recuit effectué à 550°C étant également faible (allant de 8 nm à 23 nm), la relaxation des joints de grains pourrait expliquer le durcissement important obtenu pour ce dépôt. Avec une densification des joints de grains, la désorientation sera accommodée par des dislocations qui servent de barrière à l'écoulement plastique et donc induisent un durcissement élevé et réduisent la capacité du joint à être mobile et/ou cisailé.

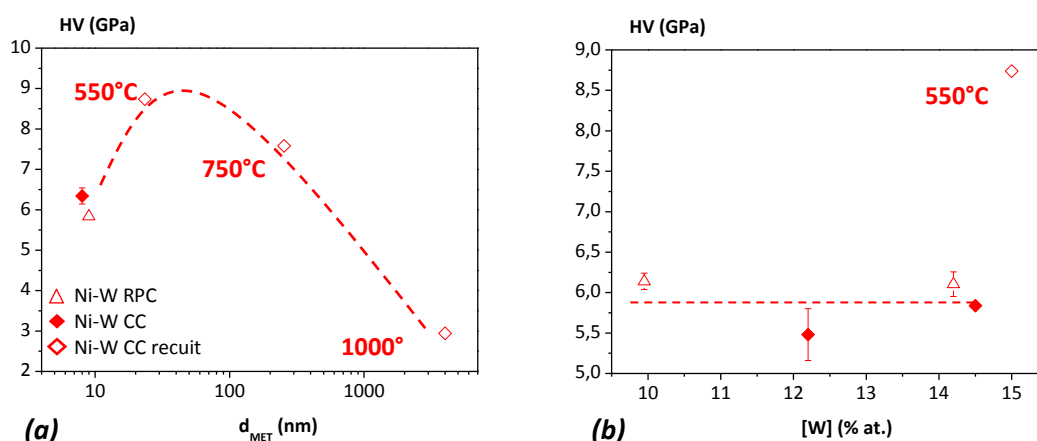


Figure IV.12 : (a) Effet de la taille de grains sur la dureté pour une teneur constante en tungstène de 15 %at. (b) Effet de la teneur en tungstène sur la dureté pour une taille de grains d'environ 18 ± 10 nm.

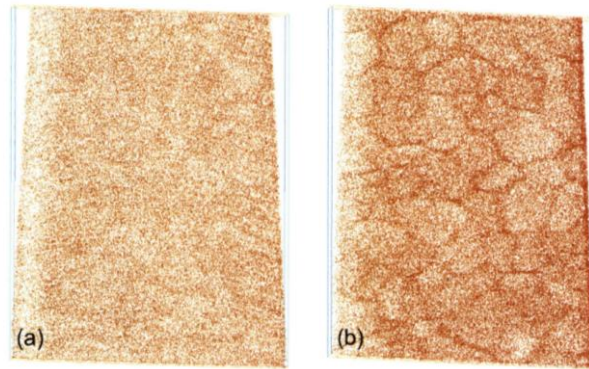


Figure IV.13 : Cartographies des positions individuelles des atomes de tungstène obtenues en sonde atomique tomographique pour l’alliage Ni-W d’après les travaux de Thèse de A. J. Detor [Detor2007a] (a) avant recuit $d = 10$ nm, (b) après recuit $d = 16$ nm.

Cependant, le recuit à 550°C devrait également engendrer une redistribution des éléments légers. Nous avons précédemment montré que le dégazage de l’alliage à 15%at. de tungstène à 90°C pendant une heure est accompagné par un désorption importante de l’hydrogène [Shakibi Nia2014]. Cela nous permet de suggérer une mobilité des solutés interstitiels lors des traitements de recuit et donc de la possible ségrégation du tungstène aux joints de grains. Ainsi l’évolution du paramètre de maille lors de la croissance des grains (cf. figure IV.14) peut aussi être l’expression d’une redistribution des éléments légers et du tungstène. Cependant cela reste une hypothèse et sans observation directe de cette dernière nous ne pouvons aller plus loin dans la discussion.

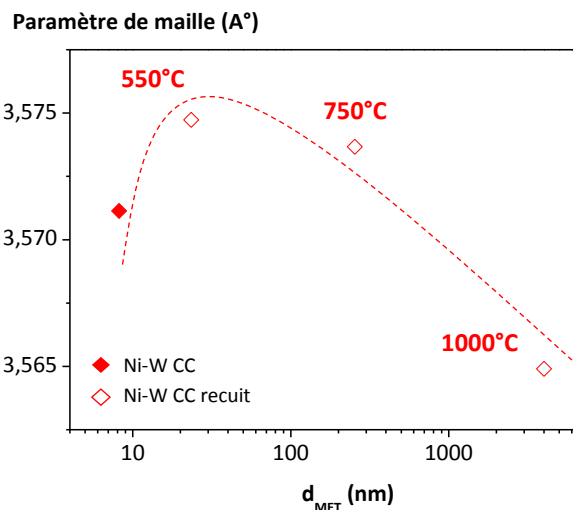


Figure IV.14 : Variation du paramètre de maille en fonction de la taille de grains pour l’alliage à 15 %at. de tungstène (Taille de grains de dépôt recuit à 1000°C a été déterminée en EBSD).

A.II Analyse et discussion

La figure IV.15 rassemble les évolutions observées au niveau de la microdureté Vickers (HV), la concentration en tungstène (W) et en éléments légers (H, O et N), la fraction de lacunes, la texture cristallographique, le paramètre de maille et la contrainte interne en fonction de la taille de grains.

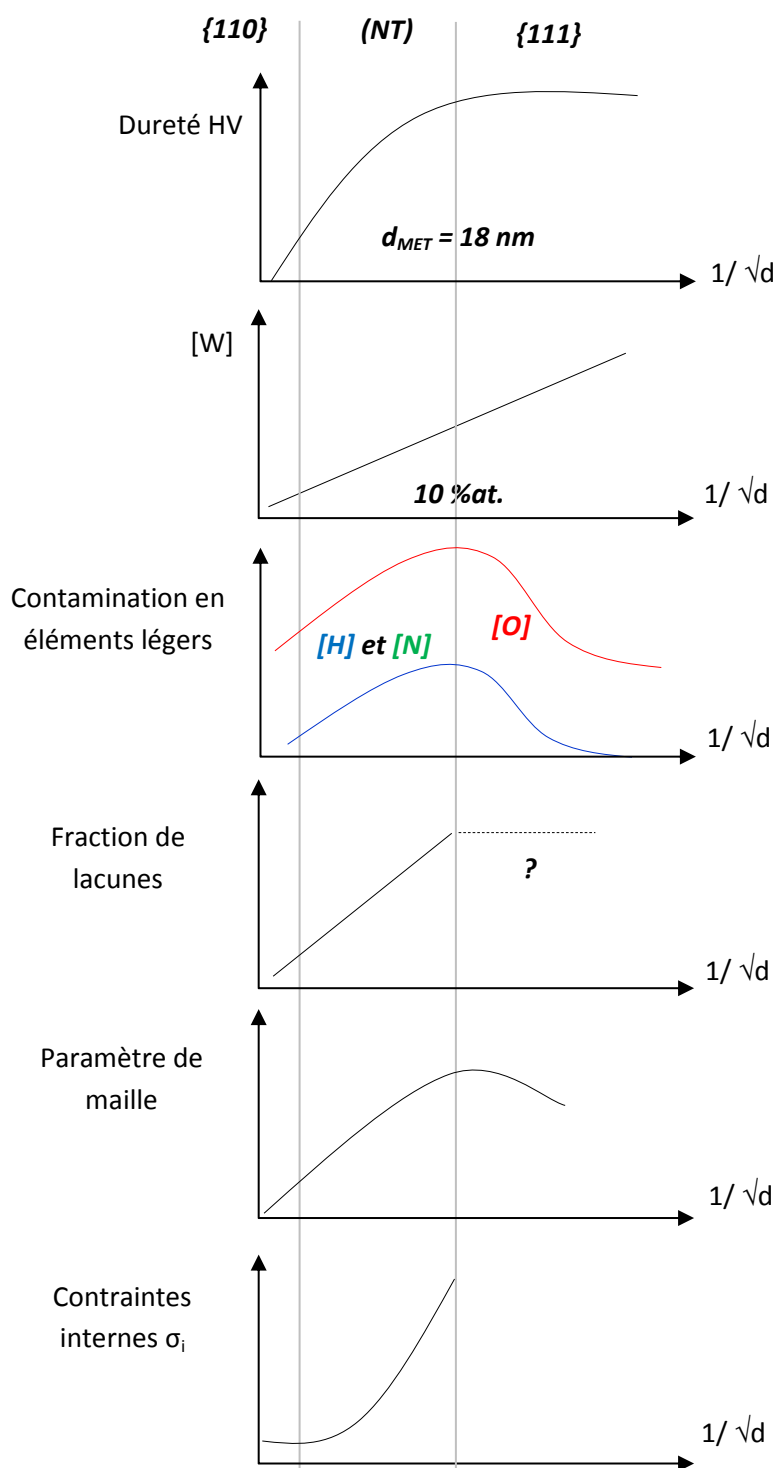


Figure IV.15 : Récapitulatif des variations de la dureté et des paramètres métallurgiques avec la taille de grains.

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'ensemble des données afin de les confronter et de discuter des possibles mécanismes de durcissement.

A.II.1 Durcissement par solution solide

La présence des solutés en position interstitielle (H, O, N) ou substitutionnelle (W) dans le réseau cristallin du nickel induit une distorsion de nature élastique du réseau cristallin, ce qui est principalement le résultat de la différence de taille entre les atomes de solutés et les atomes du réseau cristallin. Deux types de déformation peuvent être engendrés suite à la présence des solutés : la déformation locale ou d'écart à la cohérence de nature hydrostatique ϵ_m et la déformation à longue distance du réseau cristallin qui induit une variation de paramètre de maille Δa . ϵ_m est directement responsable du durcissement par solution solide alors que la variation de Δa est un paramètre directement accessible par DRX et MET afin de suivre une possible redistribution des solutés.

A.II.1.1 Evolution du paramètre de maille

D'après les travaux de Wang *et al.* [Wang2007] dans le nickel, Δa peut s'exprimer par une relation linéaire dans un domaine relativement restreint de teneur en solutés (fraction atomique inférieure à 0,03) selon l'équation :

$$\Delta a = a_i - a_0 = k_i \times x_i \quad (\text{IV.3})$$

Avec k_i une constante et x_i la fraction atomique du soluté i . Les valeurs de k_i pour l'hydrogène et le carbone sont données dans la littérature [Fukai1993, Bogdanov2012] et celles de l'oxygène, l'azote et le tungstène sont issues de calculs *ab initio* de type DFT (Density Functional Theory) réalisés au laboratoire par A. Metsue [Metsue2014b] avec le code Quantum ESPRESSO sur des boîtes contenant 64 et 108 atomes à pression constante et 0 K. L'évolution du paramètre de maille en fonction de la teneur en soluté est présentée en figure IV.16. Nous observons qu'à une fraction atomique comparable le réseau cristallin est plus perturbé par la présence de l'oxygène. La dilatation du réseau cristallin associée à l'insertion du tungstène est plus faible par rapport aux interstitiels O, N et C mais reste plus importante que pour H. Nous avons évalué au chapitre III, l'évolution de la teneur en interstitiels en fonction de la teneur en tungstène et donc indirectement de la taille de grains. Il est donc possible de représenter la variation de paramètre de maille associée à chaque soluté en fonction de la teneur en tungstène connaissant les k_i et x_i (cf. équation IV.3). Ces évolutions sont présentées en figures IV.17 et IV.18.

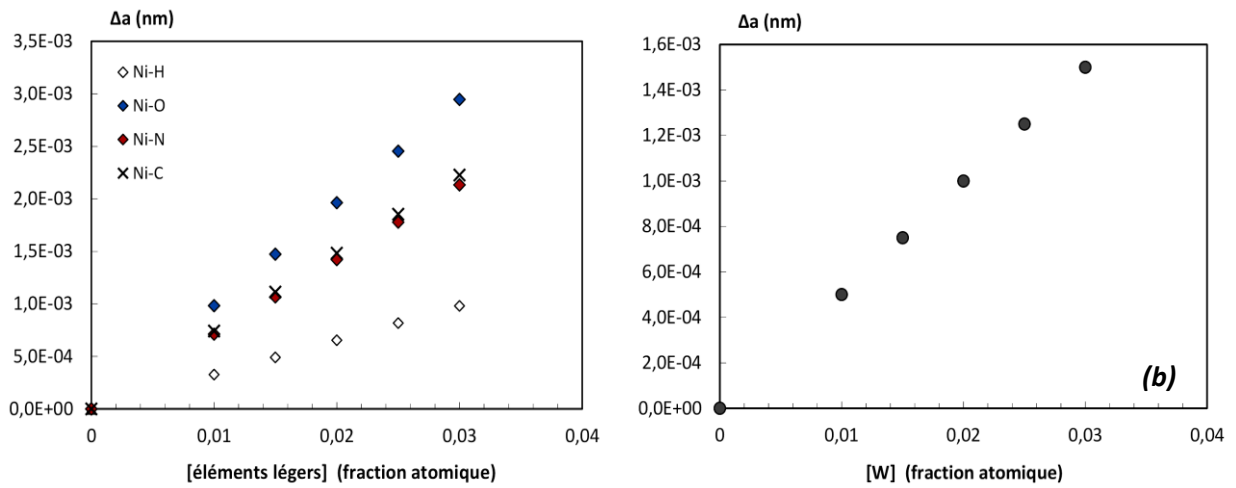


Figure IV.16 : Variation du paramètre de maille en fonction de la teneur (a) en éléments légers, (b) en tungstène.

Selon ces figures, la contribution des solutés interstitiels reste faible comparativement à celle du tungstène mais ces derniers sont responsables de l'inflexion sur la courbe Δa versus concentration atomique à 10 %at. de tungstène. D'autre part, les ordres de grandeurs obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (cf. figure IV.18). La variation du paramètre de maille au-delà de 10 %at. de tungstène pourrait s'expliquer par une redistribution non uniforme des solutés et/ou un changement des propriétés des joints de grains. Il faut cependant souligner que ces calculs ne prennent pas en compte la contamination par le carbone qui n'a pour l'instant pas pu être évaluée sans ambiguïté.

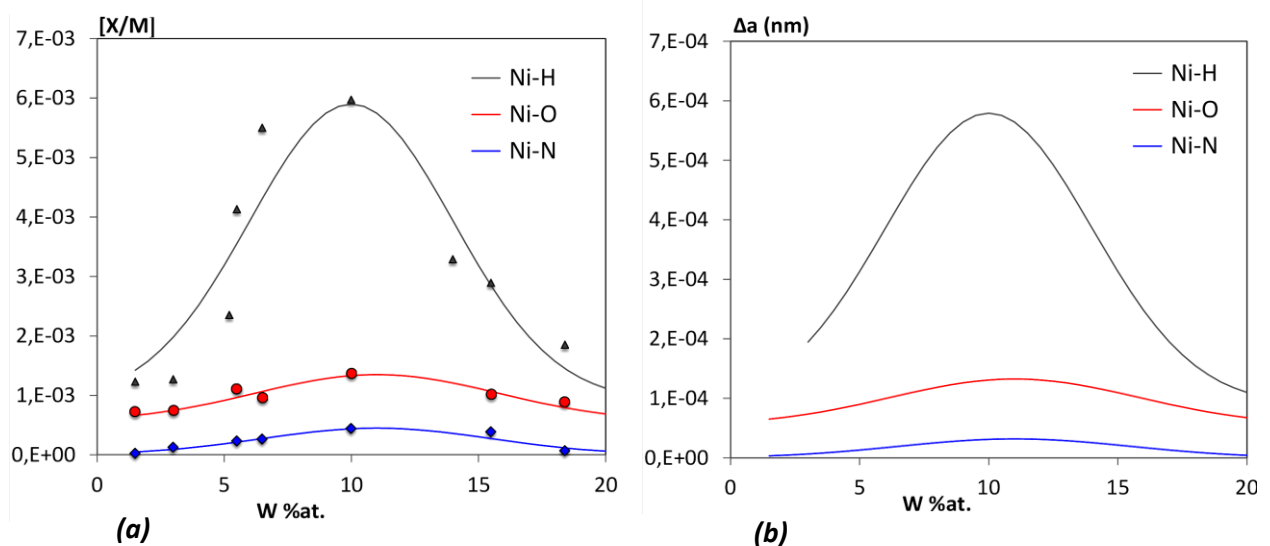


Figure IV.17 : (a) Evolution de la concentration en interstitiel mesurée par extraction à chaud, (b) variation de paramètre de maille (Δa), induite par chaque soluté, calculée en fonction de la concentration en tungstène.

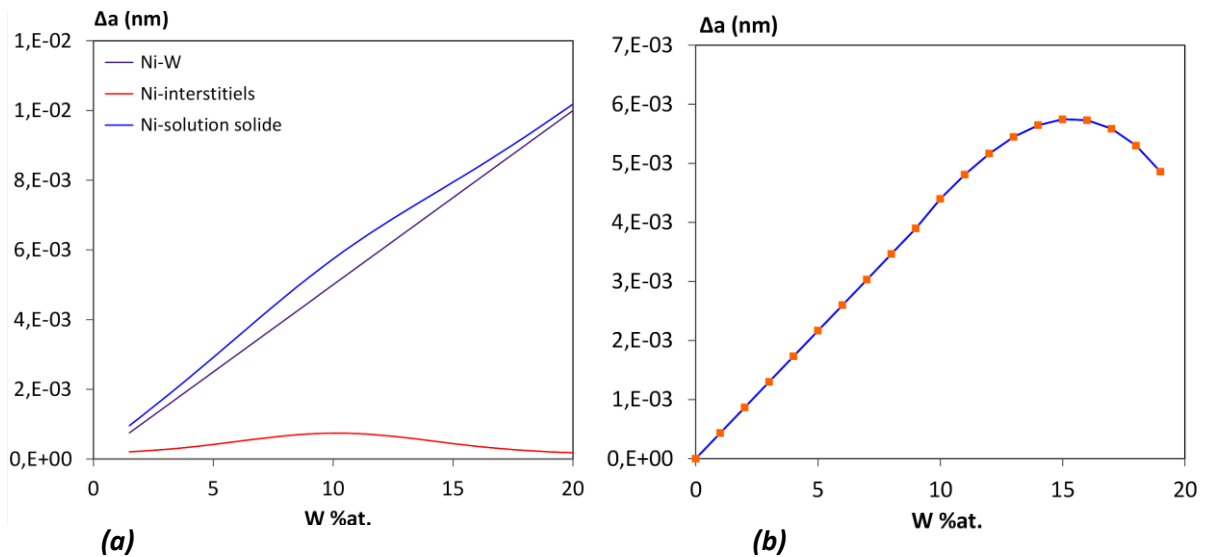


Figure IV.18 : (a) Evolution du paramètre de maille (Δa) calculé, illustrant l'effet des solutés interstitiels (b) Evolution du paramètre de maille (Δa) mesuré expérimentalement en fonction de la teneur en tungstène.

A.II.1.2 Influence du volume libre associé aux joints de grains sur le paramètre de maille

Au paragraphe précédent nous avons vu que, malgré une évolution importante des teneurs en interstitiels lors de la diminution de la taille de grains, le paramètre de maille est principalement sensible à la teneur en tungstène (cf. figure IV.18). Le paramètre de maille théorique augmente en fonction de la teneur en tungstène en restant supérieur aux valeurs obtenues expérimentalement (cf. figure IV.5). De plus, la différence entre la théorie et l'expérience met en évidence probablement la contribution des joints de grains. Récemment, Rane *et al.* [Rane2013] ont déterminé une relation non linéaire pour le paramètre de maille en fonction de la diminution de la taille de grains dans le cas des matériaux nano cristallins « relativement » purs, en suggérant qu'il existe un effet concurrentiel entre la dilatation et la contraction du réseau cristallin. Le développement de structures nano-cristallisées hors-équilibre conduit à la formation de nombreux défauts avec notamment des concentrations de lacunes proches de celle de la température de fusion [Fukai1993, Oudriss2012a]. Ces dernières seraient les principales responsables de la structure désordonnée des joints de grains. L'excès de volume induit par la présence de joints de grains conduit à une distorsion de nature élastique du réseau cristallin voisin qui peut s'exprimer selon Qin *et al.* [Qin2008] comme :

$$\Delta a_v = \frac{a_0}{2(d - a_0)} \left[\frac{e(e + 2a_0)}{e + a_0} - \frac{e^2(e + 2a_0)^2}{(e + 2a_0)(2d + e)(2d + e - 2a_0)} \right] (\sqrt[3]{1 + \Delta V} - 1) \quad (\text{IV.4})$$

Avec ΔV l'excès de volume, d la taille de grains, e l'épaisseur du joint de grain et a_0 le paramètre de maille sans distorsion de nature élastique. La démonstration complète de cette équation est donnée en annexe IV.1. ΔV peut être déterminé d'un simple modèle géométrique par l'équation suivante :

$$\Delta V = \left[\left(d + \frac{e}{2} \right)^2 - d^2 \right] / d^2 \quad (IV.5)$$

Dans toute structure biphasée, il existe une « contrainte » d'interface qui selon Gibbs peut induire une contrainte hydrostatique de compression, ce qui contracte également le réseau cristallin dans son voisinage [Qin1999, Qin2005]. Pour les structures nano-cristallines, le grain peut être considéré comme en inclusion dans une matrice « joint de grain » (cf. Annexe IV.1) et la diminution du paramètre de maille dans le grain peut être exprimée comme :

$$\Delta a_s = -\frac{4a_0}{3Kd} \sigma_s \quad (IV.6)$$

Avec σ_s une tension de surface / interface (N/m). Dans notre cas, l'évolution de l'excès de volume ΔV en fonction de la teneur en tungstène a été déterminée à partir de l'évolution de la taille de grains en fonction de ce même paramètre et en supposant que l'épaisseur des joints de grain est constante et égale à 1nm (cf. figure IV.19 a). La variation de Δa_v peut être alors présentée en fonction de la taille de grains (d) (cf. figure IV.19 b) et Δa_s déterminée par $\Delta a_s = \Delta a - \Delta a_v$. La contrainte d'interface se déduit alors de l'équation (IV.6). La figure IV.20 illustre l'évolution de ces deux paramètres en fonction de la taille de grains.

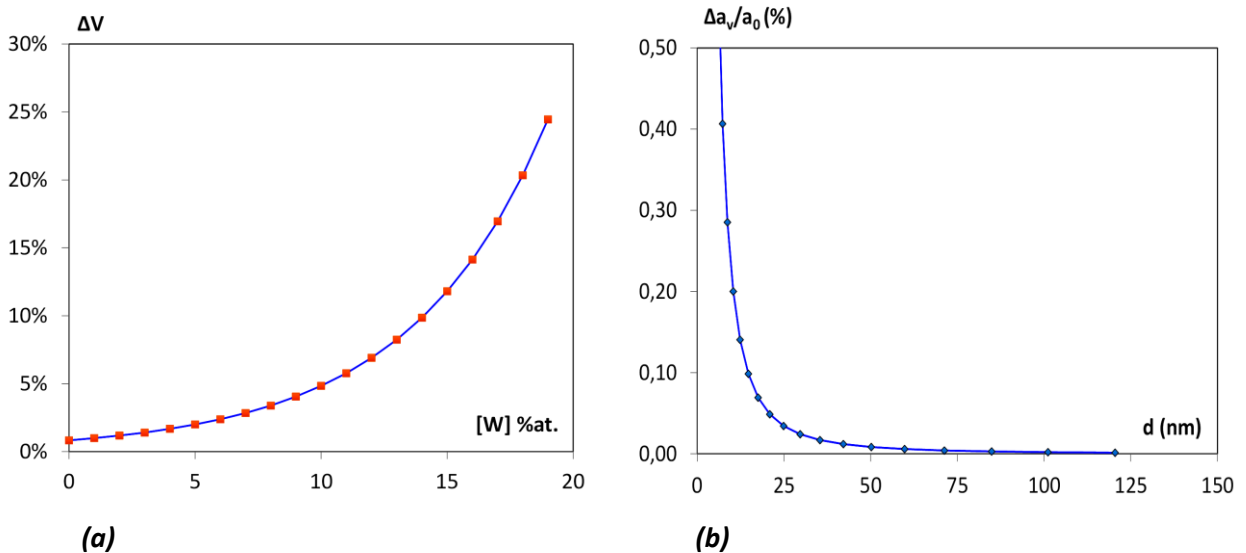


Figure IV.19 : (a) Evolution du volume libre en fonction de la teneur en tungstène, (b) Dilatation du paramètre de maille (Δa_v) induite par l'excès de volume libre en fonction de la taille de grains.

