



**HAL**  
open science

# Relations entre structures, comportements à la corrosion et propriétés tribologiques des revêtements de NiW

Dewis Figuet

► **To cite this version:**

Dewis Figuet. Relations entre structures, comportements à la corrosion et propriétés tribologiques des revêtements de NiW. Matériaux. Université de La Rochelle, 2020. Français. NNT : 2020LAROS026 . tel-03356120

**HAL Id: tel-03356120**

**<https://theses.hal.science/tel-03356120>**

Submitted on 27 Sep 2021

**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.



LA ROCHELLE UNIVERSITÉ

ÉCOLE DOCTORALE  
EUCLIDE

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE)

THÈSE

présentée par :

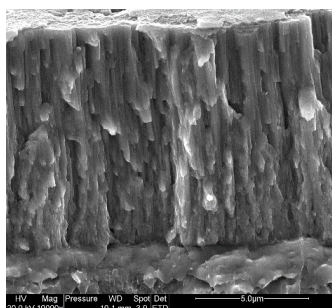
Dewis FIGUET

soutenue le 03 Décembre 2020

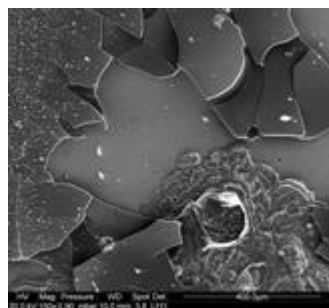
pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle

Discipline : Génie des matériaux

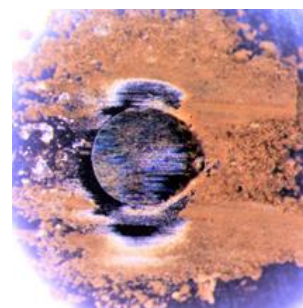
**Relations entre structures, comportements à la corrosion et propriétés tribologiques des revêtements de  $Ni_xW_{1-x}$**



*Microstructure*



*Corrosion*



*Tribologie*

JURY :

Olivier DEVOS  
Alain BILLARD  
Christine BOHER  
Luc PICHON  
Catherine SAVALL  
Nicolas STEIN

Pr, Université de Bordeaux I2M  
Pr, FEMTO-UTBM Montbéliard  
MCF HDR, Centre ICA-Albi  
Pr, Institut P' UPR CNRS  
MCF HDR, La Rochelle Université  
Dr, Institut Jean Lamour

*Examineur*  
*Examineur*  
*Rapporteur*  
*Examineur*  
*Examinatrice*  
*Rapporteur*

Jean-Luc GROSSEAU-POUSSARD  
Juan CREUS

Pr, La Rochelle Université  
Pr, La Rochelle Université

*Directeur de thèse*  
*Co-directeur de thèse*





## REMERCIEMENTS

Je souhaite en premier lieu adresser mes remerciements aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer mes travaux. Merci à Mme Boher Christine et à M. Stein Nicolas d'avoir rapporté mon manuscrit de thèse. Merci au Pr. Devos Olivier d'avoir accepté d'être président du jury. Merci au Pr. Billard Alain et au Pr. Pichon Luc d'avoir accepté de faire partie du jury. Je vous remercie également pour l'ensemble de vos remarques, critiques et questions qui m'ont permis d'apprécier vos expériences dans les domaines de la corrosion et de la tribologie.

Je remercie la Région Poitou-Charentes (et Nouvelle-Aquitaine désormais) pour le financement de mes travaux pour ces trois années. Ces travaux de thèse se sont déroulés dans l'axe E4 " Durabilité, Microstructure, Protection et Revêtements " au sein du laboratoire LaSIE (UMR-CNRS 7356). Je remercie tout d'abord les directeurs de l'école doctorale Euclide David Waterman et Karim Aït-Mokhtar, le directeur du laboratoire LaSIE Xavier Feaugas et le directeur de l'axe E4 Gilles Bonnet pour mon intégration au sein du laboratoire et au sein de l'équipe et notamment pour les conseils et les pistes d'exploration.

Je tenais à exprimer ma profonde reconnaissance et à remercier grandement mes directeurs et encadrants de thèse, Jean-Luc Grosseau-Poussard, Juan Creus et Catherine Savall. Merci à Jean-Luc de m'avoir guidé dans ce domaine, qu'est la tribologie, de m'avoir soutenu dans des moments où la motivation était absente, de partager mes doutes et trouver des solutions ensemble et je n'oublierai, bien sûr, pas cette compilation de moments de réflexion pour lier mes résultats entre eux. Merci à Juan pour ton encadrement sur la corrosion, tes conseils tout au long de la thèse et ta présence pour les différents congrès auxquels nous avons pu assister. Merci à Cathy qui a ce côté très humain et qui rassure toujours, et pour tes conseils. C'était très agréable de travailler avec vous et j'espère être amené à vous revoir (et à retravailler avec vous).

Merci à l'ensemble des personnes extérieures au laboratoire qui ont pu contribuer à cette thèse. Merci au Pr. Billard Alain pour m'avoir accueilli au sein de l'institut FEMTO-UTBM de Montbéliard, pour sa disponibilité et pour sa partici-

pation à l'élaboration des revêtements PVD. Merci à Denis Mangin de l'Université de Lorraine pour la faisabilité d'analyses SIMS. Enfin, merci également à Carine Churlaud du laboratoire LIENSs de La Rochelle Université pour les analyses ICP.

Je remercie Stéphane Cohendoz et Claire Boulesteix. Je remercie mes deux collègues avec qui j'ai pu partager cette fameuse machine de scratch. C'était très enrichissant de s'entraider. Merci également à Christelle Rébéré qui m'a grandement aidé tout au long de ma thèse, que ce soit pour la Fluorescence X ou encore l'absorption atomique. Heureusement qu'elle était là pour de nombreuses choses et je l'en remercie beaucoup pour cela. Je remercie également Cyril Berziou, notamment pour les essais TDS et pour ces petites discussions du matin assez drôles. Je remercie enfin Bruno Peraudeau et Mathieu Lemaire pour leurs sympathies et leurs talents de bricoleurs. Merci à Abdelali Oudriss pour sa présence lors d'essais de nano-indentation et pour sa disponibilité pour m'aider sur d'éventuelles interprétations de résultats. Merci à Egle Conforto et à Guillaume Lotte, qui m'ont beaucoup aidé, dans la prise d'images MEB, et de par leurs disponibilités pour m'avoir aidé pour le métalliseur et les cryofractures.

Merci à l'ensemble des permanents que j'ai pu rencontrer : René, Fernando, Philippe R., Marc, Gigi (pour la compétition de qui arrivera en premier le matin), Patrick C., Philippe P. (pour les mémorables discussions des TP optiques), Jamaa, Stéphanie (mon binome de TP Eigs), Josseline (de m'avoir intégré au sein de l'équipe TP), Dao (pour les essais de SECM), Sebastien, Céline R., Daniel (pour sa joie de vivre et son passage au laboratoire) et le dernier, le meilleur, merci à Rémy.

Merci à l'ensemble des gestionnaires pour m'avoir accompagné dans les démarches administratives, pour leurs disponibilités et leurs enthousiasmes : Camille Moinard, Karine Planchet, Samira El Amrani, Nadine Seguin, Jérémy Jamin et Martine Coutant-Rauturier.

Je remercie notamment deux doctorants, Alice Martin et Thomas Kepa, qui ont beaucoup compté pour moi. Tout d'abord, Alice qui est devenue très rapidement ma colocataire de bureau, qui est passée du bureau derrière moi au bureau devant moi, sûrement pour mieux me parler dans le bureau des doctorants, puis ensuite dans le bureau B227. Merci de m'avoir supporté durant ces trois années et d'avoir fait de notre bureau un lieu paisible et agréable. Je me souviendrai toujours de ces escapades au distributeur et notamment de la tribologie qu'on a pu exploiter ces dernières semaines. Chercher le café ensemble a été une véritable tradition, dommage qu'elle ne pourra plus se perpétuer. Courage à toi pour ces prochains jours, j'espère que tout ira bien pour toi par la suite. Ensuite, Thomas, toi qui était tout jeune quand on s'est réellement parlé, merci pour toutes ces soirées / week-ends trop

agréables, pour ces pauses le matin dans le bureau qui sera bientôt à toi par ailleurs. Une pile sur patte qui va me manquer. Ne te laisse pas corrompre par les adultes et continue d'aimer les Disney. Je remercie également Mathieu Robineau pour toutes les soirées jeux qu'on a pu partager et pour sa bienveillance, pour ses blagues hyper drôles et notamment sa compréhension. Des personnes que je n'oublierai jamais !

Je remercie tous les doctorants, post-doctorants, stagiaires qui ont pu passer par le laboratoire durant les trois années où j'y étais. Merci à Romain LB (Courage pour ta future thèse), Julien (Torty, ces années que j'ai pu passer en face de toi), Kahina (et Lalou aussi, pour moi tu fais partie de l'équipe), Alexandre (pour les réfs Kaamelott), Benjamin G. (Benben), Pierre (Pedro), Walid (c'était un plaisir de travailler avec toi!), Julia (notamment de m'avoir hébergé pour ces derniers mois difficiles et d'avoir passé de bons moments), Nolwenn, Fabien, Claire, Clément, Mohamad, Mohcin, Ismail, Yossra, Shadi, Alexis, Lucas, Malo, Romain T., Caroline T., Caroline M., Rym, Germain, Pierre (Paps), Livia. J'espère n'avoir oublié personne. Merci pour l'ambiance apportée au sein du labo, des soirées, des sorties et pleins d'autres événements qu'on a pu faire.

La meilleure pour la fin, je remercie grandement ma compagne Céline Arrighi, thésarde que j'ai pu rencontrer notamment au LaSIE. Je me rappelle encore de toi quand on partageait un placard, une sorbonne ou encore une cellule. Elle a su me soutenir pendant cette période, me réconforter dans les moments où ça n'allait pas. Merci à elle pour tous les moments passés et à venir. Je remercie également ma famille et mes amis d'école qui m'ont permis de me motiver tout au long de cette thèse.

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

<b>Ae</b>	Émission acoustique (%)	<b><math>b_a</math></b>	Pente anodique de Tafel (V)
<b>AFM</b>	Atomic Force Microscope	<b><math>b_c</math></b>	Pente cathodique de Tafel (V)
<b>BSE</b>	Back Scattered Electrons	<b><math>C_{dl}</math></b>	Capacité de double couche électrochimique (F.cm <sup>2</sup> )
<b>CPE</b>	Constant Phase Element	<b><math>C_{eff}</math></b>	Capacité efficace réelle (F.cm <sup>2</sup> )
<b>CFC</b>	Cubique face centrée	<b><math>\chi^2</math></b>	Erreur issue de la modélisation des spectres d'impédance
<b>EBSD</b>	Electron Back Scattered Diffraction	<b><math>E_{corr}</math></b>	Potentiel de corrosion (V)
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X	<b><math>E_{IT}</math></b>	Module élastique (GPa)
<b>ECS</b>	Électrode au Calomel Saturé	<b><math>E_{OCP}</math></b>	Potentiel à l'abandon (V)
<b>ED</b>	Électrodéposition	<b><math>E_p</math></b>	Potentiel de piqûre (V)
<b>EDS</b>	Energy Dispersive Spectroscopy	<b><math>E_{pp}</math></b>	Potentiel de repassivation (V)
<b>ESH</b>	Électrode Standard à Hydrogène	<b><math>F_n</math></b>	Force normale (N)
<b>ICP</b>	Inductively Coupled Plasma	<b><math>F_t</math></b>	Force tangentielle (N)
<b>Im(Z)</b>	Partie imaginaire de l'impédance Z	<b>HV<sub>IT</sub></b>	Dureté Vickers instrumentée (GPa)
<b>JCPDS</b>	Joint Committee on Powder Diffraction Standards	<b><math>j_{corr}</math></b>	Densité de courant de corrosion (A.cm <sup>2</sup> )
<b>MEB</b>	Microscope électronique à balayage	<b><math>\mu</math></b>	Coefficient de frottement
<b>MET</b>	Microscope électronique à transmission	<b>n</b>	Paramètre électrochimique liée à une CPE
<b>NiW</b>	Nickel-Tungstène	<b>OCP</b>	Open Circuit Potential
<b>Postscan</b>	Balayage de l'indenteur à faible force après la faisabilité de la rayure	<b><math>P_d</math></b>	Pénétration sous charge ( $\mu\text{m}$ )
<b>Prescan</b>	Balayage de l'indenteur à faible force avant la faisabilité de la rayure	<b><math>P_{HAMILTON}</math></b>	Pressions de contact établies lors de l'établissement d'un frottement (MPa)
<b>PVD</b>	Physical Vapour Deposition	<b><math>P_{HERTZ}</math></b>	Pressions de contact établies pour un frottement nul (MPa)
<b>Re(Z)</b>	Partie réelle de l'impédance Z	<b>Q</b>	Capacité liée à une CPE ( $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^n$ )
<b>SAA</b>	Spectroscopie d'Absorption Atomique	<b><math>R_a</math></b>	Rugosité moyenne (nm)
<b>SE</b>	Secondary Electrons	<b><math>R_d</math></b>	Pénétration résiduelle ( $\mu\text{m}$ )
<b>SIE</b>	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	<b><math>R_e</math> ou <math>R_s</math></b>	Résistance d'électrolyte ( $\Omega.\text{cm}^2$ )
<b>SIMS</b>	Secondary Ion Mass Spectrometry	<b><math>R_P</math></b>	Résistance de polarisation ( $\Omega.\text{cm}^2$ )
<b>Stéréo</b>	Microscope optique à champ large	<b>T</b>	Température (°C)
<b>XRF</b>	$\mu$ -Fluorescence X	<b><math>2\theta</math></b>	Angle de diffraction (°)

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>10</b>
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b>	<b>14</b>
A. Élaboration et état métallurgique des revêtements métalliques . . . . .	15
A.1 Introduction aux techniques d'élaboration . . . . .	15
B. Morphologie et microstructure des dépôts de NiW . . . . .	19
B.1 Morphologie . . . . .	19
B.2 Structure cristallographique . . . . .	22
B.3 Taille de grains . . . . .	24
B.4 Microdureté des revêtements . . . . .	25
C. Comportements électrochimiques des revêtements de NiW . . . . .	28
C.1 Cas des revêtements de nickel . . . . .	28
C.2 Cas des revêtements de NiW . . . . .	29
D. Étude de l'adhérence des revêtements . . . . .	30
D.1 Description de la méthodologie et essais associés . . . . .	31
D.2 Essai de rayure sur les dépôts de Ni et de NiW : influence de l'état métallurgique . . . . .	35
E. Étude des propriétés de surface . . . . .	36
E.1 Déformations et contraintes de surface . . . . .	36
E.2 L'apport de l'environnement : notion de troisième corps . . . . .	38
E.3 La dégradation des surfaces et l'usure . . . . .	39
E.4 Cas des dépôts de Ni . . . . .	41
E.5 Cas des revêtements de NiW . . . . .	42
<b>Chapitre II : Démarches et acquis des revêtements de NiW</b>	<b>45</b>
A. Élaboration des revêtements . . . . .	46
A.1 Substrats et préparation de surface . . . . .	46
A.2 L'électrodéposition . . . . .	47
A.3 PVD (Physical Vapour Deposition) . . . . .	53
B. Mise en oeuvre des différents essais . . . . .	54
B.1 Organisation des essais . . . . .	54
B.2 Procédures électrochimiques . . . . .	55
B.3 Procédures des essais mécaniques . . . . .	62
C. Analyses d'éléments chimiques . . . . .	69

C.1	Dosage d'éléments en solution . . . . .	69
C.2	$\mu$ -Fluorescence X . . . . .	70
C.3	Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) . . . . .	71
D.	Analyses cristallographiques et morphologiques . . . . .	71
D.1	Diffraction des Rayons X (DRX) . . . . .	71
D.2	Spectroscopie Raman . . . . .	75
D.3	Microscopie à Force Atomique (AFM) . . . . .	75
D.4	Microscopie électronique à balayage (MEB) . . . . .	76
E.	Résultats issus de précédents travaux . . . . .	77
<b>Chapitre III : États métallurgiques des revêtements</b>		<b>80</b>
A.	Composition des alliages de NiW . . . . .	82
A.1	Relations entre paramètres d'élaboration et teneur en W . . . . .	82
A.2	Évaluation des différentes contaminations au sein des revêtements . . . . .	82
B.	Morphologie des différents revêtements . . . . .	86
B.1	Morphologie de surface . . . . .	86
B.2	Rugosité des revêtements . . . . .	92
B.3	Coupes transverses par cryofractures . . . . .	92
B.4	Discussions entre rugosité, morphologie et taille d'objets . . . . .	95
C.	Étude la structure cristallographique . . . . .	96
C.1	Texture et orientation préférentielle . . . . .	96
C.2	Effet du tungstène sur le paramètre de maille . . . . .	98
C.3	Analyse de la taille de grains . . . . .	100
D.	Analyse des propriétés de dureté des matériaux . . . . .	104
D.1	Étude de l'action de la force normale sur le module d'Young et la dureté Vickers . . . . .	104
D.2	Étude de l'addition de tungstène sur le module d'Young et la dureté Vickers . . . . .	106
<b>Chapitre IV : Résistance à l'abrasion et à l'usure</b>		<b>115</b>
A.	Essais de micro-rayure . . . . .	117
A.1	Généralités sur un essai de micro-rayure . . . . .	117
A.2	Évolution des paramètres à l'issue des essais de rayure pour les différents revêtements . . . . .	118
A.3	Morphologie des rayures . . . . .	121
A.4	Charges critiques . . . . .	130



## TABLE DES MATIÈRES

---

A.5	Relations entre dureté et résistance à l'abrasion / adhérence des revêtements .....	132
B.	Essais de tribologie .....	136
B.1	Généralités sur un essai de tribologie .....	136
B.2	Évolution du coefficient de frottement des revêtements .....	137
B.3	Observations après essais de tribologie .....	140
B.4	Évolutions chimiques des pistes d'usure .....	147
B.5	Évolutions des paramètres d'usure .....	150
B.6	Analyse des distributions de contraintes .....	153
B.7	Discussions .....	155
<b>Chapitre V : Caractérisation de la résistance à la corrosion des revêtements de NiW</b>		<b>160</b>
A.	Étude de la porosité des revêtements .....	162
A.1	Répartition des porosités .....	162
A.2	Relations entre porosités et paramètres métallurgiques .....	165
B.	Comportement à la corrosion en milieu salin après 1h d'immersion ...	168
B.1	Évolution du potentiel d'abandon .....	168
B.2	Courbes de polarisation des revêtements après 1h d'immersion	170
B.3	Observations de l'état de dégradation des revêtements .....	174
B.4	Influence des paramètres métallurgiques .....	178
C.	Étude en immersion longue durée .....	181
C.1	Étude des mécanismes de dégradation lors d'immersions de longue durée .....	181
C.2	Caractérisation des états de surface après corrosion .....	188
C.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	199
C.4	Discussion : relations états métallurgiques et corrosion naturelle	213
<b>Conclusions et perspectives</b>		<b>218</b>
<b>Annexes</b>		<b>245</b>

INTRODUCTION

Les matériaux nanocristallins sont connus pour bénéficier de propriétés physiques et chimiques améliorées et parfois nouvelles par rapport à leurs analogues à gros grains. Ils sont ainsi utilisés dans de nombreux domaines (automobile, aéronautique, électronique, ...). Et leurs voies d'élaboration font l'objet d'un grand intérêt dans l'objectif d'obtenir des matériaux mécaniquement durs et résistants face à la corrosion et à l'usure. L'optimisation des structures, soumises à des sollicitations environnementales (corrosion atmosphérique, marine, ...) et mécaniques (usure, fragilisation, ...), et fabriquées à partir de ces matériaux nanocristallins, devient alors un challenge économique et de durabilité des matériaux.

Dans le cadre de la politique de remplacement du chrome dur mise en place suite aux nouvelles contraintes environnementales en lien avec la réglementation REACH, les alliages de NiW se révèlent être des candidats intéressants de par leurs bonnes propriétés physico-chimiques et mécaniques. Dans ce cadre-là, plusieurs études ont déjà été réalisées au laboratoire LaSIE. Il a été notamment montré que les alliages de NiW élaborés sous la forme de revêtement pour plusieurs teneurs en W pouvaient être contaminés par différentes natures et quantité de polluants ce qui influençait également d'autres caractéristiques microstructurales comme la taille de grains et la texture cristallographique ; et ces aspects n'étaient pas sans conséquence sur des propriétés mécaniques comme la dureté. Par ailleurs, la morphologie nodulaire des revêtements a aussi été mise en évidence et certaines autres caractéristiques de surface (rugosité, présence de joints de colonies, ...) ont été corrélées aux mécanismes de dégradation localisée. Cependant, seul le W contrôlait le comportement en corrosion des alliages en milieux désaérés acides et alcalins. Pour analyser les propriétés de dureté, la concurrence entre deux mécanismes a été soulignée : l'émission de dislocations et le cisaillement des joints de grains. Toutefois, la prédominance de l'un ou l'autre dépendait largement de paramètres métallurgiques tels que la texture cristallographique et la nature des joints de grains.

Pour aller plus loin dans la compréhension de ces phénomènes, les objectifs de ces travaux sont liés à une volonté de poursuivre la recherche du lien entre états mé-

tallurgiques et propriétés de surface pour les alliages de NiW. Dans un premier temps, deux métallurgies obtenues au moyen de deux procédés d'élaboration différents vont permettre de comparer les revêtements à iso-composition. Dans cette démarche, des revêtements PVD du même type que ceux des travaux de Lagarde [Lagarde, 2017] seront réalisés, mais dans des conditions différentes afin de chercher à diminuer les contaminations. De nouvelles formulations en électrodéposition s'ajouteront également à la gamme d'alliages cristallins déjà établie dans les précédents travaux. Une approche multi-échelle sera alors considérée afin de mieux comprendre les propriétés fonctionnelles de ces alliages. Une attention particulière sera à nouveau accordée au rôle de la taille de grains en relation avec d'autres caractéristiques structurales. En outre, dans l'objectif d'une alternative au chrome dur, il est nécessaire de considérer des propriétés de surface comme la résistance à la corrosion, à l'usure et à l'abrasion afin de s'interroger sur une possible supériorité ou au moins équivalence de certaines de ces propriétés des revêtements de NiW. Dans cet objectif, ces derniers seront soumis notamment à des essais tribologiques ainsi qu'à des nouveaux environnements agressifs.

Le manuscrit s'articule autour de 5 chapitres. Le chapitre I est une veille bibliographique sur les caractéristiques principales des revêtements de NiW. Tout d'abord, des généralités sont rappelées sur les procédés et mécanismes d'élaboration des revêtements soit par électrodéposition soit par pulvérisation ionique. Ensuite sont présentés des aspects microstructuraux (morphologie, phase, texture, composition chimique, ...) au regard des conditions d'élaboration. Puis, certaines propriétés fonctionnelles des revêtements sont énoncées. Par exemple, le comportement électrochimique dans un milieu salin et les propriétés de surface (abrasion, usure) des alliages de NiW sont examinés.

Le chapitre II est consacré à la présentation des méthodes et outils mis en œuvre dans ce travail. Cela comprend notamment les conditions préparatoires et d'élaboration des différents dépôts ; dans le cas de l'électrodéposition, les électrolytes associés aux différents teneurs en W sont présentés. De plus, les techniques de caractérisation des microstructures (DRX, MEB, AFM, ...) et d'analyse de composition chimique ( $\mu$ -Fluorescence X, l'EDS et le SIMS) sont évoquées. Il en est de même pour les outils dédiés aux essais de corrosion (SIE, polarisation, ...) ou aux essais mécaniques (indentation instrumentée, essai de rayure, tribologie). Enfin, dans ce chapitre on trouve également une partie qui rassemble les principaux résultats déjà obtenus au laboratoire LaSIE dans le cadre des activités antérieures consacrées à ces revêtements de NiW.

Le chapitre III décrit les états métallurgiques des revêtements de Ni et de

NiW élaborés dans le présent travail. La composition chimique des alliages est analysée avec une attention particulière portée aux contaminations y compris celle par des éléments légers (H, O, C). Puis, d'autres éléments de microstructure comme la morphologie et la taille de grains ou de nodules sont explicités pour les différents matériaux. Enfin, une dernière partie est dédiée à la caractérisation de la dureté et du module d'Young des alliages, en se référant aux travaux antérieurs du domaine.

Le chapitre IV est entièrement dédié à l'étude de la tenue à l'abrasion et l'adhérence des revêtements de NiW. Cela est fait au moyen des essais de rayure. Puis les propriétés tribologiques (frottement et usure) sont investiguées à partir d'essais de frottement dans une configuration sphère-plan. Les conditions initiales de chaque type d'essai sont précisées. En outre, des analyses structurales complémentaires sont menées en surface et à l'intérieur des rayures ou bien des pistes d'usure pour mieux appréhender les mécanismes d'endommagement et d'usure des différents revêtements. Ceux-ci sont discutés en relation avec certaines caractéristiques microstructurales.

Le chapitre V étudie et analyse le comportement des alliages de NiW en milieu salin neutre aéré vis-à-vis de la corrosion. En préalable, les porosités ouvertes au sein des revêtements sont examinées. Des essais de polarisation cyclique sont réalisés afin de mettre en avant le comportement à la corrosion localisée des revêtements. De manière similaire, des immersions longue durée sont mises en place pour évaluer leur résistance face à la corrosion naturelle. Enfin, les différents résultats sont discutés afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation des alliages de NiW.



CHAPITRE I \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_ SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

## A. **Élaboration et état métallurgique des revêtements métalliques**

Les voies d'élaboration des matériaux nanostructurés sont nombreuses et présentent chacune leur particularité. Du fait de la diversité des métaux pouvant être électrodéposés et de l'incorporation plus aisée de fortes teneurs d'éléments de transition en pulvérisation, ces deux techniques seront privilégiées.

### A.1 **Introduction aux techniques d'élaboration**

#### A.1.1 **Électrodéposition**

L'électrodéposition est une technique très courante dans de nombreux domaines. Cette technique repose sur la réduction d'ions métalliques à la surface d'un métal par l'application d'un courant électrique externe. Cette technique de dépôt par voie aqueuse est simple, mettant en œuvre deux électrodes, un générateur de courant et un bain de formulation complexe. De ce fait, des réactions d'oxydo-réduction sont mises en jeu à chaque électrode. Aux anodes, il y aura une oxydation. Dans de nombreux cas, l'oxydation conduit à la dissolution de l'anode libérant ainsi des ions métalliques dans l'électrolyte. A la cathode, il y aura une réaction de réduction, et parmi les espèces susceptibles de se réduire, les ions métalliques présents vont se réduire en métal. Le revêtement se forme ainsi sur la cathode. L'électrodéposition fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires comme décrit dans la Figure I.1 [Pauvovic et al., 1999] [Amblard et al., 1981]. Suivant les dépôts désirés, il est possible d'ajouter dans le bain des additifs tels que des brillanters, agents mouillants, ... qui permettent l'amélioration des dépôts. En effet, de nombreux auteurs évoquent notamment l'addition de chlorure d'ammonium et de bromure de sodium qui permettraient respectivement une vitesse de dépôt plus rapide et une conductivité ionique plus forte [F. Alesary et al., 2019] [Wang et al., 2015] [Younes and Gileadi, 2002]. Le bromure de sodium est également utilisé dans quelques travaux en adéquation avec le citrate de sodium, complexant du Ni et du W. Il permettrait la réduction des contraintes résiduelles lors du dépôt, entraînant une réduction voire une disparition des fissures [Das et al., 2017]. Néanmoins, quelques travaux se distinguent par l'utilisation de brillanters tels que le glycérol [Elias and Chitharanjan Hegde, 2015].

La première étape du processus d'électrodéposition est le transport de l'ion métallique hydraté (ou du complexe hydraté) de l'électrolyte vers la cathode. Lors du passage par la couche de diffusion et la double couche d'Helmholtz, le complexe



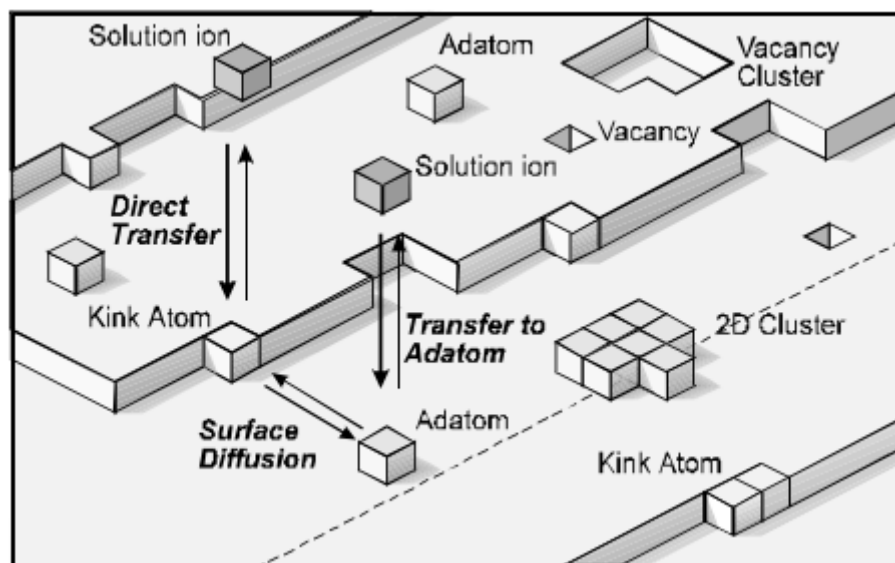


FIGURE I.1 – Premiers stades de formation des revêtements [Mai, 2003]

hydraté perd quasiment la totalité de son hydratation afin de s'adsorber sur la surface de la cathode, sous forme d'adatom. Par la suite, la formation d'adatoms est accompagnée de transfert de charge et de formation de clusters à la surface de la cathode par diffusion des adatoms. Finalement, les clusters créés en surface se regroupent par minimisation de l'énergie de surface et amènent à la formation de noyaux stables et donc de dépôt.

La morphologie et la microstructure du revêtement dépendront alors de la compétition entre plusieurs mécanismes de croissance. Lors de l'adsorption des espèces métalliques, des éléments légers sont également adsorbés. De par leur présence, ils entraînent un blocage de la croissance des grains et se ségrègent par la suite aux joints de grains [Wasekar et al., 2019]. De plus, selon les orientations cristallines, les grains croissent de façon anisotrope. En effet, les adatoms formés à la surface, regroupés sous formes de clusters, vont croître perpendiculairement par rapport au substrat mais également parallèlement pour former des grains [Loubna, 2013]. D'autres facteurs tels que les paramètres d'élaboration peuvent influencer les mécanismes de germination des grains. Les travaux de Godon ont notamment permis de mettre en avant différents types de microstructure en fonction des conditions d'élaboration testées et en particulier en fonction des densités de courant établies [Godon et al., 2010].

### A.1.2 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

#### A.1.2.a Principe et généralités

L'élaboration par Dépôt Physique en phase Vapeur ou Physical Vapour Deposition (PVD) est très répandue pour les couches minces (nitrures, carbures, ...) [Rane et al., 2018] [Mattox, 2010] [Fauchais, 2013]. La technique la plus utilisée est la pulvérisation cathodique. Le principe de base se résume par le bombardement d'une cible métallique par un faisceau d'ion Ar sous faible pression. Les particules solides arrachées passent à l'état de vapeur. Ensuite, le transport des vapeurs métalliques vers le substrat et la condensation à la surface de ce dernier permettent la formation du dépôt selon un mécanisme de germination/croissance.

La technique utilisée lors de nos travaux est la pulvérisation cathodique magnétron [Billard and Perry, 2005]. Cette dernière a l'avantage de permettre la déposition d'alliages comportant des températures de fusion très différentes, tel que pour le nickel (1455 °C) et le tungstène (3422 °C). De plus, le système magnétron est composé d'un ensemble d'aimants de polarités inverses (Figure I.2), qui, par la création d'un champ magnétique orthogonal au champ magnétique de décharge, entraînera le piégeage des électrons secondaires réémis lors de la pulvérisation et l'accroissement de possibilité de rencontre d'un ion d'argon. Ces dernières étapes entraînent la formation d'un plasma dense en surface de la cible ainsi d'une augmentation du courant de décharge et donc de la vitesse de dépôt.