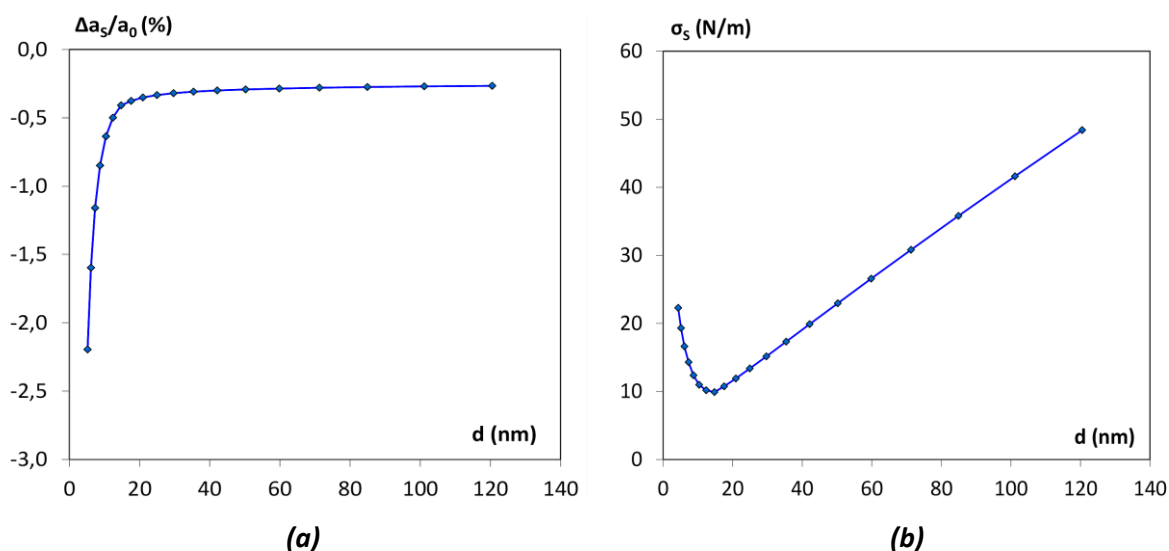


Figure IV.20 : (a) Contraction du paramètre de maille (Δa_s) en fonction de la taille de grains, (b) Evolution de la tension de surface en fonction de la taille de grains.

Il faut noter que les valeurs de σ_s sont plus élevées que celles rapportées pour les matériaux purs (entre 0,5 et 3 N/m). La figure IV.20 b suggère une diminution de σ_s jusqu'à 12 % de tungstène, puis une augmentation au-delà de cette valeur. Cette transition correspond à une taille de grains de 15 nm et à la transition entre la famille non texturée (NT) à la famille de texture selon la direction $\langle 111 \rangle$. Il semble que la présence de tungstène dans le réseau cristallin pour de faibles teneurs en tungstène soit à l'origine des valeurs élevées de contrainte d'interface (σ_s). Un enrichissement en tungstène au joint de grains diminuerait le gradient à l'interface et pourrait expliquer la diminution de σ_s . Au-delà de la limite de solubilité de tungstène (12 %at.) le grain s'appauvrit en tungstène probablement avec la mise en ordre de ce dernier aux joints de grains. Les analyses effectuées en DRX, ainsi que le MET n'ont pas permis pour l'instant de mettre en évidence ce phénomène. Seuls les travaux de Detor [Detor2007a] rapportent une augmentation de 5 % de la teneur aux joints de grain, ce qui reste mineur en regard d'autres solutés (ex. Ni-P).

En résumé, si l'évolution du paramètre de maille observé dans la gamme de taille de grains étudiée est en partie expliquée par des évolutions de concentration de soluté, il ne nous a pas été possible de démontrer une quelconque ségrégation marquée aux joints de grain. Seule la tension de surface semble démontrer une réorganisation particulière au voisinage du joint de grain pour des teneurs supérieures à 14 %at. de W, cependant l'implication des solutés sur ce processus reste à démontrer.

A.II.1.3 Impact sur la dureté

Le durcissement par solution solide a fait l'objet de nombreuses études [Neuhäuser2006], cependant nous ne considérons ici que l'interaction de nature élastique entre le champ de distorsion hydrostatique du soluté et le champ de déformation de la dislocation. L'équation suivante proposée par Schwartz et Labusch [Schwarz1978] conduit à une expression de la contrainte sous la forme suivante :

$$\sigma_{sol} = A (\varepsilon_m)^{4/3} x^{2/3} \quad (IV.7)$$

Avec ε_m la déformation hydrostatique au voisinage du soluté, x la concentration en soluté, et A une constante égale à $1,44.10^4$ pour les sites interstitiels et $5,76.10^4$ pour les sites de substitution dans le nickel [Matsui2013]. Pour les matériaux nanocristallins, Brooks *et al.* [Brooks2008] ont établi une relation de proportionnalité entre la dureté et la contrainte :

$$H_v = 3 \times \sigma_{UTS} \quad (IV.8)$$

Cette équation permet aussi de reformuler l'équation (IV.7), afin d'évaluer l'impact du durcissement par solution solide sur la dureté :

$$H_{v(sol)} = 3,8 A (\varepsilon_m)^{4/3} x^{2/3} \quad (IV.9)$$

Les valeurs de ε_m sont issues de calculs *ab initio* de type DFT (Density Functional Theory) réalisées par A. Metsue [Metsue2014b] et les teneurs en soluté ont été estimées par les essais de dosage présentés en chapitre III (§ B.4.2). A l'aide de cette relation, nous avons évalué l'effet des solutés interstitiels et substitutionnels sur la dureté en fonction de la teneur en tungstène, présentée en figure IV.21. D'après ces calculs, l'effet dû au tungstène serait prépondérant, même si les solutés interstitiels semblent jouer un rôle non négligeable sur la dureté des alliages Ni-W. En particulier, nous pouvons constater une inflexion de la courbe de dureté pour des solutés interstitiels au voisinage de 10%. En connaissant la relation entre la teneur en tungstène et la taille de grains, il est possible de comparer l'évolution de la dureté associée à la solution solide présentée en fonction de la taille de grains à la courbe obtenue expérimentalement (cf. figure IV.22). Cette comparaison met en évidence que les évolutions au niveau des duretés sont très similaires, même si le niveau de contrainte n'est pas respecté. Ce résultat nous permet de suggérer que la saturation de la dureté observée expérimentalement pour les tailles de grain nanométriques et la famille de texture {111} peut être associée en partie à la diminution de la contamination en éléments légers dans ce domaine.

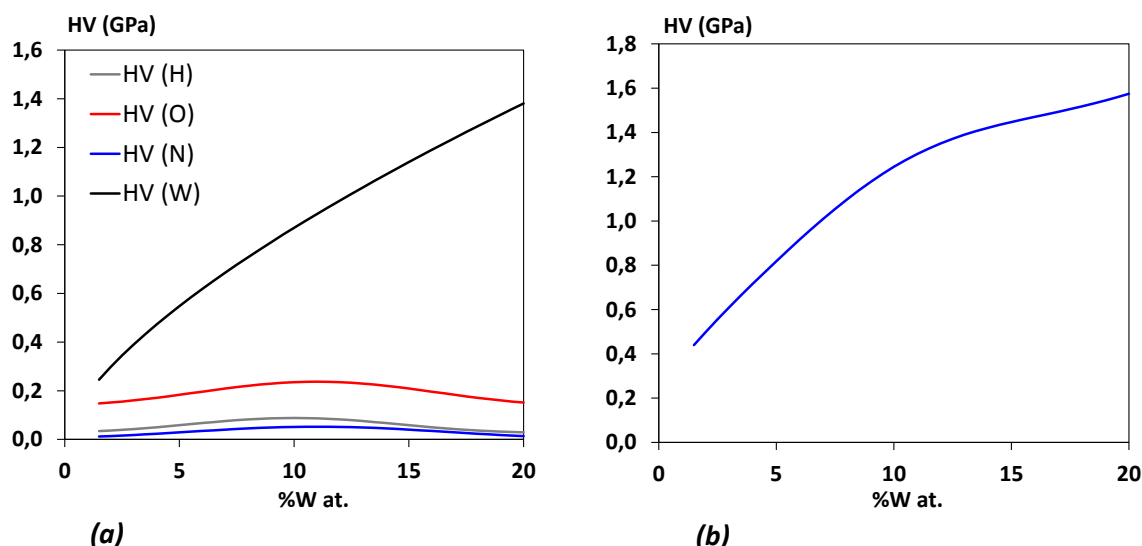


Figure IV.21 : Evolution de la dureté en fonction de la teneur en tungstène calculée à partir de la relation IV.9 (a) pour différents solutés, (b) l'ensemble des contributions de chaque soluté.

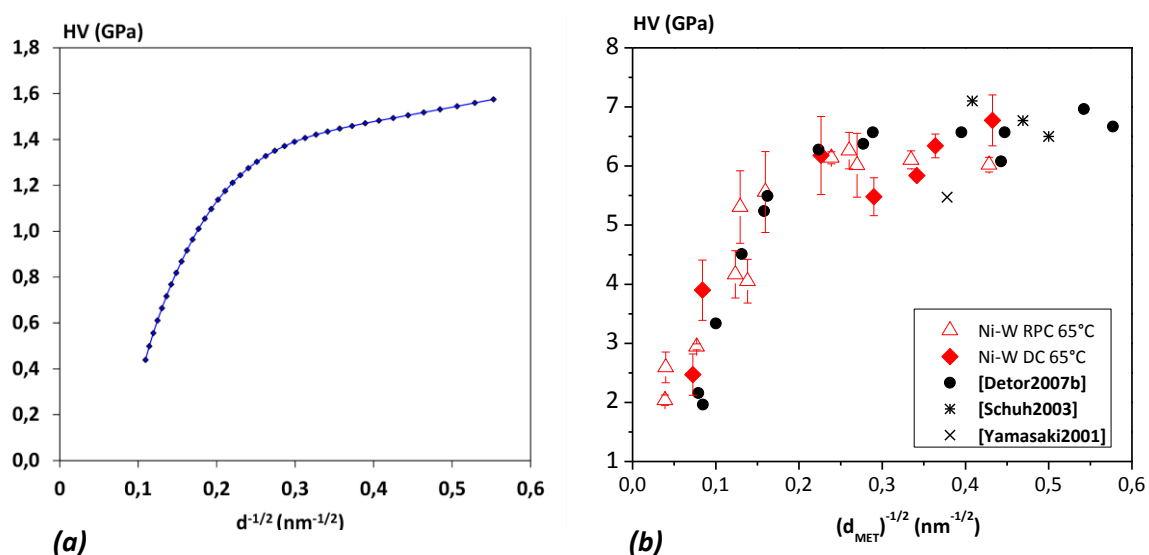


Figure IV.22 : Evolution de la dureté en fonction de la taille de grains : (a) contribution de la solution solide, (b) résultats expérimentaux.

De plus, les différences observées entre les niveaux de dureté expérimentale et la contribution de la solution solide à cette dernière mettent en évidence le rôle joué par les contraintes internes et les joints de grains, deux éléments que nous allons maintenant discuter.

A.II.2 Loi de Hall et Petch et nature des processus de déformation

Les simulations réalisées en dynamique moléculaire [Van Swygenhoven1999] ont montré que la déformation plastique dans le nickel nanocristallin est dominée par les deux mécanismes

concurrentiels suivants: le glissement des joints de grains et l'émission des dislocations aux joints de grains. Plus récemment, l'étude de la dureté des alliages nanocristallisés Ni-W dans les travaux de Rupert *et al.* [Rupert2013] a montré que la transition entre ces deux mécanismes est en concordance avec l'apparition de l'effet inverse de la loi de Hall-Petch à partir d'une taille de grains de 20 nm (cf. figure IV.23).

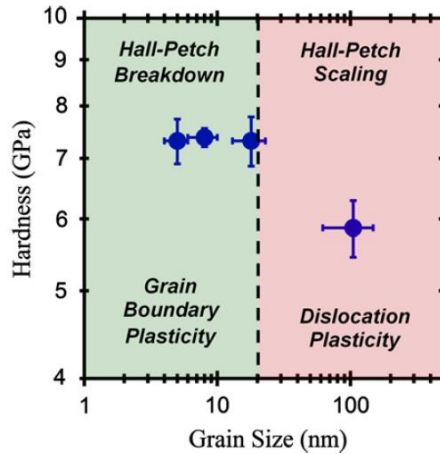


Figure IV.23 : Présentation des paramètres dominants pour la dureté des alliages nanocristallisés Ni-W en fonction de la taille de grains d'après Rupert *et al.* [Rupert2013].

Cette transition peut être expliquée à partir des variations observées au niveau des populations de joints de grains de faible coïncidence (Random) et de forte désorientation (HAGB) en fonction de la taille de grains dans les dépôts de nickel et Ni-W. Lorsque la taille de grains diminue la déformation plastique associée à la mobilité des dislocations devient plus difficile en raison d'une augmentation de la fraction des joints de grains de forte désorientation et donc une augmentation de la densité de barrières à l'écoulement plastique. Pour des tailles de grains inférieures à 20 nm, la fraction importante des joints de grains Random ou l'augmentation du désordre au sein des joints de grains (accompagnée par une augmentation de la densité de lacunes avec la diminution de la taille de grains) conduit à la dominance du mécanisme lié au glissement des joints de grains [Godon2010a]. Notons que ce mécanisme est une alternative au processus impliquant seulement la mobilité des dislocations.

La gamme de la taille de grains des alliages analysés en EBSD étant limitée (200 nm à 500 nm) nous nous intéressons surtout aux tendances générales observées au niveau de la nature des joints de grains pour interpréter l'évolution de la pente k de la loi de Hall et Petch. D'après les résultats de la dureté, la pente k de la famille des alliages (NT) est plus grande que celle de la famille $\{110\}$: $k_{NT} > k_{110}$ ce qui peut être lié à la nature des joints de grains dans ces deux familles de texture. D'après les résultats présentés dans le chapitre III, la fraction des joints de grains HAGB pour les deux familles est comparable (variation autour de 90%). La contamination des alliages est donc prise en compte afin de déterminer le mécanisme dominant dans chaque famille. D'après les essais d'extraction à chaud,

les alliages texturés <110> sont moins contaminés en éléments légers que ceux qui ne présentent pas une texture marquée et la contamination dans ces derniers augmente avec l'affinement de la taille de grains. Cela suggère que le glissement des joints de grains dans les alliages non texturés (NT) peut être bloqué en présence des éléments légers, ce qui conduit à la prépondérance des mécanismes d'émission et de mobilité des dislocations en accord avec la fraction élevée de HAGB. Dans le cas des alliages texturés {110}, la diminution des joints de grains Random au détriment de ceux de type $\Sigma 3^n$ (moins de volume libre) conduit à une augmentation de la fréquence des processus liés à la production et à la mobilité des dislocations : les joints de grain $\Sigma 3^n$ jouant le rôle de barrière à la mobilité des dislocations et de sites d'émission de dislocations.

La pente k de la Loi de Hall et Petch voisine de zéro pour le dernier domaine correspond au palier formé pour des alliages de texture {111}. En raison d'une faible taille de grains dans ce domaine ($d < 25$ nm), ces alliages n'ont pas pu être analysés en EBSD. Cependant, plusieurs études ont montré que le mécanisme prédominant dans ce domaine est le glissement aux joints de grains. Selon une modélisation réalisée pour un matériau cubique face centré (CFC) avec des grains sphériques présentée en figure IV.24, l'épaisseur du plan de glissement s'écrit selon l'équation suivante [Yamasaki2001] :

$$\Delta = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1 \right) d + D \quad (IV.10)$$

Avec d défini comme le diamètre du grain (taille de grains) et D l'épaisseur du joint de grain (varie entre 0,5 nm et 2 nm).

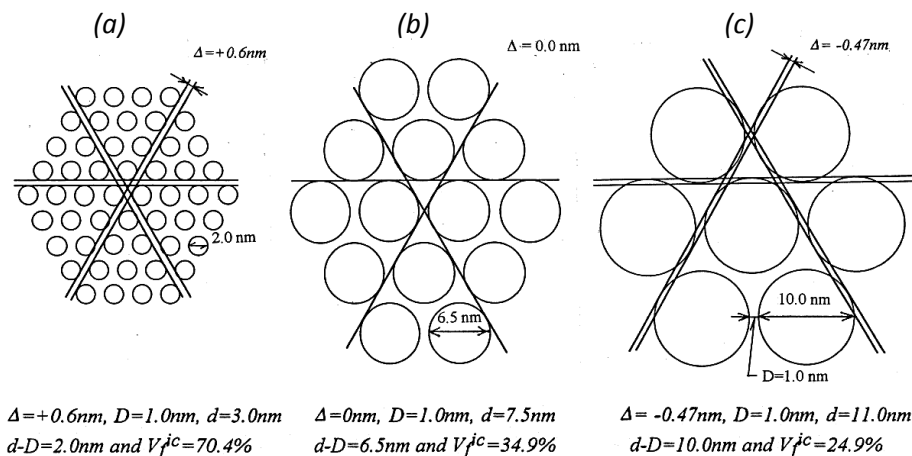


Figure IV.24 : Modélisation de la déformation par le glissement des joints de grains dans un matériau CFC (avec V_f^{ic} la fraction volumique des zones intragranulaires) [Yamasaki2001].

Selon la figure IV.24 et l'équation IV.10, à une épaisseur constante de joint de grain, l'épaisseur du plan de glissement diminue avec l'augmentation de la taille de grains. A des épaisseurs proches de zéro, le glissement aux joints de grains devient difficile, ce qui conduit à une diminution

de la ductilité. Lorsque l'épaisseur du plan de glissement est zéro (figure IV.24 a), l'équation (IV.10) permet de déterminer une taille de grains critique de 3 nm à 13 nm en faisant varier l'épaisseur des joints de grains de 0,5 nm à 2 nm pour laquelle la fraction volumique des zones intragranulaires varie autour de 35 %. Nous pouvons constater que la taille de grains critique déterminée ainsi est très proche de celle obtenue expérimentalement (18 nm).

En conclusion, dans le régime de texture {111}, le cisaillement aux joints de grain est prédominant en raison d'un grand volume libre (épaisseur de cisaillement importante). La forte concentration en interstitiels dans le domaine NT empêche ce mécanisme au détriment de celui impliquant l'émission et la mobilité des dislocations. Les matériaux de texture {110} représentent une situation intermédiaire.

Synthèse

La microdureté des alliages Ni-W a été évaluée dans une gamme de teneur en tungstène entre 1,5 et 18 %at. D'après les résultats obtenus, la dureté des alliages augmente avec l'incorporation de tungstène jusqu'à 10 %at. (taille de grains de 18 nm) et reste quasiment stable au-delà de cette teneur. Le rôle du tungstène sur le durcissement des alliages Ni-W a été mis en évidence à travers la comparaison de nos résultats avec ceux obtenus dans le cas des dépôts de nickel élaborés en bain sulfamate. La différence de dureté observée entre les alliages de texture {220} et ceux qui ne présentent pas une texture cristallographique marquée (NT) peut être liée à la nature des joints de grains et à leur rôle sur l'émission et la mobilité des dislocations. L'augmentation de la dureté avec la diminution de la taille de grains dans le régime des alliages non texturés peut être aussi liée à une augmentation de la contamination en éléments légers. La dureté élevée et quasi stable dans le domaine des alliages de texture {111} avec une taille de grains inférieure à 18 nm accompagnée par une diminution de la contamination en éléments légers peut être expliquée par une possible ségrégation du tungstène, ainsi que par les effets liés aux mouvements des joints de grains. L'hypothèse de la ségrégation à des teneurs supérieures à 10 %at. de tungstène reste à confirmer avec des analyses complémentaires de la chimie locale. D'autre part, la nature des joints de grains est supposée être essentiellement de type « Random », point à démontrer à l'aide d'une cartographie des orientations cristallines en microscopie électronique en transmission (ASTAR). Une augmentation au niveau des contraintes internes a été clairement démontrée avec l'incorporation de tungstène, ce qui a été attribué aux possibles effets liés à l'augmentation des volumes libres détectée à partir d'essais préliminaires réalisés en DSC. Pour les fortes teneurs en tungstène et la texture {111}, la mesure des contraintes internes nécessitera un développement particulier.

Dans le cas des alliages recuits, la teneur constante en tungstène nous a permis de discuter des effets liés à la croissance des grains. D'après nos résultats, la dureté des alliages d'abord

augmente avec la température de recuit jusqu'à 550°C et ensuite diminue pour des températures plus élevées (750°C et 1000°C). Les alliages étant texturés selon la direction <111> avant le recuit et après le recuit à 550°C, l'augmentation de la dureté est notamment liée à la redistribution des solutés et à la relaxation des joints de grains. A partir de 750°C, la dureté des alliages diminue avec l'augmentation de la taille de grains en accord avec la Loi de Hall et Petch, à qui est liée également à un changement de texture cristallographique de {111} à {200}.

B. Comportement électrochimique des alliages Ni-W

Les propriétés anti-corrosion des alliages Ni-W électrodéposés ont souvent été étudiées en milieu alcalins [Sriraman2007, Królikowski2009, de Lima-Neto2010, Zemanová2011, Chianpairot2011, Arunsunai Kumar2012], dans lesquels, d'après le diagramme de Pourbaix, le nickel forme des oxydes et le tungstène est soluble sous forme de WO_4^{2-} . En revanche peu de travaux se sont attachés à comprendre le comportement électrochimique de ces alliages en milieu acide [Sriraman2007, Chianpairot2011]. Dans ce type de milieu, le diagramme de Pourbaix montre qu'au contraire du milieu alcalin le nickel est soluble et le tungstène se passive en formant des oxydes de WO_2 et WO_3 . D'autre part, conformément à la revue bibliographique proposée récemment par Ralston *et al.* [Ralston2010] (cf. chapitre I § C.III), il est possible, dans certaines situations de proposer une relation entre la densité de courant de corrosion et la taille de grains. Il est important de souligner que cette relation dépend du couple métal/milieu considéré. En se basant sur leur approche, nous avons choisi d'évaluer le comportement électrochimique de nos alliages (diverses configurations microstructurales) par le tracé des courbes de polarisation dans deux milieux « représentatifs » des deux types de comportements proposés par Ralston *et al.* [Ralston2010], un milieu acide et un milieu alcalin. De plus, la présence d'ions chlorure dans le milieu alcalin nous permet d'évaluer la résistance à la corrosion localisée des alliages. Les résultats obtenus dans les domaines cathodique et anodique dans chaque milieu sont présentés pour être ensuite discutés en relation avec des paramètres métallurgiques caractérisés dans le chapitre III.