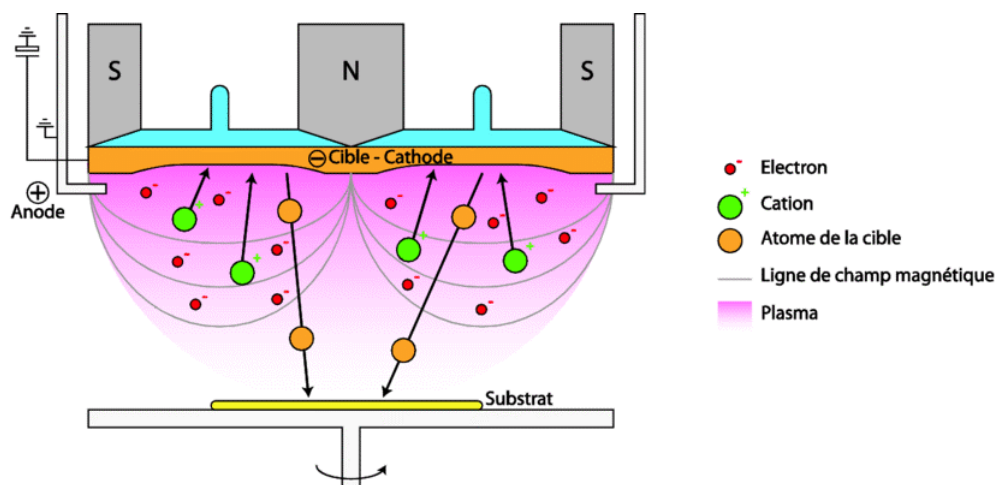


FIGURE I.2 – Principe de la pulvérisation cathodique magnétron [Schelcher, 2012]

Afin d'éviter toute formation d'oxydes, le procédé s'établit dans un réacteur étanche mis sous atmosphère inerte, en général de l'argon. Lors du procédé, la cible est polarisée négativement sous une faible pression (1 à 10 Pa) dans le but d'établir

une différence de potentiel significative et une décharge électrique entre la cathode (cible) et l'anode (parois du réacteur). Cette dernière va alors créer une ionisation ainsi que la formation de cations d'argon ( $\text{Ar}^+$ ). De plus, la différence de potentiel entre les parois et la cible engendre l'accélération des cations d'argon qui impactent directement la surface de la cible. Cette collision s'accompagne d'un transfert d'énergie des cations d'argon aux atomes de la cible. Ceux-ci sont alors éjectés et projetés en direction du substrat à revêtir. L'atome de la cible, une fois déposé, change d'état et émet un nombre d'électrons secondaires entretenant la décharge électrique. Le principal mécanisme de pulvérisation repose ainsi sur le transfert d'énergie cinétique entre les cations d'argon et les atomes de la cible [Bergmann, 2014].

### A.1.2.b Nucléation / Croissance

Le transport de la matière de la cible au substrat est le mécanisme qui intervient principalement dans l'homogénéité et l'épaisseur du revêtement [Bergmann, 2014]. Lors de la pulvérisation de la cible, les atomes éjectés peuvent perdre leur énergie par de multiples collisions avec d'autres atomes, le nombre de collisions étant proportionnel à la distance parcourue par l'atome. Afin d'optimiser le transport des atomes pulvérisés de la cible vers le substrat, la distance est souvent modifiée pour diminuer ce nombre de collisions et ainsi, réduire le nombre de défauts et la porosité du revêtement. Cela permet également la bonne homogénéité en composition et en épaisseur [Billard and Perry, 2005].

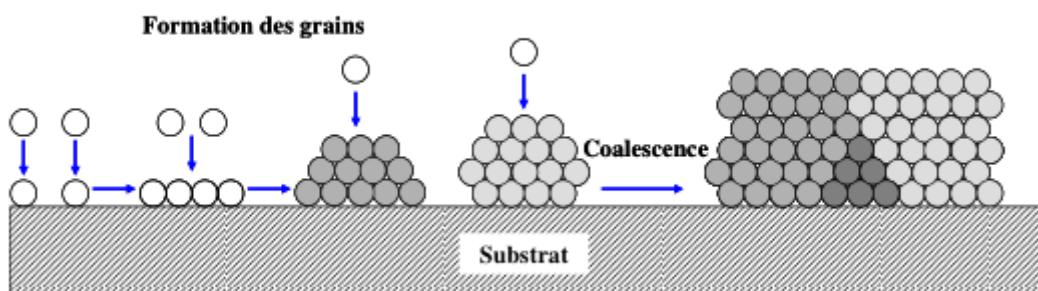


FIGURE I.3 – Processus de germination / nucléation des grains

Le processus de nucléation semble relativement similaire à celui du procédé d'électrodéposition (Figure I.3). Il consiste à favoriser l'adsorption des atomes pulvérisés sur la surface suivie d'une diffusion de ces atomes vers des sites de nucléation. Des regroupements d'atomes, clusters, sont alors générés et vont croître jusqu'à toucher le cluster suivant, et ainsi recouvrir entièrement la surface du substrat à revêtir. De même que pour l'électrodéposition, il y aura une compétition entre germination

et croissance, entraînant une taille de grains plus ou moins importante [Billard et al., 2018].

## B. Morphologie et microstructure des dépôts de NiW

### B.1 Morphologie

Les revêtements électrodéposés mènent très souvent à des morphologies très différentes (fibres, nodules, pyramides, ...). Ces caractéristiques s'expliquent par de nombreux facteurs participant aux mécanismes de déposition. En électrodéposition le champ électrique est perpendiculaire au substrat. La croissance des grains se fait ainsi dans le sens du champ électrique. Pour des revêtements de NiW électrodéposés, Allahyarzadeh et al. [Allahyarzadeh et al., 2016] montrent notamment des nanofibres qui s'étendent sous forme de colonnes jusqu'au substrat. Ruan et al. confirment également cette tendance et mettent en avant une influence de la densité de courant [Ruan et al., 2008]. Les coupes transverses associées aux essais de Ruan sont présentées en Figure I.4. Lors de l'addition de tungstène, la morphologie de surface devient nodulaire [Sassi et al., 2012] [Quiroga Argañaraz et al., 2012] [Zecca, 2013]. Les colonnes/fibres aboutissent en surface à des colonies et en particulier à une morphologie nodulaire. L'apport de courants pulsés simples et/ou pulsés permet également un affinement des colonnes tel que nous pouvons le voir dans la Figure I.4. Néanmoins, plusieurs études mettent en évidence différentes morphologies pour les revêtements de nickel. Elles sont très variables, passant de nodulaire (voire de type « chou-fleur ») à pyramidale, suivant plusieurs facteurs [Li, 2007] [Wojciechowski et al., 2017]. Le facteur le plus influent d'après la littérature est lié à la formulation du bain d'électrodéposition, en particulier la présence d'additifs organiques ou inorganiques et d'agents complexants. Le second facteur est lié aux paramètres électriques et particulièrement à la densité de courant utilisée. Ainsi, les dépôts de nickel pur issus de bains utilisant un complexant de type citrate présentent une morphologie de surface « nodulaire » [Bigos et al., 2021]. Alors que les dépôts de nickel pur issus des bains de Watts ou de type sulfamate présentent une morphologie de surface de type pyramidale. Certains auteurs soulignent également une morphologie plus fine ainsi qu'une densité de fissures très prononcée en fonction du pH lors de l'utilisation de bains citrate [Suvorov et al., 2018] [Bigos et al., 2013].

Des espèces chimiques de l'électrolyte sont susceptibles de s'adsorber et de modifier les mécanismes de germination/croissance. La plupart de ces espèces sont généralement des éléments légers. Dans le cas des revêtements de NiW, quelques

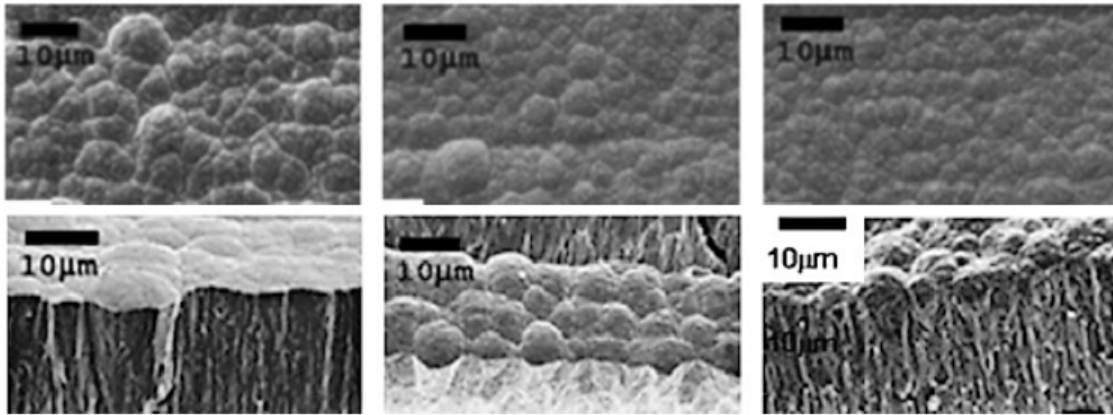


FIGURE I.4 – Microstructure des revêtements de NiW élaborés par courants continus et par courants pulsés [Ruan et al., 2008]

travaux ont mis en évidence une ségrégation préférentielle des éléments légers aux joints de grains [Savall et al., 2012] [Ma et al., 2020]. La morphologie des dépôts élaborés par PVD est extrêmement liée aux paramètres d'élaboration. Ces derniers sont souvent décrits par le diagramme de Thornton pour les procédés en voie sèche, présenté en Figure I.5. La relation entre la pression et l'énergie des atomes peut s'expliquer par la réduction de l'énergie moyenne des atomes de gaz frappant la surface du revêtement pendant le dépôt. C'est pourquoi la pression et l'énergie des particules varient avec effet inverse. La zone 1 se caractérise par des grains colonnaires avec des défauts le long des grains. Ces films ont de mauvaises propriétés mécaniques. L'augmentation de la pression d'Ar augmente le domaine de stabilité de la zone 1. La structure de la zone 1 résulte d'une faible mobilité des adatoms et de l'ombrage, et se produit donc à faible  $T / T_m$ . L'ombrage se produit lorsque des points hauts sur la surface du substrat reçoivent plus de flux d'atomes que les points bas. Il sera d'autant plus important que le flux est oblique. Ainsi, la rugosité de surface peut se développer en raison de la rugosité élevée du substrat au départ, et de la nucléation préférentielle sur les inhomogénéités de la surface ou de la forme des noyaux initiaux. La microstructure de la zone T (transition) est également dominée par des effets d'ombrage. Néanmoins, elle comporte une microstructure de grains fibreux avec de meilleures propriétés mécaniques. La microstructure dans cette zone peut être liée au début de la diffusion de surface qui permet aux atomes de migrer à la surface avant d'être recouverts par d'autres atomes. La limite de la zone T est fortement influencée par la température ou l'énergie ionique : un bombardement ionique intense pendant la croissance peut supprimer la formation de la zone 1. Le processus de croissance de la zone 2 est encore plus dominé par la diffusion des atomes déposés que la zone T. A partir de la zone 2, la microstructure devient peu

sensible à la pression du gaz de pulvérisation ou à l'énergie de bombardement. Les structures de la zone 3 se produisent à des températures élevées et sont dominées par des processus de diffusion importants [Thornton, 1986] [Rossi, 1996].

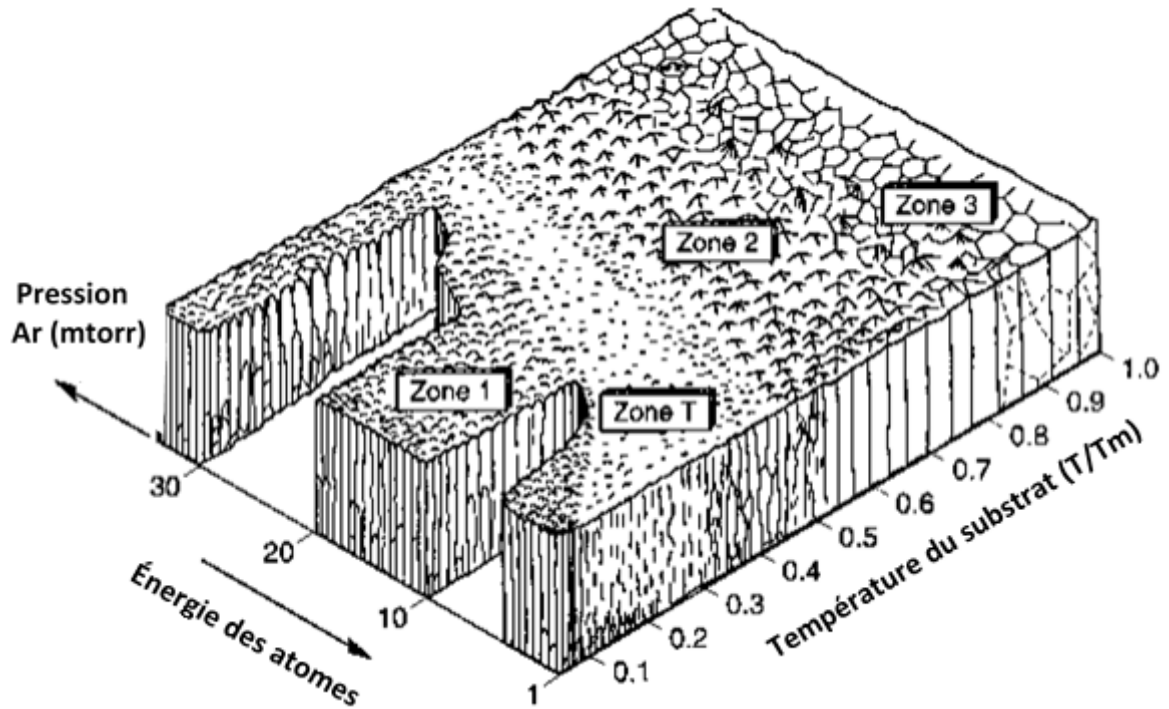


FIGURE I.5 – Diagramme de Thornton décrivant l'évolution de la température en fonction de la pression d'argon

Concernant les revêtements pulvérisés de NiW, ils montrent une morphologie quasiment similaire aux revêtements ED. Les auteurs travaillant sur les alliages de nickel montrent une morphologie de surface nodulaire et préférentiellement colonnaire en vue de coupe [Priyadarshini et al., 2011]. De plus, le procédé est connu pour permettre l'élaboration de matériaux nanocristallins, entraînant un aspect de surface très lisse comparé au procédé d'électrodéposition [Borgia et al., 2011] [Metikoš-Huković et al., 2006] [Yang et al., 2014]. Bien que les conditions d'élaboration influent sur la taille de grains et sur la taille de colonies (Figure I.5), des auteurs ont évoqué l'influence d'autres paramètres. Bastos et al. expliquent notamment que les colonies se sont formées par affinité, donnant lieu à une texture cristallographique bien précise [Bastos et al., 2006]. D'autres auteurs privilégient le fait que la composition des revêtements est le principal facteur de rassemblement des grains. En effet, ils mettent en avant des hétérogénéités de composition (enrichissement de tungstène, présence d'éléments légers et autres contaminations) à certaines jonctions de nodules/colonies [Paunovic et al., 1999] [Ruan et al., 2008].

## B.2 Structure cristallographique

La plupart des travaux de la littérature sur les alliages NiW électrodéposés s'accordent pour la formation d'une solution solide Ni(W) sur une large plage de teneur en W. D'après le diagramme d'équilibre présenté en Figure I.6.a, la solubilité maximale du tungstène dans le nickel est de l'ordre de 12 at.%. Lors d'ajout de plus fortes teneurs ( $> 12$  at.% W), le diagramme de phases (Figure I.6.a) laisse entrevoir l'apparition d'intermétalliques Ni<sub>4</sub>W, NiW, ... Toutefois, de nombreux auteurs constatent la formation d'une solution solide de tungstène dans le nickel Ni(W) pour des teneurs allant jusqu'à 20 at.% [Vernickaite et al., 2019] [Weston et al., 2010] [Obradović et al., 2001]. Ils confirment notamment la structure cubique à face centrée du nickel par l'expansion de la maille et donc l'augmentation du paramètre de maille. L'un des facteurs de cette déformation de la maille pourrait être dû au rayon atomique du tungstène ( $r = 0,127$  nm) plus grand que celui du nickel ( $r = 0,1245$  nm). De la même façon, certains auteurs mettent en avant un décalage du pic principal de diffraction vers les angles plus petits, fortement relié au paramètre de maille par la loi de Bragg [Panagopoulos et al., 2016] [Obradović et al., 2006]. Cette augmentation de la distance interatomique et du paramètre de maille en fonction de la teneur en tungstène ont été reliés à la loi de Vegard :  $a_0 = a_{Ni} + k \cdot x_W$  avec  $a_0$  le paramètre de maille de l'alliage NiW en question,  $a_{Ni}$  le paramètre de maille initial (dans ce cas celui du nickel pur),  $x_W$  la concentration atomique en tungstène et  $k$  une constante. Les travaux de Lagarde ont évoqué une saturation du paramètre de maille pour les revêtements électrodéposés qui suggère une limite de solubilité thermodynamique du W dans la matrice de Ni [Lagarde, 2017]. De plus, grâce à des calculs DFT pour des systèmes parfaits, Shakibi Nia et al. ont permis de mettre en évidence une différence entre les systèmes parfaits et les revêtements élaborés. Cela pourrait être corrélée à la contribution des joints de grains ou encore à des contaminations chimiques du revêtement, reliées notamment aux conditions d'élaboration [Shakibi Nia, 2014]. En revanche, au-delà de 20 at.% en tungstène, les revêtements sont généralement composés d'une seule phase amorphe. Plusieurs auteurs confirment cette amorphisation par observation de la morphologie de surface associée à la diffraction des rayons X (Figure I.6.b) [Chianpairot et al., 2011] [Sassi et al., 2012]. Par conséquent, les travaux de la littérature montrent une structure cristallographique évoluant en fonction de la teneur en tungstène, avec une transition cristal-amorphe aux alentours de 20 at.%.

Pour les revêtements élaborés par PVD, la structure cristallographique semble similaire aux électrodépôts. Borgia et al. mettent en avant la formation d'une structure cristalline de solution solide Ni(W) jusqu'à une teneur limite de 25 at.% [?]. A



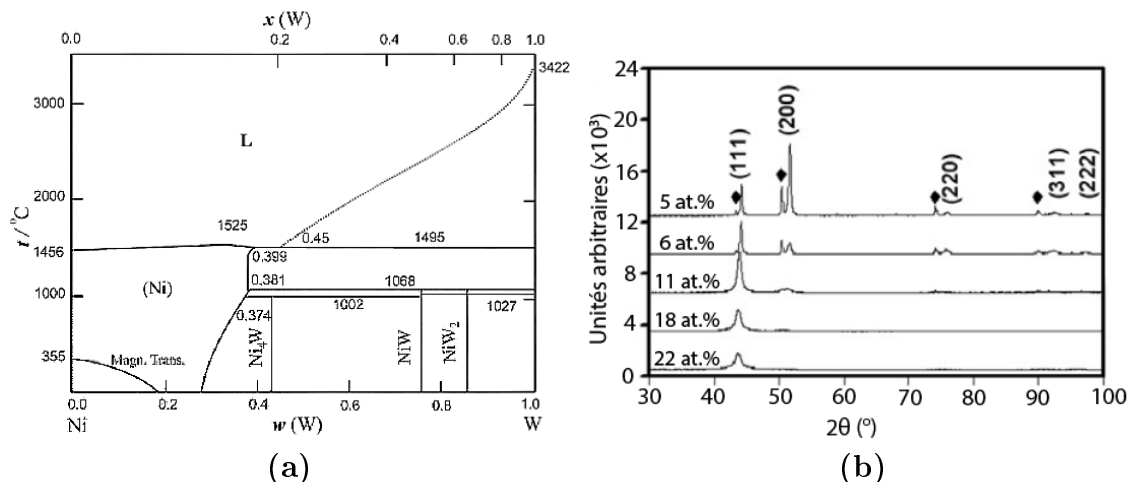


FIGURE I.6 – (a) Diagramme de phases NiW [Obradović et al., 2006]. (b) Diffractogrammes DRX des revêtements ED de Ni et NiW [Sassi et al., 2012]

partir de cette dernière, une transition est mise en place avec la présence d'intermétallique et de phase amorphe évoluant vers une phase totalement amorphe aux alentours de 50 at.%. Pour des gammes entre 20 et 26 at.% en tungstène, Aljohani et al. ont notamment confirmé la présence de phases amorphes et de l'intermétallique  $\text{Ni}_4\text{W}$  [Aljohani, 2013]. Dès 25 at.%, une phase minoritaire de tungstène  $\alpha$ -W est présente. Enfin, au-delà de 75 at.% en tungstène, une phase de tungstène  $\beta$ -W métastable est formée. La structure amorphe devient de nouveau cristalline [Borgia et al., 2011].

La texture cristallographique des revêtements électrodéposés de Ni dépend fortement des conditions d'élaboration du dépôt (pH, densité de courant, électrolyte utilisé, ...). En effet, les travaux de Shakibi Nia mettent en avant qu'un revêtement de Ni sulfamate se texture selon le plan (200), au contraire d'un revêtement de Ni citrate qui n'est pas texturé [Shakibi Nia, 2014]. Lors de l'incorporation de W (Figure I.6), la texture cristallographique des revêtements électrodéposés de NiW évolue en fonction de la teneur en tungstène. En effet, de nombreux travaux semblent montrer une non texturation des revêtements pour de faibles teneurs en tungstène ( $< 11$  at.%), similairement aux revêtements de Ni dans un bain d'électrodéposition similaire. Pour des teneurs plus fortes, cela évolue vers une texturation selon le plan (111) [Allahyarzadeh et al., 2016] [Detor et al., 2006]. Néanmoins, cette texturation est contrebalancée par des effets d'amorphisation dus à l'augmentation de la teneur en tungstène dans le nickel. Au contraire, les dépôts élaborés par PVD montrent une orientation préférentielle selon (111) lorsque la solution solide Ni(W) est majoritaire, soit jusqu'à une teneur de 75 at.% en W. Au-delà, ils se texturent selon le plan (210)

de la phase  $\beta$ -W [Borgia et al., 2011].

### B.3 Taille de grains

Plusieurs auteurs ont montré que la taille de grains est essentiellement fonction de la teneur en tungstène. Ils mettent alors en évidence une diminution de la taille de grains qui dépend de la teneur en tungstène quel que soit le procédé d'élaboration (Figure I.7) [Detor and Schuh, 2007] [Borgia et al., 2011] [Vamsi et al., 2017] [Aljohani, 2013] [Shakibi Nia, 2014] [Lagarde, 2017].

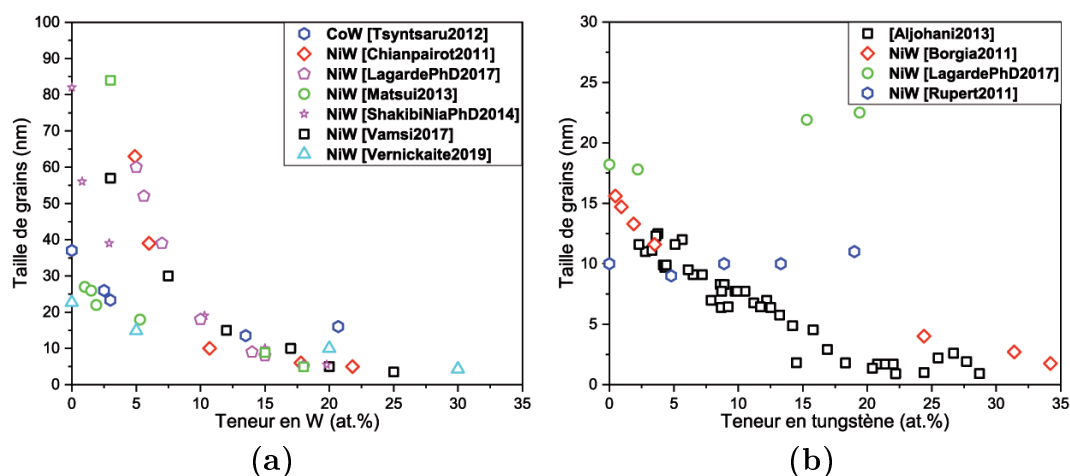


FIGURE I.7 – Évolution de la taille de grains en fonction de la teneur en W pour les revêtements ED (a) et PVD (b)

Pour les revêtements électrodéposés, la taille de grains montre clairement une corrélation avec la composition. En effet, ceci s'explique par une ségrégation préférentielle du tungstène aux joints de grains pour les plus faibles teneurs en W, entraînant une contribution des joints de grains plus importante [Detor et al., 2006] [Quiroga Argañaraz et al., 2012]. La forte incorporation de W promeut alors la nucléation et limite la germination et la croissance des grains. De plus, d'autres paramètres participent à la diminution de la taille de grains, mais restent très peu mis en évidence. Les impuretés piégées au sein du revêtement sont l'un de ces facteurs [Savall et al., 2012]. Les travaux de Savall et al. ont notamment permis de montrer une relation entre la taille de grains, la texture cristallographique et la contamination chimique des revêtements de nickel. Pour du Ni électrodéposé à partir d'un bain de Watts sans additif, il a été proposé que différentes espèces adsorbées ( $H_{ads}$ ,  $NiOH_2$  ou  $H_2$  gazeux) peuvent limiter la diffusion en surface et bloquer la croissance des cristallites afin que de nouveaux processus de nucléation se produisent [Amblard et al., 1979] [Savall et al., 2012]. Dans la littérature, les revêtements obtenus par PVD ont

généralement des tailles de grains plus petites (inférieures à 20 nm) que les électrodépôts. Néanmoins, une tendance similaire aux revêtements électrodéposés semble être constatée. En effet, on observe une quasi-linéarité de la taille de grains avec la teneur en tungstène sur la Figure I.7. Cependant, quelques travaux [Welzel et al., 2011] [Rupert et al., 2011] se distinguent par une taille de grains constante lors de faibles épaisseurs de revêtements ( $< 1 \mu\text{m}$ ). Des précédents travaux issus du laboratoire ont également souligné ce fait pour des revêtements de NiW d'épaisseur proche de  $10 \mu\text{m}$  [Lagarde et al., 2018].

## B.4 Microdureté des revêtements

### B.4.1 Influence de la taille de grains sur la dureté

La dureté d'un matériau est un paramètre essentiel permettant de caractériser ses propriétés mécaniques. D'après la littérature, la dureté d'un matériau polycristallin dépend de la taille de grain. Sur une large plage de taille de grains, l'évolution de la dureté en fonction de la taille de grain suit la loi de Hall & Petch, c'est-à-dire qu'une diminution de la taille des cristallites entraîne une augmentation de la dureté [Ong et al., 2019] [Shakibi Nia et al., 2016b]. De nombreux articles se sont intéressés à l'influence de la nanostructuration et plus précisément à l'évolution de la dureté en fonction de la taille de grains nanométriques. Rupert et al. ont étudié (Figure I.8) l'évolution de la dureté de revêtements électrolytiques de NiW en fonction de la taille de grains. Lorsque la taille de grains diminue, l'évolution de la dureté est conforme à la relation de Hall & Petch jusqu'à une taille limite correspondant à un changement de mécanisme de déformation.

Certains auteurs estiment cette taille de grains limite entre 10 et 20 nm pour des dépôts de Ni et de NiW [Sriraman et al., 2006] [Argibay et al., 2016]. Pour des tailles de grains plus faibles, il existe une déviation significative à la relation de Hall & Petch. D'autres auteurs suggèrent également une relation inverse de Hall & Petch conduisant à un adoucissement du matériau [Detor and Schuh, 2007]. Bien que le mécanisme exact régissant ce phénomène ne soit pas encore établi, un certain nombre de facteurs a été examiné notamment le changement de texture, le rôle du fluage par diffusion, l'influence des jonctions triples ou encore la formation de réseau de dislocations [El-Sherik et al., 1992] [Giga et al., 2006]. Les alliages de NiW préparés à partir d'un bain citrate présentent également cette transition dans l'évolution de la dureté révélant une taille de grains limite d'environ 9-10 nm [Yamasaki, 2001]. Wu et al. [Wu et al., 2003] ont rapporté que la taille limite correspondant au changement de mécanisme était passée de 8 à 4,5 nm pour des revêtements de NiW avec l'ajout

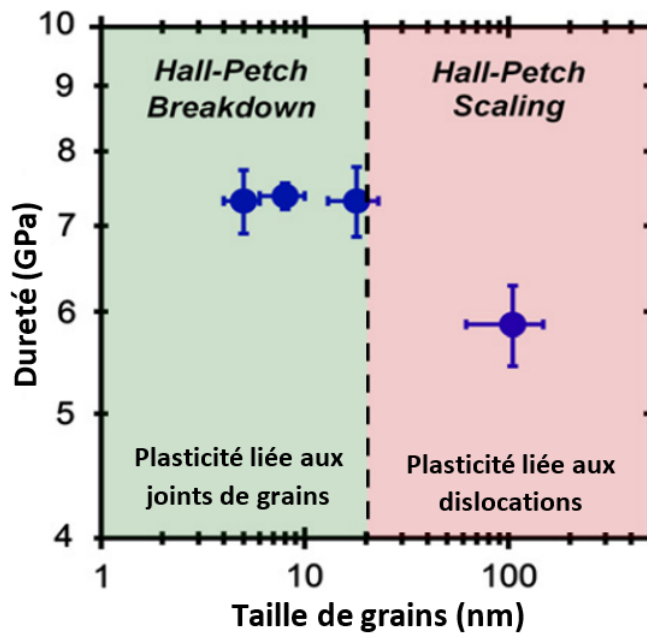


FIGURE I.8 – Évolution de la dureté de revêtements de NiW en fonction de la taille de grains [Rupert et al., 2013]

d'acide borique dans le bain d'électrodéposition. Yamasaki et al. [Yamasaki et al., 1998] informent que la diminution de la dureté pour des tailles de grains très faibles est due à l'augmentation de la fraction volumique de joints de grains, notamment celles reliées aux jonctions triples. En général, l'effet inverse de Hall & Petch est souvent considéré comme lié à la présence de lacunes, au glissement des joints de grains et à la rotation de ces derniers [Tjong and Chen, 2004].

De manière similaire, le module d'Young a été largement étudié, notamment pour sa relation avec la taille de grains. Cependant, beaucoup d'études mènent à des observations contradictoires, entraînant une influence du module d'Young très controversée. Pour des revêtements nanocristallins de fer, Shen et al. [Shen et al., 2007] a observé un module d'Young constant pour des tailles de grains supérieures à 20 nm. En dessous, une faible diminution a été constatée. De même, les travaux de Hurley et al. et Zhou et al ont mis en évidence le même phénomène pour des revêtements électrodéposés de Ni et Ni-P respectivement. Ils l'expliquent par une augmentation très nette des joints de grains et des fractions volumiques de jonction triple [Zhou et al., 2003] [Hurley et al., 2005].

#### B.4.2 Evaluation en fonction de la charge

La détermination de la dureté et du module d'Young reste difficile en surface pour un système revêtement sur substrat. Elle dépend de nombreux facteurs tels

que l'épaisseur du revêtement, sa porosité en surface, les caractéristiques des grains et joints de grains sollicités par l'indenteur, la composition chimique, ... Il est notamment nécessaire de tenir compte de la force normale appliquée pour générer une profondeur d'indentation et/ou des contraintes résiduelles faibles. La Figure I.9.a montre la localisation des contraintes générées durant l'indentation. Ces dernières ont un maximum essentiellement en surface. Toutefois, des contraintes mineures peuvent se localiser à une profondeur dépendante de la pénétration de l'indenteur (zone verte Figure I.9.a). Cette zone doit ainsi se situer dans le revêtement pour éviter une éventuelle perturbation dans la mesure de l'empreinte. En fonction de la profondeur de pénétration, et donc de la charge appliquée, la dureté est fonction de la localisation de ces contraintes (Figure I.9.b). Une charge appliquée importante entraîne un déplacement des contraintes vers le substrat, impliquant une sollicitation du substrat. Par exemple, dans le cas où le substrat a une dureté plus faible que le revêtement, la dureté de l'ensemble aura une évolution décrite en Figure I.9.b.

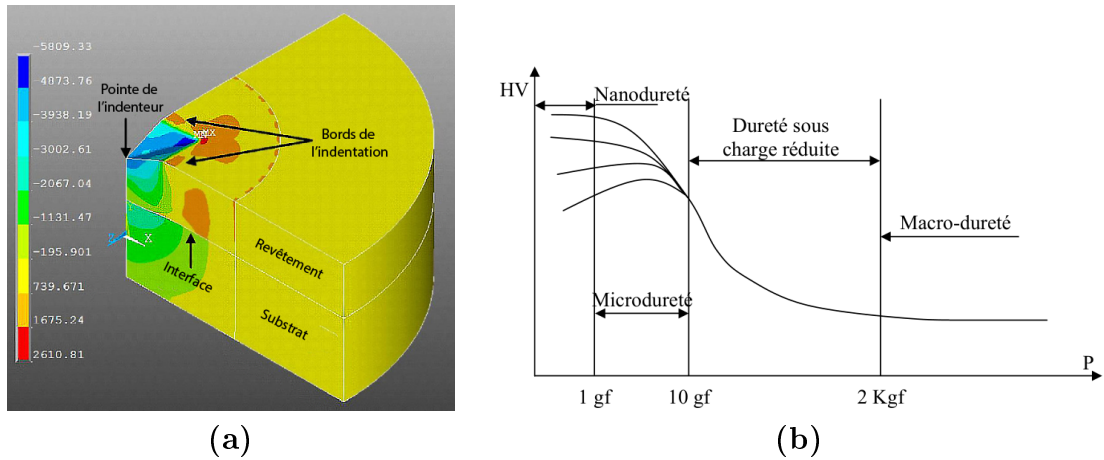


FIGURE I.9 – (a) Modélisation de contraintes au travers d'un revêtement [Falaise, 2014]. (b) Exemple d'un macro-mécanisme en fonction de la charge appliquée [Etcheverry, 2006].

Bückle est l'un des premiers à montrer que la mesure de dureté caractérise un revêtement seulement si la profondeur de pénétration est inférieure au dixième de l'épaisseur totale du revêtement [Bückle, 1965]. Plusieurs auteurs ont établi des modèles afin de rendre compte des évolutions de la dureté et du module d'Young en fonction de la charge ou de la profondeur de pénétration [Bückle, 1965] [Pertuz, 2003]. Ces modèles reposent sur un couplage des réponses en indentation du substrat et du revêtement pondéré par un coefficient. Cela conduit à des relations du type :

$$H_C = H_f + a.(H_S - H_f) \quad (I.1)$$

avec  $H_f$  et  $H_S$  les duretés respectives du revêtement et du substrat, et  $0 < a < 1$ , une constante dépendante de la charge appliquée [Jönsson, 1984] [Chicot, 1995] [Bückle, 1965]. Des études du même type ont été également faites pour le module élastique [Jung et al., 2004] [Sakai et al., 2005]. Toutefois, son évaluation reste plus difficile à faire étant donnée une plus forte sensibilité à l'influence du substrat.

## C. Comportements électrochimiques des revêtements de NiW

La résistance à la corrosion des revêtements de Ni et de NiW est connue comme très intéressante [Sriraman et al., 2007]. Dans de nombreuses applications, les pièces sont soumises à des environnements salins. Il est nécessaire d'étudier l'impact du milieu salin sur le comportement à la corrosion des revêtements de nickel et de nickel-tungstène.

### C.1 Cas des revêtements de nickel

Les revêtements de nickel sont assez connus pour leur comportement passif en milieu alcalin. Cela engendre généralement une faible corrosion de la surface et donc une densité de courant de corrosion faible également. Les différents paramètres extraits d'un essai de corrosion sont résumés dans le Tableau I.1 pour certains travaux de la littérature. De plus, le potentiel de corrosion semble similaire pour des dépôts élaborés par électrodéposition (ED). Quant aux dépôts pulvérisés (PVD), ils montrent un potentiel plus négatif dû à une différence de morphologie [Meymian et al., 2020]. Cependant, quel que soit le procédé d'élaboration, de nombreux auteurs remarquent une corrosion localisée dominante lors de la présence de chlorure dans l'électrolyte [Mosayebi et al., 2020] [Nissan et al., 2007]. Par la suite, cela tend à déstabiliser la couche passive. La présence de défauts (pores, fissures, ...) accélère cette piqûration. Plusieurs auteurs montrent alors une influence couplée de la microstructure, de la morphologie et de la densité de défauts de surface sur la résistance à la corrosion [Antikhovich et al., 2017] [Ul-Hamid et al., 2015] [Zamanzad-Ghavidel et al., 2009]. Qin et al. constatent que la forte densité de joints de grains accélérerait la formation de films passifs protecteurs [Qin et al., 2010]. Cela aurait ainsi pour conséquence une influence marquée de la taille de grains sur les mécanismes de corrosion.

TABLE I.1 – Paramètres électrochimiques des revêtements de NiW

Méthodes	Bains	Milieux NaCl	pH	Potentiel de corrosion (V/ECS)	Densité de courant de corrosion ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Références
ED	Sulfamate /chlorure	3,5 m. %	10	- 0,28	1	[Chianpairot et al., 2011]
ED	Sulfamate /chlorure	3,5 m. %	3	- 0,18	5	[Chianpairot et al., 2011]
ED	Citrate	0,5 M	-	- 0,16	0,32	[Królikowski et al., 2009]
ED	Sulfamate	5 m. %	-	- 0,314	8,15	[López et al., 2012]
ED	Citrate	0,6 M	10	- 0,224	0,44	[Shakibi Nia, 2014]
PVD	-	3,5 m. %	-	- 0,542	18	[Subramanian et al., 2007]
PVD	-	3,5 m. %	-	- 0,508	4,9	[Meymian et al., 2020]
Massif	-	0,6 M	10	- 0,393	0,38	[Shakibi Nia, 2014]

## C.2 Cas des revêtements de NiW

Toujours dans un milieu salin, l'aptitude du tungstène à se passiver constituerait les meilleurs prérequis pour une bonne résistance à la corrosion. Les travaux de certains auteurs montrent un impact du tungstène sur la densité de courant de corrosion [Sriraman et al., 2007]. Królikowski et al. [Królikowski et al., 2009] confirment cette influence du tungstène mais constatent néanmoins une faible augmentation de la densité de courant de corrosion (Figure I.10). De plus, ils attribuent au tungstène la capacité de promouvoir une corrosion uniforme, au contraire de la corrosion par piqûres qu'ils ont constatée pour les revêtements de nickel.

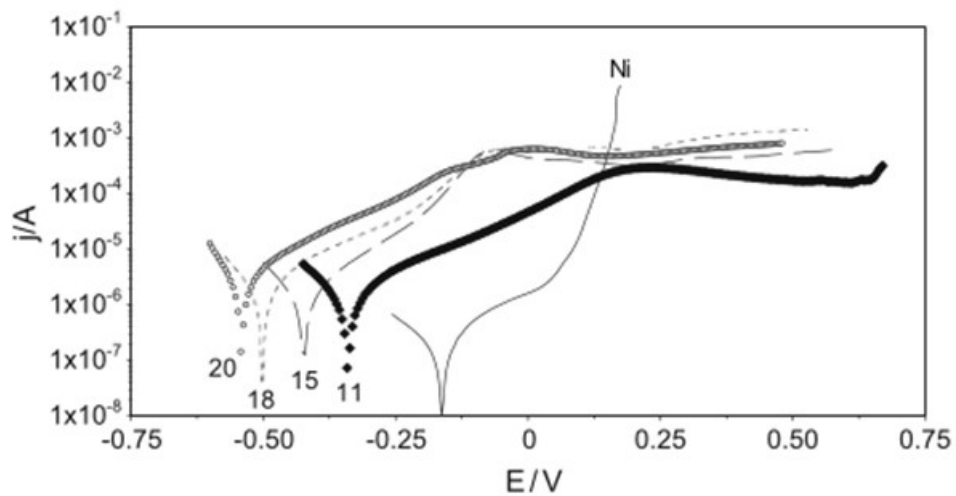


FIGURE I.10 – Courbes de polarisation en milieu salin (0,5 M NaCl) de revêtements de NiW [Królikowski et al., 2009]

Lee [Lee, 2013] constate un potentiel de corrosion plus négatif pour les revête-



ments de nickel-tungstène que pour des revêtements de nickel dans un milieu salin simplifié 5 m.% NaCl. Il met en évidence que l'ajout de tungstène dans une matrice de nickel tend à réduire la dissolution du nickel en solution. La cause en serait la formation d'une couche en surface très riche en tungstène. La formation de produits de corrosion en surface tels que NiO, WO<sub>3</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub> mais également d'oxydes mixtes tels que NiWO<sub>4</sub> mis en évidence par XPS, participerait au ralentissement de la vitesse de corrosion [Singh et al., 2016]. Lors de l'addition de tungstène, Chianpairot et al. [Chianpairot et al., 2011] ont également observé un effet bénéfique du tungstène sur la résistance à la corrosion par la formation d'un film d'oxydes mixtes en surface. Parallèlement, l'apport de tungstène diminue significativement la taille de grains, entraînant une densité de joints de grains plus importante et ainsi fournissant à la corrosion plus de sites actifs à la surface. Les travaux de Shakibi Nia montrent très bien cette dégradation localisée à la jonction entre les colonies et le long des joints des grains [Shakibi Nia, 2014]. Le comportement à la corrosion dans des solutions salines est alors gouverné par des effets compétitifs entre eux pour les matériaux nanocristallins. De plus, plusieurs auteurs mettent en évidence une influence de la texture, notamment une meilleure résistance à la corrosion pour des revêtements de nickel-tungstène orientés préférentiellement selon le plan (111) [Chianpairot et al., 2011] [Brett and Nimigean, 1997].

## D. Étude de l'adhérence des revêtements

Quelles que soient les propriétés mécaniques d'un revêtement, il ne peut assurer sa fonction protectrice vis-à-vis de l'usure que s'il adhère parfaitement au substrat. La définition de l'adhérence reste complexe et est définie par la force nécessaire pour rompre les liaisons entre le revêtement et le substrat. Les tests d'adhérence sont généralement destructifs, cependant quelques analyses non destructives sont utilisées telles que l'interférométrie holographique ou la thermographie infrarouge [Murariu, 2016]. Pour les techniques destructives, le test d'arrachement sur pion collé applique une force progressive et normale à l'interface par l'intermédiaire du pion qui est soumis à un effort de traction uniaxiale. La liaison entre l'échantillon et les pièces mécaniques s'effectue le plus souvent par une colle époxy. Alors, ce test ne donne une estimation quantitative de l'adhérence que si la résistance de la colle est supérieure à celle de l'interface [Jacobsson and Kruse, 1973]. En pratique, dans le cas de matériaux faiblement adhérents (peintures, vernis, . . .), de nombreux tests, comparables au pion collé, sont utilisés tels que le quadrillage, le clivage, le pelage, le test de gonflement ou encore la flexion en trois points [Sauvage, 2016] [Benayoun

and Hantzpergue, 2004]. Étant donnée la difficulté pour la mise en œuvre des essais précédents, l'utilisation d'essais empiriques tels que l'indentation interfaciale ou le test de rayure est souvent choisie. Ces derniers fournissent généralement une réponse macroscopique sur l'adhérence du revêtement. Dans la présente étude, seul le test de rayure est utilisé et donc présenté. Plusieurs auteurs indiquent que pour des fortes adhérences ou pour des revêtements métalliques, l'utilisation de test de rayure ou d'indentation sont recommandés [Burnett and Rickerby, 1987].

## D.1 Description de la méthodologie et essais associés

Initialement, l'essai de micro-rayure est un essai d'adhérence. Néanmoins, de nombreux auteurs le considèrent également comme un essai de résistance à l'abrasion pour de fortes épaisseurs de revêtements [Vitry et al., 2014] [Li and Farhat, 2020]. Bien qu'il existe de nombreuses études sur le comportement mécanique des métaux nanocristallins à travers des tests de dureté standard, de compression ou de traction, le comportement vis-à-vis de la résistance à l'abrasion, en particulier au moyen de l'essai de rayure, a reçu peu d'attention dans le domaine nanocristallin. De nombreux auteurs affirment que la dureté et aussi le module élastique jouent un rôle important dans le comportement lors d'un essai d'adhérence. Les travaux de Burnett et al. [Burnett and Rickerby, 1988] montrent notamment que les microstructures induites par déformation plastique lors d'un test d'indentation et celles observées après un test de rayure sont sensiblement identiques. Ils expliquent également que la dureté composite issue des influences respectives du substrat et du revêtement (Partie B.4.1.), se retrouvent dans les résultats d'un essai de rayure [Burnett and Rickerby, 1987].

### D.1.1 Types d'usure

La plupart des tests de rayure connus pour être destructifs engendrent des zones de déformation plastique locale pouvant aboutir à la création de défauts. Ceux-ci sont très souvent des fissures, de la délamination, de l'écaillage voire l'arrachement partiel ou complet du revêtement. Burnett et al. et Bull et al. [Burnett and Rickerby, 1987] [Bull, 1991] ont classé cette présence de défauts en fonction du caractère fragile ou ductile du substrat (Figure I.11). Bull et al. [Bull, 1991] ont également indiqué que l'apparition de ces différents modes de ruptures est extrêmement dépendante du système revêtement/substrat considéré et de leurs propriétés (dureté, rigidité, ...) mais aussi du rayon de l'indenteur ou de la pointe, de la vitesse de glissement et de la force appliquée. La délamination et/ou l'arrachement sont largement prédominants

lors d'adhérence faible entre les deux corps ou dans le cas de contraintes résiduelles fortes.

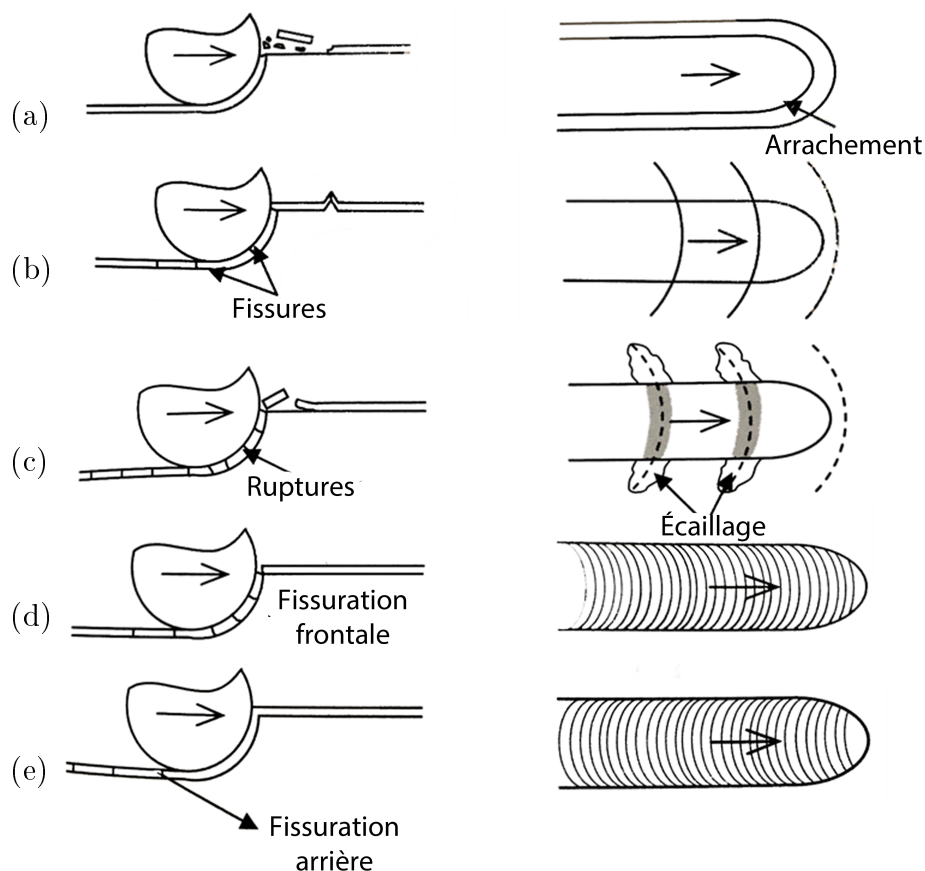


FIGURE I.11 – Différents modes de rupture d'un revêtement suite à une rayure : (a) Arrachement brutal; (b) Fissuration; (c) Écaillage (latéral); (d) Fissuration frontale; (e) Fissuration arrière [Burnett and Rickerby, 1987]

Pour des revêtements de NiW-P sur un substrat de cuivre, Papachristos et al. [Papachristos et al., 2001] ont obtenu différentes formes de fissures. Ils explicitent particulièrement le fait que ces mêmes fissures sont reliées au caractère ductile ou fragile du substrat et ainsi à la génération de contraintes. Lors d'une faible déformation du substrat, les contraintes sont principalement en traction et les fissures concaves sont générées à l'arrière de l'indenteur. Au contraire, si la déformation devient plus importante, des contraintes en compression sont engendrées à l'avant de l'indenteur, entraînant l'apparition de fissures convexes. L'accumulation de fissures concaves et convexes entrainera par la suite un réseau de fissures et augmentera ainsi leur propagation.

### D.1.2 Charges critiques

Afin de qualifier la résistance à l'abrasion et/ou l'adhérence du revêtement, il est possible de déterminer des charges critiques à partir du suivi de plusieurs paramètres. Les plus courants sont le coefficient de frottement (ou la force de frottement), l'émission acoustique, la profondeur de pénétration de l'indenteur ou de la pointe et l'identification des modes de rupture présents visuellement après essai. Pour la description de l'adhérence d'un revêtement, deux charges critiques sont définies dans la littérature. La première, appelée charge cohésive, est souvent liée à l'apparition du premier défaut (fissures, écaillages, ...). La seconde, la charge adhésive, est caractérisée comme la charge minimale requise pour arracher le revêtement de son substrat [Tomastik and Ctvrtlik, 2013].

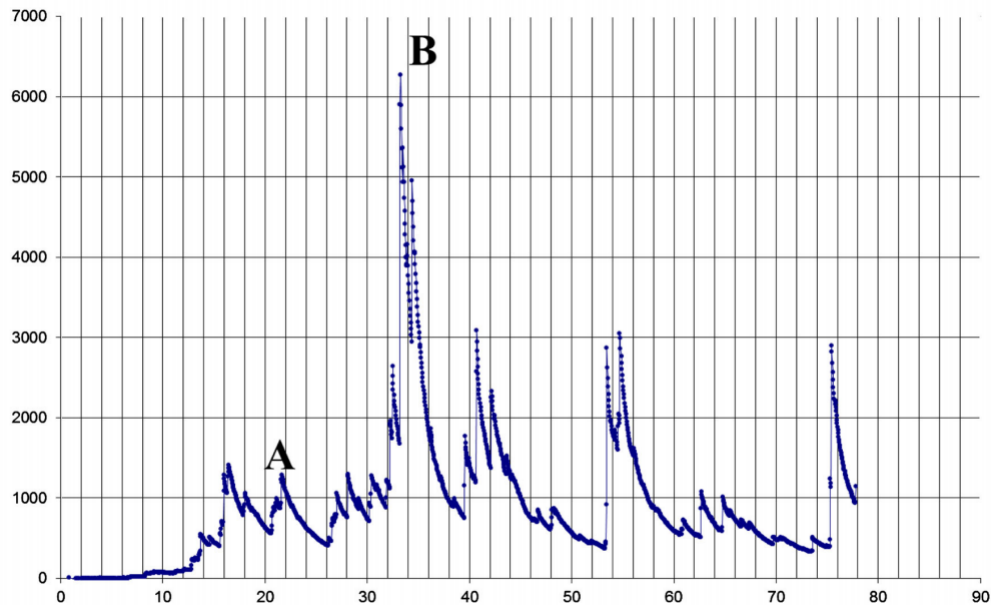


FIGURE I.12 – Exemple de signal d'émission acoustique relié à des charges critiques cohésive A et adhésive B [Panagopoulos et al., 2018]

L'émission acoustique (Ae), qui peut être enregistrée au cours d'un essai de rayure, est utile pour la détection de ruptures lors de la déformation dynamique des matériaux. Cela révèle des signaux qui correspondent aux déformations plastiques et aux ruptures durant le procédé. Les travaux de Gyawali et al. [Gyawali et al., 2016] ont mis en évidence une absence d'émission acoustique pour des revêtements électrodéposés de nickel pur. Ils expliquent cela par la faible dureté et par le caractère ductile du nickel. Avec l'ajout de tungstène, des auteurs constatent un caractère fragile (par l'apparition de défauts notamment) très prononcé, dû à la forte augmentation de dureté. De plus, Papachristos et al. [Papachristos et al., 2001] montrent

que les charges cohésive (Figure I.12 Point A) et adhésive (Figure I.12 Point B) sont reliées à l'émission acoustique. En effet, ils expliquent que la charge cohésive correspond à la lecture graphique du premier point de propagation du bruit. Panagopoulos et al. [Panagopoulos et al., 2017] confirment cette relation et considèrent que la charge adhésive correspond au pic le plus intense du signal de l'émission acoustique et la charge cohésive, à un des premiers pics apparus sur la Figure I.12. Néanmoins, ces auteurs soulignent que pour identifier précisément l'origine de ces différents signaux acoustiques, il faut en parallèle chercher à visualiser les défauts, reliant ainsi les micrographies des zones endommagées avec les courbes d'émission acoustique.

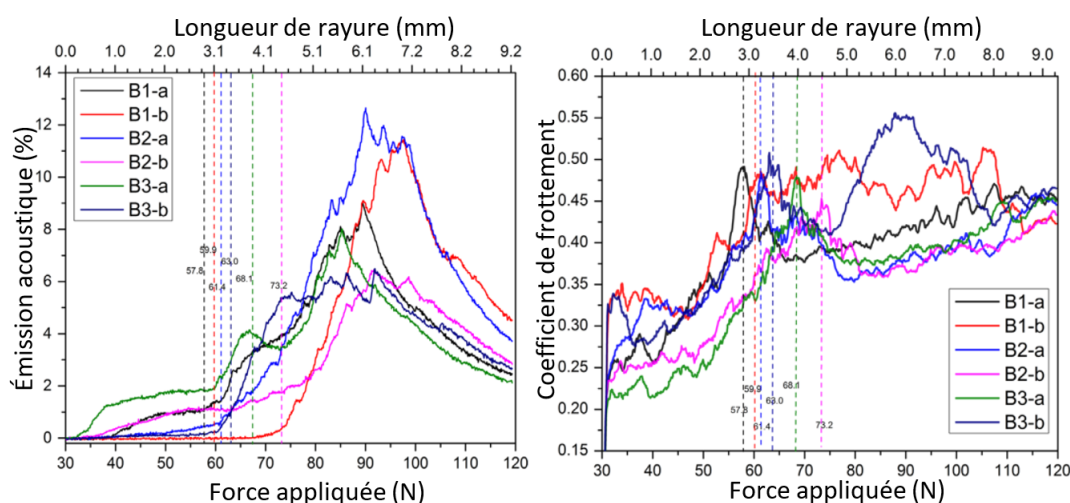


FIGURE I.13 – Exemples de choix de charges critiques sur des signaux acoustiques et sur le coefficient de frottement pour des revêtements de NiW et de NiW-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [Gyawali et al., 2016]

D'autres études mettent en relation l'émission acoustique avec des paramètres intrinsèques de l'essai. C'est le cas par exemple des travaux de Gyawali et al. [Gyawali et al., 2016]. Ils relient l'émission acoustique avec l'évolution du coefficient de frottement, en posant des charges critiques identiques pour les deux signaux (Figure I.13). Pour l'émission acoustique, la charge cohésive correspond à une évolution forte du signal. En revanche, aucune charge adhésive n'est définie étant donnée qu'aucune délamination ou encore aucun défaut quelconque ne sont observé. En fonction des cas, le nombre de charges critiques peut être plus ou moins important. Il est par exemple plus conséquent lorsque l'épaisseur du revêtement, la dureté du substrat ou encore le rayon de courbure de la pointe augmentent [Takadoum, 2008].

## D.2 Essai de rayure sur les dépôts de Ni et de NiW : influence de l'état métallurgique

Les résultats des essais de rayure sont souvent associés au caractère ductile et/ou fragile du substrat et du revêtement. Les travaux de Gyawali et al. [Gyawali et al., 2017] montrent que le comportement ductile des revêtements de nickel de faible dureté entraîne une absence de signal acoustique. De plus, le revêtement de nickel est ainsi comprimé sous le passage de la pointe sphérique. Ce phénomène implique alors un refoulement de la matière et forme ainsi des bourrelets latéraux et final. De plus, les auteurs n'ont pas remarqué de déformation du substrat mais plutôt une abrasion du revêtement de Ni-P [Etcheverry, 2006]. Cependant, d'autres auteurs ont observé la présence de fissures parallèles à la direction de la rayure. Mu et al. l'ont notamment expliqué par une hausse de la dureté, augmentant le caractère fragile du revêtement [Mu et al., 2003].

L'addition de W procure en général aux revêtements une meilleure tenue à l'adhérence. Plusieurs auteurs l'ont montré à partir d'une augmentation des valeurs de charges critiques, quelle que soit l'origine de cette charge critique [Gyawali et al., 2016] [Panagopoulos et al., 2017]. Ces dernières sont rassemblées dans le Tableau I.2 pour les différents revêtements de NiW. Les travaux de Papachristos et al. confirment la propagation d'un réseau de fissures suite à de fortes charges appliquées en surface d'un revêtement de Ni-P-W [Papachristos et al., 2001]. Ils constatent également une déformation du substrat et mettent en évidence une fragilité du revêtement. En revanche, le caractère nanométrique de certains de ces différents revêtements n'est pas discuté dans les différentes analyses qui sont menées par des essais de rayure.

TABLE I.2 – Gammes de charges critiques des revêtements de NiW pour un rayon de pointe de 200  $\mu\text{m}$

Dépôts	Substrat	Épaisseur du revêtement ( $\mu\text{m}$ )	Dureté (GPa)	Taux de charge (N/mm)	Force maximale (N)	Charges critiques (N)	Références
NiW	Cu	10	7,1 - 7,6	10	150	16/33	[Panagopoulos et al., 2017]
NiW	Cu	100	6,6 - 7,1	197,23	30 - 120	57 - 73	[Gyawali et al., 2016]
NiP	Acier	< 10	5,1	10 - 15	30	4 - 12	[Etcheverry, 2006]
NiW	Cu	100	7,0	197	30 - 120	63/88	[Gyawali et al., 2017]
NiW-TiB <sub>2</sub>	Cu	100	9,0	197	30 - 120	81/99	[Gyawali et al., 2017]

## E. Étude des propriétés de surface

### E.1 Déformations et contraintes de surface

Lors de sollicitations mécaniques et notamment lors de l'application d'une force sur un matériau, des contraintes sont générées ou accentuées dans le matériau. Ces contraintes peuvent avoir différentes origines. Les plus connues, les contraintes intrinsèques au matériau, se développeront au cours de l'élaboration des dépôts, d'autres dites thermiques apparaîtront lors d'un cyclage en température ou de recuits ; enfin les dernières vont résulter des forces extérieures venant s'appliquer directement sur les dépôts, en surface ou en volume.

#### E.1.1 Théorie des contacts

Lorsque deux solides sont mis en contact, un point de contact relie les deux matériaux. Sous l'action d'une force extérieure, les solides subissent une déformation au voisinage de ce point de contact. Le point de contact, très petit, dépend de la géométrie des deux solides et peut se définir comme un cercle, une ellipse ou encore un polygone. Plusieurs modèles, issus de la théorie des contacts, sont utilisés pour prédire la forme, la surface et la répartition des contraintes (surfiques, normales et tangentielles) issues de la zone de contact. La Figure I.14 représente un exemple de géométrie de pointe (configuration sphère/plan) et donc de répartition de contraintes.

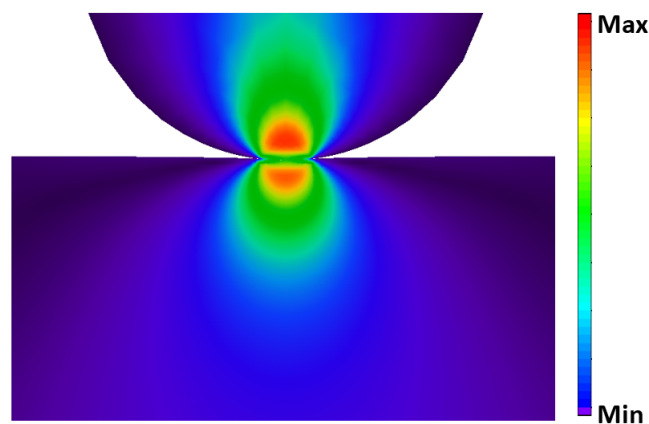


FIGURE I.14 – Simulation de la répartition des contraintes

Le plus connu est le modèle de Hertz qui repose sur l'état quasi-statique des deux corps. De plus, il considère la déformation purement élastique à l'intérieur de la zone de contact et négligeable (voire nulle) en dehors de cette zone. Pour un contact

ponctuel (sphère/plan) qui sera la base de notre étude, Hertz [Hertz, 1881] a montré que l'aire de contact est un cercle de rayon  $a$  où la pression peut être calculée avec la relation ci-dessous.

$$P_0 = \frac{3}{2} \cdot \frac{F}{\pi \cdot a^2} \quad (\text{I.2})$$

Le terme  $F$  est alors la force normale appliquée et  $a$  le rayon du cercle de contact. Ce rayon est dépendant de la géométrie de la pointe et des modules d'Young de chaque matériau antagoniste et il est défini par la relation suivante :

$$a = \sqrt[3]{\frac{3R \cdot F}{4E^*}} \quad (\text{I.3})$$

Avec  $R$  le rayon de la partie sphérique de la pointe et  $E^*$  le module élastique équivalent défini par  $\frac{1}{E^*} = \frac{(1-\nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1-\nu_2^2)}{E_2}$ . De la relation (I.3) découlent plusieurs manières de calculer les contraintes surfaciques dans la zone de contact ainsi que les contraintes normales et tangentielles qui se situeront plus en profondeur. Par exemple, les contraintes surfaciques sont proportionnelles à la pression maximale au centre du contact, définie comme la pression hertzienne  $P_0$ .

De plus, il est possible de prévoir à partir de quel endroit la déformation deviendra plastique. Il s'agit du point de Hertz. Les travaux de Inglebert et al. [Inglebert et al., 2011] sur la photoélasticimétrie montrent que ce point est situé sur l'axe central en  $(x, y) = (0, 0)$  et à une profondeur de  $z = 0,48a$ . L'intensité de ce point maximum peut être quantifiée avec la contrainte en cisaillement ( $\tau_{max} = 0,31 \cdot P_0$ ).

### E.1.2 État dynamique

Lorsque le déplacement entre les deux solides est ajouté, le contact devient dynamique. Cela a pour effet de générer des contraintes compressives dans la partie avant du contact et d'intensifier les contraintes en traction déjà présentes à l'arrière du contact. Hamilton et Goodman [Hamilton, 1966] montrent (Figure I.15) qu'un effort tangentiel apporte une asymétrie aux isocontraintes de Von Mises, entraînant ainsi la remontée du point de cisaillement maximal vers la surface.

De plus, Hamilton [Hamilton, 1983] explicitent que la contrainte en traction surfacique se produit en  $x = -a$  ( $y = 0, z = 0$ ), c'est-à-dire à l'arrière du contact, et



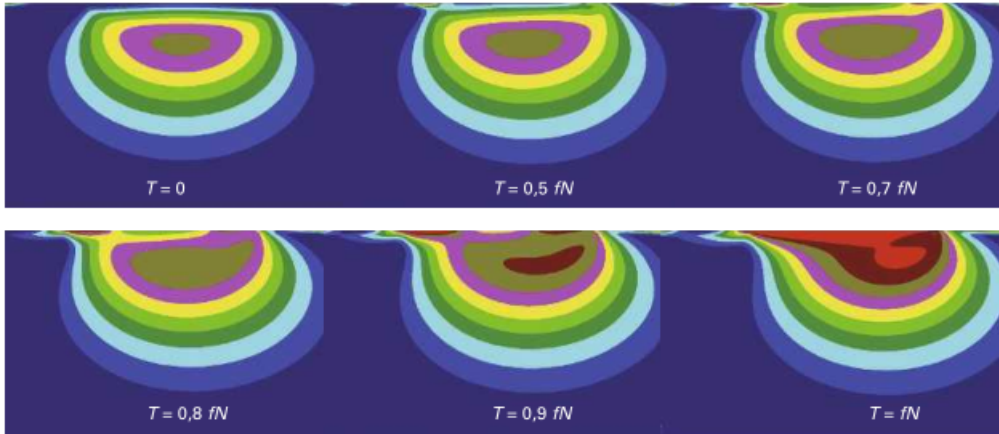


FIGURE I.15 – Contraintes de Von mises lors d'un frottement nul et non nul

se calcule par la relation suivante.

$$\sigma_{a,max} = \frac{3F_n}{2\pi \cdot a^2} \cdot \left[ \frac{1 - 2\nu}{3} + \frac{4 + \nu}{8} \cdot \pi \cdot \mu \right] \quad (I.4)$$

Les paramètres  $F_n$ ,  $a$ ,  $\nu$  et  $\mu$  sont respectivement la force normale, le rayon de contact de Hertz, le coefficient de Poisson du métal et le coefficient de frottement. A partir de cette relation, les travaux de Argibay et al. [Argibay et al., 2016] ont montré que pour des revêtements de nickel-tungstène la contrainte maximale se situe entre 565 et 1375 MPa pour un essai de frottement mené sous une charge de 1 N. De plus, Yamakov et al. [Yamakov, 2004] insistent sur le fait que des contraintes surfaciques aussi élevées sont suffisantes pour activer des mécanismes de plasticité intragranulaire. Rupert et Schuh [Rupert and Schuh, 2010] ont mis en évidence les mêmes phénomènes pour d'autres revêtements nanocristallins de nickel-tungstène, avec une contrainte maximale pouvant atteindre 1600 MPa.

## E.2 L'apport de l'environnement : notion de troisième corps

Le troisième corps est souvent caractérisé par un ensemble d'éléments se situant entre les deux corps en contact et pouvant intervenir dans les phénomènes de frottement [Berthier, 2005]. Ces éléments peuvent déjà être présents avant la mise en contact des deux corps. C'est le cas des contaminants, des composés adsorbés sur la surface, ou encore des couches d'oxydes. Au contraire, ils peuvent également se former durant le processus de frottement tels que des débris ou des particules incrustées au dépôt. Le troisième corps agit de trois manières.

La première sera définie par une quantité de matériau usé qui, sous l'action

de frottement, pourra se déplacer avec les surfaces de glissement, s'accrochant d'un corps à l'autre. On parle de film de transfert. La deuxième manière est la création d'un film mince accroché directement à un des deux corps parents et agissant souvent comme lubrifiant. Celui-ci est appelé un tribofilm. Enfin la dernière manière est une génération de débris d'usure d'un ou des deux corps parents et éventuellement éjectés en dehors du contact durant le processus de frottement.