B.I Préparation de surface

Les travaux réalisés précédemment sur des dépôts de nickel élaborés en bain sulfamate, dans le cadre de la thèse de A. Godon [Godon2010a], ont montré que la réactivité électrochimique dans le domaine anodique en milieu acide (H_2SO_4 1M) est fortement influencée par des paramètres de surface tels que la contamination et la rugosité. D'autre part, certains auteurs [Farzaneh2011, Quiroga Argañaraz2013] ont précisé l'importance de questionner l'influence de la morphologie de surface sur la réactivité des alliages Ni-W, point qui, à notre connaissance et jusqu'à présent, n'a pas été établi. Cela nous a conduit à porter une attention particulière à la préparation de surface et à comparer les comportements obtenus à celui de l'état brut (sans préparation de surface). Notons que dans le chapitre III, nous avons montré que pour cet état brut, la morphologie de surface varie en fonction des conditions d'élaboration et de la teneur en tungstène. Il faut également souligner que l'état brut est dans la plupart des études référencé comme l'état des pièces revêtues en sortie de traitement. La préparation de surface appliquée aux alliages consiste à effectuer un polissage mécanique à l'aide des papiers abrasifs recouverts de grains de carbure de silicium avec une taille allant de 15 à 5 μm (grade de 1200 à 4000), ce qui nous permet d'avoir une morphologie de surface

comparable avant chaque essai de polarisation quelle que soit la composition des alliages, même si un écrouissage de la surface est certainement induit par ce polissage mécanique. Un prétraitement cathodique a été aussi effectué systématiquement dès immersion des échantillons dans la solution (pour les états bruts et polis), en partant d'un potentiel initial de $-40 \text{ mV}/E_{ab}$ jusqu'à $-500 \text{ mV}/ESH$ avec une vitesse de balayage de $5 \text{ mV}/s$, pour réduire la couche d'oxyde formée sur la surface ainsi que la contamination de surface. Après avoir comparé les courbes de polarisation obtenues avec et sans ce prétraitement sur le substrat en nickel (Ni-D), nous avons constaté que cette étape de préparation de surface n'a qu'une faible influence sur la réactivité électrochimique « globale » du système (cf. chapitre II, §F.II). Nous avons néanmoins fait le choix de maintenir cette étape dans notre protocole, malgré sa faible influence, afin de réduire les effets liés à la contamination de surface sans pour autant pouvoir les quantifier.

B.II Détermination des paramètres cinétiques

La figure IV.25 présente un exemple de courbe de polarisation (branches cathodique et anodique) obtenue sur un substrat en nickel (matériau Ni-D, taille moyenne de grains de $168 \mu\text{m}$) dans le milieu acide choisi dans notre étude (mélange d'acide sulfurique H_2SO_4 (1M) et d'hydroxyde de sodium NaOH (1,6M) à pH 3) suite au polissage mécanique et au prétraitement cathodique décrit précédemment. Les domaines de dissolution, passivation et passivité sont observés sur la branche anodique de la courbe obtenue représentée en figure IV.25 (a). D'autre part, la détermination de la densité de courant de corrosion (j_{corr}) et du potentiel de corrosion (E_{corr}) à partir de la pente de la tangente tracée sur la branche cathodique (jusqu'à $-100 \text{ mV}/ESH$ de E_{corr}) est illustrée sur la figure IV.25 (b). Les paramètres permettant de caractériser le comportement à la corrosion dans les différents domaines de la branche anodique sont détaillés sur la figure IV.25 (c). La densité de courant critique (j_{cr}) et le potentiel critique (E_{cr}) sont définis sur le pic d'activité. Le potentiel de passivité (E_p) correspond au potentiel auquel la transition entre les domaines de passivation et passivité prend lieu et la densité de courant passive (j_p) est définie à partir du palier formé dans le domaine de passivité. Pour traduire le comportement dans le domaine cathodique nous avons retenu un potentiel intermédiaire de $-350 \text{ mV}/ESH$ comme référence et suivi la densité de courant en fonction des différentes situations d'étude. Nous avons choisi ce potentiel de façon à être suffisamment décalé par rapport au potentiel de corrosion, sans aller trop loin dans le domaine cathodique pour éviter que le dégagement de dihydrogène perturbe les valeurs de courant mesurées. Dans la partie suivante, ces paramètres seront déterminés à partir des courbes de polarisation obtenues sur les dépôts de nickel et Ni-W dans les deux milieux acide et alcalin. La réactivité électrochimique des alliages sera ensuite discutée à l'aide des paramètres cinétiques, en relation avec les paramètres métallurgiques.

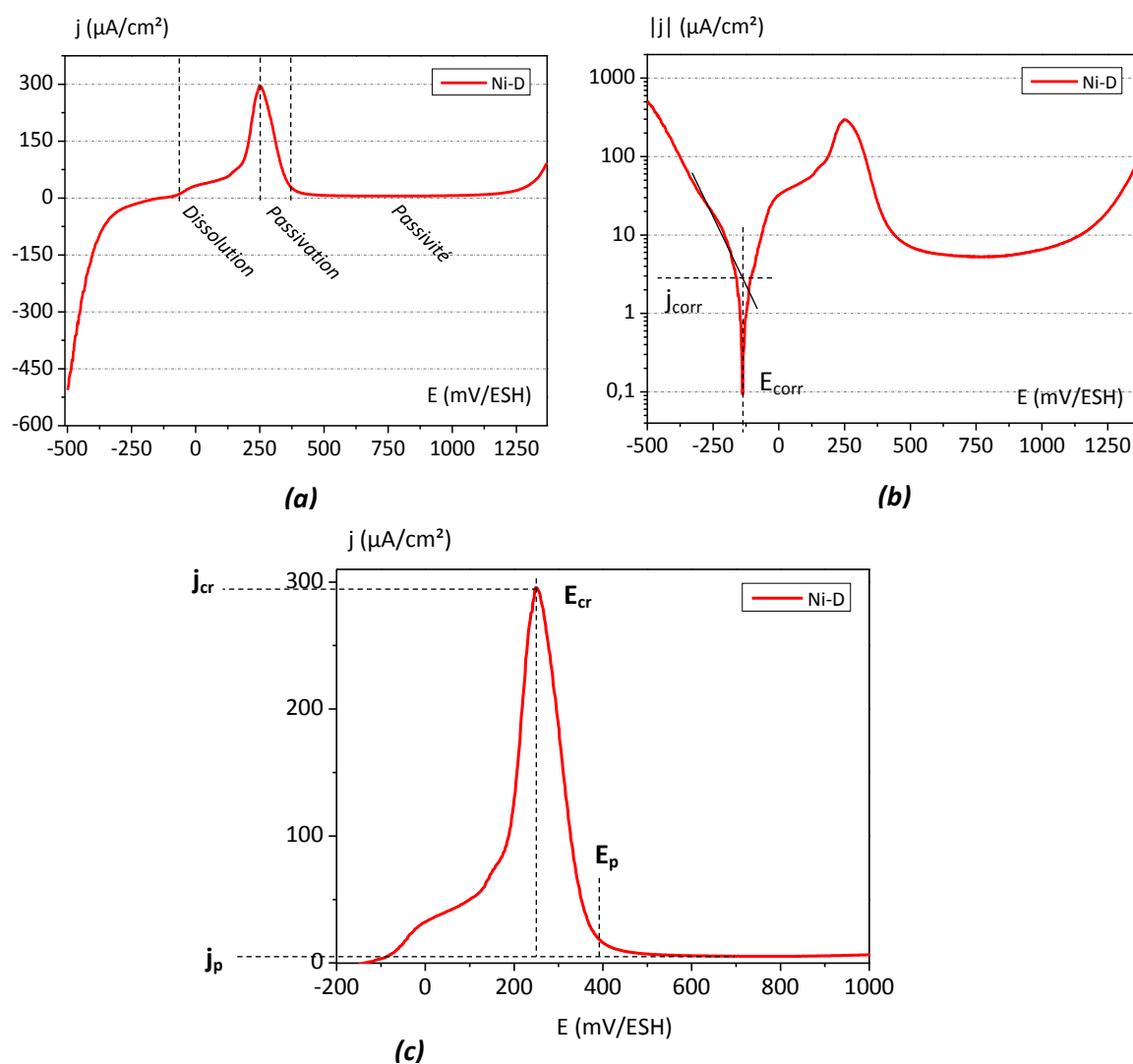


Figure IV.25 : Courbe de polarisation obtenue sur le substrat en nickel après le polissage mécanique en milieu acide à pH 3 (a) représentation linéaire, (b) représentation semi-logarithmique, (c) définition des paramètres caractéristiques de la branche anodique.

B.III Variation des paramètres cinétiques avec la teneur en tungstène

B.III.1 Milieu acide à pH 3

La figure IV.26 présente les courbes de polarisation obtenues sur les dépôts de nickel et Ni-W après le polissage mécanique et à l'état brut. Connaissant le comportement électrochimique en milieu acide sulfurique 1M (pH 0,4) du dépôt de nickel élaboré au bain sulfamate pour une densité de courant de 50 mA/cm² (C50) sous les conditions rapportées dans les travaux de thèse de A. Godon [Godon2010a], nous avons donc utilisé cet échantillon comme référence dans notre étude. La courbe de polarisation obtenue sur le substrat en nickel étant comparable avec celle du nickel sulfamate (C50), nous avons fait le choix de présenter uniquement la courbe de polarisation du revêtement Ni

sulfamate sur la figure IV.26. Les essais de polarisation ont été réalisés au moins deux fois sur chaque dépôt afin de garantir la bonne reproductibilité des résultats.

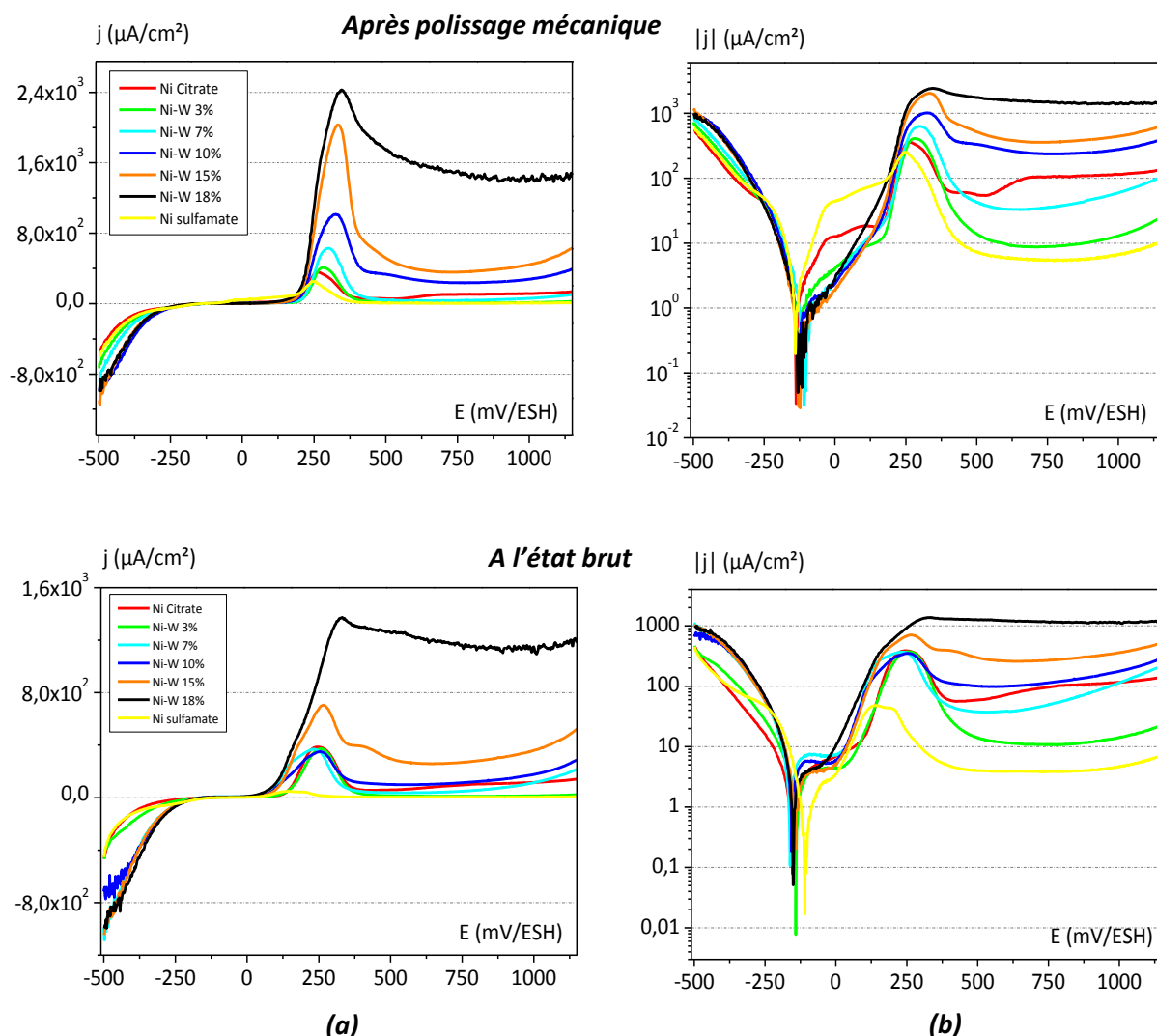


Figure IV.26 : Courbes de polarisation obtenues sur les dépôts de nickel et Ni-W en milieu acide à pH 3
(a) représentation linéaire, (b) représentation semi-logarithmique.

D'après les courbes obtenues, le tungstène semble jouer un rôle marqué aussi bien sur la cinétique de la réaction cathodique que sur le domaine anodique. Les essais ayant été réalisés en milieu désaéré, la réaction cathodique correspond à la réduction des protons. Indépendamment du protocole de préparation de surface, la figure IV.27 (a) montre que le tungstène semble entraîner une augmentation de la cinétique de la réaction de réduction des protons, l'effet étant plus graduel après polissage mécanique (cf. valeurs données dans le tableau IV.3). Dans le domaine anodique, d'après les figures IV.26 (b), il semble que le tungstène entraîne une augmentation de la dissolution. Les paramètres cinétiques déterminés à partir des branches cathodique et anodique des courbes (cf. figures IV.25 b et IV.25 c) sont donnés dans le tableau IV.3. Pour chaque dépôt, les valeurs présentées en première ligne correspondent aux dépôts après le polissage mécanique et celles données en deuxième ligne (écriture en italique) correspondent aux dépôts à l'état brut. La taille

moyenne de grains a été extrapolée à partir de l'équation obtenue pour les dépôts observés en MET en fonction de la teneur en tungstène (chapitre III, § B.3.1), sauf le substrat de nickel massif et le dépôt de nickel pour lesquels la taille de grains déterminée en EBSD a été prise en compte. D'après nos résultats, pour les dépôts bruts, la densité de courant de corrosion (j_{corr}) augmente légèrement avec l'incorporation de tungstène jusqu'à 10 %at. et tend ensuite à diminuer pour des concentrations plus élevées en tungstène, comme cela est illustré sur la figure IV.27 (b). Après préparation de surface, aucune tendance n'a pu être établie, ce qui suggère que notre préparation de surface par polissage mécanique empêche de distinguer les échantillons entre eux en termes de courant de corrosion. Cet effet pourrait être lié à l'érouissage induit par la préparation de surface qui pourrait masquer les différences entre les échantillons. A l'état brut, la densité de courant de corrosion du dépôt de nickel élaboré en bain au sulfamate est généralement plus faible que celui élaboré au bain citrate, ce qui pourrait être lié aux effets de la taille de grains, de texture cristallographique ou de contamination et sera discuté dans la partie B.IV.

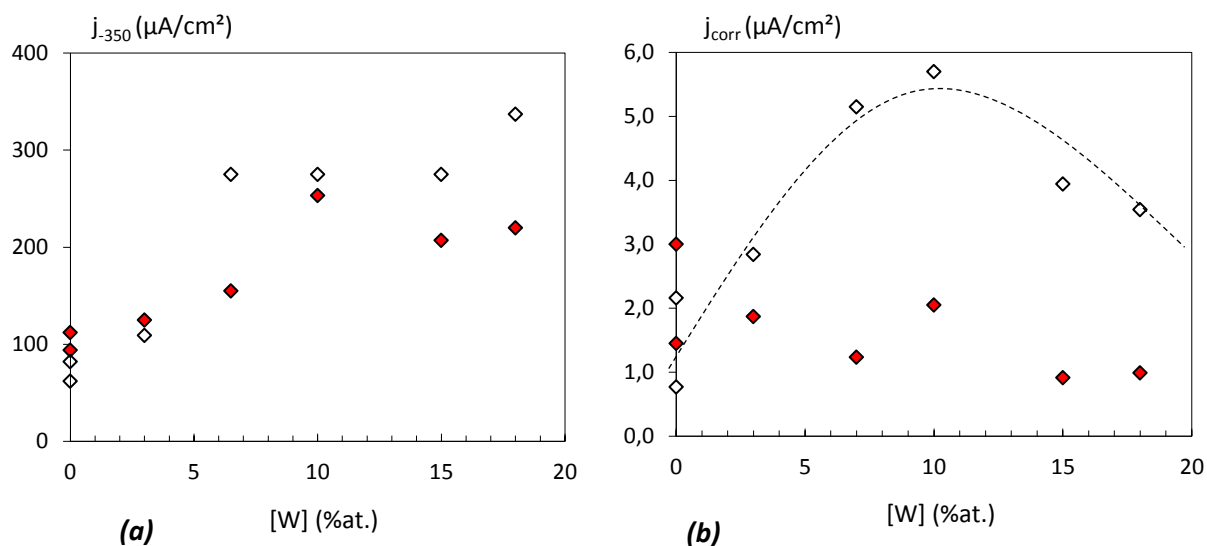


Figure IV.27 : (a) Evolution de la densité de courant dans le domaine cathodique et (b) Evolution de la densité de courant de corrosion pour les dépôts après le polissage mécanique (points rouges) et à l'état brut (points blancs) avec la concentration en tungstène en milieu acide à pH 3.

Le potentiel de corrosion semble peu varier aux alentours d'une valeur moyenne de -130 mV/ESH pour les dépôts après le polissage et de -150 mV/ESH pour les dépôts à l'état brut (cf. figure IV.26). Les deux valeurs de potentiel obtenues autour de -100 mV/ESH peuvent être liées à un problème de contact au cours des essais, pour lesquels la reproductibilité n'a pas pu être vérifiée.

Tableau IV.3 : Récapitulatif des paramètres cinétiques déterminés après le polissage 4000 (en première ligne) et à l'état brut (en deuxième ligne) en milieu acide à pH 3. L'incertitude de la teneur en tungstène est de ± 1 % at. (* Taille de grains obtenue en EBSD).

Nom	[W] %at.	[W] %wt.	d_{MET} (nm)	j_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV/ESH)	j_{cr} ($\mu A/cm^2$)	E_{cr} (mV/ESH)	j_p ($\mu A/cm^2$)	E_p (mV/ESH)	$j_{(-350mV/ESH)}$ ($\mu A/cm^2$)
Ni-D	--	--	168×10^3 *	2,7	-135	295	252	5,3	440	68
C50	--	--	750	1,45	-139,6	250	250	5,5	332	112
				0,77	-107,5	48	144	4	420	82
Ni50c65a	--	--	190*	3	-136,5	360	264	55	400	94
				2,2	-153,5	386	250	57	400	62
NiW74p65a	3	9	169	1,9	-129	400	284	8,7	430	125
				2,8	-141	370	260	10	425	109
NiW80p65j	6,5	18	39	1,2	-103,6	630	300	33	440	155
				5,2	-143	370	230	37	380	275
NiW80p65a	10	27	18	2,1	-131	1000	325	237	430	253
				5,7	-155,4	350	250	98	380	275
NiW50c65a	15	35	8	0,9	-125,7	2000	334	360	420	207
				3,9	-142,7	700	264	260	360	275
NiW84p65e	18	61	5	1	-126	2400	350	1400	450	220
				3,5	-151	1300	330	1140	380	337

D'après les courbes de polarisation anodique présentées en échelle semi-logarithme, un palier et parfois un pic se forment dans la plage de potentiel entre le potentiel de corrosion et -150 mV/ESH avant le pic d'activité. Cette « anomalie » semble peu sensible à la teneur en tungstène mais dépend de la préparation de surface. Elle est souvent rapportée dans le cas du nickel et impliquerait un intermédiaire différent des hydroxydes dans le processus de dissolution comme cela a été décrit dans les travaux de Sahal *et al.* [Sahal2006a]. Nous n'avons pas conduit d'investigations plus poussées sur ce sujet.

Les figures IV.28 (a) et (b) présentent l'évolution progressive de la densité de courant critique et du potentiel critique avec l'incorporation de tungstène, aussi bien pour les dépôts à l'état brut que pour ceux qui ont été polis (cf. tableau IV.3). Cette augmentation a été mise en évidence de façon plus marquée pour les dépôts polis mécaniquement, pour lesquels la surface analysée était comparable en termes de rugosité.

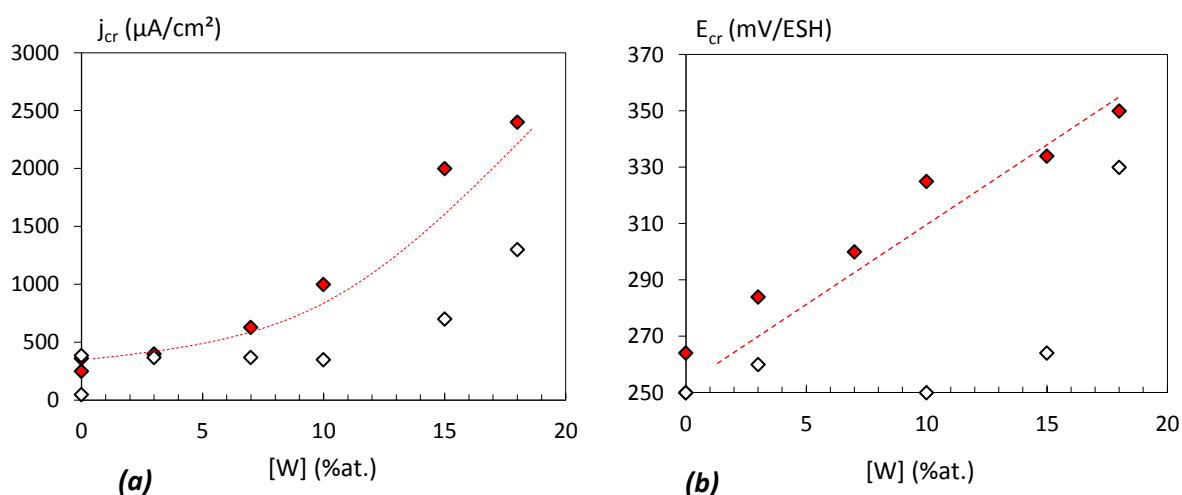


Figure IV.28 : (a) Evolution de la densité de courant critique de passivation (b) Evolution du potentiel critique de passivation pour les dépôts après le polissage mécanique (points rouges) et à l'état brut (points blancs) avec la concentration en tungstène en milieu acide à pH 3.

Dans le domaine de passivité, peu de variation a été observée au niveau du potentiel de passivation (E_p). En revanche, d'après la figure IV.29, la densité de courant de passivation (j_p) augmente avec l'incorporation de tungstène. Cela suggère une cinétique de passivation plus lente (augmentation de E_{cr}) et une évolution de la composition de la couche passive lorsque la teneur en tungstène augmente, conduisant ainsi à la formation d'un film passif moins protecteur. Des analyses complémentaires, telles que la Spectrométrie de Photoélectrons (XPS), sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

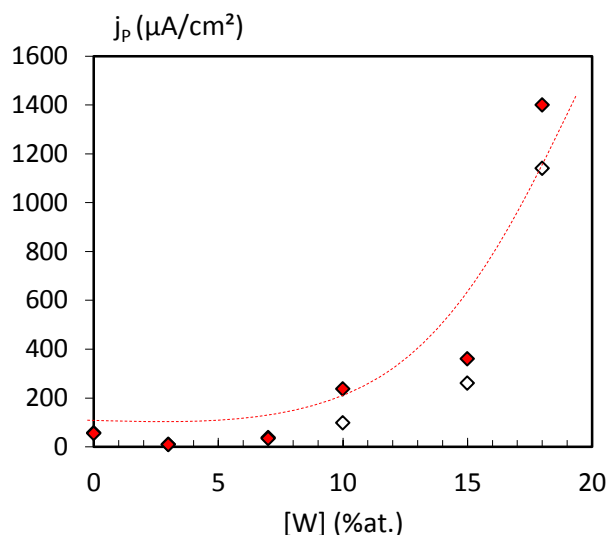


Figure IV.29 : Evolution de la densité de courant de passivation pour les dépôts après le polissage mécanique (points rouges) et à l'état brut (points blancs) avec la concentration en tungstène en milieu acide à pH 3.

En général, nous avons observé que la préparation de surface a peu d'influence sur les grandeurs déterminées après le domaine de dissolution anodique et notamment sur la valeur de j_p ,

car la partie superficielle des dépôts s'est dissoute pendant le pic d'activité. Par contre, l'allure des courbes au voisinage du potentiel de corrosion est fortement affectée par les effets de surface. Cela suggère que le protocole de préparation de surface devra être optimisé pour déterminer ces valeurs de façon plus fiable. Notons toutefois qu'en ce qui concerne E_{cr} et j_{cr} , les tendances observées sont similaires pour les revêtements bruts et polis mécaniquement, même si les valeurs sont différentes. Ceci montre l'importance des effets de surface mais permet cependant d'accéder à un effet clair du tungstène sur le processus de dissolution.

D'après les travaux de Lillard *et al.* [Lillard1998] la nature du film d'oxyde formé sur le tungstène après une dissolution anodique, le tungstène forme un oxyde stable de W_2O_3 en milieu acide, qui peut ensuite s'oxyder en WO_3 au cours de la polarisation anodique. L'oxyde développé semble être stable thermodynamiquement, cependant son taux de dissolution dans ce milieu est assez élevé [Lillard1998]. Nos résultats ne montrent pas la même tendance que ceux obtenus dans l'étude menée par Sriraman *et al.* [Sriraman2007] pour des alliages Ni-W élaborés au bain citrate avec des additifs en milieu H_2SO_4 (0,5 M). Dans leur étude, une diminution du pic d'activité et du courant passif a été rapportée lors de l'augmentation de la teneur en tungstène de 2 à 16 %at. Leurs dépôts ont été élaborés en utilisant des additifs, notamment la saccharine, ce qui peut expliquer les différences observées. En particulier, ils rapportent des densités de courant plus élevées que celles mesurées dans notre étude et un domaine passif très peu marqué pour les faibles teneurs en W. Ceci peut s'expliquer par la présence de faibles quantités de soufre dans leurs dépôts, dont l'effet néfaste sur la résistance à la corrosion a été rapporté dans les études de Marcus *et al.* [Marcus1980].

La morphologie de surface des alliages après les essais de polarisation en milieu acide a fait l'objet d'observations en microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB). Nous n'avons pas pu mettre en évidence de changement de morphologie pour les alliages ayant une concentration en tungstène inférieure à 10 %at. Par contre, la surface des dépôts après les essais de polarisation pour des alliages à 15 et 18 %at. présentait des colorations, qui pourraient être liées à la formation d'oxydes en surface. Ces changements étaient plus marqués sur les dépôts non polis, peut-être en raison d'hétérogénéités de surface plus prononcées. La figure IV.30 présente les images de la surface du dépôt à 15 %at. de tungstène aux différents grossissements. L'image obtenue en MEB à un grossissement plus important semble comparable avec celle obtenue avant l'essai de polarisation (cf. chapitre III, § A.II.1), malgré quelques taches sombres qui ne semblent pas correspondre à des piqûres formées lors de l'électrodéposition et semblent plutôt provenir d'une pollution de surface lors de la manipulation des échantillons.

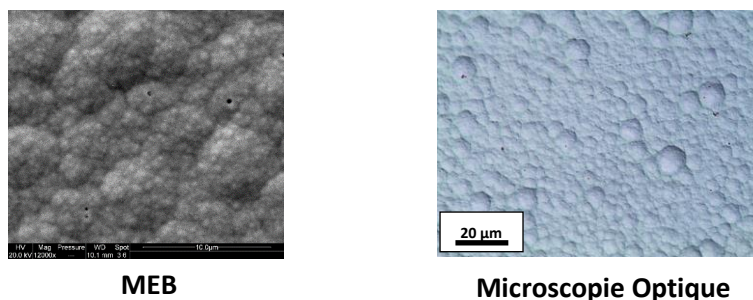


Figure IV.30 : Images de la surface de dépôt Ni-W à 15 %at. non poli après un essai de polarisation en milieu acide à pH 3.

Les images obtenues sur la surface de l’alliage à 18 %at. de tungstène, à l’état brut et après le polissage mécanique sont présentées en figure IV.31. Ce dépôt présente des changements de couleur plus marqués que le dépôt à 15 %at. de tungstène, quelle que soit la préparation de surface. L’image du dépôt à l’état brut, obtenue au faible grossissement, présente des colorations marquées autour des piqûres issues de la formation de bulle de dihydrogène lors de l’électrodéposition. Ces variations de coloration suite à l’oxydation du film peuvent être expliquées par des modifications locales de l’état métallurgique et témoignent de l’hétérogénéité de l’épaisseur de la couche d’oxyde formée.

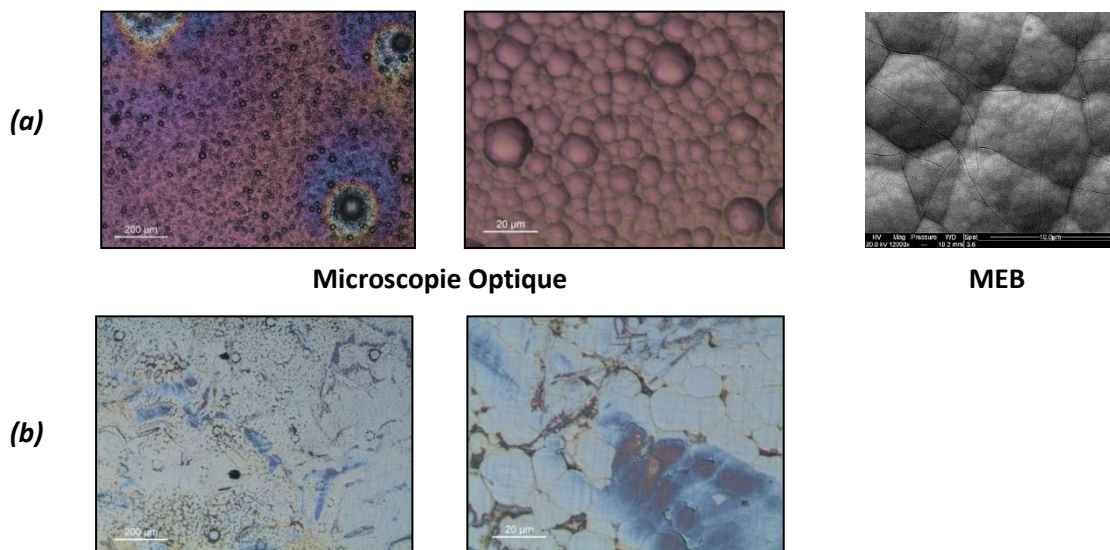


Figure IV.31 : Images de la surface de dépôt Ni-W à 18 %at. après un essai de polarisation en milieu acide à pH 3 (a) surface non poli (b) surface après un polissage mécanique.

Au plus fort grossissement, nous pouvons voir que la morphologie initiale de dépôt est conservée, cependant l’image obtenue en MEB montre un faïençage important de surface, se traduisant par la formation d’un réseau de fissures marqué. Les fissures formées ne semblent pas être profondes et elles sont probablement générées sur une couche superficielle formée sur la surface de dépôt dans le domaine de passivation. Sur l’image obtenue après la préparation de

surface (figure IV.31 b) nous pouvons toujours distinguer les colonies et la dissolution semble être importante car les rayures de polissage ne sont plus présentes.

B.III.2 Milieu alcalin à pH 10

Le milieu alcalin choisi dans cette étude est une solution de NaCl 0,6 M (35 g/L) portée à pH 10. La surface des alliages étudiés dans ce milieu a été polie mécaniquement selon le même protocole que dans le milieu acide. Les courbes de polarisation obtenues sont présentées en figure IV.32. En plus des paramètres cinétiques déterminés précédemment dans le domaine anodique, nous avons aussi présenté le potentiel de rupture ($E_{rupture}$) dans le tableau IV.4 pour lequel une augmentation brusque et rapide de la densité de courant peut être observée (cf. figure IV.32). La reproductibilité des résultats a été vérifiée deux fois sur chaque dépôt et la courbe obtenue sur le substrat en nickel (Ni-D) est présentée en tant que référence.

D'après la figure IV.32, un petit pic d'activité suivi d'un palier passif plus ou moins étendu peut être observé dans le domaine anodique pour le nickel et les revêtements de Ni-W jusqu'à 15 %at. La brusque augmentation du courant pour de fortes polarisations anodiques traduit une corrosion localisée engendrée par la présence des ions chlorure. Nous remarquons également un décalage du potentiel vers des valeurs plus faibles avec l'augmentation de la teneur en tungstène traduisant la largeur du palier de passivation. Pour le Ni-W à 18 %at., le courant augmente de façon continue ce qui traduit une corrosion active dans ce milieu.

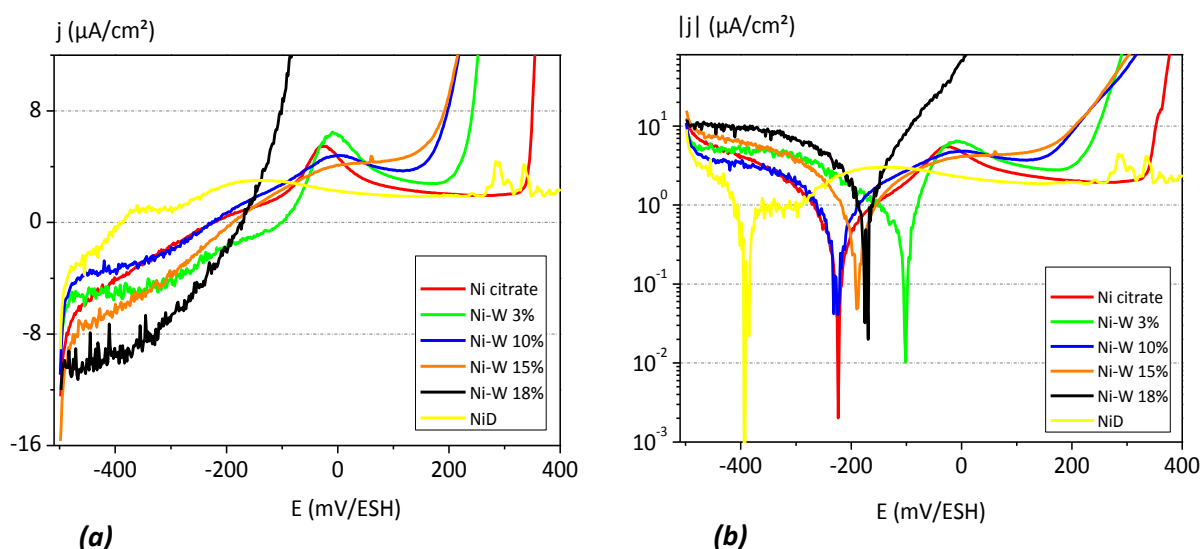


Figure IV.32 : Courbes de polarisation obtenues après le polissage mécanique sur les dépôts de nickel et Ni-W en milieu alcalin à pH 10 (a) représentation linéaire, (b) représentation semi-logarithmique.

Dans le domaine cathodique des courbes présentées en figure IV.32, les courants sont extrêmement faibles et le palier observé pourrait être lié à la réduction d'une faible quantité de

dioxygène malgré la désaération, puisque le potentiel cathodique est insuffisant pour que la réaction d'évolution de l'hydrogène se produise ($E_{th} = -0,6$ V/ESH à pH=10).

Tableau IV.4 : Récapitulatif des paramètres cinétiques déterminés après le polissage 4000 dans le milieu alcalin à pH 10. L'incertitude de la teneur en tungstène est de ± 1 % at. (* Taille de grains obtenue en EBSD).

Nom	[W] %at.	[W] %wt.	d_{MET} (nm)	j_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV/ESH)	j_{cr} ($\mu A/cm^2$)	E_{cr} (mV/ESH)	j_p ($\mu A/cm^2$)	$E_{rupture}$ (mV/ESH)
Ni-D	--	--	168×10^3 *	0,38	- 392,7	3	- 161,5	1,9	450
Ni50c65a	--	--	190*	0,44	- 223,5	5,5	- 27,3	1,9	332,4
NiW74p65a	3	9	169	0,52	- 101,7	6,4	- 11,1	2,8	207
NiW80p65a	10	27	18	1,05	- 226,8	4,8	0,31	3,7	143,6
NiW50c65a	15	35	8	0,91	- 189,5	--	--	4,3	156
NiW84p65e	18	61	5	1,67	- 173	--	--	--	--

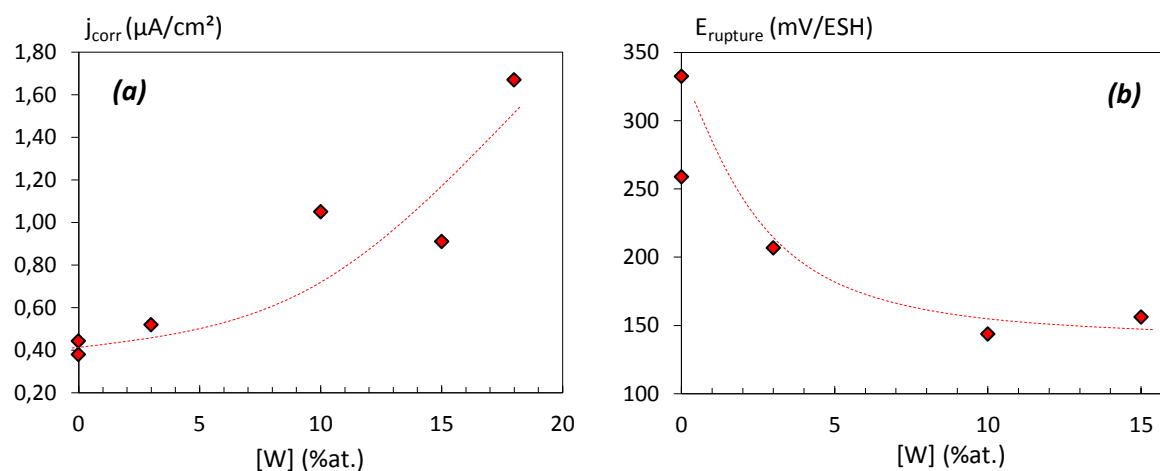


Figure IV.33 : (a) Evolution de la densité de courant de corrosion, (b) diminution du potentiel de rupture pour les dépôts après le polissage mécanique en milieu alcalin à pH 10 avec l'incorporation du tungstène.

D'après les valeurs données dans le tableau IV.4, le potentiel de corrosion ne montre pas une variation significative avec l'augmentation de la teneur en tungstène, cependant une légère augmentation de la densité de courant de corrosion se produit comme il est montré sur la figure IV.33 (a). Ce résultat est contraire au comportement observé en milieu acide où aucune tendance n'a pas pu être établie pour les dépôts ayant subi une préparation de surface. La densité de courant critique de passivation (j_{cr}) reste très faible (quelques $\mu A/cm^2$), mais le potentiel critique de passivation (E_{cr}) augmente lorsque la teneur en tungstène augmente. La densité de courant passif (j_p)

augmente légèrement dans ce milieu avec la concentration en tungstène, ce qui suggère que la couche passive formée dans le domaine de passivité est moins protectrice lorsque la concentration en tungstène augmente. D'après la figure IV.33 (b), le potentiel de rupture ($E_{rupture}$) diminue avec l'incorporation de tungstène jusqu'à 10 %at. et semble se stabiliser autour de 150 mV/ESH pour des teneurs plus élevées en tungstène. Les couches « passives » sont donc moins protectrices avec l'augmentation de la teneur en tungstène. Au-delà de 15 %at. de tungstène, le courant augmente continuellement avec le potentiel et le palier passif n'est plus observé.

Des observations optiques ont été faites sur la surface de tous les dépôts cependant la dégradation étant de faible dimension aucune attaque localisée n'a pu être détectée jusqu'à 15 %at. de tungstène. En revanche, le dépôt à 18 %at. de tungstène présente de fortes colorations comme cela est présenté en figure IV.34. La forte détérioration de la surface confirme une corrosion active pour ce dépôt. Les images obtenues à l'échelle plus fine révèlent une dégradation préférentielle au niveau des jonctions inter-colonies, dans lesquelles la composition chimique et la structure pourraient être différentes. En général, un lissage des rayures de polissage a été observé à partir de 10 %at. en accord avec une vitesse de dissolution plus élevée lorsque l'enrichissement en tungstène augmente.

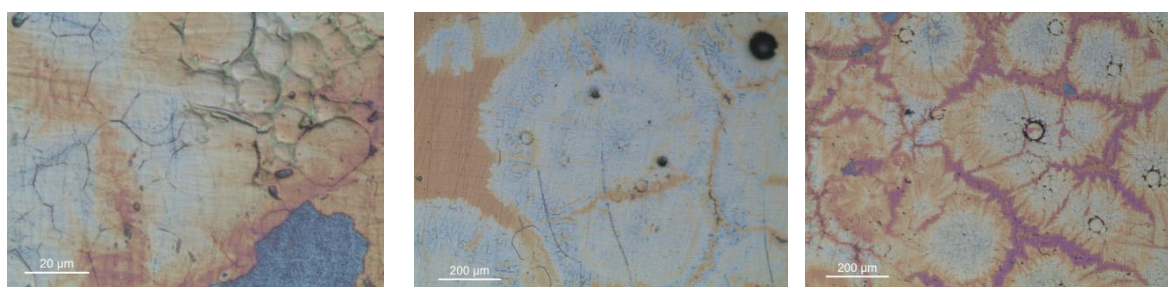


Figure IV.34 : Images de la surface de dépôt Ni-W à 18 %at. après un essai de polarisation en milieu alcalin à pH 10.

Dans cette partie, nous avons interprété les modifications de la réactivité en milieux acide et alcalin désaérés en fonction de la teneur en W. D'après les résultats obtenus, il semble que le tungstène induit une augmentation de la cinétique de la réaction d'évolution de l'hydrogène en milieu acide. Dans le domaine anodique, en milieu acide et désaéré, le tungstène semble promouvoir la dissolution, et donc retarder la passivation en augmentant le courant résiduel dans le palier de passivation. Les résultats obtenus en milieu alcalin chloruré et désaéré suggèrent que le tungstène affecte la résistance à la corrosion de l'alliage, notamment à travers une corrosion localisée qui devient plus marquée pour les fortes teneurs en tungstène. Pour le dépôt à 18 %at. de tungstène la coloration autour des colonies suggère une corrosion localisée au niveau des zones inter-colonies qui sont fortement modifiées sur le plan chimique et microstructural et constituent des zones de dégradation préférentielle.

B.IV Influence des paramètres métallurgiques sur la réactivité électrochimique

Nous allons maintenant examiner si notre protocole expérimental peut nous permettre de préciser le rôle des paramètres métallurgiques sur le comportement électrochimique des dépôts en milieu acide et alcalin. Pour cela, la réactivité électrochimique dans les domaines cathodique et anodique sera discutée à partir de l'évolution des courbes de polarisation et des paramètres cinétiques déterminés dans la partie précédente en relation avec la taille de grains, la nature des joints de grains, la texture cristallographique et la contamination par des éléments légers. L'influence des traitements thermiques sur le comportement du Ni-W à 15 %at. de tungstène sera également discutée.

B.IV.1 Rôle de la nature des joints de grains et la texture cristallographique

Nous avons choisi de nous focaliser sur les résultats après la préparation de surface afin d'avoir des morphologies de surface comparables entre les différents revêtements (notamment avant et après recuit).

B.IV.1.1 Adsorption du proton

Dans le domaine cathodique, à un potentiel de - 350 mV/ESH nous avons montré que la réactivité des dépôts augmente avec l'incorporation de tungstène jusqu'à 18 %at (cf. figure IV.27 a). Cette augmentation semble plus marquée pour les dépôts ayant une teneur en tungstène entre 0 et 10 %at., ce qui correspond à une taille de grains allant de 191 nm à 18 nm. A partir de 10 %at. de tungstène, la texture cristallographique des dépôts change de non texturé à texturé selon la direction $\langle 111 \rangle$, pour lesquels la taille de grains diminue de 18 nm à 5 nm. La faible variance de la réactivité dans les dépôts riches en tungstène peut donc être expliquée par une gamme de la taille de grains plus restreinte ou par le changement de texture cristallographique.

En comparant le dépôt de nickel élaboré au bain sulfamate ($d_{\text{MET}} = 750 \text{ nm}$) avec le dépôt de nickel citrate ($d_{\text{EBSD}} = 191 \text{ nm}$), nous pouvons constater une faible variation de la réactivité dans le domaine cathodique pour ces deux dépôts. Le fait que les revêtements de nickel élaborés à partir des bains au sulfamate et au citrate aient un comportement très proche suggère que la texture et la taille de grains jouent un rôle peu marqué par rapport à celui du tungstène. En effet, ces deux dépôts présentent des textures et des tailles de grains très différentes, ce qui ne semble pas engendrer d'effet marqué sur la réactivité. D'autre part la fraction de joints « Random » augmentant avec la

diminution de la taille de grains, ces derniers ne semblent donc pas favoriser l'adsorption de l'hydrogène.

B.IV.1.2 Passivation / Passivité

Dans la partie descriptive de notre étude, nous avons montré qu'en général la densité de courant de passivation (j_p) augmente avec l'évolution de la teneur en tungstène de 0 à 18 %at., ce qui correspond à une diminution de la taille de grains de 750 nm à 5 nm. Néanmoins, pour le bain citrate, l'incorporation de tungstène de 0 à 3 %at. conduit d'abord à une diminution de j_p et ensuite l'évolution de la concentration de 7 à 18 %at. est accompagnée par une augmentation progressive de j_p . Cela nous permet de suggérer que parmi les dépôts élaborés au bain citrate, l'alliage à 3 %at. de tungstène avec une taille de grains de 169 nm est le plus résistant à la corrosion en milieu pH 3. Ce dépôt et le dépôt de nickel citrate étant comparables au niveau de la nature des joints de grains et la texture cristallographique, la résistance à la corrosion de cet alliage peut être expliquée par sa microstructure cristalline qui est plus compacte et moins poreuse que celle du nickel (cf. figures III.38 et III.9), ce qui permettrait la formation d'une couche passive protectrice et stable dans le domaine de passivité. La faible résistance à la corrosion des alliages ayant une concentration supérieure à 3 %at. semble être liée à une fraction moins élevée en joints de grains de type $\Sigma 3^n$ et la formation d'un film d'oxyde moins résistant à la corrosion. D'autre part, l'augmentation de la fraction de joints Random lors de la diminution de la taille de grains n'est pas favorable aux cinétiques d'adsorption (cf. comportent cathodique) et donc ne favorise pas la formation et la stabilité de la couche passive. Ce résultat est aussi à rapprocher de la forte teneur en lacunes qui favorise la formation d'un oxyde peut dense.

B.IV.1.3 Dissolution

L'impact de la microstructure sur le processus de dissolution est mesurable sur l'évolution de la densité de courant au pic de dissolution (j_{cr}) pour le milieu acide et sur l'évolution de j_{corr} pour le milieu alcalin. Ces deux paramètres augmentent en fonction de la teneur en tungstène, c'est-à-dire en fonction de la diminution de la taille de grains (ou de l'augmentation de la fraction volumique en joints de grains) et de l'augmentation du volume libre associé aux joints de grains. A ce stade, il ne nous est pas possible de distinguer l'effet des joints de grains de celui des solutés.