Ainsi, suivant les propriétés du troisième corps, celui-ci impacte directement le coefficient de frottement. He et al. [He and Wang, 2016] montre la formation d'un film de transfert du frotteur sur la surface frottée pour un essai sur des revêtements de Ni-P/MoS<sub>2</sub> dans les premiers stades de l'essai. Cela a pour effet d'abaisser le coefficient de frottement et d'obtenir une piste très lisse. Cependant, l'effet d'un troisième corps sur le coefficient de frottement semble controversé. L'évolution du coefficient de frottement dépendrait surtout de la nature du troisième corps et de la compatibilité chimique avec les deux autres corps. De plus, Shafiei et Alpas [Shafiei and Alpas, 2007] mettent en évidence la formation d'un tribofilm d'oxyde de nickel après 10 000 cycles de frottement à la fois pour un nickel nanométrique et un nickel micrométrique. Ils ont ainsi noté un effet bénéfique du tribofilm sur le volume d'usure.

### E.3 La dégradation des surfaces et l'usure

#### E.3.1 Les différents types d'usure

L'usure est un ensemble de phénomènes conduisant à des évolutions surfaciques et subsurfaciques complexes. Ainsi des mécanismes tels que le frottement, l'endommagement de surface et l'émission de débris sont des facteurs très influents dans la caractérisation du type d'usure. Deux usures sont essentiellement distinguées, les plus courantes : l'usure adhésive et l'usure abrasive (Figure I.16).

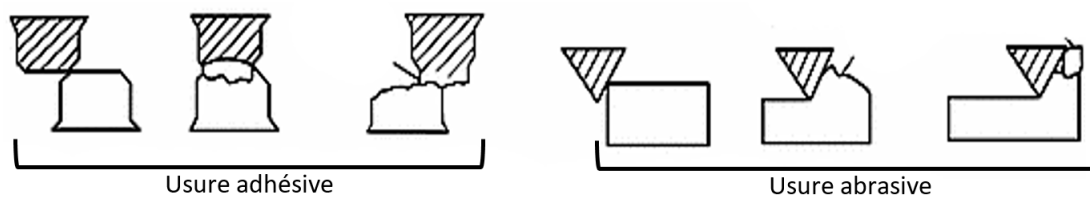


FIGURE I.16 – Représentation schématique des modes d'usure adhésif et abrasif [Han et al., 2017]

L'usure abrasive intervient lorsqu'un corps (ou une particule dans le cas d'un troisième corps) plus dur est en contact avec un corps moins dur, conduisant à une déformation du matériau le plus mou. L'usure adhésive, quant à elle, se produit

lorsque la pression entre les aspérités de surface dans la zone de contact est suffisamment élevée pour générer une déformation plastique locale et l'adhésion entre les deux corps (notion de film de transfert). Néanmoins, si durant ce processus de transfert de film, des débris sont générés, l'usure peut très vite devenir abrasive. Eyre et al. [Eyre, 1978] affirment dans ses travaux que le mécanisme d'usure adhésif est dominant dans les premiers stades du frottement quel que soit le matériau. Sriraman et al. [Sriraman et al., 2006] décrivent un mécanisme d'usure adhésif pour des revêtements de NiW et affirment également que l'usure adhésive est toujours accompagnée d'une usure dite oxydante. Cette dernière permet la formation de produits d'oxydation sous une température locale élevée.

### E.3.2 Évaluation de l'usure, modèles

Le volume d'usure est un paramètre utilisé pour quantifier la résistance à l'usure et à l'abrasion. Ainsi, suivant le type d'essai effectué et les conditions initiales, différents auteurs ont proposé des modèles pour relier le volume d'usure à d'autres paramètres. Le plus utilisé est le modèle d'Archard [Archard, 1974] qui se traduit par la relation suivante :

$$V = K \cdot \frac{F \cdot s}{H} \quad (\text{I.5})$$

où V représente le volume de matière arrachée, K le coefficient d'usure, s la distance totale de glissement, F la charge appliquée et H la dureté du matériau usé. Néanmoins, plusieurs auteurs préfèrent discuter du taux d'usure spécifique k, pour la comparaison de différents essais de tribologie entre eux [Krishnaveni et al., 2005] [Palaniappa and Seshadri, 2008] [Mousavi et al., 2020]. Ce taux d'usure permet l'estimation de la durée de vie du revêtement lorsqu'il y a présence de défauts conséquents (réseaux de fissures, arrachement, ...) pendant le frottement. Il est traduit par la relation suivante :

$$k = \frac{V}{F \cdot s} \quad (\text{I.6})$$

En fonction du taux d'usure spécifique, de nombreux auteurs ont pu classer les matériaux en faisant apparaître le rôle joué par leurs tailles de grains dans les valeurs du coefficient de frottement (Figure I.17). Ainsi, il a été mis en évidence que des métaux nanocristallins ont un taux d'usure spécifique plus faible en général que leurs homologues microcristallins ; ces derniers présentant de plus forts coefficients de frottement. D'autres nanomatériaux polymères ou composites présentent des taux d'usure relativement bas, en relation aussi avec de faibles coefficients de frottement.

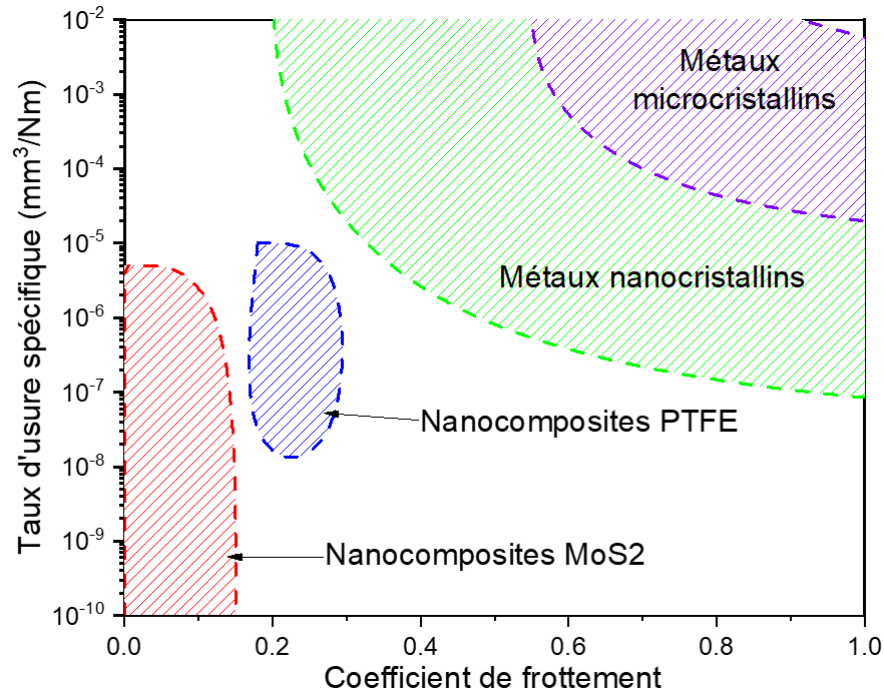


FIGURE I.17 – Évolution du taux d'usure spécifique en fonction de paramètres métallurgiques pour plusieurs matériaux étudiés [Curry et al., 2018]

Ces dernières valeurs sont obtenues dans le cadre d'environnements contrôlés (vide, gaz inerte, ...), plus impactant sur le volume d'usure [Scharf and Prasad, 2013] [Curry et al., 2018]. D'après la Figure I.17, une relation entre le volume d'usure et le coefficient de frottement semble possible.

#### E.4 Cas des dépôts de Ni

Le coefficient de frottement dépend de plusieurs facteurs tels que la nature du frotteur et les propriétés intrinsèques du frotteur et du matériau frotté (dureté, rigidité, ductilité, ...). A partir de la variation des paramètres d'élaboration, il a été possible de moduler la taille de grains des revêtements de Ni. Shafiei et al. ont été les premiers à comparer le frottement d'un nickel microcristallin et d'un nickel nanocristallin [Shafiei and Alpas, 2007]. Le coefficient de frottement du nickel micrométrique est plus élevé au départ que celui du nickel nanométrique. Néanmoins, avec la distance de glissement les deux valeurs tendent à se rapprocher. Les travaux de Wasekar et al. [Wasekar et al., 2012] montrent un effet encore plus prononcé de la taille de grains sur le coefficient de frottement. Il apparaît deux régimes de frottement, un bas frottement très court et un haut frottement beaucoup plus long, ceci pour un revêtement de nickel d'une taille de grains voisine de 20 nm au départ. Par ailleurs, ces auteurs semblent s'accorder sur la diminution du taux d'usure lors de

la décroissance de la taille de grains. D'autres auteurs considèrent que seule la dureté est un paramètre influent sur les volumes d'usure [Mishra et al., 2004]. Cette dernière hypothèse est très rapidement contrebalancée par l'importance de l'oxydation de la surface en cours de frottement soulignée par les travaux de Shafiei [Shafiei and Alpas, 2007] [Shafiei and Alpas, 2008]. Il met en avant notamment un impact de cette formation d'oxyde sur l'usure finale. Dans la même idée, les travaux de Shafiei [Shafiei and Alpas, 2007] ont montré une augmentation du coefficient de frottement sous argon dû au manque d'oxygène nécessaire pour la formation de produits d'oxydation dans la zone de contact.

## E.5 Cas des revêtements de NiW

Pour des revêtements de nickel-tungstène, le coefficient de frottement est variable et peut avoir des valeurs comprises entre 0,15 et 1,2. Des exemples de coefficient de frottement sont donnés dans le Tableau I.3, pour des revêtements nanocristallins. Rupert et Schuh ont reporté des valeurs proches de 0,7 après 500 cycles de frottement [Rupert and Schuh, 2010]. De même, Argibay et al. constatent un coefficient de frottement final entre 0,5 et 0,6 pour des essais de tribologie linéaire [Argibay et al., 2016]. Plusieurs de ces auteurs ont clairement mis en évidence deux domaines de frottement : un niveau de frottement bas aux alentours de 0,1 – 0,3 et un frottement haut proche de 0,5 – 0,6. De plus, les travaux de Argibay et al. [Argibay et al., 2016] soulignent une influence claire de la valeur de charge appliquée sur le domaine de frottement bas. En effet, la durée de ce dernier tend à augmenter au fur et à mesure que la charge normale diminue (Figure I.18).

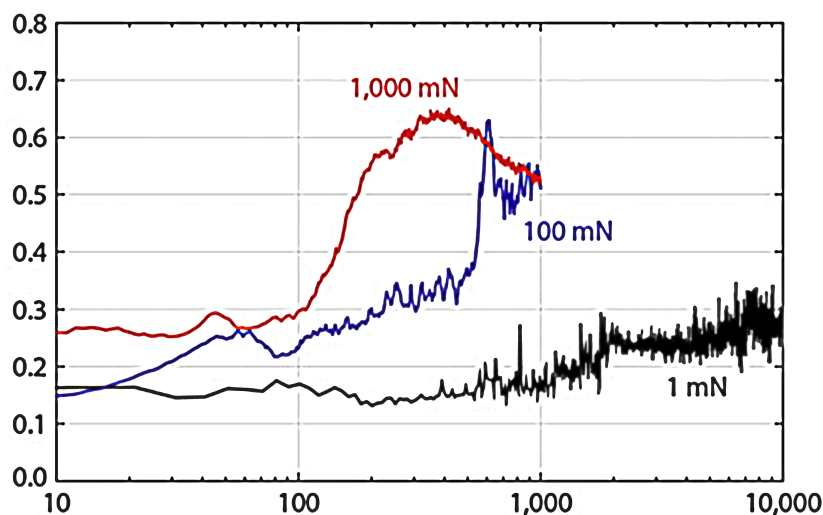


FIGURE I.18 – Coefficients de frottement pour des revêtements de nickel-tungstène (18 at.% W) sous différentes charges [Argibay et al., 2016]

TABLE I.3 – Veille bibliographique sur l'usure des revêtements de NiW

Dépôts	Taille de grains (nm)	Dureté (GPa)	Frotteur	Charge (N)	Vitesse (m/s)	Coefficient de frottement	Références
NiW	20 - 22	5,2 - 5,6	100Cr6	1	0,03	0,73 - 0,87	[Haseeb et al., 2008]
NiW	5 - 40	5,6 - 6,3	AISI 5045	5 / 10	0,5	0,5 - 1,2	[Sriraman et al., 2006]
NiW	-	9,6 - 10,3	AISI-D2	80	2	0,1 - 0,8	[Arun et al., 2014]
NiW	3 - 47	4,0 - 7,1	Sphère WC	5	0,015 - 0,15	0,61 - 0,67	[Rupert and Schuh, 2010]
NiW	26 - 65	6,0 - 6,6	SAE 52100	20	0,05	0,5 - 0,8	[Allahyarzadeh et al., 2020]
Ni / NiW	59 / 5	2,9 / 7,0	SAE 52100	5	5	0,45 - 0,55	[Gyawali et al., 2017]
NiW-TiB <sub>2</sub>	4,5	9,0	SAE 52100	5	5	0,4	[Gyawali et al., 2017]

Certains auteurs ont associé ces régimes de frottement à des mécanismes de déformation différents. Le régime de bas frottement serait gouverné par des mécanismes de déformation où les joints de grains, notamment le glissement, joueraient un rôle prépondérant. En revanche, le régime de haut frottement serait plutôt associé à de la plasticité intragranulaire et donc à la mobilité des dislocations [Argibay et al., 2016]. Certains auteurs considèrent également que le passage de l'un à l'autre de ces deux régimes est associé à une taille critique de grain, comme c'est le cas lors de l'observation de la déviation ou de l'inversion de la loi de Hall & Petch [Sriraman et al., 2006] [Rupert and Schuh, 2010]. Parallèlement, la microstructure en sous-couche se modifie en cours de frottement. Panzarino et Rupert corrélient directement le taux d'usure à l'évolution de la taille de grains en sous-couche et à l'activation de différents mécanismes de plasticité évoqués plus haut [Panzarino and Rupert, 2018] [Chamani et al., 2017]. En effet, ils observent un gradient de taille de grains depuis la surface jusqu'à une profondeur spécifique. Rupert et al. [Rupert and Schuh, 2010] expliquent ce phénomène et notamment cette profondeur particulière de changement microstructural par la remontée du point maximal de contraintes vers la surface, en cours de frottement. Plusieurs auteurs considèrent la distribution des contraintes de Von Mises pour le mettre en évidence.

## Synthèse - Stratégie de l'étude

Cette synthèse bibliographique permet de mieux appréhender les différents états métallurgiques des revêtements de Ni et de NiW. Bien que le W apporte un affinement de la structure, les propriétés fonctionnelles semblent très dépendantes des paramètres métallurgiques (taille de grains, texture, rugosité, ...). Beaucoup de travaux tendent ainsi à prouver que le W et plusieurs paramètres métallurgiques sont liés et qu'il est ainsi difficile de dissocier l'effet de chacun. Toutefois, l'incorporation de W tend à augmenter la dureté et à agir sur les propriétés électrochimiques et mécaniques des revêtements de NiW.

En regard de la littérature, il est nécessaire dans les présents travaux de s'intéresser à certaines propriétés (états métallurgiques) pour bien s'ancrer dans la continuité des études antérieures. Dans cette démarche, une gamme de composition en W est établie entre 0 et 15 at.% au moyen de deux procédés d'élaboration. Bien que l'incorporation en W pourrait se faire jusqu'à des teneurs élevées (100% dans le cas des PVD), celle-ci est limitée dans l'obtention de grains nanométriques et de revêtements cristallins et texturés pour les électrodépôts. De plus, étant donné que le rôle de la taille de grains est plus controversé dans le cas des revêtements PVD, la comparaison avec une même métallurgie (obtenue par électrodéposition) pourrait amener à distinguer et séparer l'influence de plusieurs paramètres sur les propriétés fonctionnelles. Le chapitre suivant présente les différentes techniques et protocoles utilisés lors de l'élaboration et la caractérisation des propriétés des revêtements de NiW.

---

CHAPITRE II

DÉMARCHES ET ACQUIS DES REVÊTEMENTS DE  
NIW



## A. Élaboration des revêtements

Pour l'élaboration des revêtements, deux techniques ont été utilisées : l'électrodéposition (noté ED par la suite) en courant continu/pulsé et le dépôt physique en phase vapeur (noté PVD par la suite). L'électrodéposition a été effectuée à La Rochelle au laboratoire LaSIE et la pulvérisation magnétron à l'Université Technologie Belfort-Montbéliard (UTBM). Ces techniques permettront de comparer deux états métallurgiques à même composition en élément d'alliage et seront décrites par la suite. Par ailleurs, les compositions choisies sont 4, 7 et 15 at.% quel que soit le procédé.

### A.1 Substrats et préparation de surface

Les applications étant à visée industrielle, il était important de choisir un substrat métallique de type acier, largement utilisé dans ces domaines. Le substrat est un acier 35 NiCrMo 16 dont la composition chimique est décrite dans le Tableau II.1. Quelques substrats en nickel pur de type Good Fellow 99 % sont utilisés pour des essais complémentaires.

TABLE II.1 – Composition chimique de l'acier 35 NiCrMo 16

Élément	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	S
m.%	0,32 - 0,39	0,5 - 0,8	0,1 - 0,4	3,6 - 4,1	1,6 - 2	0,2 - 0,45	< 0,025

Les substrats sont issus de barreaux cylindriques préalablement découpés en rondelles de 2 mm d'épaisseur. Suite à cela, dans le cas des revêtements ED, une vis est collée avec de la laque d'argent sur une des faces du substrat. Il est nécessaire que la colle soit conductrice pour permettre un bon contact entre le substrat et la vis. Ensuite, un vernis (vernis LACOMIT) est appliqué sur les côtés latéraux du substrat et le tout est ensuite enrobé dans de la résine époxy (résine MECAPREX A2) transparente à prise lente (12h). Le vernis garantit ainsi une bonne étanchéité entre la résine et le substrat. De plus, une canne porte-échantillon a été fabriquée pour permettre de visser l'échantillon en son extrémité et du ruban Téflon est ajouté pour assurer l'étanchéité du raccord. La canne électrique est ensuite reliée au potentiostat. Ces étapes sont décrites en Figure II.1 ci-dessous.

Après démoulage, les échantillons sont polis mécaniquement avec des papiers abrasifs de carbure de silicium du grade 320 à 4000 sous eau. Ils sont ensuite nettoyés à l'éthanol dans un bain à ultrasons pendant 15s et rincés à l'eau Milli-Q. Enfin, ils

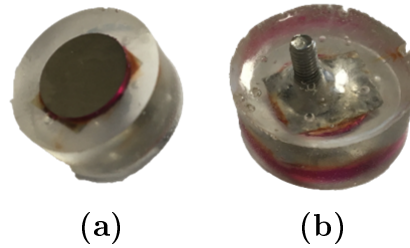


FIGURE II.1 – Ensemble enrobé substrat + contact : (a) Vue de dessus ; (b) Vue de dessous

sont séchés sous un flux d'air sec. Le contact électrique est vérifié par la mesure de la résistance entre la surface de l'acier et la pointe de la vis. Les conditions pour que ce contact soit correct sont telles que la résistance de contact soit inférieure à  $0,5 \Omega$ .

Les substrats utilisés pour la PVD sont identiques à l'électrodéposition, ainsi que les diamètres et les épaisseurs des pions découpés. Pour cette technique, il n'est pas nécessaire d'enrober les substrats. En effet, ils seront collés à l'aide d'une laque d'argent à l'intérieur de l'enceinte de PVD. La configuration d'un substrat est présentée en Figure II.3. La préparation de surface se compose de deux étapes. La première est un polissage mécanique réalisé dans les mêmes conditions que celles décrites pour l'électrodéposition. La deuxième étape est un décapage ionique in-situ par l'argon afin d'améliorer l'adhérence du revêtement sur le substrat. La durée de cette dernière étape est comprise entre 30 min et 1h pour ne pas relarguer d'importantes quantités d'atomes du substrat.

## A.2 L'électrodéposition

L'électrodéposition est une technique de dépôts très répandue dans les domaines industriels comme l'automobile et l'aéronautique. Elle présente les avantages d'être peu coûteuse et de permettre un contrôle optimal des paramètres de dépôts tels que la densité de courant, la température, la composition du bain, ... L'électrodéposition des revêtements sera ici effectuée en courant imposé continu et/ou courant pulsé.

### A.2.1 Montage

Dans cette partie, l'élaboration des revêtements de nickel sulfamate et de nickel-tungstène par la technique d'électrodéposition est présentée. Le dispositif est un montage expérimental à trois électrodes illustré par la Figure II.2. Il est composé d'une cellule à double parois, d'une électrode de référence, d'une électrode

de travail et d'une contre-électrode. La cellule, ayant un volume de 400 mL, est placée sur un agitateur magnétique, et est reliée à un cryostat 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. La contre-électrode est une grille de platine pour les bains de nickel-tungstène ou une plaque de nickel pour les bains de nickel sulfamate. Enfin, l'électrode de travail est le substrat enrobé avec une surface active de 3,14 cm<sup>2</sup>. Les trois électrodes sont reliées à un potentiostat de type VSP Biologic équipé d'un amplificateur de courant de 10 A.

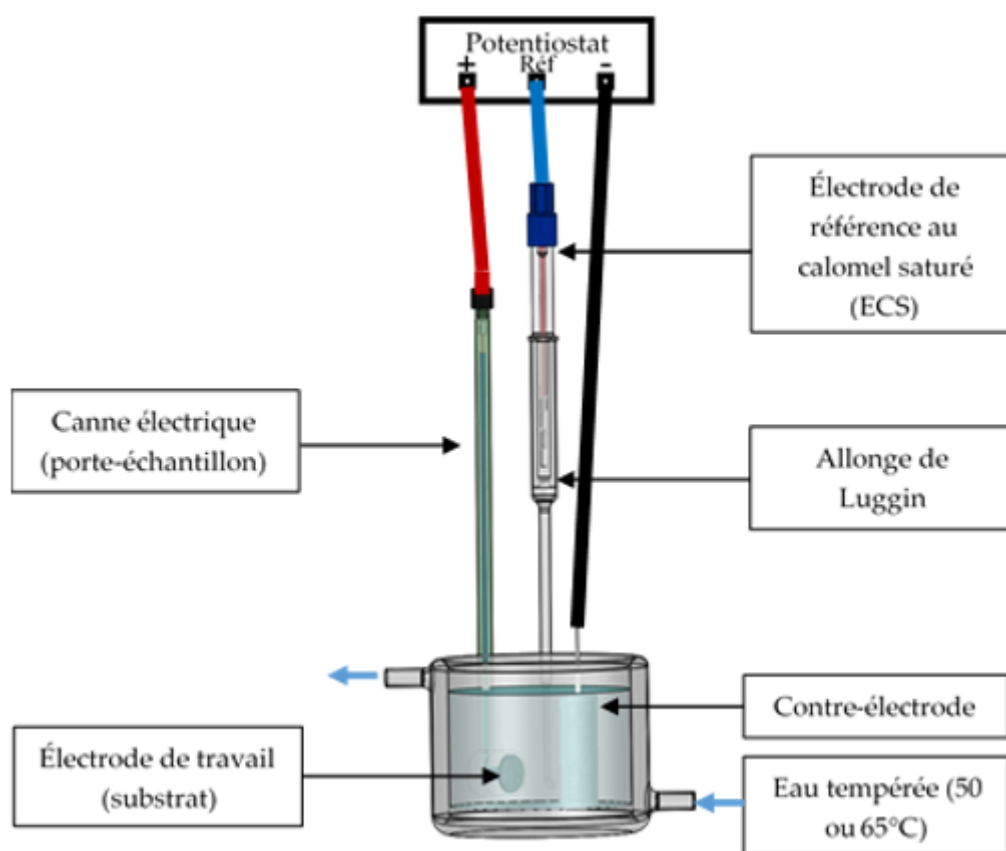


FIGURE II.2 – Montage d'électrodéposition

La technique d'électrodéposition 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 de l'alliage à déposer. Les dépôts ont été élaborés en mode galvanostatique (ou chronopotentiométrie). Cela correspond à l'enregistrement du potentiel de dépôt en fonction du temps lors de densités de courant imposées. La formation du dépôt s'effectue par réduction des cations métalliques en solution à la surface active de l'électrode de travail (substrat d'acier). De

plus, le temps de dépôt  $t$  est calculé de sorte à obtenir une épaisseur désirée  $e$  et il est défini par la relation suivante :

$$t = \frac{e \cdot F}{j_m \cdot \eta \cdot \left[ \frac{x_{Ni} \cdot M_{Ni}}{z_{Ni} \cdot \rho_{Ni}} + \frac{x_W \cdot M_W}{z_W \cdot \rho_W} \right]} \quad (\text{II.1})$$

Les paramètres  $x_i$ ,  $M_i$ ,  $z_i$  et  $\rho_i$  (avec  $i = \text{Ni}, \text{W}$ ) sont respectivement la fraction atomique de l'élément  $i$ , sa masse molaire, le nombre d'électrons échangés durant la réaction impliquant cet élément et la masse volumique de cet élément. La relation dépend également de paramètres électriques tels que la densité de courant moyenne  $j_m$ , la constante de Faraday  $F$  et le rendement faradique  $\eta$  défini par le ratio de masse mesurée sur la masse théorique. L'épaisseur du dépôt est ainsi vérifiée par mesure de gain de masse. Une épaisseur de  $10 \mu\text{m}$  est visée quelle que soit la teneur en tungstène.

### A.2.2 Électrolytes et protocoles utilisés

L'obtention des revêtements se fait par l'utilisation de différents bains d'électrodéposition. Afin de minimiser la pollution des bains qui peut avoir un impact sur la composition, la microstructure et les propriétés des dépôts, des sels de haute pureté et de l'eau ultra pure ( $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  de résistivité) sont utilisées pour réaliser les bains. Un premier bain composé de sulfamate sera utilisé pour l'élaboration de revêtements de nickel de référence, de taille de grains micrométriques [Godon et al., 2010]. Le bain au sulfamate est un bain couramment utilisé dans l'industrie pour obtenir des dépôts de nickel sans additif et avec un niveau de contraintes internes faibles [Fanner and Hammond, 1959]. Dans cette étude, différents protocoles de déposition ont été utilisés en fonction de la teneur en tungstène de l'alliage de NiW désirée. Le choix des différents protocoles repose sur les études antérieures réalisées durant la thèse de Shakibi Nia [Shakibi Nia, 2014] pour les alliages de NiW et sur les travaux de Godon [Godon et al., 2010] pour les revêtements de Ni.

#### A.2.2.a Bain au sulfamate

Pour les revêtements de nickel sulfamate, les conditions de dépôts sont déduites de la thèse de Godon [Godon et al., 2010], et sont décrites dans le Tableau II.2.

Après formulation du bain de sulfamate, la valeur initiale du pH est comprise entre 3,7 et 3,9. Le pH est ajusté entre 4,2 et 4,3 par ajout de carbonate de nickel.

TABLE II.2 – Conditions de dépôts dans un bain au sulfamate

Constituants	Rôle / Fonction	Concentration (g/L)	Paramètres d'élaboration
Chlorure de nickel hexahydraté $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Diminue la passivation de l'anode	15	pH = 4,2 - 4,3 Température = 50 °C Agitation = 350 rpm Densité de courant = 50 mA/cm <sup>2</sup>
Sulfamate de nickel tétrahydraté $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Source de nickel	300	
Acide borique $\text{H}_3\text{BO}_3$	Agit comme tampon pH	30	
Carbonate de nickel $\text{NiCO}_3$	Ajuste le pH	balance	

La température est fixée à 50 °C. Les bains d'électrodéposition destinés pour le nickel sont également renouvelés pour permettre une bonne reproductibilité des essais (suite à un chauffage trop long ou suite à trois dépôts dans le même bain). L'électrodéposition est effectuée en courant continu et la densité de courant cathodique utilisée est de 50 mA/cm<sup>2</sup>.

### A.2.2.b Bain au citrate

Un second bain, à base de citrate, est utilisé pour les revêtements de nickel nanométrique et d'alliages de nickel-tungstène, proposé initialement par Yamasaki [Yamasaki et al., 1998]. La composition du bain optimisé par Shakibi Nia est indiquée dans le tableau ci-dessous (bain a).

TABLE II.3 – Composition du bain (a) de NiW optimisé par Shakibi Nia [Shakibi Nia, 2014]

Bain	Constituants	Rôle / Fonction	Paramètres d'élaboration
a	Citrate de sodium dihydraté $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Complexant pour les deux sources	pH = 8,9 -9,2 Température = 65 °C Agitation = 350 rpm
	Chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}$	Augmente le rendement faradique et le taux de codéposition	
	Tungstate de sodium dihydraté $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Source de tungstène	
	Sulfate de Nickel hexahydraté $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Source de nickel	
	Bromure de sodium $\text{NaBr}$	Augmente la conductivité	

La valeur du pH est ajustée entre 8,9 et 9,2 à l'aide d'hydroxyde de sodium (NaOH). Ce bain n'est pas stable et après un dépôt dans un bain, la valeur du pH diminue jusqu'à une valeur moyenne de 8. Cela est exclusivement due à la déprotonation du complexant citrate suite à la déposition des espèces métalliques sur le

substrat [Younes and Gileadi, 2002] [Doi et al., 2004]. Pour chaque dépôt, le bain est ainsi renouvelé afin de déposer dans les mêmes conditions initiales. La température de dépôt est de  $65^{\circ}\text{C}$ , température à laquelle le dépôt est optimal [Shakibi Nia, 2014]. Ce bain a permis de déposer un NiW optimisé de teneur en W de 15 at.% pour une densité de courant imposée de  $50\text{ mA/cm}^2$ . Ces conditions ont été reprises à l'identique pour notre étude. Plusieurs travaux ont montré que l'utilisation d'un régime pulsé inversé permet de contrôler la teneur en W [Mulukutla, 2008] [Kolle et al., 2020]. En effet, lors d'un pulse cathodique, les ions nickel et tungstate sont codéposés. Au contraire, lors d'un pulse anodique, la dissolution de la couche de NiW se produit et les atomes de tungstène sont préférentiellement consommés [Dettor and Schuh, 2007]. Toutefois, l'utilisation de courants pulsés inverses peut également entraîner des différences de microstructure et de morphologie [Shreeram et al., 2017] [Wasekar et al., 2020]. Des résultats obtenus par Shakibi Nia ont montré que l'utilisation de ce régime conduit à des modifications de la contamination, l'optimum étant obtenu pour le revêtement de NiW 15 at.% [Shakibi Nia, 2014]. Dans ces travaux, nous avons utilisé ce régime (décrit par le Tableau II.5), mais les conditions ont été adaptées par rapport aux travaux antérieurs. En effet, deux nouvelles teneurs en W ont été élaborées : 4 et 7 at.% de W. Dans notre étude, ces dernières ont été élaborées par de nouvelles formulations du bain (a) décrites dans le Tableau II.4. Pour le NiW à 7 at.%, la composition du bain est identique au bain (a). Le protocole a été décliné à partir d'une étude effectuée par Shakibi Nia qui avait mis en avant une relation entre la densité de courant anodique et la teneur en tungstène lors de l'utilisation de courants pulsés inverses [Shakibi Nia, 2014]. Néanmoins, cette étude n'a pas été efficace pour l'élaboration du NiW 4 at.%, dû à l'apparition de fissures. Une autre approche a alors été choisie, la modification des concentrations en sels dans le bain. Ces concentrations sont listées dans le Tableau II.4. Le ratio entre les deux espèces métalliques Ni et W a été abaissé afin de déposer moins de tungstène. Il a été nécessaire de conserver une proportion équitable entre complexant et espèces métalliques. Cela a permis d'établir un compromis entre bonne complexation des espèces métalliques et faible quantité d'impuretés. Ainsi la quantité de citrate de sodium a donc été diminuée. Ensuite, la faible augmentation de la quantité de chlorure d'ammonium a permis la conservation d'un rendement faradique du même ordre que les précédentes teneurs et de ne pas abaisser le taux de codéposition. Enfin, la dernière étape est l'augmentation du bromure de sodium qui permet la prévention de fissures au sein du revêtement. Les courants pulsés inverses sont toujours utilisés pour l'élaboration de cette teneur. Les différents paramètres électriques d'élaboration sont présentés dans le Tableau II.5.

TABLE II.4 – Compositions des nouvelles formulations de NiW

Bain	Teneur en W	Constituants	Concentration (g/L)
a	7 at.%	Citrate de sodium dihydraté $C_6H_5Na_3O_7, 2H_2O$	147,06
		Chlorure d'ammonium $NH_4Cl$	26,75
		Tungstate de sodium dihydraté $Na_2WO_4, 2H_2O$	46,18
		Sulfate de Nickel hexahydraté $NiSO_4, 6H_2O$	15,77
		Bromure de sodium $NaBr$	15,44
b	4 at.%	Citrate de sodium dihydraté $C_6H_5Na_3O_7, 2H_2O$	110,3
		Chlorure d'ammonium $NH_4Cl$	30
		Tungstate de sodium dihydraté $Na_2WO_4, 2H_2O$	13,2
		Sulfate de Nickel hexahydraté $NiSO_4, 6H_2O$	15,77
		Bromure de sodium $NaBr$	20,4
c	0 at.%	Citrate de sodium dihydraté $C_6H_5Na_3O_7, 2H_2O$	110,3
		Chlorure d'ammonium $NH_4Cl$	26,75
		Sulfate de Nickel hexahydraté $NiSO_4, 6H_2O$	15,77
		Bromure de sodium $NaBr$	15,44

TABLE II.5 – Paramètres électriques pour chaque teneur en W désirée

Dépôts	W (at.%)	Régime	Temps de dépôts (s)	$j_c$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$j_a$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$j_m$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$t_c$ (ms)	$t_a$ (ms)
Ni sulfamate	0	Continu	615	50	-	50	-	-
Ni citrate	0	Continu	1830	50	-	50	-	-
NiW4	4	Pulsé inverse	1230	100	50	80	20	3
NiW7	7	Pulsé inverse	1285	100	65	78,5	20	3
NiW15	15	Continu	1876	50	-	50	-	-

La vitesse de dépôt est régie par la densité de courant moyenne. Lors de l'utilisation de courants continus, la densité de courant moyenne s'identifie à la densité de courant cathodique. Pour un régime pulsé inverse, la densité de courant moyenne se décrit par :

$$j_m = \frac{j_c \cdot t_c - j_a \cdot t_a}{t_c + t_a} \quad (II.2)$$

Les paramètres  $j_m$  et  $j_i$  (où  $i = c$  ou  $a$ ) représentent respectivement la densité

de courant et le temps d'application de cette densité de courant pour chaque réaction cathodique (c) ou anodique (a). Grâce à la loi de Faraday, le temps théorique (avec la prise en compte du rendement faradique) est calculé et est exprimé dans le Tableau II.5 pour une épaisseur de  $10\ \mu\text{m}$  pour chaque revêtement.