Afin de préciser le rôle de la taille de grains et de la texture cristallographique, nous allons maintenant nous intéresser au comportement en milieu acide des revêtements de Ni-W à 15 %at. qui ont été recuits à différentes températures (cf. chapitre III). Un polissage mécanique, avec des papiers abrasifs de grade 1200 à 4000, a été effectué sur ces alliages avant les essais de polarisation afin d'enlever la faible couche d'oxyde formée pendant le recuit et de pouvoir comparer les résultats aux

revêtements avant recuit. Les courbes de polarisation des dépôts recuits en milieu acide à pH 3 sont présentées en figure IV.35 et sont comparées avec la courbe obtenue sur le dépôt avant le recuit. La taille moyenne des grains pour chaque dépôt a été évaluée à partir des observations réalisées en MET, sauf pour le dépôt recuit à 1000°C pour lequel ce paramètre a été déterminé en EBSD. La reproductibilité des courbes obtenues pour les dépôts recuits a été vérifiée deux fois. Ces courbes montrent que les traitements thermiques n'ont pas d'influence marquée dans le domaine cathodique. Ceci confirme, que conformément à ce qui a été dit précédemment, la taille de grains et la texture cristallographiques affectent de façon moins marquée la cinétique de réduction des protons que la teneur en W.

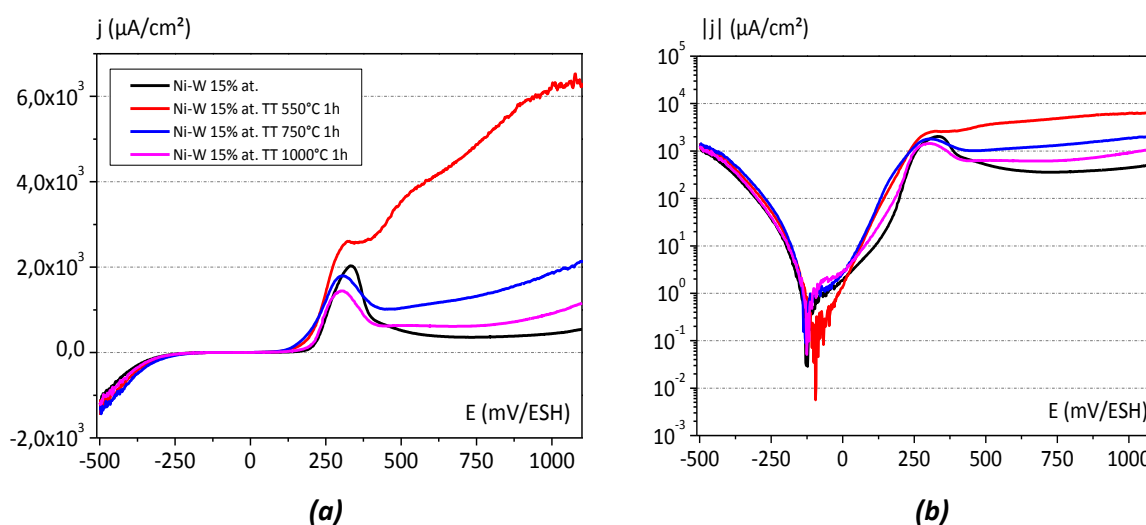


Figure IV.35 : Courbes de polarisation obtenues après un polissage mécanique sur les dépôts Ni-W de 15 %at. en milieu acide à pH 3 (a) représentation linéaire, (b) représentation semi-logarithmique.

Dans le domaine anodique, l'influence des recuits semble plus marquée, avec une augmentation très importante des cinétiques après recuit à 550°C. Cette augmentation peut être expliquée à partir du mécanisme de relaxation des joints de grain suggéré dans la partie dureté (§ A.I.5). En effet ce processus permet une diminution du volume libre et l'accommodation des désorientations entre grains par des joints de grains « Spéciaux » présentant une forte densité de dislocations. Il a été montré par ailleurs que les dislocations favorisaient le processus de dissolution dans le nickel [Sahal2006b]. Ainsi, l'augmentation de l'activité dans le domaine anodique est probablement associée à une augmentation de la densité de dislocations dans les joints de grains. Lorsque la température de recuit augmente, c'est la croissance des grains qui devient le processus dominant, réduisant ainsi la fraction de joint de grains et de même leur contribution dans un processus de corrosion généralisé. La désorption (notamment l'hydrogène) ou la redistribution de solutés peut également intervenir, même si ces effets n'ont pas été pris en compte, puisque nous n'avons pas eu les moyens expérimentaux de les mettre en évidence.

Les paramètres cinétiques déterminés à partir des courbes de polarisation sont donnés dans le tableau IV.5. D'après les valeurs présentées dans ce tableau, plusieurs paramètres électrochimiques semblent peu évoluer avec le traitement thermique, hormis le cas de l'échantillon traité à 550°C dont le comportement est particulier. Seules la densité de courant critique (j_{cr}) et la densité de courant passif semblent diminuer lorsque la température de recuit augmente entre 550°C et 1000°C. La séparation entre le domaine d'activité et passivité devient moins claire pour la faible température de recuit, ce qui serait lié à une instabilité du film passif en milieu acide. La diminution du courant de passivation lorsque la température de recuit augmente peut être liée à une augmentation de la taille de grains d'environ 20 nm à 4 μm , ainsi qu'à une évolution de la nature des joints de grains, la contribution des autres paramètres métallurgiques étant pour l'instant négligée.

Tableau IV.5 : Récapitulatif des paramètres cinétiques déterminés pour les dépôts recuits de Ni-W à 15 %at. après le polissage 4000 (* Taille de grains obtenue en EBSD).

Nom	d_{MET} (nm)	Texture	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV/ESH)	j_{cr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{cr} (mV/ESH)	j_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_p (mV/ESH)	$j_{(-350\text{mV/ESH})}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
NiW50c65a	8	{111}	0,9	- 125,7	2000	334	360	420	207
NiW50c65a TT-550°C-1h	23	{111}	0,68	- 95	2421	320,6	2580	--	292
NiW50c65a TT-750°C-1h	254	{111/200}	2,85	- 130	1790	304,3	1000	425	345
NiW50c65a TT-1000°C-1h	4214*	{111/200}	2,03	- 124	1440	301,5	610	420	236

Les observations de surface des dépôts recuits après les essais de polarisation, présentées en figure IV.36, ont mis en évidence une dissolution homogène pour le dépôt recuit à 550°C, ce qui peut suggérer une corrosion généralisée pour ce dépôt en accord avec la courbe de polarisation obtenue (cf. figure IV.35). Pour le dépôt recuit à 1000°C une coloration bleue comparable à celle observée pour le dépôt avant recuit (cf. figure IV.31 b) peut être observée d'après la figure IV.36 b.

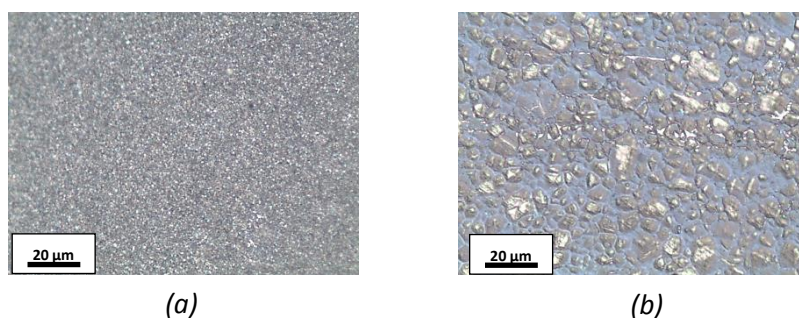


Figure IV.36 : Images de la surface de dépôt Ni-W à 15 %at. (a) après le recuit à 550°C et (b) après le recuit à 1000°C après un essai de polarisation en milieu acide à pH 3.

La taille moyenne des grains déduite des analyses EBSD pour le dépôt recuit à 750°C étant du même ordre de grandeur que celle du dépôt de nickel à 191 nm, nous avons comparé les courbes de polarisation de ces deux dépôts en figure IV.37. Il faut souligner que le dépôt de nickel ne présente pas de texture cristallographique marquée alors que le dépôt recuit à 750°C est texturé selon la direction <111>. Nous ne commenterons pas la zone au voisinage du potentiel de corrosion pour les raisons évoquées précédemment. D'après la comparaison des deux courbes, le tungstène présente un effet activant sur la cinétique de réduction des protons et la cinétique de dissolution anodique. Comme observé précédemment, la couche passive formée dans le domaine de passivation devient moins protectrice en présence de tungstène.

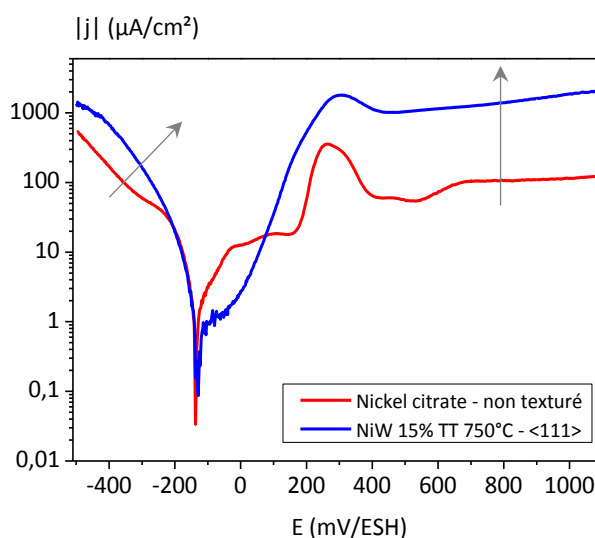


Figure IV.37 : Comparaison des courbes de polarisation obtenues sur le dépôt de nickel et Ni-W recuit à 750°C, ayant les tailles de grains comparables ~ 200 nm, en milieu acide à pH 3.

Pour terminer nous avons confronté nos résultats à ceux de la littérature en ce qui concerne l'influence de la taille de grains (ou la fraction volumique de joint de grains) afin de comparer les tendances observées. Les données concernant le nickel issues de plusieurs travaux dans différents milieux [Rofagha1991, Mishra2004, Wang2006] sont reportées sur la figure IV.38 en comparaison aux données correspondant à nos travaux pour les dépôts de nickel et de Ni-W. La figure IV.38 (a) suggère que la taille de grains a peu d'influence sur le j_{cr} , qui semble plutôt être affectée par la nature du milieu corrosif. Il faut souligner que le j_{cr} correspond à une situation où les processus de passivation sont en concurrence avec ceux de dissolution. En revanche, malgré la réduction de la vitesse de corrosion avec la diminution de la taille de grains présentée en figure IV.38 (b), une augmentation de j_{pass} et donc la formation d'un film passif moins stable peut être observée selon la figure IV.38 (c). Sur cette dernière courbe, le décalage entre les points obtenus pour le Ni-W par rapport à ceux obtenus pour le nickel dans le même milieu confirme le rôle néfaste du W sur le caractère protecteur du film passif dans le milieu à pH 3.

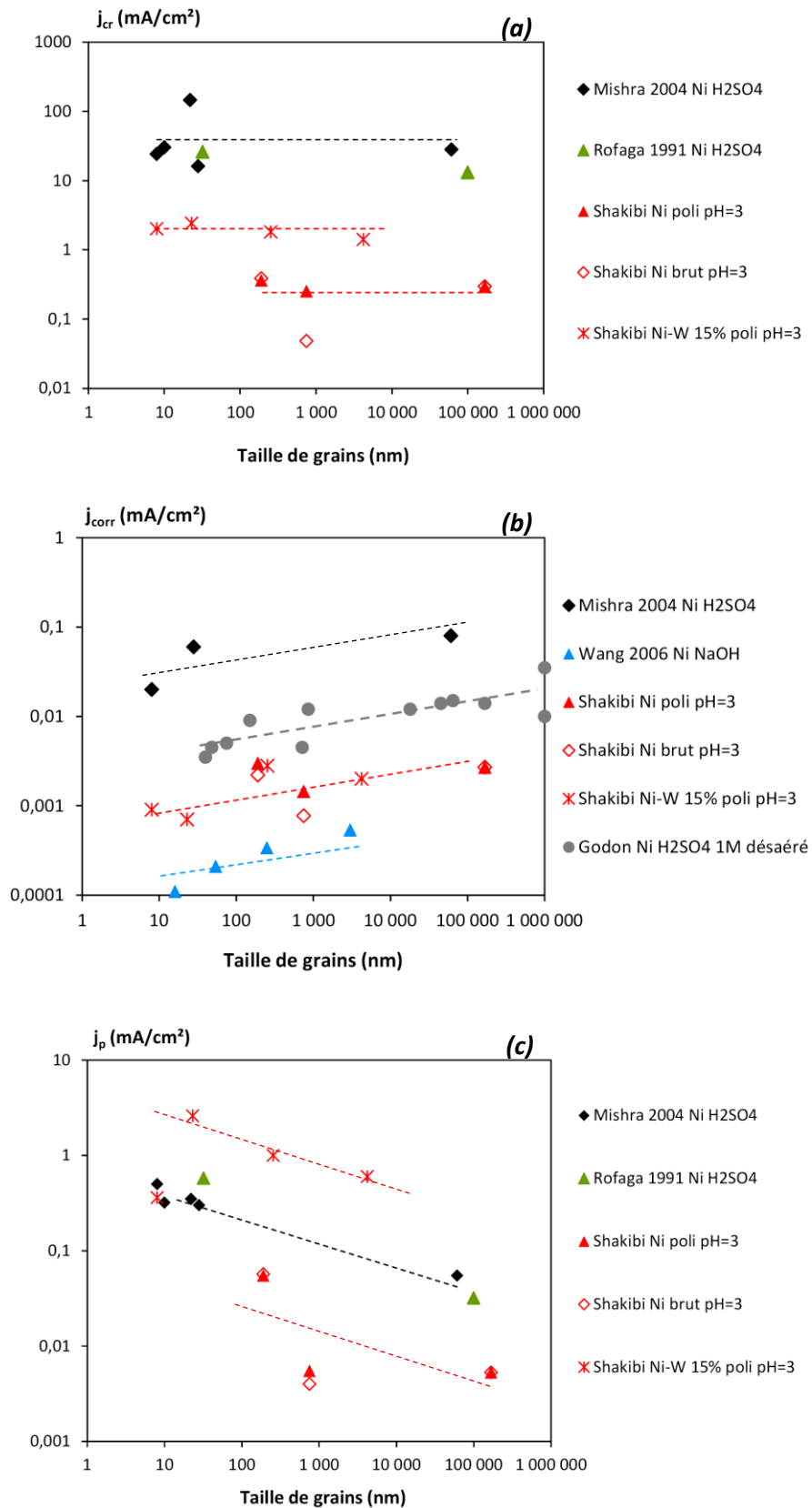


Figure IV.38 : Evolution des paramètres électrochimiques en milieu acide en fonction de la taille de grains (a) Evolution de la densité de courant critique, (b) Evolution de la densité de courant de corrosion et (c) Evolution de la densité de courant passif.

Cependant, il est difficile à partir de nos résultats d'identifier le paramètre d'ordre 1 dans l'évolution de la stabilité du film passif lorsque la taille de grains évolue, puisque cette évolution est dépendante de la teneur en tungstène dans l'alliage. Notons que les données de la littérature sont seulement présentées à titre comparatif.

B.IV.2 Rôle de la solution solide interstitielle

Nous avons montré que les comportements cathodique et anodique des revêtements déduits des courbes de polarisation sont fortement liés à la teneur en tungstène mais notre protocole expérimental nous a permis de mettre en évidence le rôle de la fraction volumique de joints de grains. Nous allons maintenant discuter du rôle possible de la contamination par des éléments légers sur la réactivité électrochimique des alliages. Dans le chapitre III nous avons observé que la concentration en éléments légers varie en fonction de la teneur en tungstène (§ B.IV.2, figure III.51). Une augmentation de la contamination en H, O et N a été observée avec l'évolution de la concentration en tungstène jusqu'à 10 %at. suivie d'une diminution pour des concentrations plus élevées. Nous pouvons constater que cette évolution est comparable à celle obtenue pour la densité de courant de corrosion (j_{corr}) en milieu acide à pH 3 sur les revêtements bruts de dépôt (cf. figure IV.27 b). De plus, si nous comparons les courbes obtenues pour le nickel citrate et le nickel sulfamate en milieu acide, nous observons que le courant de corrosion est sensiblement plus faible pour le Ni sulfamate qui présente un niveau de pureté élevé (99,99 %). En présence de citrate, les mesures en SDL ont révélé une contamination par le carbone qui n'a pas pu être quantifiée pour l'instant. Nous pouvons donc suggérer que la contamination par les éléments légers pourrait affecter la valeur du courant de corrosion, mais ce point devra être vérifié. Les autres paramètres cinétiques ne semblent pas être affectés de façon marquée par la contamination par des éléments légers, et l'effet du W semble être prédominant. La faible tendance de tungstène à ségréger aux joints de grains nous a mené à proposer qu'avec l'évolution du tungstène jusqu'à 10 %at., accompagnée d'un affinement de la taille grains jusqu'à 18 nm, les éléments légers se positionnent probablement préférentiellement aux joints de grains.

Synthèse

Le comportement à la corrosion des alliages Ni-W avec une composition variant de 3 à 18 at.% a été évalué dans deux milieux corrosifs acide et alcalin en raison des différences de réactivité électrochimique rapportées dans la bibliographie pour des métaux purs. Ces deux milieux ont été désaérés par un barbotage à l'argon d'une durée minimale de 1h avant toutes mesures électrochimiques. Au niveau de la préparation de la surface, une approche minutieuse et comparative a été mise en place afin de définir le protocole optimum permettant de visualiser des modifications de réactivité de surface en fonction des paramètres métallurgiques.

Le milieu acide à pH 3 à base de sulfate a été choisi afin de particulièrement mettre en évidence l'influence du tungstène et des évolutions métallurgiques induites, sur les cinétiques de réaction cathodique et anodique. D'après nos résultats, une augmentation de la teneur en tungstène accompagnée d'une modification des paramètres métallurgiques induit une augmentation des cinétiques de réaction dans les deux domaines de polarisation. Le fait marquant observé était un accroissement important du pic de dissolution et une augmentation notable de la densité de courant de passivité lorsque les dépôts deviennent plus riches en tungstène. De plus, il semble que la nature et la composition des films d'oxyde formés lors de la polarisation anodique varient en fonction de la teneur en tungstène dans l'alliage, et il serait intéressant en perspectives de caractériser ces derniers en utilisant par exemple la spectrométrie Raman.

L'étude de l'alliage recuit à 15%at. en milieu acide nous a permis de discuter des effets de la taille de grains et des joints de grains dans le domaine anodique en s'affranchissant de la composition chimique. Le traitement thermique effectué a permis une augmentation de la taille de grains de 23 nm à 4 μm , ce qui induit également une réorganisation au niveau des joints de grains. Le traitement thermique à 550°C devrait permettre essentiellement une réorganisation au sein des joints car la ségrégation de W et la croissance des grains sont relativement faibles. Ainsi cette réorganisation, c'est-à-dire le passage d'une structure de type « Random » à des joints de grains organisés avec défauts (dislocations), conduirait à la formation d'un film passif peu structuré, à une activité d'adsorption plus importante dans le domaine cathodique et un processus de dissolution plus marqué. L'ensemble de ces phénomènes est à rapprocher d'une densité de dislocations dans les joints de grains plus importante. Lorsque la phase de croissance de grain devient prédominante ($T > 550^\circ\text{C}$), nous observons clairement l'impact de la taille de grains. Lorsque celle-ci augmente et donc la fraction de joints de grain et leur volume libre diminuent, la dissolution devient plus difficile et le film passif plus protecteur. Soulignons que ces effets restent bien inférieurs à ceux constatés lors d'une variation de la teneur en tungstène.

Nous avons choisi un milieu basique désaéré contenant des ions chlorures à pH 10 car le tungstène subit une corrosion active dans ces milieux contrairement au nickel, qui pourrait quant à lui subir une corrosion de type localisée. Dans ce milieu, le nickel massif polycristallin de taille de grains de 168 μm présente un large palier de passivité et une corrosion localisée se traduisant par une augmentation brutale de la densité de courant anodique vers 400 mV/ESH. Lors de l'incorporation du tungstène, le fait marquant se traduit par un décalage marqué du potentiel de rupture vers des valeurs plus faibles, suggérant une diminution de la résistance à la corrosion de l'alliage. Pour de fortes teneurs en tungstène, une très forte dégradation se produit, notamment localisée à la jonction entre les colonies et probablement le long des joints de grains. Lorsque la teneur en tungstène augmente, la taille de grains diminue jusqu'à 5 nm et la fraction de joints de grains de forte désorientation de type « Random » devrait atteindre des valeurs élevées, ce qui pourrait favoriser une dégradation localisée. Cette hypothèse reste à valider notamment en analysant la nature des joints de grains pour les fortes teneurs en tungstène et en tenant compte de l'impact des autres facteurs métallurgiques.

L'étude du comportement à la corrosion des alliages Ni-W en milieu désaéré acide et alcalin nous a permis de mettre en évidence que le paramètre composition chimique joue un rôle majeur sur la résistance à la corrosion. Il faut souligner que ces résultats sont déduits de polarisations anodiques pour lesquelles la formation d'un « film passif » est forcée. Il serait intéressant de pouvoir évaluer la nature et les caractéristiques des films d'oxyde en regard des paramètres métallurgiques finement décrits dans ce mémoire.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif de ces travaux de thèse était de mieux comprendre l'influence de l'état métallurgique sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques des alliages nanostructurés de Ni-W, pour lesquels la gamme de la taille de grains peut être élargie à l'échelle nanométrique grâce à l'ajout de tungstène. Des dépôts de Ni-W d'une épaisseur de 50 μm ont ainsi été obtenus par électrodéposition en régime continu ou pulsé, en faisant varier la température et la concentration des composés du bain d'électrodéposition. Une approche multi-échelle associant différentes techniques de caractérisation (MEB, EBSD, MET et DRX) nous a permis de réaliser une caractérisation très fine de la morphologie, de la taille de grains, de la texture cristallographique et de la nature des joints de grains. D'autre part, des techniques d'analyse chimique (EDS, SDL, SIMS, μ -FluoX et extraction à chaud) ont été utilisées afin d'évaluer les teneurs en élément d'alliage et la contamination en éléments légers. La micro-dureté des alliages a été caractérisée et la réactivité électrochimique a été évaluée dans deux milieux (un milieu acide et un milieu alcalin, ce dernier contenant des ions Cl^-). Dans les deux cas, nous nous sommes attachés à essayer de séparer l'influence des différents paramètres métallurgiques, ce qui constitue l'originalité de notre approche. Pour cela, des essais de recuits thermiques ont été réalisés et le rôle de la préparation de surface sur la corrosion a été évalué.

Dans un premier temps, l'influence des différents paramètres d'élaboration sur les caractéristiques des dépôts a été étudiée. La variation de la teneur en élément d'alliage a été mesurée de façon systématique en fonction de conditions d'élaboration telles que la densité de courant en régime continu, la forme et le niveau d'impulsion en régime pulsé, la température du bain et la concentration en tungstate de sodium dans le bain. La composition en tungstène des alliages Ni-W élaborés varie de 1,5 %at. jusqu'à 18%at., gamme de composition pour laquelle les dépôts sont assez homogènes et présentent visuellement peu de défauts de surface. Comparativement à l'étude menée précédemment sur le Ni pur, l'évolution de la teneur en W permet d'élargir la gamme de taille de grains, cependant l'effet de la composition chimique pourra difficilement être découplé de l'effet des paramètres microstructuraux. Afin de s'affranchir de ce paramètre lié à l'incorporation de tungstène, des traitements thermiques ont été entrepris sur un alliage de composition fixée et la même méthodologie a été menée afin de relier la métallurgie aux propriétés fonctionnelles.