### A.3 PVD (Physical Vapour Deposition)

Les revêtements PVD de Ni et de NiW ont été réalisés à l'Institut Franche-Comté Electronique, Mécanique, Thermique et Optique - Sciences et Technologies (FEMTO-ST) de l'Université Technologie Belfort - Montbéliard en collaboration avec le Professeur Alain Billard. La technique d'élaboration utilisée est la pulvérisation cathodique magnétron et est présentée en Figure II.3.

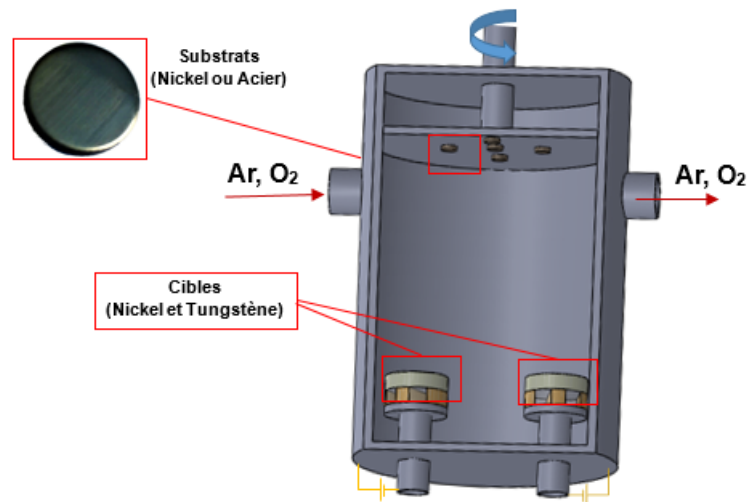


FIGURE II.3 – Appareil utilisé lors de la pulvérisation magnétron

La pulvérisation s'effectue au sein d'une enceinte métallique (en acier) de type Alcatel 450. Deux systèmes de pompes sont intégrés à l'enceinte de sorte à générer un vide primaire et secondaire, permettant d'atteindre des pressions de  $10^{-6}$  Pa. De plus, deux cibles (une de nickel et une de tungstène) pures à 99,9 % et de diamètre de 15 cm sont positionnées dans le fond de l'enceinte. Un générateur continu est également relié à chacune des cibles afin de pouvoir contrôler la composition de chaque élément dans l'alliage. Pour cette étude, la distance entre les substrats et les cibles est fixée. De plus, le plateau supérieur où sont collés les substrats est en rotation lors de la pulvérisation pour permettre une meilleure homogénéité en épaisseur et de composition. Un protocole, déjà établi dans la thèse de Lagarde [Lagarde, 2017], est utilisé pour chaque gamme de revêtements. Dans un premier temps, suite à la mise sous vide, un décapage ionique in-situ est effectué sur les



substrats afin d'améliorer l'adhérence du revêtement. De plus, une couche d'oxyde (en général un oxyde de nickel) très fine servant d'accroche est déposée. Celle-ci s'effectue sous flux d'argon et de dioxygène durant 15s. Enfin, la dernière étape du protocole est la déposition du revêtement de NiW. Celui-ci se fait uniquement sous flux d'argon. Des essais préliminaires ont notamment été effectués sur plaque de verre afin d'estimer la durée de dépôt pour une épaisseur désirée de 10  $\mu\text{m}$ . Les résultats ont donné une épaisseur de 1,1  $\mu\text{m}$  pour un temps de dépôt de 35 min. Cette vitesse de dépôt, égale à 0,03  $\mu\text{m}/\text{min}$ , est supposée constante pour tous les revêtements. Ainsi pour la déposition des revêtements de NiW, le temps de dépôt sera de 5h30 pour chaque teneur en tungstène réalisée.

## B. Mise en oeuvre des différents essais

### B.1 Organisation des essais

Suite à l'élaboration des revêtements que ce soit par électrodéposition ou par pulvérisation magnétron, ces derniers sont caractérisés morphologiquement, cristallographiquement et chimiquement. Cela permet notamment de mettre en évidence les propriétés métallurgiques des dépôts bruts et ainsi observer l'influence de la teneur en tungstène sur les propriétés des alliages.

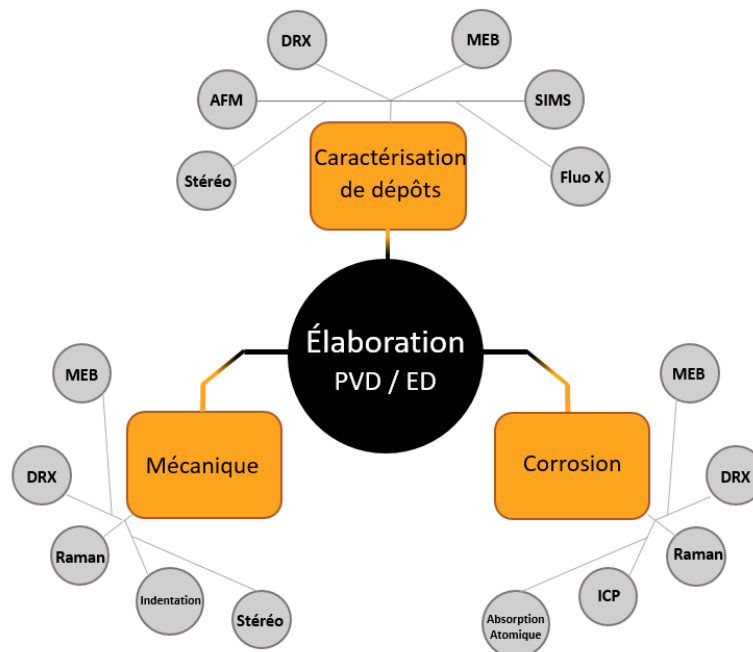


FIGURE II.4 – Organigramme des différentes techniques utilisées

Par la suite, des essais mécaniques et des essais de corrosion peuvent alors

être effectués sur ces mêmes revêtements. De ce fait, plusieurs techniques ont été utilisées dans le but de caractériser les surfaces des revêtements après corrosion et après usure et abrasion. Toutes ces techniques sont regroupées dans la Figure II.4 et seront détaillées par la suite.

## B.2 Procédures électrochimiques

### B.2.1 Milieu d'étude

Les essais de corrosion sont effectués dans un milieu composé de 35 g/L de chlorure de sodium (NaCl) dont le pH est porté à 7 à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 M (NaOH). Le montage utilisé lors de ces essais de corrosion est un montage conventionnel à trois électrodes comme représenté en Figure II.5.

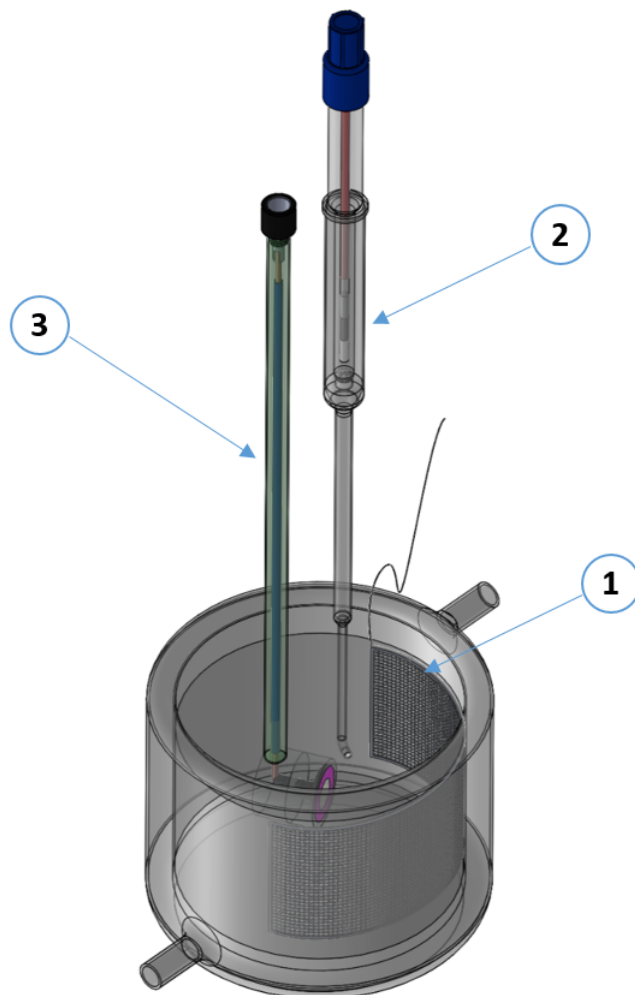


FIGURE II.5 – Montage utilisé pour les essais de corrosion

Ainsi, comme nous pouvons le voir sur la Figure II.5, la contre-électrode est

une grille de platine de grande surface (n°1 sur la Figure II.5). Une électrode de référence (n°2) est également positionnée dans la solution en face de la contre-électrode, relativement proche de l'échantillon (n°3). Celle-ci est une électrode au calomel saturé (ECS) avec un potentiel de 0,241 V/ESH. Afin d'éviter toute contamination sur l'électrode de référence, celle-ci est installée dans une allonge de Luggin contenant du chlorure de potassium saturé. L'électrode de travail constitue l'échantillon à étudier, dont la surface est limitée à 1 cm<sup>2</sup> à l'aide de vernis LACOMIT afin d'éviter toute infiltration de la solution. Pour chaque essai, le volume de la solution est maintenu constant et est estimé à 500 mL. La température est stabilisée à 25 °C par un thermo-cryostat. De plus, durant les essais, la solution saline est agitée mécaniquement à 250 rpm à l'aide d'un barreau et d'un agitateur magnétique. Les dimensions du barreau sont de 12 mm pour la longueur et 6 mm pour le diamètre. Cette configuration et ce matériel seront identiques pour tous les essais de corrosion.

### B.2.2 Courbes de polarisation

Des essais de polarisation cyclique ont été effectués afin de déterminer la tendance des revêtements à subir une corrosion localisée (piqûres ou crevasses) lorsqu'ils sont placés dans les solutions. Un tracé du potentiel en fonction du logarithme de la densité de courant révèle la tendance du matériau à subir une corrosion localisée. Un exemple est présenté en Figure II.6.

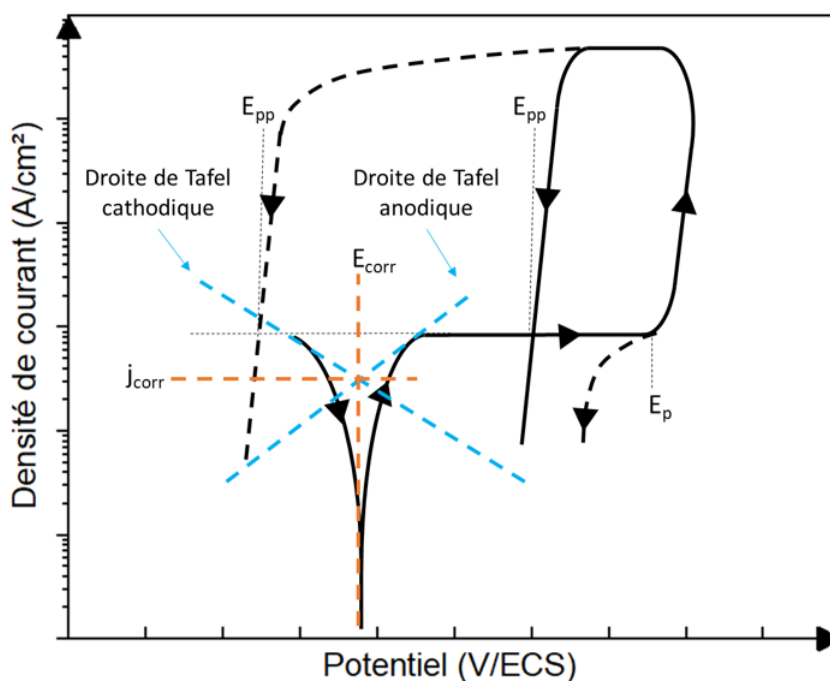


FIGURE II.6 – Courbe de polarisation cyclique et paramètres de corrosion associés

Plusieurs paramètres peuvent alors être extraits de la courbe ( $E_{corr}$ ,  $j_{corr}$ ,  $E_p$ ,  $E_{pp}$ ). En effet, la détermination de la densité de courant de corrosion  $j_{corr}$  et du potentiel de corrosion  $E_{corr}$  sont effectués par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel et sont représentés par les droites bleues dans la Figure II.6. Ces dernières sont tracées de telle sorte qu'elles soient tangentes à la courbe expérimentale (noire) dans les domaines cathodiques et anodiques. Les différences entre les balayages aller et retour sont sujettes à l'apparition de boucles d'hystérésis suivant le chemin résultant. Si la boucle d'hystérésis est positive (c'est-à-dire que la densité de courant pendant le balayage retour est supérieure à celle du balayage aller à un potentiel donné), la zone sous la boucle indique la quantité de corrosion localisée subie par le matériau et sera calculée à partir de l'intégration de ce dernier à l'aide du logiciel OriginLab. Aucune hystérésis ou « boucle négative » (c'est-à-dire que la densité de courant pendant le balayage retour est inférieure à celle du balayage aller à un potentiel donné comme dans le chemin 1 (Zone 3 Figure II.6)) indique une résistance élevée à la corrosion localisée. Lorsqu'une hystérésis est observée, deux potentiels importants, également utilisés pour caractériser la boucle d'hystérésis, sont le potentiel de piqure  $E_p$  (ou de rupture critique) et le potentiel de repassivation  $E_{pp}$ . Le premier est ainsi défini comme l'inflexion de la courbe dans le balayage aller (Zone 2 Figure II.6). La corrosion localisée par piqures se caractérise alors par une augmentation rapide de la densité de courant avec un très faible changement de potentiel. Le second potentiel, le potentiel de « repassivation », est défini comme le point où le balayage retour coupe le balayage aller. Après avoir atteint la limite en courant, la densité de courant continue légèrement à augmenter lors du balayage retour suite à la forte agressivité du milieu confiné dans les défauts de corrosion puis entame une décroissance. Sur la Figure II.6, deux cas sont envisagés. Si le balayage retour coupe le balayage aller dans le domaine de passivité, on définit le potentiel de repassivation  $E_{pp}$  comme étant l'intersection de ces deux parties de courbe. La repassivation des piqures se produit et l'aire de l'hystérésis traduit l'énergie nécessaire pour y parvenir. Le deuxième cas correspond à une décroissance de la densité de courant se produisant pour des valeurs de potentiel plus négatives que le potentiel de corrosion. Cela dénote une dégradation sévère de la surface et la détermination du potentiel  $E_{pp}$  n'est plus possible. En termes de résistance globale à la corrosion localisée, le paramètre important est le potentiel de piqure  $E_p$ . Une valeur élevée de ce potentiel est ainsi souhaitable pour refléter des résistances à la corrosion localisée élevées.

Avant le lancement de chaque essai de polarisation cyclique, ce dernier est préparé dans les conditions évoquées dans la partie B.2.1. Le protocole comprend deux étapes, La première est l'immersion de l'échantillon dans la solution agitée et

permettre l'enregistrement du potentiel d'abandon  $E_{OCP}$  durant 1h. Cela permet une stabilisation du potentiel. Ensuite, un balayage aller-retour est ainsi appliqué entre  $-0,15$  V/OCP à  $1$  V / ECS et une vitesse de balayage de  $0,2$  mV/s. Nous avons fait le choix d'une limite en courant de  $1$  mA/cm<sup>2</sup>, dans le but d'étudier la corrosion du revêtement. Les essais sont reproduits dans les mêmes conditions afin d'attester d'une faible déviation de chaque paramètre de corrosion.

### B.2.3 Immersion longue durée

#### B.2.3.a Protocole

L'objectif des essais d'immersion longue durée est de quantifier la corrosion des revêtements lorsque ces derniers sont soumis à un processus de corrosion naturelle, soit aux alentours du potentiel de corrosion  $E_{corr}$ . La signature finale de ces essais est une évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion. Ces essais sont effectués sur un temps total de 72h d'immersion avec une mesure du potentiel de 1 point par seconde. Ce suivi du potentiel d'abandon permet de décrire plusieurs phénomènes. L'évolution du potentiel d'abandon donne des informations qualitatives sur l'évolution de la surface lors de la dégradation naturelle du matériau. Cela se traduit de différentes manières, notamment par des sauts de potentiels traduisant la formation de piqûres [Nissan et al., 2007]. Une augmentation ou une diminution du potentiel peut également tendre vers une formation de produits de corrosion par les porosités [Walsh, 2008] ou de couche passive [Chen, 2017], ou encore à une dissolution sélective d'une ou plusieurs espèces [Królikowski et al., 2009]. Ceci apporte des informations sur la durée de vie du revêtement. Cette approche thermodynamique ne donne cependant pas d'informations sur les cinétiques de réaction. Des mesures de polarisation linéaire sur une plage restreinte de potentiel de  $\pm 20$  mV/OCP à une vitesse de balayage de  $0,2$  mV/s permet de remonter à la résistance de polarisation. Afin de confirmer les phénomènes en présence, un protocole a été établi. A des instants donnés (1h, 3h, 6h, 12h, 24h, 36h, 48h, 72h), des essais de mesure de résistance de polarisation et des essais de spectroscopie d'impédance électrochimique (sur une plage de fréquence entre 100 kHz et 10 mHz) sont effectués. Ils permettent notamment l'obtention d'informations sur les mécanismes se produisant à la surface de l'échantillon et sur les cinétiques de corrosion. Leurs protocoles seront explicités par la suite. De plus, un volume de 25 mL de la solution est prélevé à des temps donnés (1h, 6h, 12h, 24h, 48h et 72h) afin de mesurer la quantité des ions métalliques relargués en solution : nickel, tungstène et fer. Cette étude a été faite par absorption atomique (AAS) et par spectrométrie à plasma à couplage inductif

(Inductively Coupled Plasma - ICP), techniques qui seront présentées par la suite.

### B.2.3.b Résistance de polarisation

La technique de résistance à la polarisation linéaire est une méthode électrochimique conventionnelle qui nous permet dans notre étude de comparer les cinétiques de corrosion de différents revêtements. Elle est considérée comme une technique rapide et non destructive car les conditions de mesure sont proches de l'état quasi-stationnaire. En conséquence, elle est largement appliquée pour étudier la corrosion de différents revêtements [Basker, 2003] [Kravchenko et al., 2019] [Ye and Li, 2020]. De plus, la résistance de polarisation  $R_p$  est également quantifiée et, est définie comme la pente de la partie linéaire de ces courbes. Il faut notamment rappeler que la résistance de polarisation est étroitement liée à la densité de courant de corrosion  $j_{corr}$  évoquée plus haut. Cette relation est celle de Stern-Geary ci-dessous :

$$R_p = \frac{1}{j_{corr}} \cdot \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 \cdot (b_a + b_c)} \quad (\text{II.3})$$

Les paramètres  $b_a$  et  $b_c$  représentent respectivement les pentes de la partie anodique et cathodiques établies par Tafel.

### B.2.3.c Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique très utile pour la caractérisation des systèmes électrochimiques. Ainsi avec une procédure expérimentale couvrant une gamme de fréquences suffisamment large, l'influence des phénomènes physiques et chimiques (transfert de charge, diffusion, adsorption, ...) peut être isolée et distinguée à un potentiel donné. Pour cela, une perturbation sinusoïdale de très faible amplitude est appliquée autour du potentiel de corrosion et la réponse en courant (amplitude et phase) est suivie pour différentes fréquences d'excitation. Deux types de tracés sont habituellement utilisés pour représenter les diagrammes d'impédance : le tracé de Bode et le tracé de Nyquist. Le diagramme de Bode correspond à l'évolution du module d'impédance et du déphasage entre le potentiel et le courant avec la fréquence. Le diagramme de Nyquist correspond à une représentation dans le plan complexe où l'opposé de la partie imaginaire ( $-\text{Im}(Z(\omega))$ ) est tracé en fonction de la partie réelle ( $\text{Re}(Z(\omega))$ ). L'impédance électrochimique met ainsi en avant tous les types de phénomènes électrochimiques (formation d'oxydes, couches passives, piqûration, ...). Généralement, les processus lents sont détectables

durant les faibles fréquences. Au contraire, les processus rapides sont plus aisément détectables à de hautes fréquences. Le milieu d'immersion et les conditions initiales restent similaires aux essais de polarisation cyclique (Partie B.2.1). L'amplitude appliquée servant de perturbation est de  $\pm 10$  mV afin de respecter la linéarité du système électrochimique. Afin de garantir une mesure de potentiel d'abandon non perturbée, il a été nécessaire d'avoir un essai d'impédance assez court, entraînant une restriction de la plage de fréquence utilisée. Le balayage en fréquence a été effectué de 100 kHz à 10 mHz. Pour certains revêtements, il a été notamment utile de descendre à des basses fréquences telles que 1 mHz pour vérifier la présence de processus lents. Afin de caractériser l'interface électrolyte/revêtement ou plus localement les phénomènes en présence à la surface du revêtement, les diagrammes de Bode et de Nyquist sont simulés à l'aide de circuits équivalents de Randles [Arghavanian, 2012] [Magana-Zavala et al., 2010]. Les paramètres  $R_s$ ,  $R_p$  et  $C_{dl}$  issus de la Figure II.8 représentent respectivement la résistance de l'électrolyte, la résistance de polarisation et la capacité de double couche. Dans de nombreuses études, la capacité est non parfaite et souvent remplacée par une CPE (Constant Phase Element) avec une impédance définie par l'équation II.3.

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q \cdot (j \cdot \omega)^n} \quad 0 < n < 1 \quad (\text{II.4})$$

Les paramètres  $Q$  et  $n$  sont deux constantes déterminées graphiquement. Le paramètre  $n$  se traduit par une résistance lorsque  $n = 0$ , par une diffusion lorsque  $n = 0,5$  et par une capacité pure lorsque  $n = 1$ . Ce dernier est défini par l'équation II.4.

$$n = -\frac{\log(\text{Im}(Z))}{\log(f)} \quad (\text{II.5})$$

En traçant le logarithme de la partie imaginaire de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence, il est possible d'obtenir la valeur de  $n$  pour chaque CPE en jeu (Figure II.7). De même,  $Q$  peut être déterminé de la même manière et est défini selon l'équation II.5.

$$Q = \sin\left(\frac{\pi \cdot \alpha}{2}\right) \cdot \frac{-1}{\text{Im}(Z) \cdot (2 \cdot \pi \cdot f)^n} \quad (\text{II.6})$$

En traçant le logarithme de  $Q$  en fonction du logarithme de la fréquence, il est possible de déterminer la valeur de  $Q$  en extrapolant le plateau dans le domaine de

fréquence désiré (courbe rouge en Figure II.7.b) [Jorcin et al., 2006].

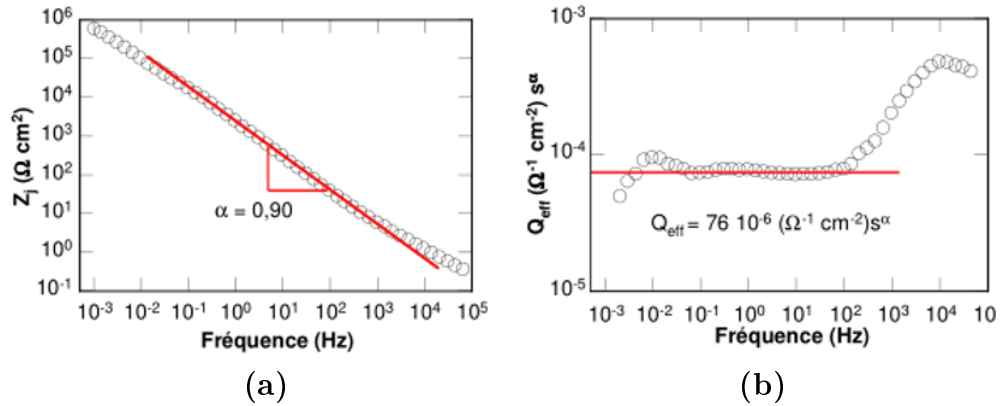


FIGURE II.7 – (a) Extrapolation du paramètre électrochimique  $n$ . (b) Extrapolation du paramètre électrochimique  $Q$ .

Grâce aux paramètres issus de la Figure II.7, il est ainsi plus facile de modéliser par un circuit équivalent le comportement de l'interface. Le résultat peut être le fruit de mélanges de réponses de phénomènes, engendrant plusieurs boucles RC (ou LC si inductif). De ce fait, plusieurs modèles sont alors exploités pour séparer les différentes contributions et en conséquence la capacité effective de chaque CPE [Kakaei et al., 2018] [Brug, 1984]. Dans un cas général où le transfert de charge est dominant, la relation de Brug est la plus exploitée et est définie par l'équation II.6.

$$C_{\text{eff}} = Q^{\frac{1}{n}} \cdot (R_S^{1-n} + R_P^{1-n})^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.7})$$

Si le transfert de charge est négligeable dans le cas d'une électrode idéalement polarisable, l'équation devient :

$$C_{\text{eff}} = Q^{\frac{1}{n}} \cdot (R_S^{1-n})^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.8})$$

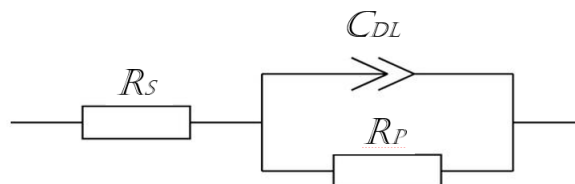


FIGURE II.8 – Circuit de Randles



## B.3 Procédures des essais mécaniques

### B.3.1 Indentation

Les essais d'indentation instrumentée permettent d'accéder aux propriétés d'élasticité et de rigidité des différents revêtements NiW. C'est une technique très utilisée pour caractériser les matériaux, par exemple pour mettre en relation la dureté avec certains paramètres métallurgiques tels que la taille de grains. Pour la présente étude, nous disposons d'un module de micro-indentation développé et commercialisé par Anton Paar. Ce module de micro-indentation propose la gamme de charges applicables suivante : elle s'étend de 10 mN à 30 N. L'indenteur est de type Vickers, soit une pyramide à base carrée et d'angle au sommet de  $136^\circ$ . Une référence est asservie de telle sorte à pouvoir compenser la dilatation thermique des matériaux et donc ne pas fausser la mesure de la profondeur de pénétration.

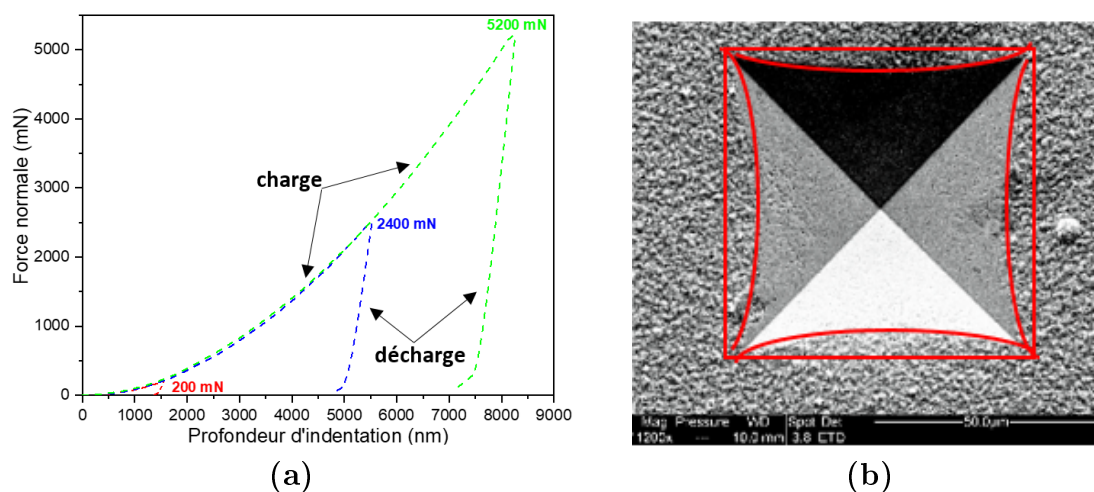


FIGURE II.9 – (a) Courbe de charge-décharge d'un essai d'indentation instrumentée. (b) Empreinte générée associée à la courbe charge-décharge de 5,2 N

Lors d'un essai d'indentation classique, les duretés, les modules élastiques et les différents paramètres liés à l'indentation sont déduits de la courbe charge-décharge, explicitée en Figure II.9.a. Dans notre étude, les indentations effectuées montreront toujours un comportement élasto-plastique quel que soit le revêtement étudié. De plus, les courbes de charge étant reproductibles entre deux essais révèlent une parfaite homogénéité de surface. La courbe de charge-décharge a la possibilité d'être accompagnée d'une image des indentations effectuées. Un exemple d'indent réalisé à une charge de 5,2 N sur un revêtement électrodéposé de Ni est représenté en Figure II.9.b. Avec des bords incurvés (en rouge) de l'empreinte, le revêtement explicite à

nouveau un comportement élasto-plastique. Pour l'exploitation des résultats, une simulation est effectuée en considérant la méthode d'Oliver & Pharr [Oliver and Pharr, 1992]. Néanmoins, avant toute extrapolation, une recherche du point de contact entre l'indenteur et la surface de l'échantillon est faite. Le point de contact est explicité par l'élévation de la raideur ( $\frac{dF}{dP}$ ).

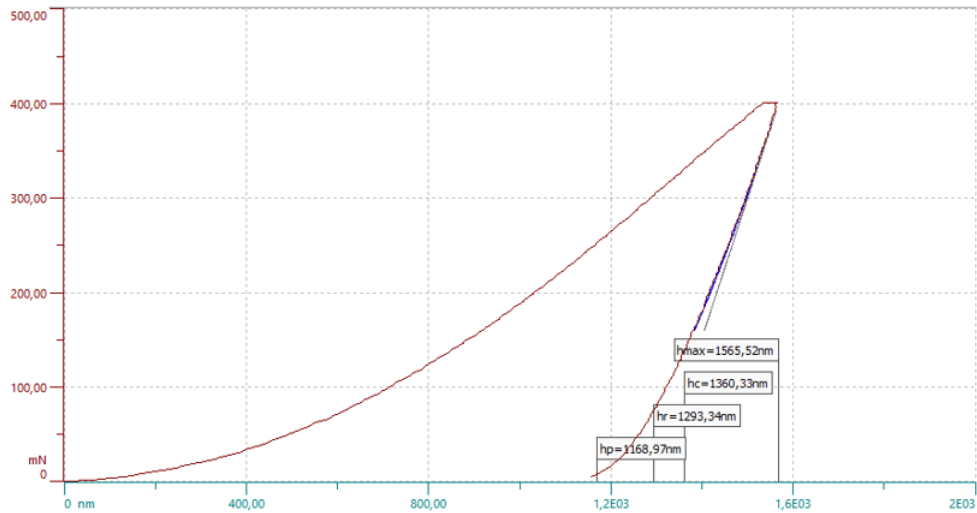


FIGURE II.10 – Modélisation de la courbe de décharge par la méthode d'Oliver & Pharr

La méthode d'Oliver & Pharr décrit ainsi la partie supérieure de la courbe de décharge (Figure II.9.a) par une loi du type :

$$F = F_m \cdot \left( \frac{h - h_p}{h_m - h_p} \right) \quad (\text{II.9})$$

Les paramètres  $F$ ,  $F_m$ ,  $h$ ,  $h_p$ ,  $h_m$  et  $m$  sont respectivement la force variable appliquée pendant l'essai, la force maximale appliquée, la profondeur d'indentation sous la charge, la profondeur permanente résiduelle après le retrait de la charge, la profondeur d'indentation maximale atteinte à  $F = F_m$ .  $m$  est une constante déterminée à l'aide de la méthode des moindres carrés et dépend de la géométrie de l'indenteur. Le fit est ajusté entre les points 98 % et 40 % de la courbe de décharge (droite bleue de la Figure II.10). Cette gamme ajustable permet alors l'abaissement ou l'augmentation du paramètre  $m$  de telle sorte à obtenir  $1 < m < 2$ . Alors, les valeurs de  $h_p$ ,  $h_m$  et  $m$  sont obtenues en veillant à la qualité de cette simulation de la courbe de charge-décharge. La dureté instrumentée  $HV_{IT}$  est définie par la relation

donnée ci-dessous.

$$HV_{IT} = \frac{F_m}{9,81.A_c} \quad (\text{II.10})$$

Le paramètre  $A_c$  est l'aire de contact de l'indenteur et il est fonction de l'aire projetée tel que

$$A_c = \frac{A_p}{\sin(\alpha)} \quad (\text{II.11})$$

avec  $A_p$  l'aire de contact projetée et  $\alpha$  l'angle entre l'axe de l'indenteur pyramidale et ses faces. L'ensemble de ces relations et des paramètres associés sont présentés en Annexe I. De plus, le module d'Young est également calculé par cette extrapolation de la méthode d'Oliver & Pharr, à partir de la relation suivante :

$$E_{IT} = \frac{1 - \nu_S^2}{\frac{1}{E_r} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (\text{II.12})$$

Les paramètres  $E_r$  et  $E_i$  sont respectivement le module réduit et le module de l'indenteur Vickers. De même, les paramètres  $\mu_S$  et  $\mu_i$  sont respectivement le coefficient de Poisson du revêtement et celui de l'indenteur. Ces différents paramètres, ainsi que la relation donnant le module réduit en fonction de la géométrie de l'indenteur, sont présentés en Annexe I. Par ailleurs, le module de micro-indentation étant équipé d'un microscope optique, la microdureté peut être également mesurée à partir des diagonales de l'empreinte produites par l'indenteur après son retrait. La microdureté HV est alors calculée à partir de la relation :

$$HV = \frac{2.F.\sin(\frac{136^\circ}{2})}{g.d^2} \quad (\text{II.13})$$

Les paramètres  $g$ ,  $F$  et  $d$  sont respectivement la constante de gravitation ( $\text{m/s}^2$ ),  $F$  la force appliquée (N) et la moyenne de la longueur des deux diagonales (mm), Un exemple d'indentation réalisé à 5,2 N est illustré en Figure II.9.b, permettant la mesure des deux diagonales.

Dans cette étude consacrée à des revêtements NiW déposés sur substrats (acier et Ni), pour analyser d'abord l'influence de la charge sur la dureté, un protocole a été établi. Ainsi, une matrice de 25 indentations a été créée, chaque indentation correspondant à une charge comprise entre 75 mN et 5 200 mN. Le temps de pause entre la courbe de charge et la courbe de décharge a été initié à 5s, et le temps de charge et de décharge à 30s. Un minimum de 3 matrices a été reproduit pour

s'assurer d'une certaine reproductibilité, pour chaque type de revêtement NiW.

Ensuite, pour mesurer les duretés et les modules élastiques intrinsèques de chaque type de revêtement, une méthodologie identique a été appliquée, à savoir une matrice de 12 indentations à charge constante pour avoir une réponse statistiquement représentative.

### B.3.2 Test de micro-rayure

Le microtesteur (MCT<sup>3</sup> STEP4) précédemment cité et développé par Anton Paar, est également muni d'un module permettant de réaliser des tests de rayures ainsi que de profilométrie. Deux pointes Rockwell sont utilisées en fonction du besoin (micro-rayure ou profilométrie). La première est une pointe à tête sphérique de rayon 100  $\mu\text{m}$  et d'angle de 120°. La deuxième comporte des dimensions plus petites afin d'améliorer la résolution. Le rayon est de 2  $\mu\text{m}$  pour un angle au sommet de 90°. Une rayure est réalisée typiquement en 3 passages successifs de la pointe dans le même sens : d'abord le présacan, puis la rayure et enfin le postscan. Le premier passage, le présacan, permet d'estimer la planéité de la surface et pour ce faire il est effectué à faible force soit 0,03 N. Le deuxième passage constitue la rayure elle-même et est effectué sous une charge croissante de 0,03 N à 30 N. Enfin, le dernier passage, le postscan, est effectué sous la charge 0,03 N. La profondeur sous charge  $P_d$  et la profondeur résiduelle  $R_d$  sont ainsi calculées suivant les équations suivantes.

$$P_d = P_{rayure} - P_{prescan} \quad (\text{II.14})$$

$$R_d = P_{postscan} - P_{prescan} \quad (\text{II.15})$$

Lors d'un essai classique, l'indenteur ou la pointe sphérique vient toucher la surface à 250  $\mu\text{m}$  avant le point de départ de la rayure. A partir de là, il progresse jusqu'à ce point zéro à une force constante de 0,03 N. Dès que le point de départ est dépassé, l'indenteur continue son chemin sur la longueur désirée. Le long de celle-ci, il applique une force progressive jusqu'à 30 N entraînant ainsi un frottement. Durant l'essai, des défauts peuvent être engendrés par la force appliquée en surface, au sein du revêtement ou du substrat et également à l'interface. Lors de leur formation, ces défauts entraînent éventuellement la génération et la propagation de signaux acoustiques. Il est ainsi possible de mesurer ces grandeurs (signaux acoustiques et force de frottement par exemple) rassemblées sur la Figure II.11 à l'aide de capteurs piézoélectriques.

Les différentes grandeurs mesurées et /ou calculées pendant l'essai sont ainsi la

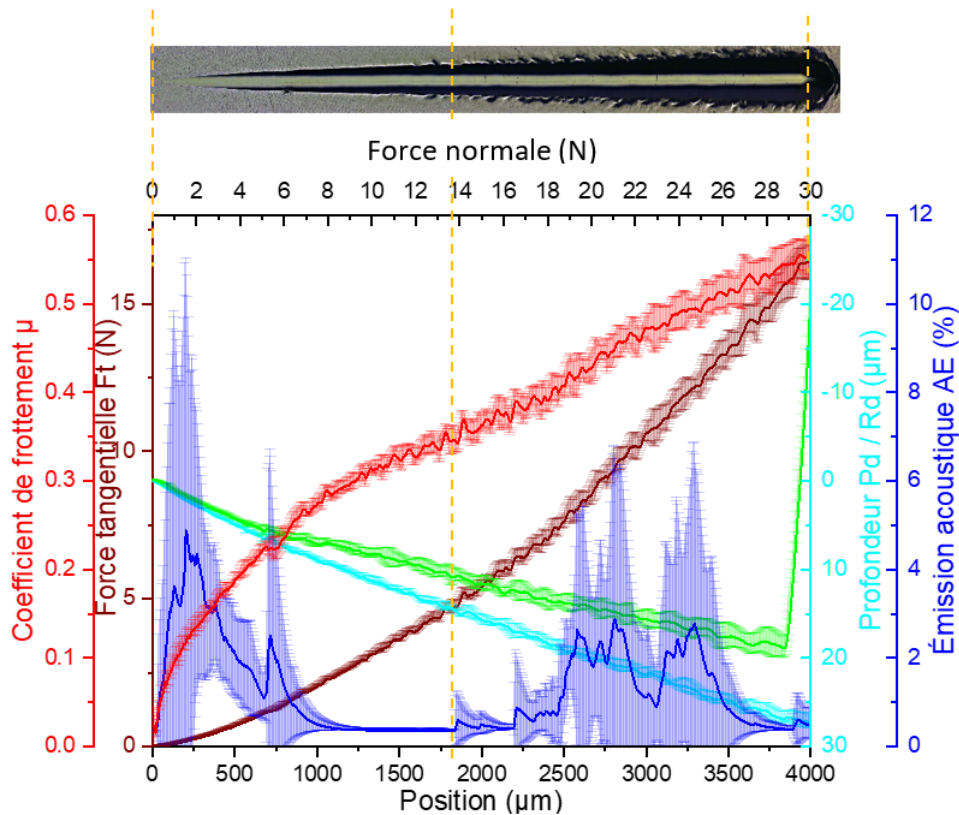


FIGURE II.11 – Évolution des paramètres pour un revêtement pulvérisé de Ni sur substrat de Ni

force tangentielle  $F_t$  (en marron), la pénétration sous charge  $P_d$  (en cyan), la pénétration résiduelle  $R_d$  (en vert), le coefficient de frottement  $\mu$  (en rouge) et l'émission acoustique  $Ae$  (en bleu). A la fin de l'essai, l'évolution de ces paramètres peut être tracée en fonction de la force normale appliquée. De plus, cette évolution est couplée à une imagerie optique. Cela permet ainsi de coupler certains phénomènes observés optiquement (fissures, écaillage, bourrelets, ...) à la mesure précise des paramètres de rayure. Par ailleurs, une table de déplacement en  $(X; Y; Z)$  permet de se déplacer à la surface de l'échantillon et de réaliser des matrices de rayures en différents points de la surface. Dans le cas présent, la longueur des rayures a été fixée à 4 mm avec une vitesse de chargement de 7,5 N/mm. Pour chaque type de revêtement à étudier, 8 rayures ont été faites sur la surface afin d'apprécier la reproductibilité des mesures et l'homogénéité des revêtements.

### B.3.3 Tribologie

Pour mener à bien les essais de frottement et d'usure le dispositif utilisé est un tribomètre TRB<sup>3</sup> de Anton Paar avec une configuration de type pion-disque ; il est présenté en Figure II.12. Les zones 1, 2 et 3 représentent respectivement la masse

imposée durant l'essai, le frotteur et l'échantillon lui-même. Les masses imposées sont des masses calibrées permettant d'appliquer une charge constante entre 1 et 10 N. Le frotteur est composé de deux parties : une partie allongée permettant le réglage de la hauteur entre le frotteur et la surface de l'échantillon et une bille de rayon  $r$  située à l'extrémité de la partie allongée. De plus, la bille est fixe durant le test, n'impliquant aucun tour sur elle-même. Ce sont l'échantillon et son support qui tournent pendant l'essai. L'ensemble frotteur et masse sont combinés sur un bras parfaitement horizontal. Ce dernier permet la mesure de la force tangentielle de frottement par la retranscription du retard de déplacement en signal électrique à l'aide de capteurs piézoélectriques. Les résultats obtenus pendant l'essai correspondent à l'enregistrement de cette force de frottement. Les résultats seront présentés sous la forme de l'évolution du coefficient de frottement, la force tangentielle divisée par la force normale, en fonction du nombre de cycles parcourus. De plus, pendant le test de frottement la vitesse linéaire peut être ajustée à partir du choix de la vitesse angulaire et du rayon de piste. Il résulte de l'essai pion-disque la formation d'une piste circulaire à une distance fixée  $R$  du centre de l'échantillon. Il est important de noter que les comportements tribologiques seront influencés par la nature et les caractéristiques des matériaux antagonistes (disque et bille), l'environnement et les paramètres de test choisis.

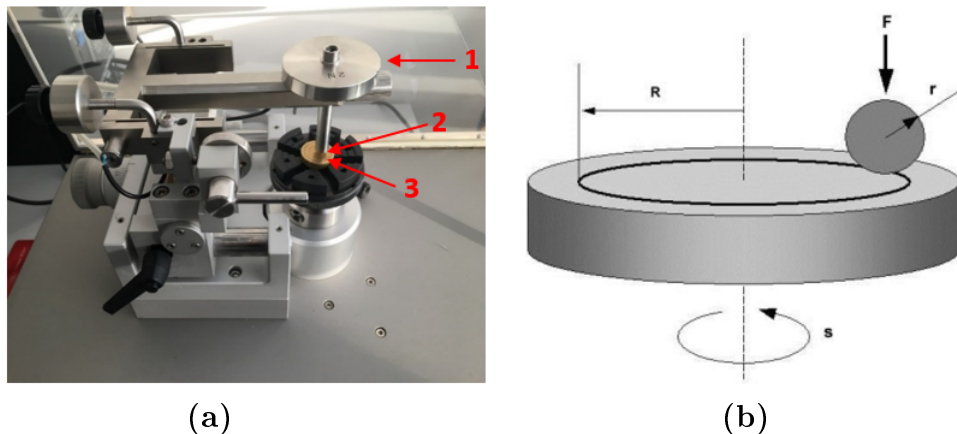


FIGURE II.12 – (a) Tribomètre utilisé pour les essais. (b) Zoom d'un mouvement circulaire et paramètres de géométrie associés

Dans cette étude, à partir de tests préliminaires, les paramètres initiaux ont été fixés. Ainsi, la vitesse linéaire a été établie à  $15 \text{ cm.s}^{-1}$  et deux valeurs du rayon  $R$  ont été choisies à 10 mm et 12 mm, afin de s'assurer de la reproductibilité. Le frotteur est une bille en acier 100Cr6 de rayon  $r = 3 \text{ mm}$ , très utilisée dans plusieurs applications telles que les roulements à billes, notamment dû à leur forte résistance à l'usure. Sa

dureté Vickers se stabilise aux alentours de 800 HV et le module élastique est proche de 200 GPa. La force normale sera fixée à 1 N pour tous les essais et leur durée sera maintenue jusqu'à 10 000 cycles. En fin d'essai, la piste d'usure est observée en microscopie optique et au MEB. Cela permet de mettre en évidence des produits d'oxydation qui seront analysés ensuite par des analyses Raman. Par ailleurs, afin de quantifier l'usure, les pistes sont analysées par profilométrie après les 10 000 cycles. La quantification de l'usure est faite à la fois pour le revêtement et pour le frotteur par deux méthodes différentes. Pour le revêtement, 6 profils sont réalisés à minima à divers endroits de la piste d'usure. Ces profils mettent en évidence les variations le long de la piste circulaire et permettent d'apprécier l'homogénéité de la perte de matière (Figure II.13). Le volume final d'usure est déduit à partir de l'aire intégrée moyenne de la piste et de la circonférence du cercle d'usure. Cette méthode profilométrique ne pouvant pas être utilisée pour la bille, la surface usée de cette dernière a été directement calculée à partir des micrographies de la surface de cette bille effectuées après 10 000 cycles (Figure II.14). On en déduit géométriquement le volume final usé du frotteur. Il correspond au volume de la calotte demi-sphérique associée à la surface visuelle mesurée. Le détail des volumes d'usure pour chaque système étudié sont présentés en Annexe II.

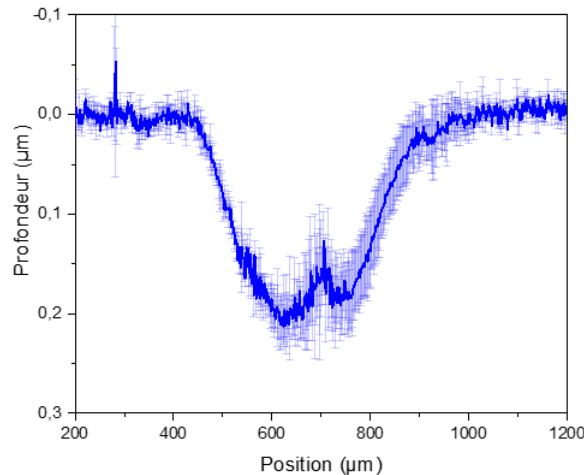


FIGURE II.13 – Profil de volume effectué perpendiculairement à la trace d'usure

Afin de discuter de l'évolution des volumes d'usure en fonction des paramètres de l'étude, le taux d'usure  $k$  est plus fréquemment utilisé dans la littérature. Il est donné par la relation suivante :

$$k = \frac{V}{F.s} \quad (\text{II.16})$$

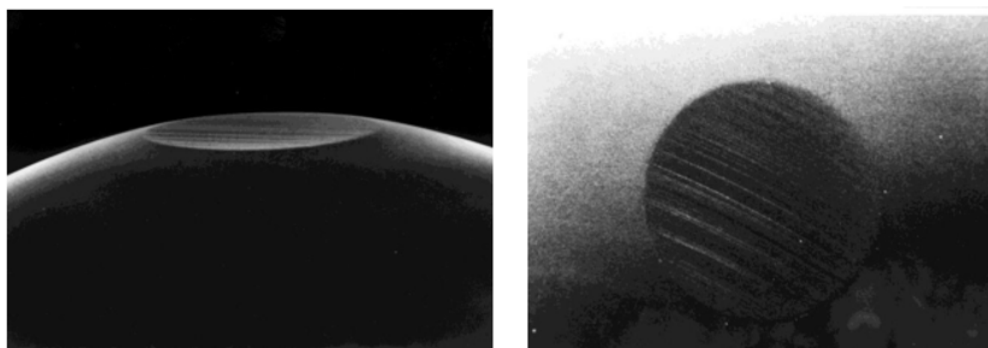


FIGURE II.14 – Micrographies du frotteur (bille) après essai de tribologie

Les paramètres  $V$ ,  $F$  et  $s$  sont respectivement le volume usé, la force normale et la distance totale de glissement. Le taux d'usure  $k$  s'exprime alors en  $\text{mm}^3 / (\text{N.m})$ .

## C. Analyses d'éléments chimiques

### C.1 Dosage d'éléments en solution

Le dosage d'éléments en solution permet dans notre étude de mettre en évidence le relargage des éléments principaux du revêtement et du substrat (Fe, Ni et W). La solution étudiée est une solution saline (35 g/L) dans laquelle le revêtement est immergé durant 72h. Des prélèvements de 25 mL du milieu (NaCl 35 g/L) sont effectués aux temps 1h, 6h, 12h, 24h, 48h et 72h. La solution de prélèvement est acidifiée par ajout d'un volume de 0,379 mL d'acide nitrique. Cela permet la mise en solution d'éventuels précipités et la conservation de la solution de prélèvement. Chaque flacon est bouché en attendant leur dosage. Deux techniques ont alors été utilisées : l'absorption atomique (SAA) en mode flamme et l'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry). Dans un premier temps, l'AAS a permis le dosage du Ni et du Fe. De plus, l'ICP a également permis de doser le W relargué. De plus, l'ICP permettant de doser simultanément plusieurs éléments, le Ni et le Fe ont été dosés à titre de comparaison.

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une méthode d'analyse élémentaire basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. La solution à analyser est envoyée sur une flamme air-acétylène afin de permettre une atomisation rapide de la solution. Les débits d'air et d'acétylène sont fixés respectivement à 5 L/min et 2 L/min dans l'obtention d'une flamme bleue ( $T = 2200 \text{ }^\circ\text{C}$ ). L'énergie fournie à l'atome le fait passer alors d'un état fondamental à un état excité. Lors du passage de l'atome excité dans le détecteur, ce dernier repasse dans un état



fondamental en émettant une source lumineuse. La quantité de lumière absorbée, mesurée par la loi de Beer-Lambert, est alors proportionnelle à la concentration de l'élément dans la solution analysée. Dans le cas où plusieurs éléments sont à doser, la manipulation est réalisée pour chaque élément indépendamment des autres éléments dosés. Néanmoins, il est nécessaire de calibrer l'appareil avec des solutions étalons de concentration connue. Dans notre étude, l'appareil utilisé est un SAA en flamme de chez PekinElmer.

La technique ICP-OES est une technique multi-éléments qui utilise également une source de plasma ICP pour dissocier l'échantillon de solution en ses atomes ou ses ions constitutifs. Dans un premier temps, ces atomes / ions sont excités thermiquement à des températures bien supérieures à la SAA et émettent de la lumière à leurs longueurs d'onde caractéristiques. Cette lumière est redirigée à travers un réseau de diffraction qui résout la lumière en un spectre de longueur d'onde. Ensuite, cette lumière diffractée est séparée et amplifiée afin de permettre la mesure d'une intensité suffisante. Cette dernière est finalement convertie en une concentration élémentaire et comparée aux étalons. Dans notre étude, l'appareil utilisé est un ICP-OES de marque VARIAN et de modèle VISTA PRO, à visée axiale.

## C.2 $\mu$ -Fluorescence X

La micro-fluorescence des rayons X (XRF) est une technique non destructrice de quantification de la composition élémentaire que nous avons utilisée pour déterminer les teneurs en tungstène, ainsi que les contaminations présentes au sein des revêtements. Une source de rayons X (Rhodium) est utilisée dans le but d'exciter les atomes de l'échantillon, entraînant une émission de rayons X dont l'énergie est caractéristique de chaque élément présent. Les spectres obtenus donnent l'intensité du rayonnement émis en fonction de l'énergie. Suite à un temps de comptage suffisamment important, les pics sont ensuite déconvolués et la quantification des éléments présents se fait par intégration du pic de l'élément associé. L'appareillage utilisé est un Bruker M4 Tornado équipé d'un tube à rayon X avec un filament de Rhodium. Les analyses sont réalisées sous une pression de 20 mbar avec une tension d'accélération de 35 kV et une intensité de 160  $\mu$ A. La surface d'analyse d'un échantillon donné correspond à un disque de 25 à 30  $\mu$ m de diamètre et la profondeur de pénétration va dépendre de la nature du matériau étudié (identique à la partie D.2.) et des conditions de manipulation. Plusieurs pointés sont effectués sur un même échantillon, apportant une information sur l'homogénéité chimique de la surface totale du revêtement.

### C.3 Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) est une technique d'analyse physico-chimique destructive permettant la détection de très faibles concentrations de dopants et d'impuretés dans un matériau. La technique fournit des profils de profondeur élémentaires sur une large gamme de profondeurs allant de quelques angströms ( $\text{\AA}$ ) à des dizaines de micromètres ( $\mu\text{m}$ ). L'appareil utilisé est un analyseur ionique IMS 7F de CAMECA. Les essais ont été effectués à l'Institut Jean Lamour, Université de Lorraine par M. Denis Mangin. De manière plus précise, cette technique est basée sur la détection des ions secondaires créés par le bombardement d'ions incidents. Ces derniers sont un faisceau d'ions primaires (des ions  $\text{Cs}^+$  dans notre étude) qui viennent impacter directement la surface du revêtement avec une énergie maximale de 15 KeV. Par définition, l'impact d'un ion entraîne l'émission de rayonnement ou de particules de différentes natures. En effet, cela peut être des photons, des électrons secondaires, des atomes ou encore des ions secondaires positifs et négatifs caractéristiques du revêtement. Ce sont seulement ces derniers qui sont extraits et analysés dans un spectromètre de masse. Durant notre étude, suite à des essais préliminaires, le temps de pulvérisation est établi aux alentours de 2 500 s. Les différents éléments testés sont l'hydrogène, le carbone, l'oxygène, le fer et les deux principaux constituants des revêtements, le nickel et le tungstène.

## D. Analyses cristallographiques et morphologiques

### D.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

La structure cristalline des revêtements est étudiée par diffraction des rayons X (DRX). Cette technique non destructive destinée à caractériser les phases présentes et les orientations préférentielles du cristal permet aussi d'accéder à des paramètres métallurgiques comme la taille de grains ou bien aux contraintes résiduelles. L'appareil utilisé au laboratoire est un diffractomètre Bruker Advance D8. Plusieurs paramètres doivent être considérés pour connaître le volume de matière sondé, et ainsi favoriser l'étude des revêtements par rapport au substrat. Ainsi un protocole est établi suivant des modes dit symétrique ou bien asymétrique. Le premier favorisant les études en profondeur, tandis que le second permet les études en subsurface. Dans le cas présent, les essais sont effectués sur une plage d'angle de diffraction  $2\theta$  comprise entre  $20^\circ$  et  $105^\circ$ . Le temps d'acquisition est de 0,1s et l'incrément utilisé est de  $0,01^\circ$ . Plusieurs revêtements de même composition seront analysés afin de comparer les diffractogrammes pour s'assurer de la bonne reproductibilité des

revêtements élaborés.

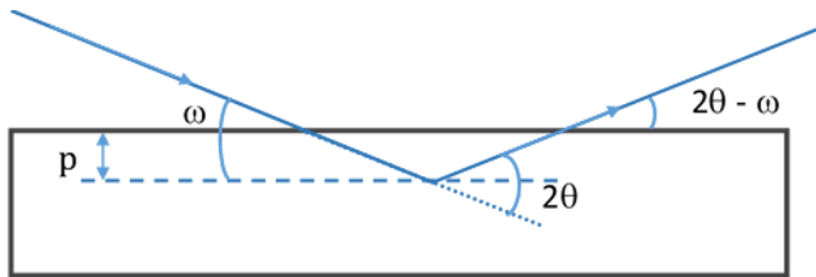


FIGURE II.15 – Représentation schématique de la pénétration des rayons X dans un matériau

Les rayons X incidents pénètrent dans la matière jusqu'à une profondeur  $p$  (Figure II.15). Cette dernière peut être calculée à l'aide du coefficient d'absorption linéique, dépendant de chaque matériau. Le calcul associé est explicité en Annexe III. La profondeur de pénétration des rayons X dans le cas de revêtements de NiW est présentée en Figure II.16 en fonction de l'angle de diffraction.

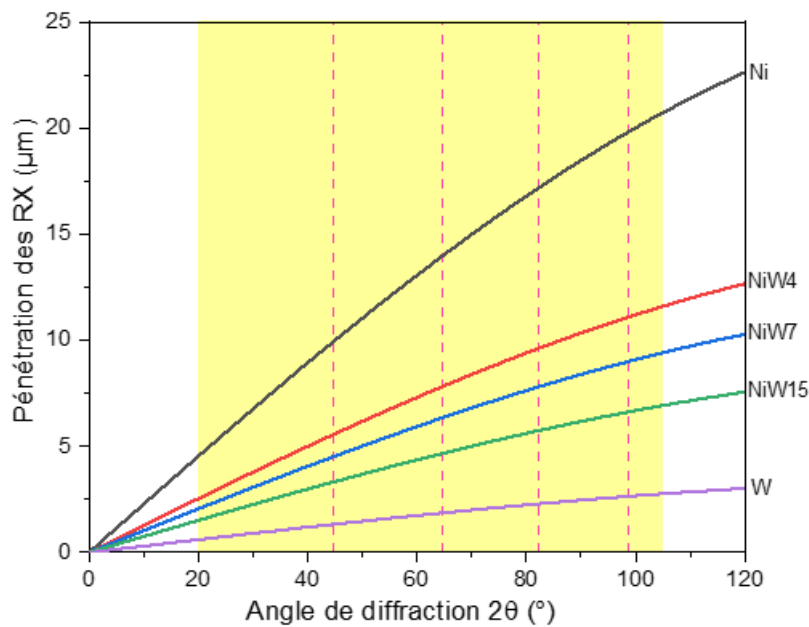


FIGURE II.16 – Profondeur de pénétration avec l'évolution de l'angle de diffraction pour un protocole symétrique. La plage jaune est associée à la plage de  $2\theta$  utilisée dans notre étude. Les traits pointillés (en rose) représentent les pics de diffraction du substrat Acier.

Chaque composition de revêtement est représentée par une couleur spécifique sur la Figure II.16. Les rayons X pénètrent très peu dans le tungstène en raison de sa masse atomique importante. A l'inverse, pour le nickel, une très forte profondeur

de pénétration des rayons X est constatée. Lors de l'ajout de tungstène, la masse volumique de l'alliage augmente progressivement avec la teneur en tungstène. Cela a pour conséquence de réduire le taux de pénétration des rayons X dans l'alliage avec l'évolution de l'angle de diffraction. Étant donné que les revêtements ont une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$ , il est possible pour les grands angles de diffraction d'observer des pics de diffraction correspondants au substrat, notamment pour des teneurs en tungstène faibles. Pour l'exploitation des résultats, il est important de considérer le plan cristallographique (111) des alliages de NiW. En effet, sa position angulaire de diffraction ne permet pas d'excéder 10  $\mu\text{m}$  de profondeur de pénétration des rayons X. La contribution au diffractogramme est donc alors principalement celle du revêtement. De plus, les revêtements seront déposés principalement sur un substrat d'acier ce qui permet dans ce cas d'éviter les recouvrements entre les pics de diffraction du substrat et ceux du revêtement. Notons que ce sont uniquement les résultats en mode symétrique qui seront exploités dans ce travail.

Lors de l'exploitation des diffractogrammes, le bruit de fond et les contributions correspondant à la raie  $K_{\alpha_2}$  sont supprimés. Les profils de raie seront ensuite simulés par une fonction de Pearson VII (Figure II.17.b) dont la présentation est détaillée en Annexe IV. Cette simulation permettra d'obtenir plusieurs paramètres tels que la position, la largeur à mi-hauteur, l'intensité maximum et la surface intégrée des pics de diffraction majoritaires pour chaque type de revêtement élaboré. De plus, la largeur à mi-hauteur est corrigée de l'élargissement instrumental en utilisant un échantillon de nickel massif à gros grains pour apprécier au mieux la largeur instrumentale. Étant donnée la forte taille de grains de ce dernier, la largeur à mi-hauteur associée est fortement réduite et donc négligeable. C'est pourquoi la largeur à mi-hauteur du Ni massif peut être associée à la largeur instrumentale. Le diffractogramme correspondant est présenté en Figure II.17.a. Les positions des pics de diffraction seront par la suite comparées à celles référencées dans les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) afin d'en identifier les différentes familles de plans cristallographiques.

La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction reflète la taille des cristallites (= domaines cohérents), qu'on assimilera à une taille de grains par la suite. Cette dernière sera alors estimée grâce à la relation de Scherrer ci-dessous [He et al., 2018].

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda}{L \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{II.17})$$

Les paramètres  $\beta$ ,  $k$ ,  $\lambda$ ,  $L$ ,  $\theta$  correspondent respectivement à la largeur à mi-hauteur, la constante de Scherrer prise à 0,9 [Hargreaves, 2016], la longueur d'onde

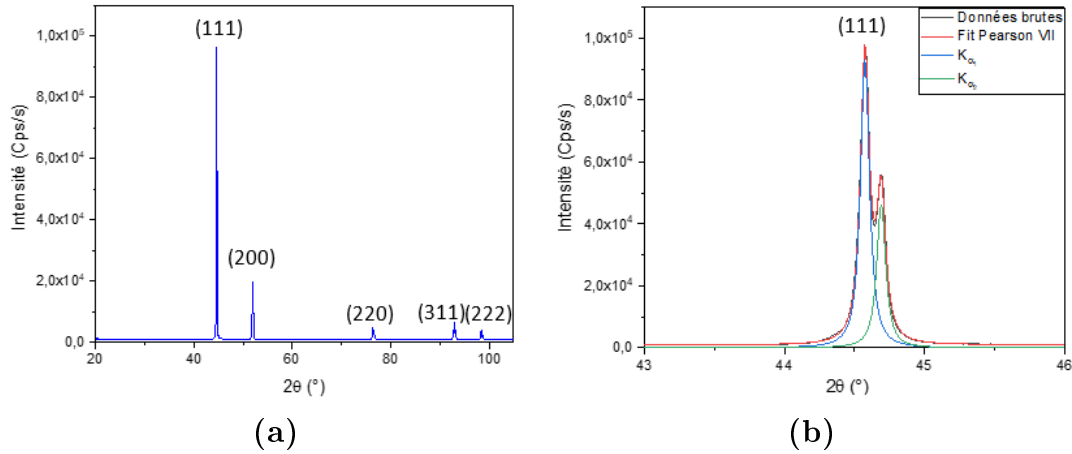


FIGURE II.17 – (a) Spectre d'un Ni massif à gros grains ( $d = 168 \mu\text{m}$ ). (b) Zoom associé sur le pic (111)

de la source ( $\lambda_{Cu} = 1,5409 \text{ nm}$ ), la taille de grains et l'angle d'incidence. Le calcul de taille de grains sera exclusivement effectué avec le pic (111) des revêtements de NiW. Pour le revêtement électrodéposé de nickel sulfamate l'élargissement des raies est trop faible pour que cette méthode soit applicable. Des travaux précédemment menés au laboratoire par MET et EBSD indiquent une taille de grain de l'ordre de 750 nm [Godon et al., 2010]. L'orientation préférentielle des grains peut être également mise en évidence à l'aide des diffractogrammes des revêtements de NiW. En effet, par comparaison avec les données théoriques des fiches JCPDS, un indice de texture  $N_{hkl}$  peut être calculé et aide à la détermination d'une texture préférentielle des différents revêtements. Cet indice est calculé par la relation suivante :

$$N_{hkl} = \frac{IF_{hkl}}{IFR_{hkl}} \quad (\text{II.18})$$

Le paramètre  $IFR_{hkl}$  est décrit comme l'intensité relative des pics théoriques pour un échantillon non texturé associé comme référence aux fiches JCPDS. L'intensité relative des pics expérimentaux obtenus et se calcule de la manière suivante :

$$IF_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}} \quad (\text{II.19})$$

Cette relation représente alors l'intensité de chaque pic expérimental divisée par la somme totale des intensités des différents pics de diffraction. Ainsi, l'analyse des diffractogrammes permettra une comparaison qualitative entre les revêtements

élaborés par les deux procédés et pour différentes teneurs en tungstène.