L'observation systématique de la surface des dépôts en MEB et en microscopie optique a mis en évidence un affinement de la microstructure lorsque la teneur en tungstène augmente accompagnée d'une évolution de la morphologie de la surface, qui passe d'une morphologie de type pyramidal vers une morphologie nodulaire. L'augmentation de la teneur en tungstène conduit à un

élargissement et un déplacement des pics de diffraction, avec un effet plus marqué à partir d'une concentration en tungstène autour de 10 %at. Pour ce même seuil, la texture cristallographique passe d'une absence de texture marquée (pour les teneurs inférieures à 10 %) à une texture {111} au-delà de 10 %at. En plus de l'effet de la taille de grains, nous avons montré que les microdéformations contribuent de façon significative à l'élargissement des pics de diffraction. Par conséquent, l'utilisation systématique de l'équation de Scherrer pour déterminer la taille de grains des alliages électrodéposés Ni-W peut conduire à des valeurs erronées.

Les analyses réalisées en (MET) nous ont permis de déterminer la taille de grains avec une résolution plus élevée pour des alliages ayant une teneur de 1,5 – 3 – 10 – 15 et 18 %at. Les observations effectuées ont mis en évidence la présence de défauts microstructuraux tels que les macles dans les alliages ayant une teneur inférieure à 3 %at. de tungstène. Ces alliages ont fait l'objet d'observations en EBSD afin de pouvoir déterminer une taille moyenne de grains et d'identifier la nature des joints de grains dans une gamme de la taille de grains de 650 nm à 170 nm. Lors de cette analyse nous avons observé que la proportion des joints de grains dits « Spéciaux » diminue au profit de la fraction de joints de grains moins bien organisés dits « Random » lors de la diminution de la taille de grains jusqu'à 170 nm. Les mesures par extraction à chaud ont montré que la contamination en H, O et N augmente lorsque la teneur en W augmente entre 1,5 et 10 %at. de tungstène et puis diminue au-delà de 10 %at. de tungstène. Le seuil de 10 %at. mis en évidence précédemment sur la base de considérations microstructurales correspond donc au taux maximal de contamination, ce qui confirme le lien entre microstructure et contamination dans les alliages électrodéposés. La faible tendance du tungstène à ségréger aux joints de grains nous a permis de suggérer que les éléments interstitiels se placeraient plutôt aux joints de grains. Il faut souligner que même si nous avons pu mettre en évidence par SDL une contamination par le carbone pour ces alliages (liée à la présence de citrate dans le bain), celle-ci n'a pas pu être quantifiée ce qui constitue une limitation de nos travaux. Les analyses SIMS réalisées en mode profil ont montré que les éléments légers (tels que H, O, C et Cl) ainsi que les éléments métalliques nickel et tungstène sont répartis dans l'épaisseur des dépôts de façon assez homogène. Le dépôt à 15 %at. de tungstène étant le plus homogène parmi nos dépôts, nous l'avons choisi pour réaliser les essais de recuit thermique, dont le but est de pouvoir faire varier les tailles de grains et s'affranchir des effets liés à la teneur en tungstène. Ces traitements ont été réalisés à trois températures (550°C, 750°C et 1000°C) pendant une durée d'une heure, et la taille de grains a ainsi pu être augmentée de 8 nm à 4 microns.

Dans un deuxième temps, l'impact des paramètres métallurgiques a été évalué sur la dureté et le comportement électrochimique des alliages. Nous avons observé que la dureté des alliages augmente avec l'évolution de la teneur en tungstène jusqu'à 10 %at. ($d_{\text{MET}} = 20 \text{ nm}$). Au-delà de 10 %at. de tungstène, la dureté n'évolue quasiment plus. Ce comportement est lié en partie aux effets

des joints de grains et au changement de la texture cristallographique. D'autre part, les effets liés à une possible ségrégation du tungstène aux joints de grains en relation avec la contamination par des éléments légers peuvent expliquer le comportement en dureté des alliages. En effet, l'évolution de la dureté jusqu'à 10 %at. de tungstène, accompagnée par une forte contamination en éléments légers peut être attribuée en partie à la présence de ces éléments aux joints de grains. A partir de 10 %at. les valeurs stables de la dureté, alors que la contamination diminue, peuvent être liées aux effets de la ségrégation de tungstène aux joints de grains, mais sont clairement le résultat de la mobilité des joints de grains. Pour les dépôts recuits, avec une concentration constante en tungstène, les effets de la taille de grains, de la texture cristallographique et de la redistribution des éléments en interstitiels et substitutionnels ainsi que l'effet de la redistribution liée au départ de l'hydrogène interviennent. Nous avons observé que la dureté augmente avec la température de recuit jusqu'à 550°C et ensuite diminue pour des températures plus élevées. Vu que la texture cristallographique ne change pas jusqu'à 750°C l'augmentation de la dureté est surprenante puisque la taille de grains augmente de 8 nm à 23 nm, mais peut être mise en relation avec une redistribution possible des solutés et un processus de relaxation aux niveaux des joints de grain pour tendre vers un état d'équilibre. Pour des températures de recuit plus élevées, l'augmentation de la taille de grains pourrait expliquer la diminution de la dureté en relation avec la Loi de Hall et Petch. L'ensemble des résultats a permis de mettre en avant la concurrence de deux mécanismes : émission de dislocations et barrière à la mobilité de celles-ci d'une part, et cisaillement des joints d'autre part. L'importance de chacun d'eux dépend de la texture et de la nature des joints de grain en relation avec la notion de volume libre.

La réactivité de nos dépôts a été étudiée dans des milieux acide et alcalin désaérés. En étudiant l'influence de la préparation de surface, nous avons pu développer un protocole nous permettant de s'assurer que les effets que nous relatons ne sont pas liés à des effets de surface (rugosité ou contamination). En milieu acide désaéré à pH 3, les courbes de polarisation obtenues dans les domaines anodique et cathodique ont mis en évidence que l'évolution de la teneur en tungstène conduit à une augmentation des cinétiques de la réaction d'évolution de l'hydrogène et de la dissolution anodique. En milieu alcalin à pH 10, nous avons pu montrer que la dissolution plus élevée lorsque la teneur en tungstène augmente est liée probablement à un phénomène de dégradation localisée. Pour les revêtements recuits, une corrosion généralisée a été détectée pour le dépôt recuit à 550°C, suivie par la formation des films passifs pour les dépôts recuits à des températures plus élevée. En général, les résultats obtenus dans les deux milieux montrent que, dans le cas des alliages Ni-W électrodéposés, c'est majoritairement la teneur en élément d'alliage qui contrôle le comportement à la corrosion, et que les autres paramètres métallurgiques (contamination, taille de grain et texture cristallographique) interviennent plutôt au deuxième ordre.

Afin de compléter et confirmer les mécanismes proposés, des mesures complémentaires sont nécessaires. Comme nous l'avons mentionné précédemment, il est indispensable d'évaluer la contamination de nos dépôts en carbone par des essais d'extraction à chaud. Pour cela, il nous faudra disposer d'un substrat très peu contaminé en carbone pour ne pas fausser l'estimation de la contamination dans le dépôt. Afin de déterminer la répartition des différents éléments dans nos dépôts, nous envisageons de tester diverses techniques dont la sonde atomique. Enfin, il reste essentiel d'analyser la nature des joints de grain pour les fortes teneurs en tungstène à l'aide d'une cartographie des orientations cristallines en microscopie électronique en transmission (ASTAR). Sur le plan de la résistance à la corrosion, il est nécessaire de réaliser des expériences complémentaires notamment pour préciser l'influence de la désaération, identifier la nature des produits de corrosion et également les mécanismes réactionnels mis en jeu pour le mode de corrosion localisée. Nous envisageons d'étudier le comportement en corrosion en milieu chloruré de dépôts recuits, présentant une teneur en W constante, notamment en utilisant les techniques électrochimiques locales, afin de préciser l'impact des paramètres microstructuraux et de la redistribution des solutés sur la réactivité.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

[Ahmadi2013] M. Ahmadi, M.J.F. Guinel (2013) Synthesis, characterization and understanding of the mechanisms of electroplating of nanocrystalline-amorphous nickel-tungsten alloys using in situ electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds* 574:196-205

[Akiyama1992] T. Akiyama, H. Fukushima (1992) Recent study on the mechanism of the electrodeposition of iron-group metal alloys. *ISIJ International* 32(7):787-798

[Alimadadi2009] H. Alimadadi, M. Ahmadi, M. Aliofkhaezai, S.R. Younesi (2009) Corrosion properties of electrodeposited nanocrystalline and amorphous patterned Ni-W alloy. *Materials and Design* 30(4):1356-1361

[Amblard1979] J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin (1979) Inhibition and nickel electrocrystallization. *Journal of Applied Electrochemistry* 9(2):233-242

[Atanassov1997] N. Atanassov, K. Gencheva, M. Bratoeva (1997) Properties of Nickel-Tungsten Alloys Electrodeposited from Sulfamate Electrolyte. *Plating and Surface Finishing* 84(2):67-71

[Argañaraz2011] M.P.Q. Argañaraz, S.B. Ribotta, M.E. Folquer, L.M. Gassa, G. Benítez, M.E. Vela, R.C. Salvarezza (2011) Ni-W coatings electrodeposited on carbon steel: Chemical composition, mechanical properties and corrosion resistance. *Electrochimica Acta* 56(17):5898-5903

[Argañaraz2012] M.P.Q. Argañaraz, S.B. Ribotta, M.E. Folquer, E. Zelaya, C. Llorente, J.M. Ramallo-López, G. Benítez, A. Rubert, L.M. Gassa, M.E. Vela, R.C. Salvarezza (2012) The chemistry and structure of nickel-tungsten coatings obtained by pulse galvanostatic electrodeposition. *Electrochimica Acta* 72:87-93

[Arunsunai Kumar2012] K. Arunsunai Kumar, G. Paruthimal Kalaigan, V.S. Muralidharan (2012) Pulse electrodeposition and characterization of nano Ni-W alloy deposits. *Applied Surface Science* 259:231-237

B

[Bastos2006] A. Bastos, S. Zaefferer, D. Raabe, C. Schuh (2006) Characterization of the microstructure and texture of nanostructured electrodeposited NiCo using electron backscatter diffraction (EBSD). *Acta Materialia* 54(9):2451-2462

[Baudin2010] T. Baudin (2010) Analyse EBSD Principe et cartographies d'orientations. *Techniques de l'ingénieur Essais métallographiques des métaux et alliages base documentaire : TIB343DUO(ref. article : m4138)*

- [Bogdanov2012]** V.I. Bogdanov, V.A. Popov, V.K. Portnoi, A.V. Ruban (2012) Chemical and deformational interactions in solid solution of carbon in nickel. *Physics of Metals and Metallography* 113(9):831-835
- [Bonino1997]** J.P. Bonino, S. Bruet-Hotellaz, C. Bories, P. Poudroux, A. Rousset (1997) Thermal stability of electrodeposited Ni-P alloys. *Journal of Applied Electrochemistry* 27(10):1193-1197
- [Borgia2011]** C. Borgia, T. Scharowsky, A. Furrer, C. Solenthaler, R. Spolenak (2011) A combinatorial study on the influence of elemental composition and heat treatment on the phase composition, microstructure and mechanical properties of Ni-W alloy thin films. *Acta Materialia* 59(1):386-399
- [Brenner1963]** A. Brenner, *Electrodeposition of alloys: principles and practice*, Academic Press, 1963
- [Brooks2008]** I. Brooks, P. Lin, G. Palumbo, G.D. Hibbard, U. Erb (2008) Analysis of hardness-tensile strength relationships for electroformed nanocrystalline materials. *Materials Science and Engineering A* 491(1-2):412-419
- Broll1996]** N. Broll (1996) Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. *Techniques de l'ingénieur Études de structure et caractérisation base documentaire : TIB386DUO*(ref. article : p1080)

C

- [Campbell2008]** F.C. Campbell, *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*, ASM International, 2008
- [Cavaletti2009]** E. Cavaletti: Etude et développement de barrière de diffusion pour les sous-couches de système barrière thermique. In.: Université de Toulouse; 2009
- [Cesiulis2002]** H. Cesiulis, A. Baltutiene, M. Donten, M.L. Donten, Z. Stojek (2002) Increase in rate of electrodeposition and in Ni(II) concentration in the bath as a way to control grain size of amorphous/nanocrystalline Ni-W alloys. *Journal of Solid State Electrochemistry* 6(4):237-244
- [Chassaing1989]** E. Chassaing, K. Vu Quang, R. Wiart (1989) Mechanism of nickel-molybdenum alloy electrodeposition in citrate electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry* 19(6):839-844
- [Chassaing1992]** E. Chassaing, K. Vu Quang, M.E. Baumgärtner, M.J. Funk, C.J. Raub (1992) Properties of electrodeposited Ni-Mo alloy coatings. *Surface and Coatings Technology* 53(3):257-265
- [Chassaing2004]** E. Chassaing, N. Portail, A.F. Levy, G. Wang (2004) Characterisation of electrodeposited nanocrystalline Ni-Mo alloys. *Journal of Applied Electrochemistry* 34(11):1085-1091
- [Chassaing2006]** E. Chassaing (2006) Alliages électrodéposés. *Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux en milieu aqueux base documentaire : TIB359DUO*(ref. article : m1620)
- [Chianpairot2011]** A. Chianpairot, G. Lothongkum, C.A. Schuh, Y. Boonyongmaneerat (2011) Corrosion of nanocrystalline Ni-W alloys in alkaline and acidic 3.5wt.% NaCl solutions. *Corrosion Science* 53(3):1066-1071

[Crousier1992] J. Crousier, M. Eyraud, J.P. Crousier, J.M. Roman (1992) Influence of substrate on the electrodeposition of nickel-molybdenum alloys. *Journal of Applied Electrochemistry* 22(8):749-755

D

[Damian2006] A. Damian, S. Omanovic (2006) Ni and NiMo hydrogen evolution electrocatalysts electrodeposited in a polyaniline matrix. *Journal of Power Sources* 158(1):464-476

[Dalla Torre2007] F.H. Dalla Torre, A.A. Gazder, C.F. Gu, C.H.J. Davies, E.V. Pereloma (2007) Grain size, misorientation, and texture evolution of copper processed by equal channel angular extrusion and the validity of the Hall-Petch relationship. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 38(5):1080-1095

[Detor2006] A.J. Detor, M.K. Miller, C.A. Schuh (2006) Solute distribution in nanocrystalline Ni-W alloys examined through atom probe tomography. *Philosophical Magazine* 86(28):4459-4475

[Detor2007a] A.J. Detor: Grain Size Control and Microstructural Evolution in Nanocrystalline Ni-W Alloys. In.: Massachusetts Institute of Technology 2007a: 131 p

[Detor2007b] A.J. Detor, C.A. Schuh (2007b) Tailoring and patterning the grain size of nanocrystalline alloys. *Acta Materialia* 55(1):371-379

[Detor2007c] A.J. Detor, C.A. Schuh (2007c) Grain boundary segregation, chemical ordering and stability of nanocrystalline alloys: Atomistic computer simulations in the Ni-W system. *Acta Materialia* 55(12):4221-4232

[Detor2007d] A.J. Detor, C.A. Schuh (2007d) Microstructural evolution during the heat treatment of nanocrystalline alloys. *Journal of Materials Research* 22(11):3233-3248

[De Lima-Neto2010] P. de Lima-Neto, A.N. Correia, R.A.C. Santana, R.P. Colares, E.B. Barros, P.N.S. Casciano, G.L. Vaz (2010) Morphological, structural, microhardness and electrochemical characterisations of electrodeposited Cr and Ni-W coatings. *Electrochimica Acta* 55(6):2078-2086

[Donten1999] M. Donten (1999) Bulk and surface composition, amorphous structure, and thermocrystallization of electrodeposited alloys of tungsten with iron, nickel, and cobalt. *Journal of Solid State Electrochemistry* 3(2):87-96

[Donten2003] M. Donten, Z. Stojek, H. Cesiulis (2003) Formation of nanofibers in thin layers of amorphous W alloys with Ni, Co, and Fe obtained by electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society* 150(2):C95-C98

E

[Ebrahimi1999] F. Ebrahimi, G.R. Bourne, M.S. Kelly, T.E. Matthews (1999) Mechanical properties of nanocrystalline nickel produced by electrodeposition. *Nanostructured Materials* 11(3):343-350

[Ehrfeld1999] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe, C. Schulz, L. Weber (1999) Materials of LIGA technology. *Microsystem Technologies* 5(3):105-112

[Eliaz2005] N. Eliaz, T.M. Sridhar, E. Gileadi (2005) Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition. *Electrochimica Acta* 50(14):2893-2904

[Esnouf2011] C. Esnouf, Caractérisation microstructurale des matériaux, PPUR, 2011

F

[Farzaneh2010] M.A. Farzaneh, K. Raeissi, M.A. Golozar (2010) Effect of current density on deposition process and properties of nanocrystalline Ni-Co-W alloy coatings. *Journal of Alloys and Compounds* 489(2):488-492

[Farzaneh2011] M.A. Farzaneh, M.R. Zamanzad-Ghavidel, K. Raeissi, M.A. Golozar, A. Saatchi, S. Kabi (2011) Effects of Co and W alloying elements on the electrodeposition aspects and properties of nanocrystalline Ni alloy coatings. *Applied Surface Science* 257(13):5919-5926

[François2005] D. François (2005) Essais mécaniques des métaux Essais de dureté. *Techniques de l'ingénieur Essais mécaniques sur les métaux et alliages base documentaire : TIB531DUO(ref. article : m4160)*

[Franz2008] S. Franz, A. Marlot, P.L. Cavallotti, D. Landolt (2008) Pulse plating of Ni-W alloys from model electrolytes. *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 86(2):92-97

[Fukai1993] Y. Fukai, in: *The Metal-Hydrogen System*, Springer Berlin Heidelberg, 1993, pp. 71-119

G

[Gabriel1985] A. Gabriel, H.L. Lukas, C.H. Allibert, I. Ansara (1985) EXPERIMENTAL AND CALCULATED PHASE DIAGRAMS OF THE Ni-W, Co-W AND Co-Ni-W SYSTEM. *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques* 76(9):589-595

[Gamburg2011] Y.D. Gamburg, G. Zangari, *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, Springer, 2011

[García-Urrutia2011] I. García-Urrutia, L.A. Jones, J.A. Díez, C. Müller (2011) Effect of bath stabiliser on performance of electrodeposited Ni-W coatings. *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 89(3):132-136

[Ghaferi2011] Z. Ghaferi, K. Raeissi, M.A. Golozar, H. Edris (2011) Characterization of nanocrystalline Co-W coatings on Cu substrate, electrodeposited from a citrate-ammonia bath. *Surface and Coatings Technology* 206(2-3):497-505

[Giga2006] A. Giga, Y. Kimoto, Y. Takigawa, K. Higashi (2006) Demonstration of an inverse Hall-Petch relationship in electrodeposited nanocrystalline Ni-W alloys through tensile testing. *Scripta Materialia* 55(2):143-146

[Girault2007] H.H. Girault, *Electrochimie physique et analytique*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2007

-
- [Godon2010a]** A. Godon: Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique. In.: Université de La Rochelle 2010a: 243 p
- [Godon2010b]** A. Godon, J. Creus, S. Cohendoz, E. Conforto, X. Feaugas, P. Girault, C. Savall (2010b) Effects of grain orientation on the Hall-Petch relationship in electrodeposited nickel with nanocrystalline grains. *Scripta Materialia* 62(6):403-406
- [Gómez2005]** E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés (2005) An approach to the first stages of cobalt-nickel-molybdenum electrodeposition in sulphate-citrate medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 580(2):222-230
- [Guinebretière2006]** R. Guinebretière, Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins: Instrumentation et étude de la microstructure, Hermes Science Publications, 2006

H

- [Halim2012]** J. Halim, R. Abdel-Karim, S. El-Raghy, M. Nabil, A. Waheed (2012) Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Mo catalysts for hydrogen production. *Journal of Nanomaterials* 2012
- [Han2010]** Q. Han, S. Cui, N. Pu, J. Chen, K. Liu, X. Wei (2010) A study on pulse plating amorphous Ni-Mo alloy coating used as HER cathode in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy* 35(11):5194-5201
- [Haseeb2008]** A.S.M.A. Haseeb, U. Albers, K. Bade (2008) Friction and wear characteristics of electrodeposited nanocrystalline nickel-tungsten alloy films. *Wear* 264(1-2):106-112
- [Hibbard2006]** G.D. Hibbard, K.T. Aust, U. Erb (2006) Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline Ni-Co alloys. *Materials Science and Engineering: A* 433(1-2):195-202
- [Hou2010]** K.H. Hou, Y.F. Chang, S.M. Chang, C.H. Chang (2010) The heat treatment effect on the structure and mechanical properties of electrodeposited nano grain size Ni-W alloy coatings. *Thin Solid Films* 518(24):7535-7540

I

- [Indyka2014]** P. Indyka, E. Beltowska-Lehman, L. Tarkowski, A. Bigos, E. García-Lecina (2014) Structure characterization of nanocrystalline Ni-W alloys obtained by electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds* 590:75-79

J

- [Juškeenas2006]** R. Juškeenas, I. Valsiunas, V. Pakštas, A. Selskis, V. Jasulaitiene, V. Karpavičiene, V. Kapočius (2006) XRD, XPS and AFM studies of the unknown phase formed on the surface during electrodeposition of Ni-W alloy. *Applied Surface Science* 253(3):1435-1442

[Juškeenas2009] R. Juškeenas, I. Valsiunas, V. Pakštas, R. Giraitis (2009) On the state of W in electrodeposited Ni-W alloys. *Electrochimica Acta* 54(9):2616-2620

K

[Kabi2009] S. Kabi, K. Raeissi, A. Saatchi (2009) Effect of polarization type on properties of Ni-W nanocrystalline electrodeposits. *Journal of Applied Electrochemistry* 39(8):1279-1285

[Kanani2004] N. Kanani, *Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice*, Elsevier Science, 2004

[Karlik2008] M. Karlik, B. Jouffrey (2008) Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) Formation des images. *Techniques de l'ingénieur Essais métallographiques des métaux et alliages base documentaire : TIB343DUO(ref. article : m4135)*

[Kawashima1997] A. Kawashima, E. Akiyama, H. Habazaki, K. Hashimoto (1997) Characterization of sputter-deposited Ni-Mo and Ni-W alloy electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline solution. *Materials Science and Engineering A* 226-228:905-909

[Kerber2011] M.B. Kerber, M.J. Zehetbauer, E. Schafner, F.C. Spieckermann, S. Bernstorff, T. Ungar (2011) X-ray line profile analysis-An ideal tool to quantify structural parameters of nanomaterials. *JOM* 63(7):61-69+84

[Klimenkov2009] M. Klimenkov, A.S.M.A. Haseeb, K. Bade (2009) Structural investigations on nanocrystalline Ni-W alloy films by transmission electron microscopy. *Thin Solid Films* 517(24):6593-6598

[Kong2002] L.T. Kong, J.B. Liu, W.S. Lal, B.X. Liu (2002) Correlation of lattice constant versus tungsten concentration of the Ni-based solid solution examined by molecular dynamics simulation. *Journal of Alloys and Compounds* 337(1-2):143-147

[Kumar2003] K.S. Kumar, H. Van Swygenhoven, S. Suresh (2003) Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys. *Acta Materialia* 51(19):5743-5774

[Krill1998] C.E. Krill, R. Birringer (1998) Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis. *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties* 77(3):621-640

[Krishnan1995] R.M. Krishnan, C.J. Kennedy, S. Jayakrishnan, S. Sriveeraraghavan, S.R. Natarajan, P.G. Venkatakrishnan (1995) Electrodeposition of nickel-tungsten alloys. *Metal Finishing* 93(7):33-39