## D.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive utilisée pour les analyses structurales locales. Elle permet notamment de révéler la nature des oxydes en surface au travers de leurs transitions vibrationnelles moléculaires. Chaque mode de vibration est relié à un mouvement ou à une liaison spécifique, et donc à une fréquence [Barbillat et al., 1999]. Un rayonnement monochromatique (dans la présente étude un laser rouge de longueur d'onde  $\lambda = 633$  nm) est dirigé sur la surface du matériau d'étude avec une fréquence connue correspondante à l'émission des photons. Ces derniers sont réfléchis, absorbés et / ou diffusés. La diffusion Raman est caractéristique des photons diffusés de manière non linéaire, impliquant une fréquence de diffusion différente de celle incidente. Dans la pratique, cette fréquence est souvent convertie en nombre d'onde  $\nu$  par la relation  $\nu = \frac{f}{c}$  avec  $f$  la fréquence et  $c$  la célérité de la lumière. Lorsque des défauts sont présents au sein du revêtement, une faible perturbation est notable sur la position, donc sur la fréquence, du mode de vibration, et/ou sur la largeur du pic, ce qui correspond à un amortissement du mode de vibration [Fontana et al., 2017]. L'appareil utilisé est un micro-spectromètre de haute résolution Jobin Yvon Horiba (modèle LabRam HR8000) avec un laser monochromatique He-Ne ( $\lambda = 633$  nm). Un microscope confocal Olympus est couplé au micro-spectromètre pour visualiser l'échantillon et focaliser le laser (grossissements x10, x50). Les données sont collectées avec un détecteur CCD, refroidi par effet Peltier, avec une résolution spectrale d'environ  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ . Différents filtres et tailles de fentes peuvent être utilisés pour ajuster l'intensité du laser en fonction des produits étudiés. Cependant, lors d'une mauvaise optimisation de ces paramètres initiaux, la surface peut être modifiée soit par l'évolution de l'oxyde par transformation thermique soit par brûlure. La profondeur des analyses peut atteindre  $5 \mu\text{m}$  selon les paramètres initiaux et la nature du matériau analysé.

## D.3 Microscopie à Force Atomique (AFM)

Cette technique de caractérisation, basée sur la mesure des forces entre une pointe et une surface d'échantillon, permet l'étude de surface de matériaux à l'échelle atomique. L'appareil utilisé dans notre étude est un AFM S500 Keysight en mode contact. Ceci correspond à un balayage en X et Y de la surface du revêtement par effleurement de la pointe sur la surface. Cette dernière, placée sur un levier, permet d'enregistrer les différences de hauteur lors du passage de la pointe sur la surface du

revêtement par déflexion du levier.

Dans notre étude, l'utilisation de la technique AFM a permis l'accès aux paramètres géométriques de la surface du revêtement. Les plus employés sont la rugosité moyenne et le ratio de la surface active sur la surface géométrique. Ainsi la rugosité moyenne  $R_a$  sera calculée par la relation suivante :

$$R_a = \sum_{k=1}^n \frac{z_k}{n} \quad (\text{II.20})$$

Les paramètres  $z_k$  et  $z_n$  sont respectivement la hauteur en un point k et la hauteur moyenne de n points. De plus, dans le Tableau II.6 sont regroupés les ratios entre surface active  $S_{act}$  et surface géométrique  $S_{geo}$  des revêtements.

TABLE II.6 – Compositions des nouvelles formulations

PVD	0	4	7	15	100
$S_{act}/S_{geo}$	1,01	1,02	1,03	1,03	1,01
ED	0	4	7	15	0 (sulfamate)
$S_{act}/S_{geo}$	1,26	1,18	1,12	1,004	1,06

Ainsi par les données issues du Tableau II.6, les essais de corrosion pourront être exprimés avec une surface active plus représentative de la réalité.

## D.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le Microscope Electronique à Balayage utilisé est un FEI Phillips FEG/ESEM quanta 200 fonctionnant avec une tension 20 kV et un vide de  $10^{-6}$  mbar. Dans cette étude, cette technique permet l'obtention de deux types d'observation des revêtements : en surface et en coupes transverses avant et après essais mécaniques et/ou de corrosion. Ces deux observations sont distinguées notamment par l'utilisation du mode environnemental. Ce dernier est utilisé pour les coupes transverses et plus généralement pour des échantillons enrobés afin d'éviter un chargement de la résine et ainsi une surbrillance de celle-ci. Le mode environnemental consiste à injecter de la vapeur d'eau dans la chambre. Pour nos observations, cette pression partielle sera fixée à 1,1 mbar. Tous les revêtements non enrobés purement métalliques seront observés en mode haut vide. De plus, pour chaque zone étudiée, deux signaux, issus de l'interaction entre le faisceau d'électrons incident et la surface de l'échantillon, sont enregistrés. Le premier provient des électrons secondaires révélant des informations sur le relief et la topographie de la surface. Le second provient des électrons rétro-

diffusés qui, par leur énergie cinétique plus élevée, fournit des informations sur la chimie de surface. Par l'intermédiaire de ces deux types de micrographies, il est ainsi possible d'extraire des observations liées à l'homogénéité chimique et topographique du revêtement. De plus, le MEB étant équipé d'un système d'analyse en énergie (EDS), cela permet de quantifier la composition chimique du revêtement et notamment confirmer cette homogénéité. Une première estimation peut alors être faite sur les revêtements élaborés de NiW. De même, cette technique est très utile après les essais de tribologie et de corrosion permettant de mettre en évidence les produits d'oxydation et de corrosion en surface du revêtement.

Pour chaque revêtement, des zones similaires sont observées. Dans un premier temps les revêtements seront observés en surface, puis en coupe transverse polie et en coupe transverse effectuée par cryofracture après dépôts. Ces dernières sont réalisées par trempe de l'échantillon préalablement entaillé dans de l'azote liquide puis cassé en deux au niveau de l'entaille. Cela permettra l'accès à la morphologie et à la structure du revêtement en coupe transverse et proche de l'interface. De plus, des observations sont également effectuées après essais de corrosion, révélant la microstructure, la nature des oxydes de surface, et notamment l'épaisseur de ces oxydes. Une stratégie identique sera menée pour l'observation des pistes d'usure et des micro-rayures après les essais mécaniques.

## E. Résultats issus de précédents travaux

Les présents travaux se situent dans la continuité d'études antérieures réalisées au laboratoire sur des revêtements de Ni [Godon et al., 2010] et de NiW [Shakibi Nia, 2014] [Lagarde, 2017]. De ces derniers travaux sont repris les caractérisations de certains revêtements ED de référence tels que le Ni sulfamate et le NiW 15 at.%. De plus, dans ces études des revêtements contenant 3, 15 et 19 at.% de W ont été élaborés. Leurs comportements électrochimiques ont été étudiés en milieu acide et alcalin et une discussion sur leurs propriétés mécaniques a été menée. Dans le but de compléter ces études, des revêtements de NiW se positionnant entre 3 et 15 at.% sont élaborés dans le présent travail et le comportement électrochimique est étudié en milieu salin neutre. Dans les précédents travaux également, un affinement de la microstructure des revêtements ED a été obtenu, modulant la taille de grains entre environ 10 et 190 nm pour des teneurs en W comprises entre 15 at.% et 0 at.%. Cette dernière était aussi accompagnée d'une évolution de la texture cristallographique, passant de revêtements non texturés à une texturation selon  $\langle 220 \rangle$  puis  $\langle 111 \rangle$  [Shakibi Nia, 2014]. Dans une démarche similaire, une taille de grains sensi-



blement constante autour de 20 nm, a été mesurée pour les revêtements PVD. Ces derniers montrent également une texture selon  $\langle 111 \rangle$  quelle que soit la teneur en W [Lagarde, 2017].

La dureté a exalté deux domaines régis par la loi de Hall & Petch et la loi inverse de Hall & Petch. Le premier domaine montre ainsi une augmentation de la dureté avec la diminution de la taille de grains jusqu'à une valeur minimale de 18 nm (équivalent à 10 at.% en W). Le second domaine montre soit des valeurs constantes de dureté quelle que soit la taille de grains soit une légère diminution. Ces différents domaines ont notamment été reliés à une texture donnée. Les résultats concernant les électrodépôts non texturés ont montré un rôle important de la nature des joints de grains et de la ségrégation des solutés sur le mécanisme de durcissement lié à la mobilité et à l'émission des dislocations. Au contraire, les revêtements orientés préférentiellement selon  $\langle 111 \rangle$  entraînent la dominance du mécanisme de glissement des joints de grains. Cela a notamment été corrélé à la quantité importante de fractions volumiques de joints de grains Random [Shakibi Nia et al., 2016a].

## Bilan de l'étude

Dans notre étude, deux procédés sont utilisés pour l'élaboration des revêtements de Ni et de NiW. Les teneurs en W choisies sont identiques pour les deux procédés ; elles sont de 4, 7 et 15 at.%. Lors des prochains chapitres, les revêtements bruts d'élaboration seront d'abord caractérisés afin d'étudier l'influence du W sur la composition chimique, la microstructure et la dureté des différents revêtements. A l'aide des protocoles et outils expérimentaux présentés au cours de ce chapitre, les revêtements seront par la suite testés mécaniquement et électrochimiquement afin d'établir une corrélation entre la métallurgie initiale et la métallurgie post corrosion et post tribologie.

Dans un contexte de poursuite de travaux, la métallurgie étudiée sera appuyée par les précédents travaux. Ainsi on pourrait s'attendre à une influence des paramètres métallurgiques (taille de grains, texture, rugosité et morphologie) sur les différentes propriétés de surface et notamment sur la dureté et le module élastique. Néanmoins, de nouveaux axes de réflexion seront aussi proposés dans cette étude.

CHAPITRE III

---

ÉTATS MÉTALLURGIQUES DES REVÊTEMENTS

---

# Introduction

Afin de rester dans la continuité des travaux de Lagarde et Shakibi Nia, les revêtements sont étudiés de sorte à faire ressortir leur structure et leur morphologie. Il est ainsi important de vérifier si les résultats issus des présents travaux sont cohérents avec ceux précédemment effectués. L'état métallurgique, reflétant les propriétés intrinsèques des matériaux, amènera à une comparaison entre revêtements élaborés par électrodéposition et par PVD.

Dans ce chapitre, étant donné que ces deux procédés permettent l'élaboration d'alliages nanostructurés, des techniques de caractérisation morphologiques (AFM, MEB, optique), structurales (DRX) et chimiques ( $\mu$ -Fluorescence X, EDS, SIMS) sont utilisées. Dans un premier temps, les revêtements électrodéposés permettent l'élaboration d'alliages avec une gamme de W allant 0 at.% à 15 at.%. Dans le cas de pulvérisation magnétron, la gamme de composition s'étend du Ni pur au W pur. C'est dans ce sens que des compositions similaires aux revêtements électrodéposés sont effectuées. Un revêtement de W est également produit. Les analyses chimiques permettront l'étude des contaminations au sein des revêtements et notamment l'impact des deux procédés sur ces mêmes contaminations. Dans un second temps, l'étude sera focalisée sur la morphologie de surface et la structure cristallographique des revêtements. Au départ, une étude multi-échelle est réalisée à l'aide de techniques optiques et électroniques (AFM, MEB) afin de caractériser la morphologie. Puis, les paramètres structuraux tels que la texture cristallographique, le paramètre de maille et la taille de grains sont également mis en évidence. Une discussion est également faite sur les relations pouvant exister entre les différents états métallurgiques obtenus et les procédés d'élaboration.

## A. Composition des alliages de NiW

### A.1 Relations entre paramètres d'élaboration et teneur en W

Tout d'abord, il est nécessaire de vérifier le ratio Ni/W dans les revêtements afin de comparer les deux procédés d'élaboration à iso-composition. La composition en W et en Ni est notamment vérifiée par plusieurs techniques :  $\mu$ -Fluorescence X, EDS et SIMS. Les résultats présentés dans le Tableau III.1 sont issus uniquement de la  $\mu$ -Fluorescence. En effet, l'EDS permet d'accéder à des teneurs identiques au Tableau III.1 et les profils observés en SIMS sont très homogènes en épaisseur.

TABLE III.1 – Composition surfacique en élément d'alliage des différents revêtements élaborés sur substrat acier

Composition en W souhaitée (at.%)	Techniques	
	ED	PVD
0	0	0
4	$4,2 \pm 0,5$	$3,3 \pm 0,5$
7	$7,4 \pm 0,4$	$7,0 \pm 0,5$
15	$14,9 \pm 0,3$	$16,6 \pm 1$
100	-	100

On constate que les valeurs expérimentales sont proches des valeurs attendues, ceci indépendamment du procédé d'élaboration. Par ailleurs, les mesures ponctuelles réalisées indiquent que le procédé de pulvérisation magnétron conduit à des revêtements de composition très homogène en surface (négligeable devant l'écart-type du Tableau III.1) et relativement homogène sur plusieurs échantillons (Tableau III.1). Les revêtements électrodéposés montrent une très faible dispersion surfacique de la teneur en tungstène. Ces résultats permettent une comparaison raisonnable des alliages NiW à iso-concentration issus de deux procédés de dépôts conduisant à des états métallurgiques différents.

### A.2 Évaluation des différentes contaminations au sein des revêtements

Au sein des revêtements, plusieurs catégories d'impuretés se distinguent. Dans un premier temps, une première approche est alors faite par  $\mu$ -Fluorescence X pour quantifier les éléments les plus lourds. Dans un second temps, une approche plus approfondie et originale est mise en place par des analyses SIMS. Cette dernière technique permet la caractérisation d'éléments plus légers. Les différentes contaminations ont été évaluées au sein des revêtements de Ni et de NiW.

### A.2.1 Étude des polluants lourds

Dans le cas des revêtements ED, les polluants lourds sont généralement issus de la nature des sels et additifs et des contaminants résiduels provenant du bain d'électrodéposition ou du substrat sur lequel est revêtu le dépôt. Dans notre étude, les possibles contaminations sont Br, Cl, Na et Fe. Suite aux essais de  $\mu$ -Fluorescence, aucune pollution lourde n'est constatée pour les revêtements ED.

De même, la pulvérisation magnétron peut amener également plusieurs contaminants au sein du revêtement, provenant soit d'une pollution de l'enceinte de dépôt sous vide, soit de l'incorporation d'espèces gazeuses (Ar, Fe). Les contaminants possibles diffèrent donc selon le procédé de dépôt, et il convient donc de les caractériser, car il est bien connu que les éléments étrangers peuvent influencer la microstructure et les propriétés des revêtements [Paturaud et al., 1999] [Savall et al., 2012]. Pour les revêtements PVD, les résultats sont listés dans le Tableau III.2.

TABLE III.2 – Contaminations en Fe et en Ar présentes au sein des revêtements PVD (substrat Ni)

Dépôts	[Ni] (at.%)	[W] (at.%)	[Fe] (at.%)	[Ar] (at.%)
PVD Ni	99,81 $\pm$ 0,02	0	0,13 $\pm$ 0,02	0,06 $\pm$ 0,01
PVD NiW4	96,70 $\pm$ 0,01	3,05 $\pm$ 0,01	0,11 $\pm$ 0,01	0,14 $\pm$ 0,01
PVD NiW7	93,40 $\pm$ 0,02	6,24 $\pm$ 0,1	0,16 $\pm$ 0,01	0,20 $\pm$ 0,02
PVD NiW15	84,34 $\pm$ 0,03	15,08 $\pm$ 0,04	0,12 $\pm$ 0,01	0,46 $\pm$ 0,02
PVD W	0	97,21 $\pm$ 0,20	0,07 $\pm$ 0,01	2,73 $\pm$ 0,20

Les revêtements PVD montrent exclusivement une contamination au fer et à l'argon. Celle-ci provient de la contamination de l'enceinte et du gaz utilisé ici, l'argon [Khojier et al., 2013]. La teneur en fer semble relativement constante (une moyenne de 0,13 at.%) dans les alliages de NiW quelle que soit la composition. La contamination en Ar semble augmenter drastiquement avec la teneur en tungstène et une valeur élevée est constatée pour le revêtement de tungstène. Lagarde a expliqué ce phénomène par la variabilité de la puissance lors de l'élaboration [Lagarde, 2017]. Les travaux de Mitchell et al. [Mitchell and Maddison, 1971] ont notamment mis en évidence un phénomène de physisorption des atomes d'Ar. Ce dernier serait notamment dû à une grande probabilité des atomes d'Ar à percuter à nouveau les cibles et donc accumuler une énergie plus grande pour atteindre le substrat à revêtir.

### A.2.2 Répartition des éléments légers en profondeur

La répartition en profondeur des éléments légers a été étudiée par des analyses SIMS. Les analyses SIMS ont permis de mettre en évidence la présence de carbone,

d'hydrogène et d'oxygène. Les différents profils reliés à ces impuretés sont regroupés dans la Figure III.1. Tous les profils en éléments d'impureté présentent un pic très important de contamination à l'interface substrat / revêtement quel que soit le procédé d'élaboration. Même si le SIMS ne permet pas de quantifier les éléments, Shakibi Nia avait quantifié par extraction à chaud les éléments légers présents dans le revêtement NiW15 élaboré par électrodéposition dans des conditions identiques, ce qui peut nous servir pour estimer la contamination des revêtements. Les résultats sont donnés dans le Tableau III.3 ci-dessous. Les niveaux de contamination en éléments légers (H, O et N) pour ce revêtement sont donc relativement faibles. Il servira de base pour comparaison avec les autres revêtements.

TABLE III.3 – Contaminations légères du revêtement ED de NiW15

m. ppm	[H]	[O]	[N]
ED NiW15	83	381	43

Les revêtements PVD montrent une contamination en H et O généralement moins importante que leurs homologues ED. Les teneurs en H et O semblent augmenter lorsque la teneur en W augmente, mais restent néanmoins faibles. De même, le taux de contamination en C dans les dépôts montre également une augmentation avec la teneur en tungstène (Figure III.1.a). Cependant, il semble se stabiliser au-delà de 7 at.% de W. L'introduction du carbone dans le procédé PVD est expliqué principalement par deux facteurs : une mauvaise préparation de surface ou l'incorporation de l'élément au sein du revêtement durant le procédé. Étant donné la stabilité du taux de carbone en fonction de l'épaisseur, la deuxième hypothèse semble plus plausible. Ainsi, la puissance de pulvérisation augmentant progressivement avec la teneur en tungstène (Voir Chap II.D.D.), elle conduit logiquement à une plus grande quantité des contaminants issus de la paroi de l'enceinte (C, Fe, ...). Néanmoins, comme vu avec les analyses de  $\mu$ -Fluorescence, la contamination en Fe ne semble pas subir la même influence. De plus, une forte contamination de surface en C est observée pour des teneurs en tungstène faibles (jusqu'à 7 at.%).

Dans le cas des revêtements ED, le taux de contamination de carbone est similaire quelle que soit la teneur en tungstène. Cependant, un gradient est observé en fonction de l'épaisseur notamment pour le revêtement de nickel pur. Dans les travaux antérieurs, une contamination au carbone a été mise en évidence, de l'ordre de 5 ppm et 43 ppm respectivement pour le revêtement ED de Ni sulfamate et le revêtement de NiW 15 at.% issus d'un bain au citrate. La contamination de carbone provient principalement des agents complexants, tel que le citrate de sodium dans

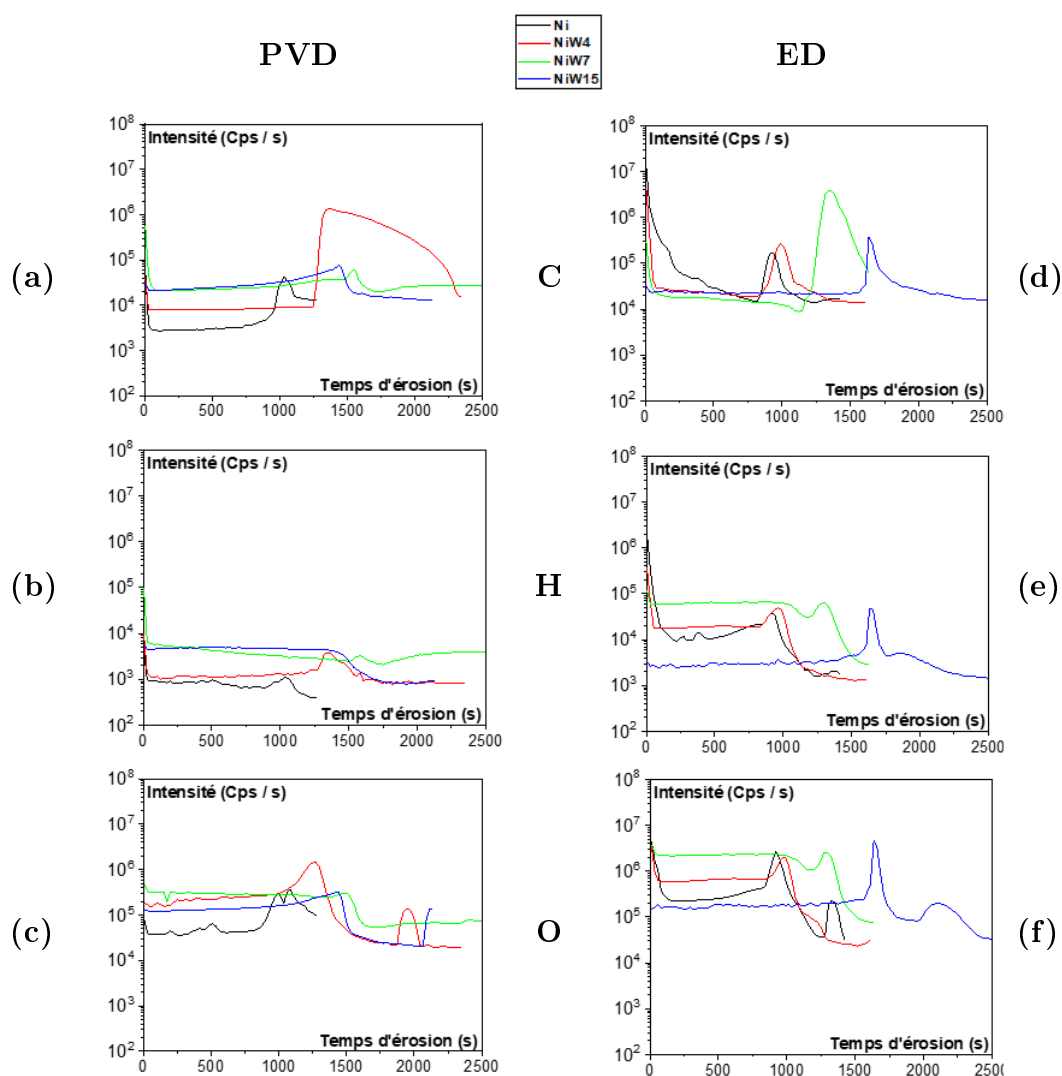


FIGURE III.1 – Profil SIMS du carbone, de l’hydrogène et de l’oxygène pour des revêtements PVD et ED

le cas du bain de NiW. Cela correspond essentiellement à l’adsorption du citrate lors du processus de cristallisation [Chassaing, 1978]. Ainsi les revêtements de Ni citrate et de NiW contenant 4 at.% et 7 at.% en W peuvent également contenir une contamination au carbone.

De même, conformément aux résultats obtenus par Shakibi Nia, le revêtement NiW15 contient la plus faible teneur en hydrogène des ED, du même ordre de grandeur que pour le revêtement PVD de même composition. Pour les dépôts à 15 at.%, les PVD et ED présentent des niveaux de contamination par l’hydrogène similaires, alors que pour les teneurs plus faibles en W, les ED sont plus contaminés que le PVD. De même, les revêtements électrodéposés montrent une augmentation de la contamination en O avec la teneur en W. Une exception est notée pour le revêtement



contenant 15 at.% en tungstène avec une contamination plus faible en O comparé aux autres revêtements électrodéposés. De plus, les revêtements contenant une teneur en tungstène comprise entre 0 et 7 at.% présentent une forte contamination de surface qui diminue avec la teneur en tungstène. Le procédé d'élaboration est un des principaux facteurs responsables de cela. L'utilisation de courants pulsés inverses, et notamment l'augmentation de la densité de courant anodique, augmente la contamination en oxygène au sein du dépôt. La teneur en hydrogène évoluant de manière similaire à l'oxygène, on peut en conclure qu'une forte adsorption de radicaux (ou ions) OH est présente durant l'électrodéposition. Par la suite, cette différence observée pour le revêtement électrodéposé de nickel-tungstène 15 at.% pourra être discutée en fonction de la taille de grains.

**De manière globale, les profils liés aux impuretés sont homogènes sur l'épaisseur quel que soit le procédé, impliquant une incorporation régulière des impuretés durant le dépôt. Les revêtements électrodéposés et pulvérisés montrent des taux de contaminations du même ordre de grandeur avec une légère hausse pour les revêtements électrodéposés. Globalement, les dépôts de NiW 15 PVD et ED présentent un niveau de contamination similaire par les éléments légers. De plus, le revêtement pulvérisé de nickel montre un taux de contamination en oxygène plus faible que pour les alliages de nickel-tungstène. Les revêtements Ni et NiW 4 et 7 at.% contiennent un peu plus d'éléments légers pour les ED que pour les PVD. Pour dans les revêtements ED, on retrouve des profils conformes aux travaux précédents.**

## B. Morphologie des différents revêtements

La morphologie (et la rugosité) sont des paramètres importants pour la réactivité de surface. En effet, ces derniers peuvent participer grandement à l'établissement des propriétés fonctionnelles. De plus, des informations cruciales sur les mécanismes de croissance sont mises en avant par l'établissement de coupes transverses par cryo-fracture.

### B.1 Morphologie de surface

Les morphologies des revêtements ED sont obtenues par des observations MEB. Ces micrographies sont visibles en Figure III.2 pour les revêtements ED de référence et en Figure III.3 pour les revêtements ED de NiW.

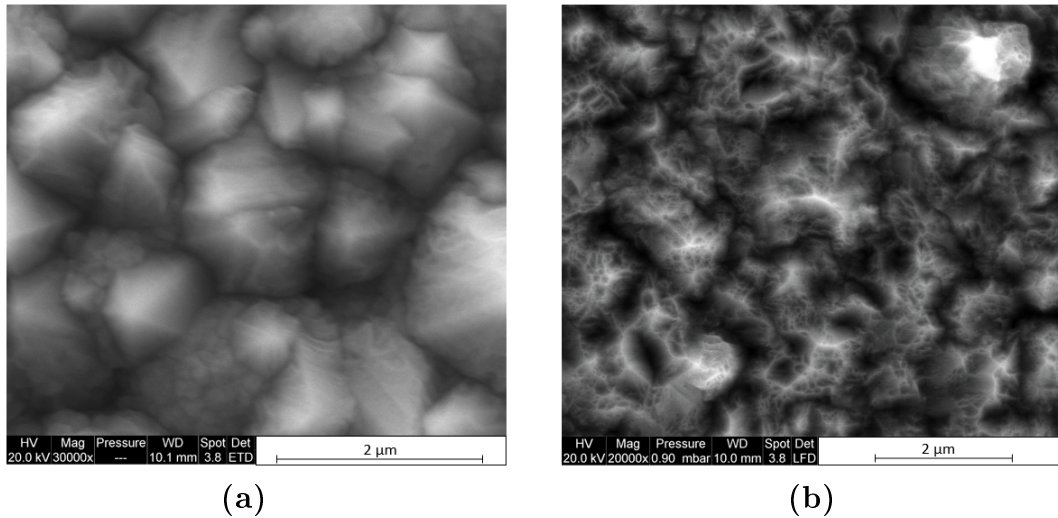
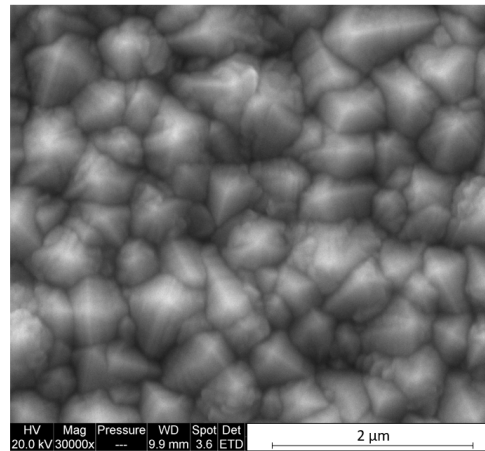


FIGURE III.2 – (a) Observations MEB du revêtement ED de Ni citrate (x30 000). (b) Observations MEB du revêtement ED de Ni sulfamate (x20 000).

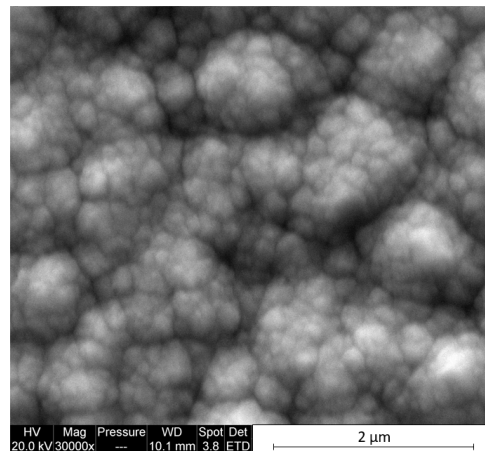
Les revêtements de nickel présentent une morphologie plutôt de type pyramidal. Bien que le grossissement soit différent sur les clichés de la Figure III.2, le revêtement de Ni citrate montre une morphologie pyramidale légèrement plus fine que le revêtement de nickel issu d'un bain au sulfamate. Par ailleurs, ce dernier présente de plus grosses pyramides tronquées. De nombreux auteurs évoquent une morphologie pyramidale pour un bain au sulfamate et/ou au sulfate de nickel [Li, 2007] [Rasmussen et al., 2006] [Godon et al., 2011]. Néanmoins, la littérature suggère une morphologie nodulaire lors de l'ajout d'additifs dans le bain d'électrodéposition [Bigos et al., 2021]. Les travaux de Bigos et al. mettent notamment en avant que la morphologie des revêtements de Ni est très impactée par la concentration en citrate de sodium [Bigos et al., 2021]. Bigos rapporte une morphologie pyramidale pour une concentration en citrate de 0,3 M proche de la concentration de 0,375 M utilisée dans notre étude pour le dépôt de nickel (Chapitre II).

Jusqu'à 4 at.% en W, la morphologie est de type pyramidal. Néanmoins, un affinement est observé par rapport à un dépôt de nickel pur. Lorsque la teneur en tungstène augmente jusqu'à 7 at.%, la morphologie devient nodulaire, en bon accord avec les travaux de la littérature [Shakibi Nia, 2014] [Panagopoulos et al., 2016], conduisant à des nodules arrondis. Ce changement de morphologie (de pyramidale à nodulaire) est fortement lié à l'augmentation de la concentration en tungstate de sodium (de 0,04 M à 0,14 M). Ce dernier semble alors le paramètre dominant de la morphologie lors de fortes teneurs en W. Une observation à plus fort grossissement (Figure III.3) montre que ces nodules sont en fait constitués d'entités beaucoup

(a) NiW4



(b) NiW7



(c) NiW15

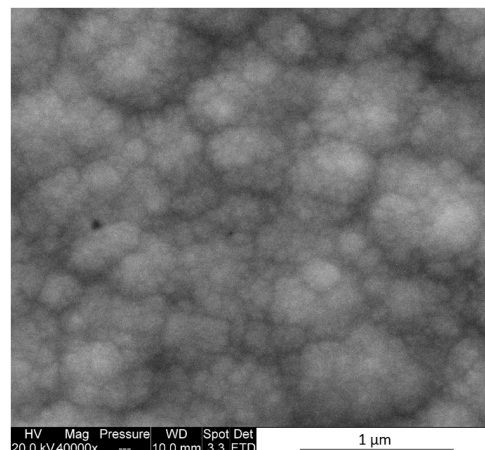


FIGURE III.3 – Observations de surface au MEB des revêtements ED de NiW : (a) NiW4; (b) NiW7; (c) NiW15

plus fines. Lors de précédents travaux [Lagarde, 2017] [Shakibi Nia, 2014] et dans la littérature [Detor and Schuh, 2007], le terme « colonie » est souvent employé pour des morphologies en chou-fleur ayant des jonctions très marquées. Dans ces travaux, les épaisseurs étaient plus élevées, autour de 50 microns. Dans notre étude,

les nodules ne semblent pas identifiables à ce terme. Par la suite, nous nommerons « des amas » les plus gros nodules et « entités » les nodules/grains les plus petits. Néanmoins, il est possible que pour les épaisseurs de nos dépôts ED (environ  $10\ \mu\text{m}$ ), la croissance ne donne pas lieu aux colonies précédemment citées, mais que si nous avions augmenté la durée des dépôts, le mécanisme de croissance aurait conduit à la formation de ces colonies. De plus, ces amas sont beaucoup moins présents pour des teneurs de 15 at.% en W. Il sera intéressant de reconsidérer cette taille d'entités par rapport à la taille de grains discutée plus tard.

Une approche identique est faite pour les revêtements PVD. Néanmoins, les clichés MEB ne se sont pas révélés assez résolus pour atteindre la morphologie de surface. Dans une optique d'atteindre une échelle dimensionnelle plus faible, des clichés de topographie sont faits par AFM en complément du MEB. Ces derniers sont présentés dans la Figure III.4 pour les revêtements de référence (Ni et W) et dans la Figure III.5 pour les revêtements de NiW.