[Królikowski2009] A. Królikowski, E. Płońska, A. Ostrowski, M. Donten, Z. Stojek (2009) Effects of compositional and structural features on corrosion behavior of nickel-tungsten alloys. *Journal of Solid State Electrochemistry* 13(2):263-275

L

- [Landolt1994]** D. Landolt (1994) Electrochemical and materials science aspects of alloy deposition. *Electrochimica Acta* 39(8-9):1075-1090
- [Landolt2003]** D. Landolt, A. Marlot (2003) Microstructure and composition of pulse-plated metals and alloys. *Surface and Coatings Technology* 169-170:8-13
- [Langford1978]** J.I. Langford, A.J.C. Wilson (1978) Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography* 11(2):102-113
- [Lillard1998]** R.S. Lillard, G.S. Kanner, D.P. Butt (1998) The nature of oxide films on tungsten in acidic and alkaline solutions. *Journal of The Electrochemical Society* 145(8):2718-2725

M

- [Marcus1980]** P. Marcus, J. Oudar, I. Olefjord (1980) Studies of the influence of sulphur on the passivation of nickel by Auger electron spectroscopy and electron spectroscopy for chemical analysis. *Materials Science and Engineering* 42(C):191-197
- [Matsui2013]** I. Matsui, T. Uesugi, Y. Takigawa, K. Higashi (2013) Effect of interstitial carbon on the mechanical properties of electrodeposited bulk nanocrystalline Ni. *Acta Materialia* 61(9):3360-3369
- [Matsui2013]** I. Matsui, S. Ono, Y. Hanaoka, T. Uesugi, Y. Takigawa, K. Higashi (2013) Contribution of interstitial solute strengthening in aluminum. *Philosophical Magazine Letters*
- [Metikoš-Huković2006]** M. Metikoš-Huković, Z. Grubač, N. Radić, A. Tonejc (2006) Sputter deposited nanocrystalline Ni and Ni-W films as catalysts for hydrogen evolution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 249(1-2):172-180
- [Meyers2006]** M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson (2006) Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science* 51(4):427-556
- [Metsue2014a]** A. Metsue, A. Oudriss, J. Bouhattate, X. Feaugas (2014a) Contribution of the entropy on the thermodynamic equilibrium of vacancies in nickel. *Journal of Chemical Physics* 140(10)
- [Metsue2014b]** A. Metsue (2014b) Communication privée
- [Mishra2004]** R. Mishra, R. Balasubramaniam (2004) Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel. *Corrosion Science* 46(12):3019-3029
- [Mizushima2006]** I. Mizushima, P.T. Tang, H.N. Hansen, M.A.J. Somers (2006) Residual stress in Ni-W electrodeposits. *Electrochimica Acta* 51(27):6128-6134
- [Mizushima2008]** I. Mizushima, P.T. Tang, M.A.J. Somers (2008) Identification of an anomalous phase in Ni-W electrodeposits. *Surface and Coatings Technology* 202(14):3341-3345
- [Morniroli1998]** J.P. Morniroli, *Diffraction électronique en faisceau convergent à grand angle: LACBED*, Société Française des Microscopies, 1998

N

- [Natter1998]** H. Natter, M. Schmelzer, R. Hempelmann (1998) Nanocrystalline nickel and nickel-copper alloys: Synthesis, characterization, and thermal stability. *Journal of Materials Research* 13(5):1186-1197
- [Natter2003]** H. Natter, R. Hempelmann (2003) Tailor-made nanomaterials designed by electrochemical methods. *Electrochimica Acta* 49(1):51-61
- [Navarro-Flores2005]** E. Navarro-Flores, Z. Chong, S. Omanovic (2005) Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 226(2):179-197
- [Neuhäuser2006]** H. Neuhäuser, C. Schwink, in: *Materials Science and Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006,
- [Nguyen1998]** B. Nguyen (1998) Électrodéposition par courants pulsés. *Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux en milieu aqueux base documentaire : TIB359DUO*(ref. article : m1627)

O

- [Obradović2000]** M. Obradović, J. Stevanović, R. Stevanović, A. Despić (2000) Contribution to the knowledge of electrochemical deposition of W induced by Ni. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 491(1-2):188-196
- [Obradović2003]** M.D. Obradović, R.M. Stevanović, A.R. Despić (2003) Electrochemical deposition of Ni-W alloys from ammonia-citrate electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 552(SUPPL.):185-196
- [Obradović2006]** M.D. Obradović, G.Ž. Bošnjakov, R.M. Stevanović, M.D. Maksimović, A.R. Despić (2006) Pulse and direct current plating of Ni-W alloys from ammonia-citrate electrolyte. *Surface and Coatings Technology* 200(14-15):4201-4207
- [Okamoto2000]** H. Okamoto, *Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys*, ASM International, 2000
- [Oudriss2012a]** A. Oudriss: Influence des hétérogénéités métallurgiques sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans le nickel. In.: Université de La Rochelle; 2012a: 352 p
- [Oudriss2012c]** A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, C. Savall, B. Peraudeau, X. Feugas (2012c) The diffusion and trapping of hydrogen along the grain boundaries in polycrystalline nickel. *Scripta Materialia* 66(1):37-40
- [Oue2009]** S. Oue, H. Nakano, S. Kobayashi, H. Fukushima (2009) Structure and codeposition behavior of Ni-W alloys electrodeposited from ammoniacal citrate solutions. *Journal of The Electrochemical Society* 156(1):D17-D22

P

- [Panagopoulos2011]** C.N. Panagopoulos, G.D. Plainakis, D.A. Lagaris (2011) Nanocrystalline Ni-W coatings on copper. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 176(6):477-479
- [Paunovic1999]** M. Paunovic (1999) Milan Paunovic and Mordechai Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. John Wiley & Sons: New York (1998). 301 pages £45–. *Journal of Applied Electrochemistry* 29(9):1139-1140
- [Park1987]** J.-W. Park, C. Altstetter (1987) The diffusion and solubility of oxygen in solid nickel. *MTA* 18(1):43-50
- [Pearson1958]** W.B. Pearson, in: W.B. Pearson (Ed.) *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon, 1958, pp. 19-54
- [Pisarek2008]** M. Pisarek, M. Janik-Czachor, M. Donten (2008) Local characterization of electrodeposited Ni-W amorphous alloys by Auger microanalysis. *Surface and Coatings Technology* 202(10):1980-1984
- [Predel1998]** B. Predel, in: O. Madelung (Ed.) *Ni-Np – Pt-Zr*, Springer Berlin Heidelberg, 1998, pp. 1-3

Q

- [Qin1999]** W. Qin, Z.H. Chen, P.Y. Huang, Y.H. Zhuang (1999) Crystal lattice expansion of nanocrystalline materials. *Journal of Alloys and Compounds* 292(1-2):230-232
- [Qin2005]** W. Qin, J.A. Szpunar (2005) Origin of lattice strain in nanocrystalline materials. *Philosophical Magazine Letters* 85(12):649-656
- [Qin2008]** W. Qin, T. Nagase, Y. Umakoshi, J.A. Szpunar (2008) Relationship between microstrain and lattice parameter change in nanocrystalline materials. *Philosophical Magazine Letters* 88(3):169-179
- [Quiroga Argañaraz2013]** M.P. Quiroga Argañaraz, S.B. Ribotta, M.E. Folquer, G. Benítez, A. Rubert, L.M. Gassa, M.E. Vela, R.C. Salvarezza (2013) The electrochemistry of nanostructured Ni-W alloys. *Journal of Solid State Electrochemistry* 17(2):307-313

R

- [Ralston2010]** K.D. Ralston, N. Birbilis, C.H.J. Davies (2010) Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals. *Scripta Materialia* 63(12):1201-1204
- [Rane2013]** G.K. Rane, U. Welzel, S.R. Meka, E.J. Mittemeijer (2013) Non-monotonic lattice parameter variation with crystallite size in nanocrystalline solids. *Acta Materialia* 61(12):4524-4533
- [Rasmussen2006]** A.A. Rasmussen, P. Møller, M.A.J. Somers (2006) Microstructure and thermal stability of nickel layers electrodeposited from an additive-free sulphamate-based electrolyte. *Surface and Coatings Technology* 200(20-21):6037-6046

- [Reimann1997]** K. Reimann, R. Würschum (1997) Distribution of internal strains in nanocrystalline Pd studied by x-ray diffraction. *Journal of Applied Physics* 81(11):7186-7192
- [Rofagha1991]** R. Rofagha, R. Langer, A.M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo, K.T. Aust (1991) The corrosion behaviour of nanocrystalline nickel. *Scripta Metallurgica et Materialia* 25(12):2867-2872
- [Ruan2008]** S. Ruan, C.A. Schuh (2008) Mesoscale structure and segregation in electrodeposited nanocrystalline alloys. *Scripta Materialia* 59(11):1218-1221
- [Rupert2013]** T.J. Rupert, W. Cai, C.A. Schuh (2013) Abrasive wear response of nanocrystalline Ni-W alloys across the Hall-Petchbreakdown. *Wear* 298-299(1):120-126

S

- [Sahal2006a]** M. Sahal: Influence d'une pré-déformation plastique sur la réactivité anodique du nickel polycristallin dans le milieu acide sulfurique. In.: Université de La Rochelle 2006a: 196 p
- [Sahal2006b]** M. Sahal, J. Creus, R. Sabot, X. Feaugas (2006b) The effects of dislocation patterns on the dissolution process of polycrystalline nickel. *Acta Materialia* 54(8):2157-2167
- [Savall2012]** C. Savall, A. Godon, J. Creus, X. Feaugas (2012) Influence of deposition parameters on microstructure and contamination of electrodeposited nickel coatings from additive-free sulphamate bath. *Surface and Coatings Technology* 206(21):4394-4402
- [Sassi2012]** W. Sassi, L. Dhouibi, P. Berçot, M. Rezrazi, E. Triki (2012) Effect of pyridine on the electrocrystallization and corrosion behavior of Ni-W alloy coated from citrate-ammonia media. *Applied Surface Science* 263:373-381
- [Sassi2012]** W. Sassi, L. Dhouibi, P. Berçot, M. Rezrazi, E. Triki (2012) Comparative study of protective nickel-tungsten deposit behavior obtained by continuous and pulsed currents from citrate-ammonia media. *Surface and Coatings Technology* 206(19-20):4235-4241
- [Sassi2012]** W. Sassi, L. Dhouibi, P. Berçot, M. Rezrazi, E. Triki (2012) Comparative study of protective nickel-tungsten deposit behavior obtained by continuous and pulsed currents from citrate-ammonia media. *Surface and Coatings Technology* 206(19-20):4235-4241
- [Shakibi Nia2014]** N. Shakibi Nia, J. Creus, X. Feaugas, C. Savall (2014) The effect of tungsten addition on metallurgical state and solute content in nanocrystalline electrodeposited nickel. *Journal of Alloys and Compounds* 609(0):296-301
- [Schloßmacher2000]** P. Schloßmacher, T. Yamasaki (2000) Structural analysis of electroplated amorphous-nanocrystalline Ni-W. *Mikrochimica Acta* 132(2-4):309-313
- [Schuh2002]** C.A. Schuh, T.G. Nieh, T. Yamasaki (2002) Hall-Petch breakdown manifested in abrasive wear resistance of nanocrystalline nickel. *Scripta Materialia* 46(10):735-740
- [Schuh2003]** C.A. Schuh, T.G. Nieh, H. Iwasaki (2003) The effect of solid solution W additions on the mechanical properties of nanocrystalline Ni. *Acta Materialia* 51(2):431-443

-
- [Schwarz1978]** R.B. Schwarz, R. Labusch (1978) DYNAMIC SIMULATION OF SOLUTION HARDENING. *J Appl Phys* 49(10):5174-5187
- [Setman2010]** M.D. Setman: Lattice defects in HPT processed fcc nanometals studied by differential scanning calorimetry. In.: Universität Wien; 2010
- [Slavcheva2005]** E. Slavcheva, W. Mokwa, U. Schnakenberg (2005) Electrodeposition and properties of NiW films for MEMS application. *Electrochimica Acta* 50(28):5573-5580
- [Somekawa2004]** H. Somekawa, T.G. Nieh, K. Higashi (2004) Instrumented indentation properties of electrodeposited Ni-W alloys with different microstructures. *Scripta Materialia* 50(11):1361-1365
- [Sunwang2011]** N. Sunwang, P. Wangyao, Y. Boonyongmaneerat (2011) The effects of heat treatments on hardness and wear resistance in Ni-W alloy coatings. *Surface and Coatings Technology* 206(6):1096-1101
- [Sriraman2006]** K.R. Sriraman, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri (2006) Synthesis and evaluation of hardness and sliding wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni-Fe-W alloys. *Materials Science and Technology* 22(1):14-20
- [Sriraman2006]** K.R. Sriraman, S.G. Sundara Raman, S.K. Seshadri (2006) Synthesis and evaluation of hardness and sliding wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni-W alloys. *Materials Science and Engineering A* 418(1-2):303-311
- [Sriraman2007]** K.R. Sriraman, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri (2007) Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni-W and Ni-Fe-W alloys. *Materials Science and Engineering A* 460-461:39-45

T

- [Tang2012]** F. Tang, D.S. Gianola, M.P. Moody, K.J. Hemker, J.M. Cairney (2012) Observations of grain boundary impurities in nanocrystalline Al and their influence on microstructural stability and mechanical behaviour. *Acta Materialia* 60(3):1038-1047
- [Tasic2011]** G.S. Tasic, S.P. Maslovara, D.L. Zugic, A.D. Maksic, M.P. Marceta Kaninski (2011) Characterization of the Ni-Mo catalyst formed in situ during hydrogen generation from alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 36(18):11588-11595
- [Therese2005]** L. Therese: PLASMAS RADIOFREQUENCE POUR L'ANALYSE DES MATERIAUX. Etudes expérimentale, analytique et numérique. In.: Université Toulouse III - Paul Sabatier; 2005: 190 p
- [Thiele2005]** E. Thiele, R. Klemm, L. Hollang, C. Holste, N. Schell, H. Natter, R. Hempelmann (2005) An approach to cyclic plasticity and deformation-induced structure changes of electrodeposited nickel. *Materials Science and Engineering A* 390(1-2):42-51
- [Tjong2004]** S.C. Tjong, H. Chen (2004) Nanocrystalline materials and coatings. *Materials Science and Engineering R: Reports* 45(1-2)

[Tsyntsaru2012] N. Tsyntsaru, H. Cesiulis, M. Donten, J. Sort, E. Pellicer, E.J. Podlaha-Murphy (2012) Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* 48(6):491-520

[Tomaszewski2013] P.E. Tomaszewski (2013) The uncertainty in the grain size calculation from X-ray diffraction data. *Phase Transitions* 86(2-3):260-266

U

[Ungár2005] T. Ungár, G. Tichy, J. Gubicza, R.J. Hellmig (2005) Correlation between subgrains and coherently scattering domains. *Powder Diffraction* 20(4):366-375

V

[Van Petegem2003] S. Van Petegem, F. Dalla Torre, D. Segers, H. Van Swygenhoven (2003) Free volume in nanostructured Ni. *Scripta Materialia* 48(1):17-22

[Van Swygenhoven1999] H. Van Swygenhoven, M. Spaczer, A. Caro, D. Farkas (1999) Competing plastic deformation mechanisms in nanophase metals. *Physical Review B* 60(1):22-25

W

[Watanabe2004] T. Watanabe, *Nano-plating: Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure*, Amsterdam, 2004.697 p

[Watanabe2004] T. Watanabe, in: T. Watanabe (Ed.) *Nano Plating - Microstructure Formation Theory of Plated Films and a Database of Plated Films*, Elsevier, Oxford, 2004, pp. 255-696

[Wang2002] H. Wang, S. Yao, S. Matsumura (2002) Preparation, characterization and the study of the thermal strain in Ni-W gradient deposits with nanostructure. *Surface and Coatings Technology* 157(2-3):166-170

[Wang2006] L. Wang, J. Zhang, Y. Gao, Q. Xue, L. Hu, T. Xu (2006) Grain size effect in corrosion behavior of electrodeposited nanocrystalline Ni coatings in alkaline solution. *Scripta Materialia* 55(7):657-660

[Wang2007] T. Wang, L.Q. Chen, Z.K. Liu (2007) Lattice parameters and local lattice distortions in fcc-Ni solutions. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 38(3):562-569

[Warren1969] B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Dover Publications, 1969

[Wayman1989] M.L. Wayman, G.C. Weatherly (1989) The H-Ni (Hydrogen-Nickel) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 10(5):569-580

[Weston2010] D.P. Weston, S.J. Harris, P.H. Shipway, N.J. Weston, G.N. Yap (2010) Establishing relationships between bath chemistry, electrodeposition and microstructure of Co-W alloy coatings produced from a gluconate bath. *Electrochimica Acta* 55(20):5695-5708

[Williamson1953] G.K. Williamson, W.H. Hall (1953) X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica* 1(1):22-31

[Wirth2014] E. Wirth, F. Guitteny, C. Mathonat (2014) Thermogravimétrie. *Techniques de l'ingénieur Méthodes thermiques d'analyse base documentaire : TIB384DUO*(ref. article : p1260)

[Wu2003] Y. Wu, D. Chang, D. Kim, S.C. Kwon (2003) Influence of boric acid on the electrodepositing process and structures of Ni-W alloy coating. *Surface and Coatings Technology* 173(2-3):259-264

Y

[Yamasaki1998] T. Yamasaki, P. Schlossmacher, K. Ehrlich, Y. Ogino (1998) Formation of amorphous electrodeposited Ni-W alloys and their nanocrystallization. *Nanostructured Materials* 10(3):375-388

[Yamasaki2001] T. Yamasaki (2001) High-strength nanocrystalline Ni-W alloys produced by electrodeposition and their embrittlement behaviors during grain growth. *Scripta Materialia* 44(8-9):1497-1502

[Yang2013] Y. Yang, Y. Zhang, B. Yan, F. Mo (2013) Corrosion properties of ultrasonic electrodeposited nanocrystalline and amorphous patterned Ni-W alloy coatings. *Modern Physics Letters B* 27(19)

[Younes2000] O. Younes, E. Gileadi (2000) Electroplating of high tungsten content Ni/W alloys. *Electrochemical and Solid-State Letters* 3(12):543-545

[Younes2001] O. Younes, L. Zhu, Y. Rosenberg, Y. Shacham-Diamand, E. Gileadi (2001) Electroplating of amorphous thin films of tungsten/nickel alloys. *Langmuir* 17(26):8270-8275

[Younes2002] O. Younes, E. Gileadi (2002) Electroplating Ni/W alloys of I. Ammoniacal citrate baths. *Journal of The Electrochemical Society* 149(2):C100-C111

[Younes-Metzler2003] O. Younes-Metzler, L. Zhu, E. Gileadi (2003) The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel. *Electrochimica Acta* 48(18):2551-2562

Z

[Zeng2000] Y. Zeng, Z. Li, M. Ma, S. Zhou (2000) In situ surface Raman study of the induced codeposition mechanism of Ni-Mo alloys. *Electrochemistry Communications* 2(1):36-38

[Zemanová2011] M. Zemanová, M. Krivosudská, M. Chovancová, V. Jorík (2011) Pulse current electrodeposition and corrosion properties of Ni-W alloy coatings. *Journal of Applied Electrochemistry* 41(9):1077-1085

[Zhang2003] Z. Zhang, F. Zhou, E.J. Lavernia (2003) On the analysis of grain size in bulk nanocrystalline materials via x-ray diffraction. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 34 A(6):1349-1355

[Zhou2007] W. Zhou, Z.L. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, Springer, 2007

[Zhu2002] L. Zhu, O. Younes, N. Ashkenasy, Y. Shacham-Diamand, E. Gileadi (2002) STM/AFM studies of the evolution of morphology of electroplated Ni/W alloys. *Applied Surface Science* 200(1-4):1-14

[Ziebell2012] T.D. Ziebell, C.A. Schuh (2012) Residual stress in electrodeposited nanocrystalline nickel-tungsten coatings. *Journal of Materials Research* 27(9):1271-1284

Annexe II.1

Préparation du bain citrate d'ammonium (500 mL)

- Peser 73,5 g de citrate de sodium dihydraté ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$) dans un bécher de 300 mL. Ajouter 150 à 200 mL de l'eau (Mili-Q) et mettre sous agitation afin de dissoudre le solide. Verser la solution dans une fiole de 500 mL.
- Peser 13,4 g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans un bécher de 200 mL et ajouter un minimum d'eau pour le dissoudre sous agitation. Après avoir obtenu la solution, garder le bécher pendant quelques minutes entre les mains afin de ramener la solution à la température ambiante (réaction endothermique). Ensuite verser cette solution dans la fiole de 500 mL.
- Peser 23 g de tungstate de sodium dihydraté ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) dans un bécher de 300 mL et ajouter un minimum d'eau pour le dissoudre sous agitation. Rajouter cette solution au mélange dans la fiole.
- Peser 7,9 g de sulfate de nickel hexahydraté ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$) sous la sorbonne dans un bécher de 200 mL. Ajouter un minimum d'eau pour le dissoudre sous agitation. Verser la solution dans la fiole et remuer le mélange. La couleur du mélange passe au bleu.
- Peser 7,7 g de sodium bromide (NaBr) dans un bécher de 200 mL et dissoudre le en ajoutant un minimum d'eau. Ajouter cette solution au mélange dans la fiole.
- Homogénéiser le mélange obtenu. Le pH de la solution préparée est 9.

Annexe II.2

Calcul du temps de l'électrodéposition pour une épaisseur donnée

Le volume total du dépôt de Ni-W peut s'exprimer selon l'équation suivante :

$$V_{total} = S \times e$$

En faisant l'hypothèse simplificatrice d'additivité :

$$V_{total} = V_{Ni} + V_W = \frac{m(Ni)}{\rho_{Ni}} + \frac{m(W)}{\rho_W} = \frac{n_{Ni} M_{Ni}}{\rho_{Ni}} + \frac{n_W M_W}{\rho_W}$$

En utilisant la relation de Faraday, et en considérant que la réduction d'un atome de nickel fait intervenir 2 électrons alors que celle d'un atome de W fait intervenir 6 électrons, on peut exprimer le volume du dépôt en fonction du courant total échangé :

$$V_{total} = \frac{I t x}{F} \frac{M_{Ni}}{2} + \frac{I t y}{F} \frac{M_W}{6} = \frac{I t}{F} \left(\frac{x}{2} \frac{M_{Ni}}{\rho_{Ni}} + \frac{y}{6} \frac{M_W}{\rho_W} \right)$$

Pour un rendement 100 % on aura :

$$\frac{I t}{F} \left(\frac{x}{2} \frac{M_{Ni}}{\rho_{Ni}} + \frac{y}{6} \frac{M_W}{\rho_W} \right) = S \times e$$

Avec : « F » constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹)

« e » l'épaisseur de dépôt

« I » intensité de courant imposée

n_{Ni} et n_W nombre de moles de nickel et de tungstène réduits

M_{Ni} et M_W masses molaires du nickel et du tungstène

ρ_{Ni} et ρ_W masses volumique du nickel et du tungstène

« x » et « y » les fractions atomiques en nickel et tungstène

Annexe II.3

Formation du cliché de diffraction par MET

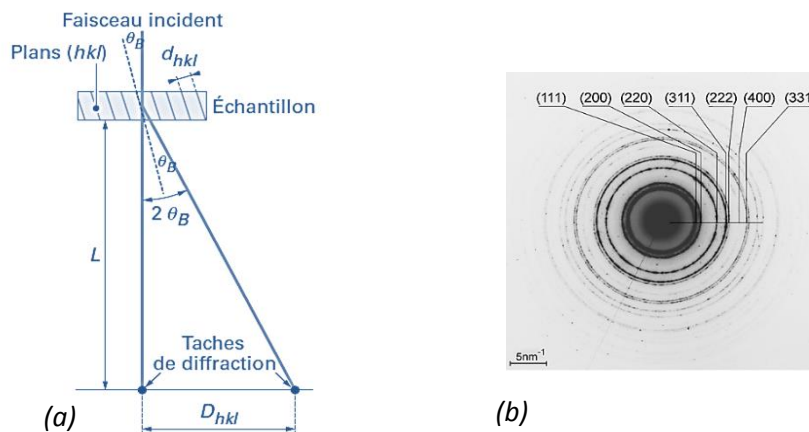
Le principe de la formation d'un cliché de diffraction ainsi qu'un exemple obtenu dans le cas d'une structure cristalline cubique à face centrée est présenté sur la figure ci-dessous. La formation du cliché est basée sur la loi de Bragg, selon laquelle un angle de Bragg spécifique existe pour chaque plan cristallographique. Ici, cet angle représente l'angle nécessaire pour avoir un faisceau d'électron diffracté. D'après la figure donnée, la distance entre le faisceau transmis et diffracté pour une famille de plans cristallographiques $\{hkl\}$ est D_{hkl} [Mornioli1998] :

$$D_{hkl} = \frac{\lambda L}{d_{hkl}}$$

Avec L la longueur de chambre, $\lambda L = k$ constante du microscope et d_{hkl} la distance entre les plans inter-réticulaires. Le paramètre de maille est donc déterminé selon l'équation suivante :

$$a = d_{hkl} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

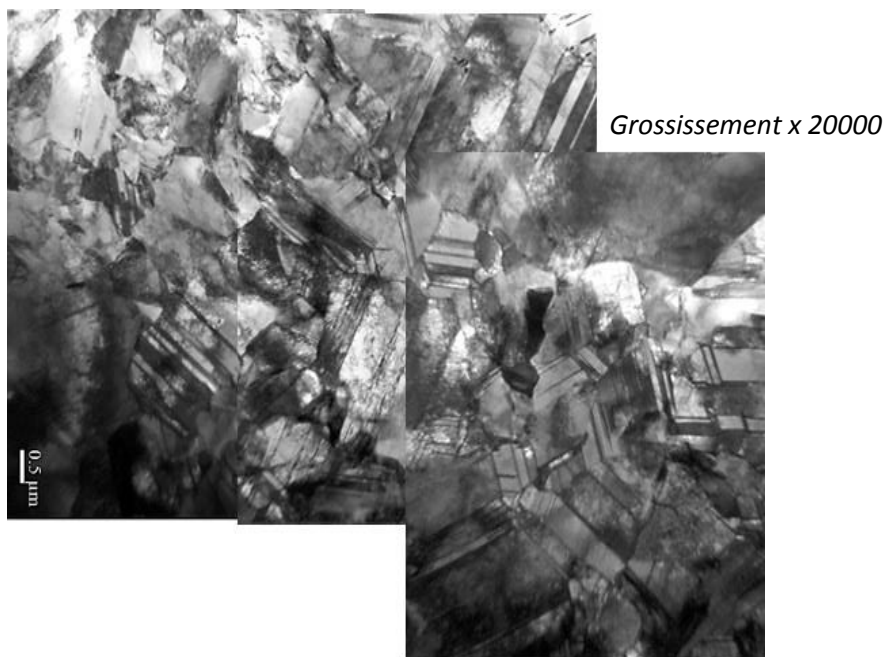
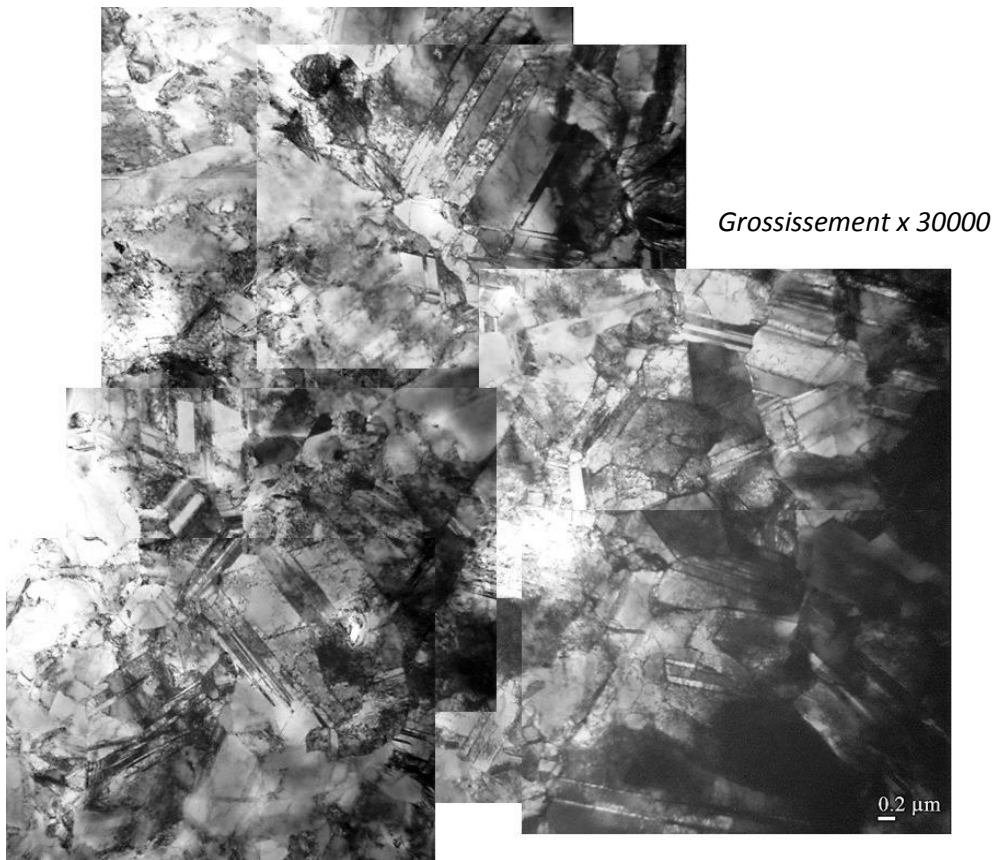
Le cliché de diffraction est constitué des taches qui correspondent à une famille $\{hkl\}$ et se forme à partir d'une interaction entre le réseau réciproque et la sphère d'Ewald [Mornioli1998]. Le centre de cette sphère correspond au point d'incidence du faisceau non diffracté par l'échantillon avec un rayon de $1/\lambda$, soit ici $5,7 \text{ nm}^{-1}$.



(a) Représentation de la formation des taches de diffraction d'après [Karlik2008], (b) Exemple d'un cliché de diffraction obtenu sur un alliage de Ni-W à 12 %at. [Klimenkov2009].

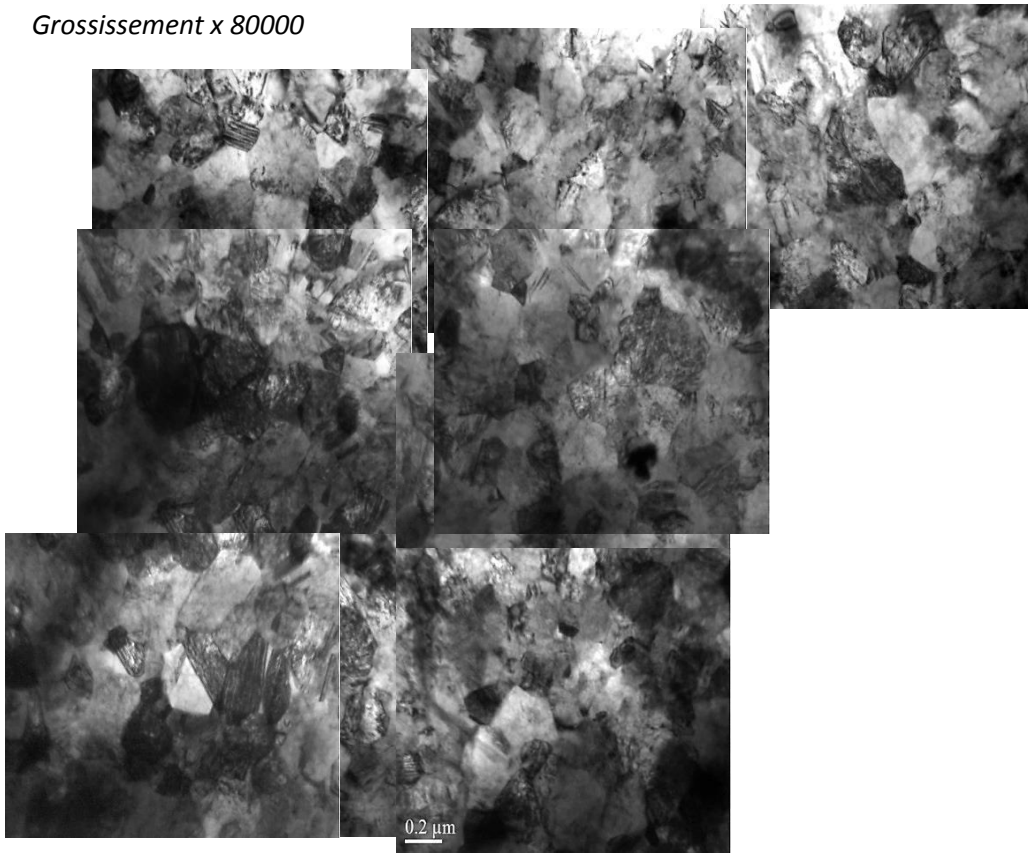
Annexe III.1

Images MET du dépôt NiW61p65a1 (1,47 %at.) en panorama



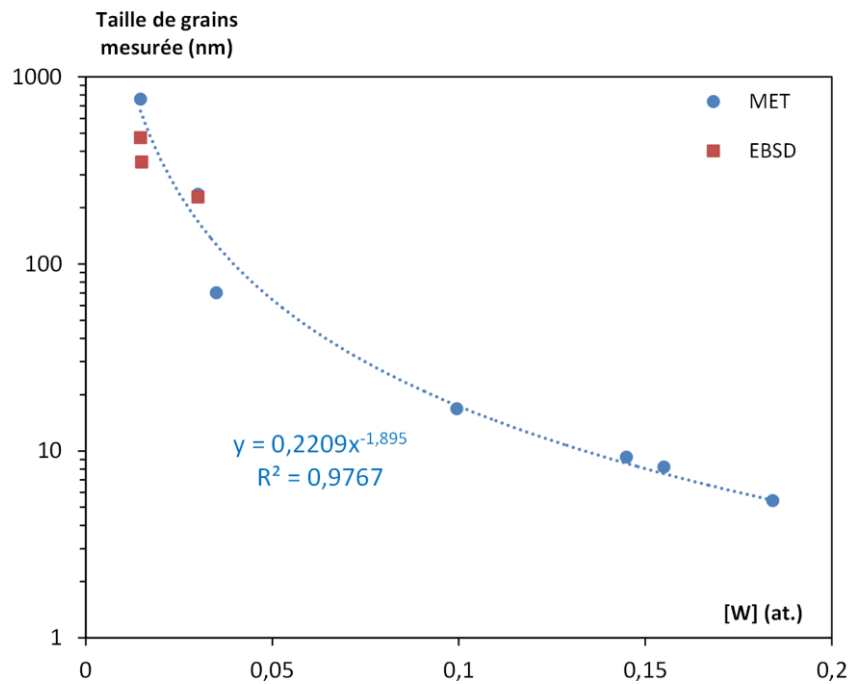
Images MET du dépôt NiW50c65a24 (15 %at.) recuit à 750°C en panorama

Grossissement x 80000



Annexe III.2

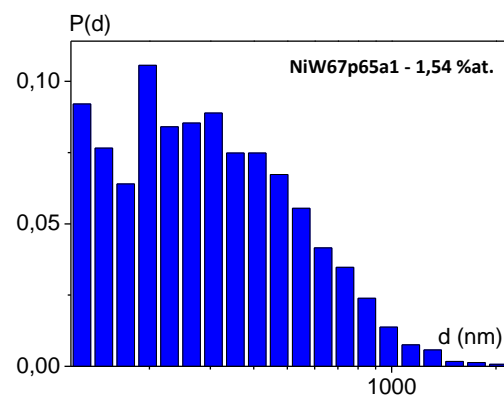
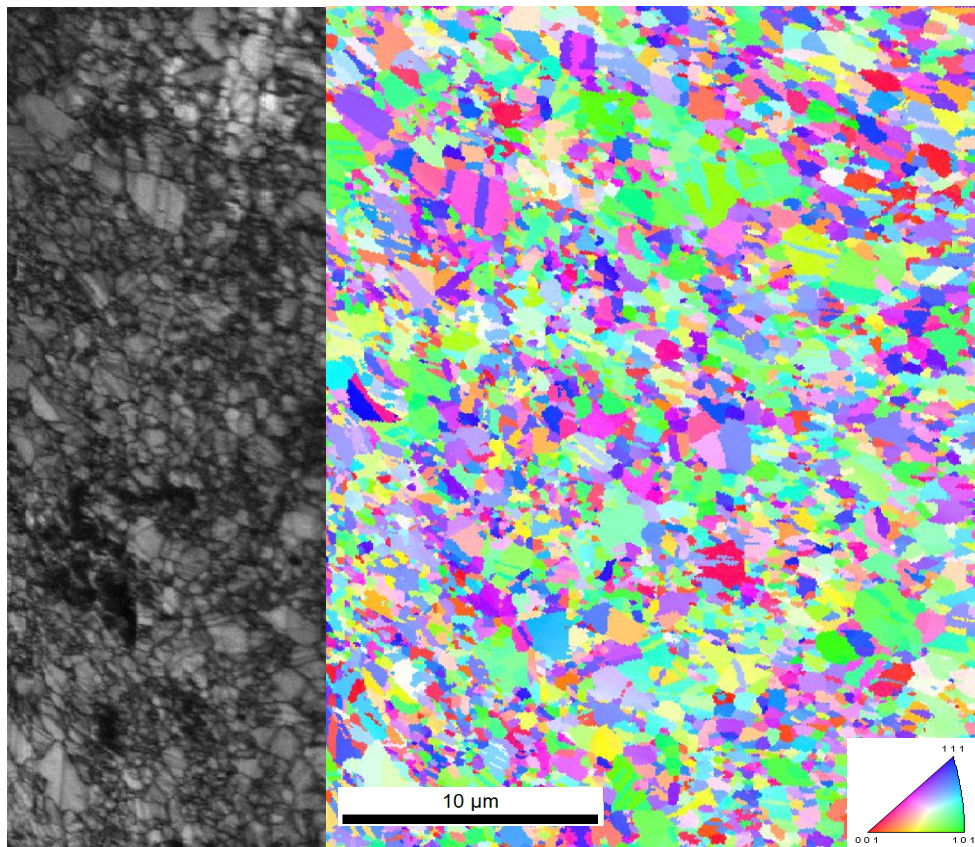
Représentation de la relation utilisée pour extrapoler la taille de grains des alliages Ni-W



La taille de grains pour les dépôts qui n'ont pas pu être observés en MET a été extrapolée à partir de celle mesurée en MET. La relation utilisée est présentée sur la figure ci-dessus. De plus, cette figure montre que la taille de grains déterminée en EBSD présente une bonne concordance avec celle mesurée en MET.

Annexe III.3

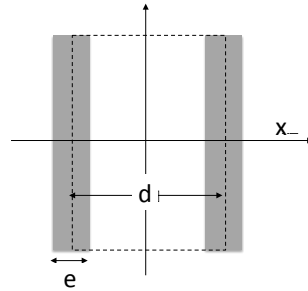
Cartographies EBSD et la distribution de la taille de grains pour NiW67p65a1 – 1,57 %at.



Annexe IV.1

Modèle de Qin *et al.* [Qin1999, Qin2005, Qin2008]

La structure nanocristalline peut être décrite comme un biphase constitué de grains (phase cristalline) noyés dans un milieu plus désordonné : les joints de grains. La densité dans ces derniers est moindre, conduisant ainsi à un excès de volume relatif $\Delta V = (V - V_0)/V_0$ avec V le volume en présence de joints de grains et V_0 le volume du cristal sans joints de grains. Cet excès de volume est associé à des lacunes et/ou des amas qui induisent un champ de déplacement en $1/x^2$ avec x la distance au centre du défaut. Selon un schéma simplifié de la structure suivante :



Description schématique d'un grain

Et ΔV s'exprime comme :

$$\Delta V = \frac{\left(L + \frac{e}{2}\right)^2 - L^2}{L^2}$$

Le déplacement d'un atome en x est alors en première approximation : $\delta(x) = A \left[\frac{1}{x^2} - \frac{1}{(L + e - x)^2} \right]$

La variation de paramètre de maille dans le grain est alors :

$$\Delta a = \delta(x) - \delta(x + a_0) = A \left[\frac{1}{x^2} - \frac{1}{(x + a_0)^2} + \frac{1}{(L + e - x)^2} - \frac{1}{(L + e - x + a_0)^2} \right] \quad (1)$$

Dans le joint de grain, il est supposé que la variation de volume ΔV est directement associée à la variation du paramètre de maille Δa :

$$\Delta a = a_0 (\sqrt[3]{1 + \Delta V} - 1) \quad (2)$$

A l'interface joint de grains/grain ($x=e/2$), nous aurons alors égalité des équations (1) et (2) ce qui conduit à la détermination de A :

$$A = \frac{1}{16} \left[\frac{e^2(e + 2a_0)^3}{e + a_0} \right] (\sqrt[3]{1 + \Delta V} - 1) \quad (3)$$

En moyenne la déformation du réseau est alors :

$$\Delta a_V = \frac{a_0}{2(d - a_0)} \left[\frac{e(e + 2a_0)}{e + a_0} - \frac{e^2(e + 2a_0)^2}{(e + 2a_0)(2d + e)(2d + e - 2a_0)} \right] (\sqrt[3]{1 + \Delta V} - 1) \quad (4)$$

Annexe IV.2

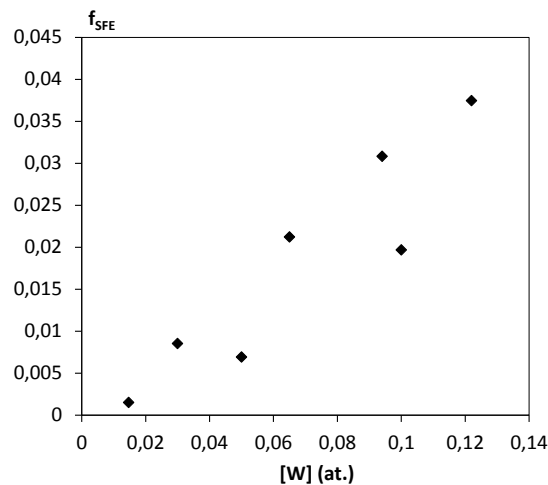
Correction du paramètre de maille de la présence de fautes d'empilement selon Warren

[Warren1969, Rane2013]

Les structures nanocristallines étant souvent à l'état hors-équilibre thermodynamique, il y est rapporté la présence de macles mais aussi de fautes d'empilement. Ces dernières affectent le diffractogramme de rayons X qui doit donc être corrigé si nous souhaitons une mesure précise du paramètre de maille. Selon la démarche proposée par **[Warren1969]**, il est possible de déterminer la fraction de fautes d'empilement f_{SFE} à partir de la variation de l'écart entre les pics de diffraction {111} et {200} selon l'équation suivante :

$$f_{SFE} = \frac{1}{-45\sqrt{3}} \left[\frac{2\pi^2}{2\tan\theta_{200} + \tan\theta_{111}} \right] \Delta(2\theta_{200} - 2\theta_{111}) \quad (1)$$

Notons qu'au-delà de 12 %at. de tungstène, le pic {200} n'est plus suffisamment marqué pour qu'une évaluation de f_{SFE} soit possible. La fraction augmente avec une augmentation de la teneur en tungstène de 1,5 à 12 %at. mais celle-là reste inférieure à 4 %.



Evolution de la fraction de fautes d'empilement en fonction de la teneur en tungstène.

Connaissant la fraction de fautes d'empilement, le paramètre de maille peut être corrigé d'un écart qui s'exprime comme :

$$\Delta(2\theta_{hkl}) = \frac{360}{\pi} G_{hkl} f_{SFE} \tan\theta_{hkl} \quad (2)$$

Le paramètre géométrique G_{hkl} étant égale à 0,0345 pour la famille de plans {111} **[Warren1969]**, nous avons corrigé nos valeurs d'angle de diffraction pour cette famille de plans et évalué le paramètre de maille par la suite à l'aide de la loi de Bragg.

Relations état métallurgique / propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructurés

Résumé :

Ces travaux de thèse portent sur l'influence de l'état métallurgique sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques des alliages électrodéposés nanostructurés de Ni-W pour lesquels la gamme de taille de grains peut être élargie à l'échelle nanométrique grâce à l'ajout de tungstène. Les alliages sont obtenus par électrodéposition en régime continu ou pulsé, à partir d'un bain citrate/ammonium. Une approche multi-échelle associant différentes techniques d'analyse (MEB, EBSD, MET, DRX, EDS, μ Fluo-X, SIMS et Extraction à chaud) permet la caractérisation fine des paramètres métallurgiques. Nos résultats montrent que l'augmentation de la teneur en tungstène engendre un affinement de la taille de grains qui s'accompagne d'une évolution de la morphologie, de la texture cristallographique et de la contamination par les éléments légers (O, H, N, C). Afin de séparer l'influence des différents paramètres métallurgiques sur les propriétés, une démarche originale a été proposée, notamment en utilisant des recuits thermiques sous atmosphère contrôlée comme un moyen de faire varier la microstructure sans modifier la teneur en W et en prenant en compte l'influence de l'état de surface. En plus de l'effet classique de la taille de grains sur l'augmentation de la microdureté, la loi de Hall et Petch dépend fortement des solutés interstitiels et substitutionnels. En milieux acides et alcalins désaérés, le tungstène joue un rôle majeur aussi bien dans le domaine cathodique que dans le domaine anodique. Les autres paramètres métallurgiques comme la taille de grains interviennent plutôt au deuxième ordre.

Mots clés : Electrodéposition, Ni-W nanostructurés, Analyse multi-échelle, Taille de grains, Contamination, Dureté, Mécanisme de corrosion.

Relationships between metallurgical state and properties in electrodeposited Ni-W nanostructured alloys

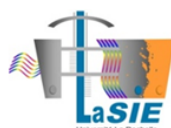
Abstract:

The aim of this study is to understand the influence of the metallurgical state on the mechanical and anti-corrosion properties of electrodeposited nanostructured Ni-W alloys, in which the grain size can be extended towards nanometric scale by the tungsten addition. Citrate-ammonium baths were used to obtain the alloys by applying direct and pulse currents. A combination of several microstructural techniques at different scales (SEM, EBSD, TEM and XRD) has permitted the characterization of the morphology, the grain size, the crystallographic texture and the nature of grain boundaries. Concentrations of alloying element and contaminants were determined using several techniques such as EDX, GDOES, SIMS, μ -XRF and hot extraction analysis. The obtained results show that tungsten incorporation leads to grain refinement but also to other microstructural changes (morphology or crystallographic texture) and to different levels of contamination. In order to separate the influence of the different metallurgical parameters on the mechanical and corrosion properties, an innovative process was proposed using annealing treatments under controlled atmosphere to vary the microstructure without modifying the tungsten concentration. In addition to the influence of the grain size on the hardness evolution in alloys, the Hall-Petch relationship is also strongly dependent on the incorporation of light elements and tungsten. The study of the polarization curves in acidic and alkaline deaerated solutions revealed that the tungsten addition plays an important role on the electrochemical reactivity in both anodic and cathodic domains and that the other metallurgical parameters such as grain size intervene only at second order.

Keywords: Electrodeposition, Nanostructured Ni-W, Multi-scale analysis, Grain size, Contamination, Hardness, Corrosion.



Université de La Rochelle



Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement UMR 7356 CNRS
Bât. Marie Curie, Av. Michel Crépeau 17042 La Rochelle Cedex