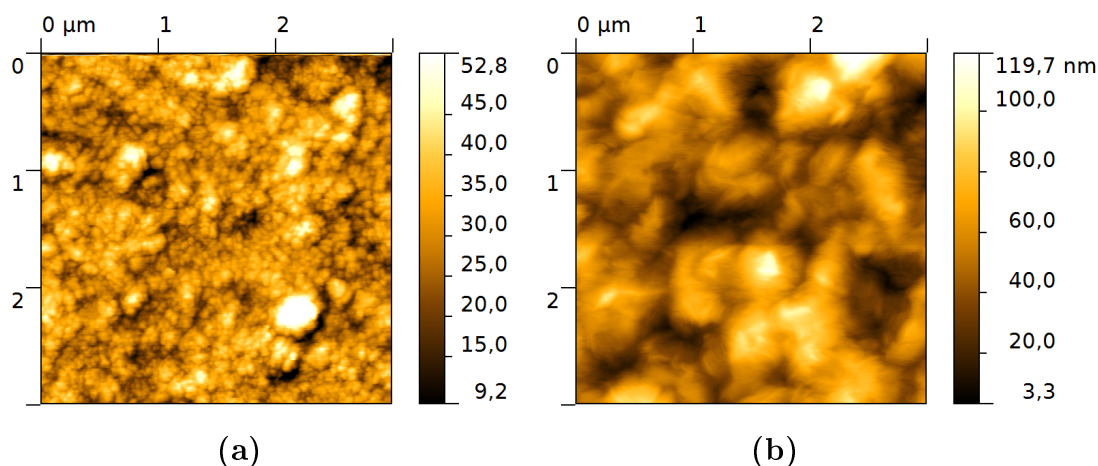


FIGURE III.4 – Images AFM des revêtements PVD Ni (a) et PVD W (b)

Concernant les revêtements PVD de référence (Figure III.4), une morphologie nodulaire est observée pour le Ni. Ce dernier montre des amas de nodules de faible dimension. A l'inverse, le revêtement de tungstène pur (Figure III.4) se distingue par une morphologie de type aciculaire. En effet, cette dernière montre plus localement des « grains » de forme non sphérique et orientés aléatoirement sur la surface. Cette observation est confirmée notamment par les travaux de Yang [Yang et al., 2014].

Lors de l'ajout de W, la morphologie reste inchangée et des nodules sont observés. Néanmoins, sur la Figure III.5, les clichés MEB révèlent une forte dispersion d'amas en surface. Ceux-ci tendent à s'affiner avec la teneur en W. Bien que les amas semblent disparaître avec de fortes teneurs en W, les clichés AFM permettent

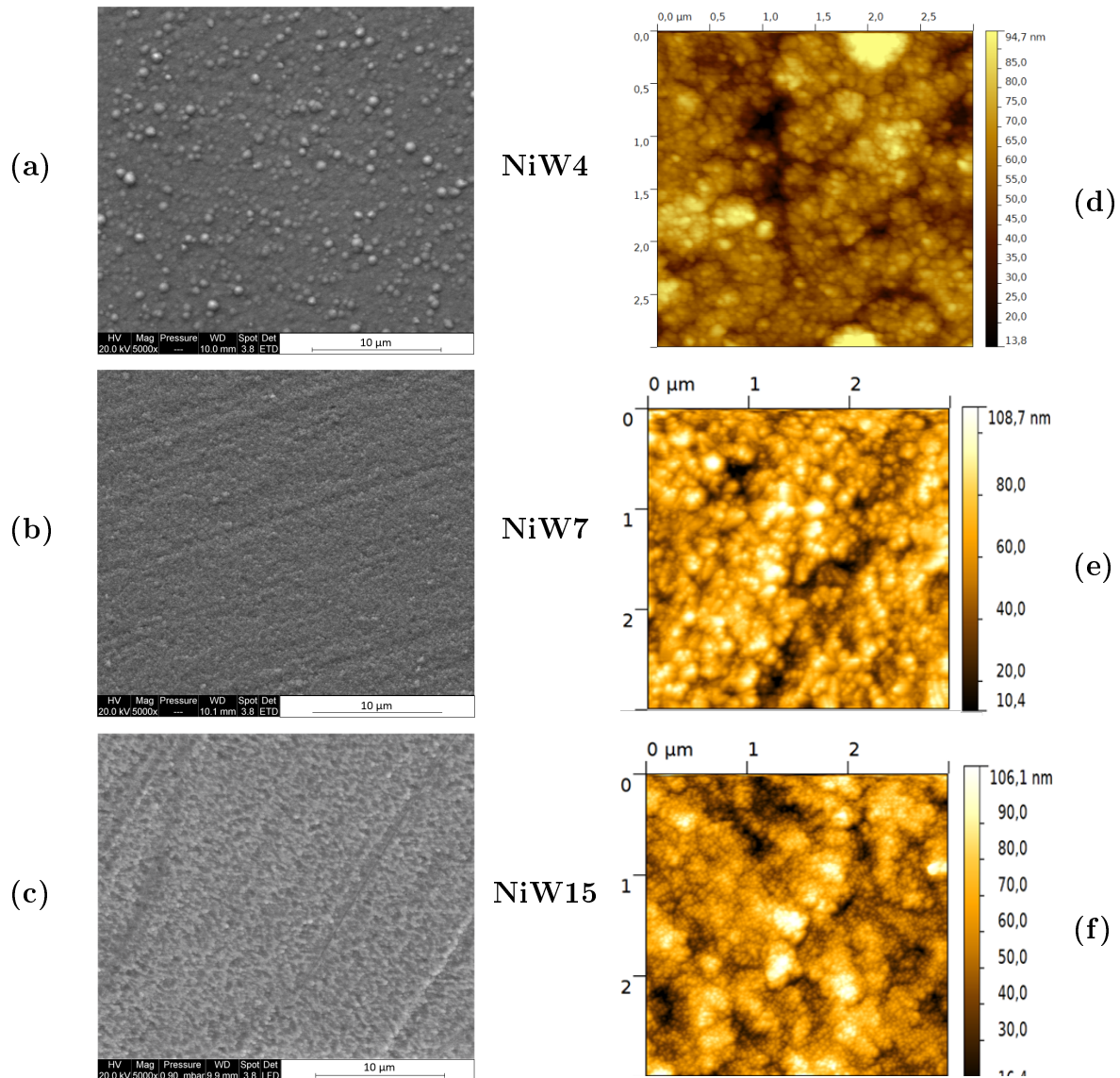


FIGURE III.5 – Images MEB (à gauche) et AFM (à droite) des revêtements PVD de NiW pour les revêtements PVD de NiW : (a) (d) PVD NiW4; (b) (e) PVD NiW7; (c) (f) PVD NiW15

de constater une sous-structure avec des nodules de plus faibles dimensions. Les tailles de ces objets sont résumées dans le Tableau III.4.

Deux catégories sont ainsi distinguées dans la mesure de ces hétérogénéités dimensionnelles (Tableau III.4) : les amas et les entités. Elles sont mesurées à l'aide de la méthode des intercepts, lorsque cela est possible, sur les images MEB et AFM. Les amas présentent des tailles conséquentes, nettement plus importantes pour les revêtements ED. L'incorporation de W apporte néanmoins une diminution de cette taille d'amas. De manière similaire, la taille d'entités est plus faible pour les

TABLE III.4 – Tailles (en nm) des amas et des entités de morphologie de surface

Dépôts	Taille amas	Taille entités
ED Ni	$985 \pm 80$	-
ED NiW4	$722 \pm 30$	$252 \pm 12$
ED NiW7	$803 \pm 10$	$209 \pm 12$
ED NiW15	$588 \pm 100$	$130 \pm 15$
ED Ni sulfamate	$1800 \pm 700$	-
PVD Ni	$432 \pm 20$	$75 \pm 8$
PVD NiW4	$525 \pm 25$	$74 \pm 10$
PVD NiW7	$295 \pm 5$	$62 \pm 4$
PVD NiW15	$330 \pm 30$	$50 \pm 5$
PVD W	$668 \pm 30$	$20 \pm 5$

revêtements PVD que pour les revêtements ED. On note notamment une diminution de la taille d'entités avec la teneur en W quel que soit le procédé d'élaboration.

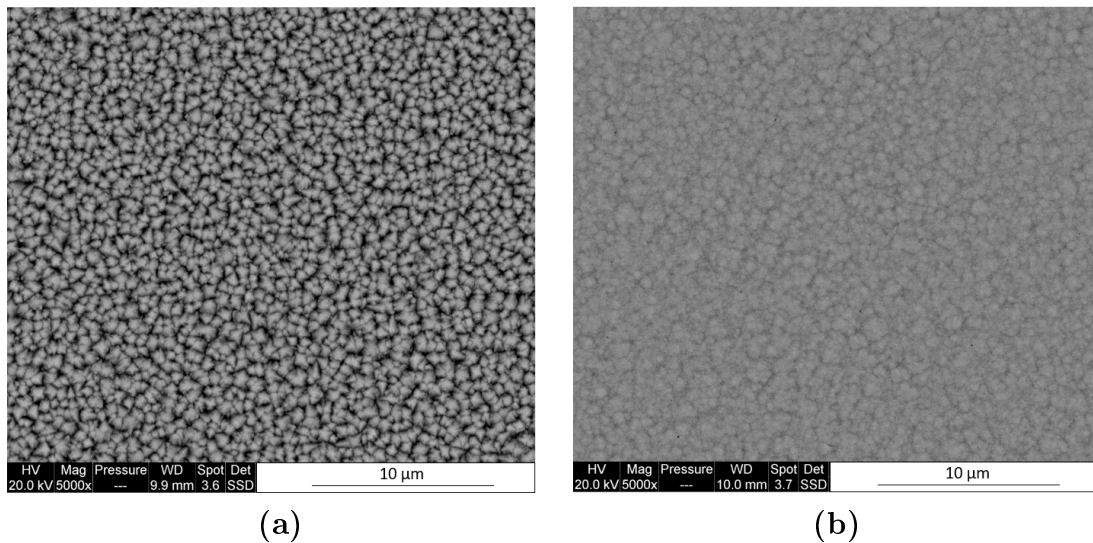


FIGURE III.6 – Images MEB en mode électrons rétrodiffusés des revêtements ED de NiW4 (a) et NiW15 (b)

Parallèlement à ces observations, des images MEB en mode électrons rétrodiffusés (Figure III.6) ont été effectuées sur des zones identiques aux Figures III.2 - III.5. Celles-ci permettent une lecture plus facile du contraste chimique. On peut remarquer une très bonne homogénéité de composition chimique en surface et notamment une bonne distinction des joints de nodules pour les revêtements ED (notamment pour une morphologie pyramidale). Ces joints de nodules sont plus sombres et sont typiques d'une profondeur trop exaltée et/ou d'une composition plus hétérogène en éléments de numéro atomique moyen inférieur aux nodules de NiW [Paunovic et al., 1999]. Cela correspondrait à des hétérogénéités de composition aux jonctions entre



entités [Ruan et al., 2008].

## B.2 Rugosité des revêtements

La rugosité des différents revêtements a été analysée par Microscopie à Force Atomique (AFM). Cela a permis de mettre en relation les rugosités moyennes des revêtements avec leur morphologie de surface et dans certains cas la taille des nodules. Ces caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau III.5.

TABLE III.5 – Rugosité moyenne  $R_a$  en surface

ED	Ni citrate	NiW4	NiW7	NiW15	Ni sulfamate
$R_a$ (nm)	153,5	87	68	12	68,4
PVD	Ni	NiW4	NiW7	NiW15	W
$R_a$ (nm)	7,5	11,8	12	13	16

Tout d’abord concernant les revêtements électrodéposés, la rugosité moyenne diminue fortement lors de l’ajout de W, passant de 153,5 nm à 12 nm. Une différence de rugosité est également notée entre les deux revêtements ED de Ni (153,5 nm pour le citrate et 68,4 nm pour le sulfamate). Étant donnée la morphologie du revêtement de nickel sulfamate et en faisant référence aux travaux de Godon, une différence de taille de grains est significative entre les deux revêtements [Godon et al., 2010]. De plus, les travaux de Lagarde mettent en avant une rugosité moyenne pour ce revêtement de 19 nm pour un revêtement de NiW15 de 50  $\mu\text{m}$  d’épaisseur. Par comparaison aux présents travaux avec un dépôt identique en composition de 10  $\mu\text{m}$ , la rugosité ne semble pas évoluer beaucoup avec l’épaisseur. Une forte incorporation de W semble alors bénéfique dans l’obtention d’une rugosité plus faible.

La rugosité moyenne des revêtements PVD varie très peu, passant de 7,5 nm à 13 nm respectivement pour un revêtement de Ni jusqu’à une teneur en W de 15 at.%. Néanmoins, une tendance se dégage avec la teneur en W. En comparaison aux revêtements ED, le procédé PVD amène à des rugosités bien plus faibles.

## B.3 Coupes transverses par cryofractures

Afin de vérifier la qualité des dépôts le long de leur épaisseur, des coupes transverses sont effectuées par l’intermédiaire de cryofractures. Des coupes transverses simplement polies à la pâte diamantée au  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$  sont également étudiées, néanmoins elles ne révèlent aucune information sur la morphologie des revêtements. A l’inverse, les cryofractures permettent de mettre en évidence la morphologie, la

structure et notamment les défauts internes aux revêtements tels que les porosités. Les micrographies des coupes transverses après cryofracture sont analysées au MEB et présentées respectivement en Figure III.7. Il a été décidé de présenter que certaines cryofractures caractéristiques du type de revêtement.

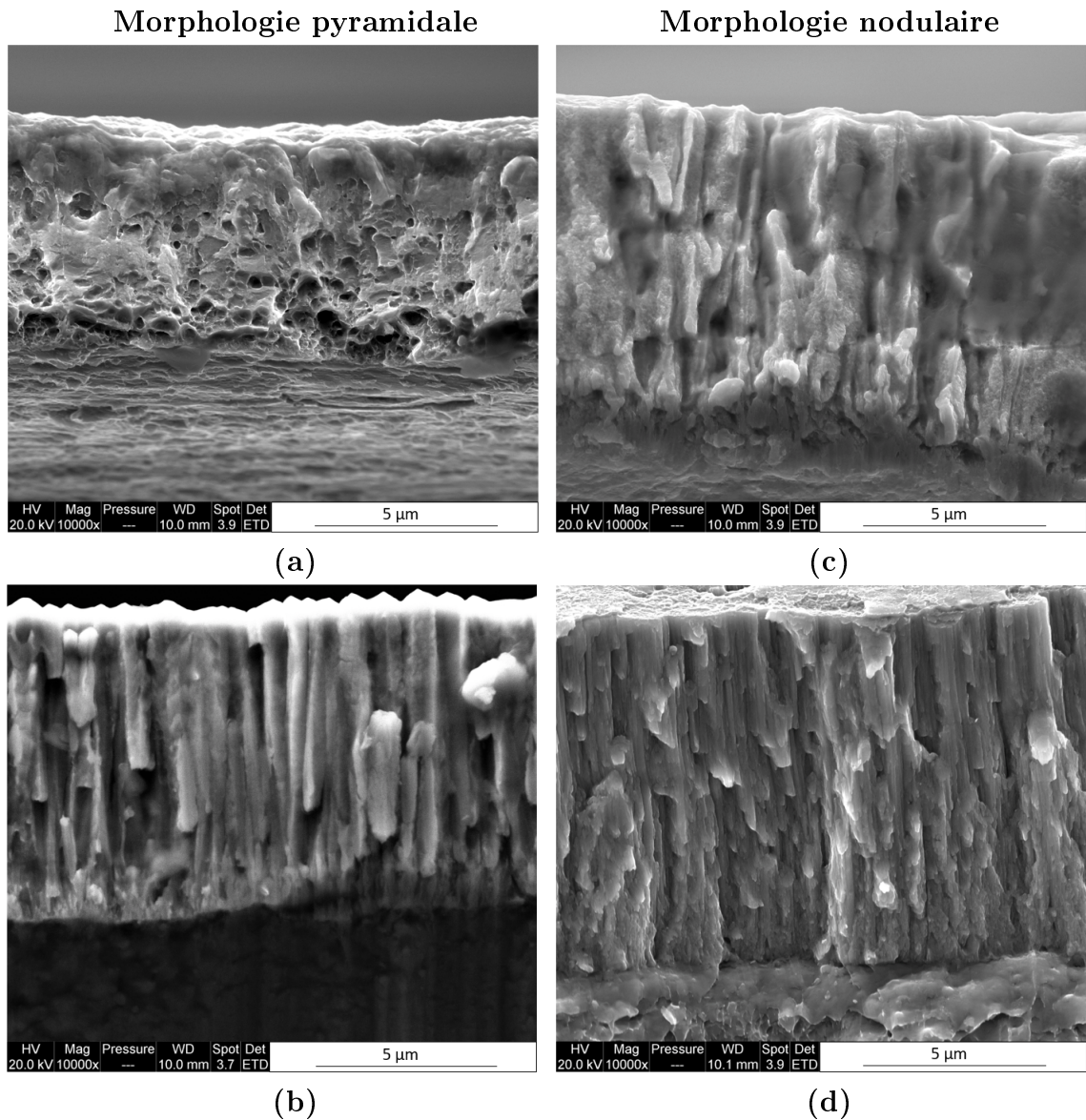


FIGURE III.7 – Observations MEB de coupes transverses effectuées par cryofracture des revêtements ED de Ni sulfamate (a), de NiW4 (b), de NiW15 (c) et d'un revêtement PVD de NiW7 (d)

Concernant les revêtements électrodéposés présentés en Figure III.7, deux structures sont distinguées qui dépendent fortement de la morphologie de surface. En premier lieu, les revêtements de Ni sulfamate montrent une structure hétérogène dans l'épaisseur. En effet, la zone proche de l'interface dans les 3-4 premiers micro-



mètres montre de nombreuses porosités et comporte une structure plutôt fibreuse. Lors de la cryofracture, cette zone suggère un clivage orienté parallèlement à la normale au substrat. Au contraire, proche de la surface, la structure est colonnaire. Dans ce dernier cas, le clivage semble suivre les joints colonnaires. La cryofracture liée au revêtement ED de Ni citrate n'est pas montrée ici car elle conduit à des observations similaires. Par conséquent, bien que ces dépôts soient élaborés par deux bains différents, la morphologie est fibreuse en début de germination évoluant vers une morphologie plus dense et colonnaire. Ces colonnes tendent à s'évaser par la suite, entraînant la formation des pyramides observées en surface (Partie B.1.). Il est intéressant de noter que certaines zones de ces revêtements de nickel pur ont montré des couches denses formées de fines fibres très jointives. Cette dernière observation a notamment été renforcée par les travaux de Shakibi Nia [Shakibi Nia et al., 2014]. Lors de l'ajout de W et d'une morphologie pyramidale conservée (ED NiW4), peu de porosités sont constatées. La structure est plus marquée et reste colonnaire. Toutefois, de manière similaire aux revêtements de Ni, les colonnes tendent à s'évaser proche de la surface. Les pyramides sont notamment visibles pour le NiW4 en Figure III.7.b. Pour une morphologie nodulaire (Figure III.7.c, revêtement NiW15), la morphologie est colonnaire et plus fine. On ne constate plus ce phénomène d'évasement pour le NiW7 et le NiW15 en raison de la diminution de la taille des nodules en surface. De plus, ces deux revêtements présentent quelques porosités en faible nombre et de faible taille, plus localisées aux jonctions intercolonnaires. On peut également remarquer que le clivage s'est effectué selon un plan vertical, comme pour le nickel pur, mais les colonnes tendent à se rompre selon un plan horizontal. Il est important de noter que ces revêtements restent très denses dans leur globalité.

Concernant les revêtements PVD, un seul cliché MEB est montré en Figure III.7.d (PVD NiW7) en raison des faibles différences de microstructure observées. Tout d'abord, les revêtements pulvérisés (Figure III.7) se distinguent très clairement par une structure colonnaire quelle que soit la teneur en W. Quelques porosités de petite taille au sein des revêtements sont observées sur les micrographies de cryofractures. De nombreux auteurs affirment que les paramètres d'élaboration (notamment température et pression) lors de la pulvérisation sont responsables de la morphologie obtenue [Lagarde, 2017]. Les travaux de Thornton et al. ont particulièrement mis en avant l'établissement d'une pression critique dans l'enceinte de dépôt permettant le passage d'une structure compacte à une structure colonnaire [Thornton, 1986] [Dobrzanski et al., 2010]. Dans notre étude, la structure colonnaire semble trop fine pour pouvoir en mesurer la taille de manière précise. Finalement, aucune tendance n'a pu être dégagée sur l'évolution de la taille des colonnes en fonction

de la teneur en tungstène. Par ailleurs, des travaux de la littérature ont permis de mettre en avant de la fissuration aux jonctions intercolonnaires pour des revêtements pulvérisés contenant de très faibles teneurs en tungstène (2,2 at.%) [Lagarde, 2017]. Dans la présente étude, la teneur la plus basse (4 at.%) en tungstène ne semble pas montrer ces phénomènes.

#### B.4 Discussions entre rugosité, morphologie et taille d'objets

Dans cette partie, il est question de raisonner sur l'établissement d'une relation entre les divers paramètres de surface. Pour chaque procédé d'élaboration, la taille d'amas et la taille d'entités (rassemblées en Tableau III.4) sont tracées en fonction de la rugosité moyenne en Figure III.8.

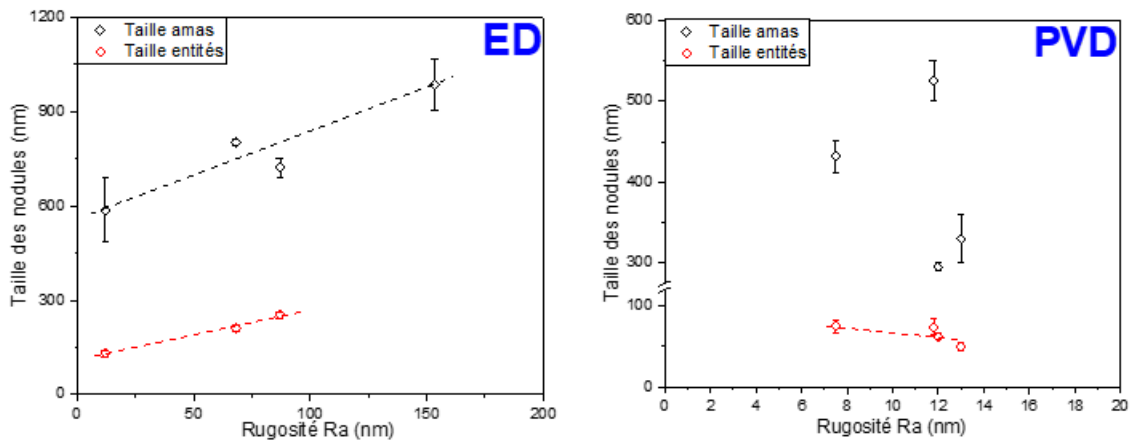


FIGURE III.8 – Évolution de la taille des différents nodules observés avec la rugosité des revêtements ED et PVD

La rugosité moyenne  $R_a$  est un paramètre qui dépend directement des conditions d'élaboration et notamment du procédé d'élaboration. Ainsi, plusieurs auteurs listent la densité de courant, la préparation de surface du substrat, la nature des additifs du bain d'électrodéposition, comme principaux facteurs de variation de la rugosité [Allahyarzadeh et al., 2016]. Étant donnée que la morphologie dépend également de ces paramètres, il est possible ici de relier les caractéristiques morphologiques et les valeurs de rugosité. Ainsi, les revêtements électrodéposés montrent une variation linéaire entre la rugosité et la taille d'amas et d'entités (Figure III.8). Cette évolution confirme l'augmentation de la rugosité avec la taille de ces deux différents objets morphologiques. En revanche, pour les revêtements pulvérisés, la rugosité n'évolue que très peu et ne semble pas corrélée à la taille d'entités. Par conséquent, il apparaît que c'est le procédé de pulvérisation magnétron qui serait à l'origine de la formation de revêtements très peu rugueux. Cela repose entièrement

sur le diagramme établi par Thornton [Thornton, 1977] (décrit dans le Chapitre I). Les paramètres physiques (température, pression, ...) de ce diagramme ainsi que la rugosité du substrat conduisent à des surfaces très lisses [Thornton, 1977].

En comparant les deux procédés, la rugosité des revêtements ED semble être fortement affectée par la morphologie et donc par la taille des différents objets morphologiques (entités et amas). Le W semble alors très influent sur l'affinement de la morphologie de surface des revêtements. A l'inverse, la rugosité des revêtements PVD est dictée par les conditions de dépôt et le polissage du substrat. Le W apporte néanmoins un affinement moins prononcé de la morphologie et notamment des tailles d'amas.

## C. Étude la structure cristallographique

### C.1 Texture et orientation préférentielle

Après la mise en évidence de la morphologie des revêtements, et notamment de la taille des différents objets, nous caractérisons maintenant leur structure cristallographique et notamment la texture cristallographique résultante ; ces caractéristiques structurales pouvant influencer à la fois les propriétés anticorrosion et mécanique des revêtements. Pour ce faire, les différents revêtements ont été analysés par DRX en mode symétrique. Les diffractogrammes obtenus ont été normalisés et regroupés en Figure III.9.

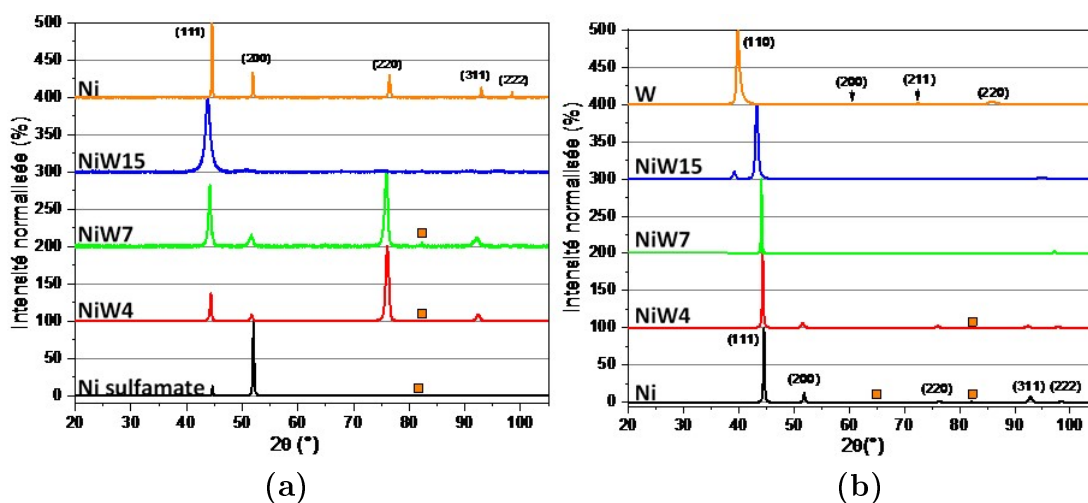


FIGURE III.9 – Diffractogrammes en mode symétrique des revêtements électrodéposés (a) et pulvérisés (b). Les carrés oranges sont associés aux pics du substrat acier

Les résultats pour les revêtements électrodéposés correspondent à la structure cristalline cubique face centrée (cfc) du nickel. Celle-ci est conforme à la fiche JCPDS n° 03-065-2865, documentée en Annexe IV. Lors de l'ajout de tungstène dans la matrice de nickel, la structure cubique face centrée est conservée. D'après la littérature, la limite de solubilité du tungstène dans le nickel à température ambiante est estimée aux alentours de 12 at.% en W [Obradović et al., 2006]. La formation d'intermétalliques tels que NiW<sub>4</sub> pourrait donc être observée pour certains dépôts. Dans notre cas, le revêtement électrodéposé de NiW dépassant cette valeur limite (15 at.%) ne montre pas de signe de présence de NiW<sub>4</sub>, mais uniquement une solution solide de nickel-tungstène. Les travaux de Lagarde et d'autres auteurs conduisent aux mêmes conclusions [Lagarde, 2017] [Shakibi Nia et al., 2014] [Vernickaite et al., 2019]. Dans la littérature, il est souvent rapporté que l'électrodéposition peut conduire à des phases hors équilibre [Younes and Gileadi, 2000] [Cesiulis et al., 2002]. De plus, la présence de défauts tels que les joints de grains peut permettre une ségrégation des éléments en excès.

Concernant les revêtements PVD, la structure cristallographique cfc est obtenue pour le nickel de référence. Cette structure se conserve lors de l'ajout de tungstène et dépasse à nouveau la limite de solubilité du tungstène dans le nickel. Ces résultats restent en accord avec la littérature qui montre une présence d'intermétalliques à partir de 25 at.% en W [Borgia et al., 2011]. Ajoutons que le revêtement PVD de tungstène pur présente une structure de type cubique centré (cc) [Vergé et al., 2004]. L'analyse des familles de plans cristallographiques a d'ailleurs permis de mettre en évidence la phase  $\alpha$  du tungstène (Annexe IV).

Les indices de texture cristallographiques ont pu être calculés à partir des intensités relatives des pics de diffraction associés à la fiche JCPDS du nickel n° 03-065-2865 (Annexe IV). Les résultats sont regroupés dans le Tableau III.6. Les diffractogrammes de la Figure III.9 et les indices de texture permettent de mettre en évidence une évolution de la texture des revêtements électrodéposés. En premier lieu, les revêtements ED de nickel pur présentent une texture différente selon le bain d'élaboration. Dans le cas du Ni citrate, les indices de texture sont tous proches de 1 suggérant qu'aucune texture préférentielle ne semble se dégager. En revanche, le revêtement de nickel sulfamate montre une texturation très prononcée selon le plan (200) avec une valeur d'indice de 3,86 en accord avec les résultats de Godon [Godon et al., 2010]. Ensuite, lors de l'addition de tungstène, les revêtements de NiW montrent un changement de texture. En effet, un revêtement de NiW 4 at.%, présente une morphologie similaire au nickel citrate, et montre une orientation cristalline préférentielle selon (220). De par son indice très élevé (8,32), ce revêtement présente une

texturation très marquée. Au-delà de 4 at.% de tungstène, cette même texturation est conservée bien que plusieurs intensités diffractées soient proches. En effet, les pics correspondant aux plans (111) et (220) sont relativement intenses, néanmoins leurs indices de texture sont de 0,77 et 4,32 respectivement. L'incorporation de fortes teneurs en W a tendance à augmenter la contribution de N (111) et diminuer la contribution de N (220) jusqu'à l'obtention d'une texture selon (111). Les travaux de Shakibi Nia ont notamment mis en avant une orientation préférentielle selon (220) pour des dépôts réalisés avec des concentrations en tungstate faibles [Shakibi Nia, 2014]. Dans notre cas, les concentrations en tungstate sont respectivement de 0,04 M et 0,14 M en accord avec les travaux de Shakibi Nia. Enfin, le revêtement de NiW 15 at.% présente à la fois un indice et une intensité diffractée élevés pour les plans (111), signe d'une texturation des grains avec des plans (111) parallèles à la surface.

TABLE III.6 – Indices de texture des différents revêtements

Dépôts	Texture	Indice de texture				
		N(111)	N(200)	N(220)	N(311)	N(222)
ED Ni	<NT>	1,07	0,81	1,46	0,60	1,09
ED NiW4	<220>	0,09	0,04	<b>8,36</b>	0,18	0
ED NiW7	<220>	0,77	0,30	<b>4,32</b>	0,44	0,06
ED NiW15	<111>	<b>1,84</b>	0,12	0,10	0,07	0,45
ED Ni sulfamate	<200>	0,23	<b>3,86</b>	0,01	0,03	0,07
PVD Ni	<111>	<b>1,57</b>	0,44	0,15	0,55	0,50
PVD NiW4	<111>	<b>1,72</b>	0,26	0,26	0,18	0,54
PVD NiW7	<111>	<b>1,90</b>	0,03	0,01	0,01	0,79
PVD NiW15	<111>	<b>1,92</b>	0	0	0,04	0,59

En ce qui concerne les revêtements PVD, ils sont peu texturés. En effet, leurs indices de texture restent inférieurs à 2 contre 4,32 pour les revêtements électrodéposés. Cependant, l'ajout de tungstène entraîne une augmentation de la texturation et montre une orientation préférentielle selon le plan (111). De plus, une diminution de l'intensité des autres pics de diffraction est constatée. Ces résultats se distinguent des travaux de Lagarde qui ont mis globalement en avant une non texturation des revêtements PVD à partir d'analyses EBSD. Toutefois, il avait noté que les plans cristallographiques (111) et (200) montraient des intensités relatives légèrement favorisées [Lagarde, 2017].

## C.2 Effet du tungstène sur le paramètre de maille

Comme déjà évoqué dans les discussions ci-dessus, un déplacement de la position des pics de diffraction du nickel est observé vers les plus petits angles (Figure

III.9) lorsque la teneur en tungstène augmente. Ce déplacement correspond à l'expansion de la maille du nickel. Ceci peut s'expliquer par l'insertion du tungstène dans la maille de nickel, en raison de son rayon atomique plus élevé. Cette expansion est notamment en accord avec la loi de Vegard, permettant de relier linéairement le paramètre de maille aux positions angulaires des pics de diffraction [Welzel et al., 2011]. Le paramètre de maille a donc été calculé à l'aide des positions du plan (111), plan commun à toutes les nuances de revêtements élaborés. Le revêtement PVD de tungstène ne sera pas considéré dans cette analyse. Pour les revêtements de NiW, la loi de Vegard est la suivante :

$$a = a_{Ni} + k.[W] \quad (III.1)$$

Les grandeurs  $a_{Ni}$ ,  $k$ , et  $[W]$  représentent respectivement le paramètre de maille initial du nickel sans insertion de tungstène, une constante dépendante des rayons atomiques du Ni et du W et la concentration atomique de tungstène [Juškėnas et al., 2009]. De plus, par combinaison avec la loi de Bragg et en tenant compte de la structure cfc des alliages NiW, il a été possible de calculer les paramètres de maille des différents revêtements et ainsi d'obtenir les paramètres associés à la loi de Vegard. Les tracés sont présentés en Figure III.10 pour les deux types de revêtements.

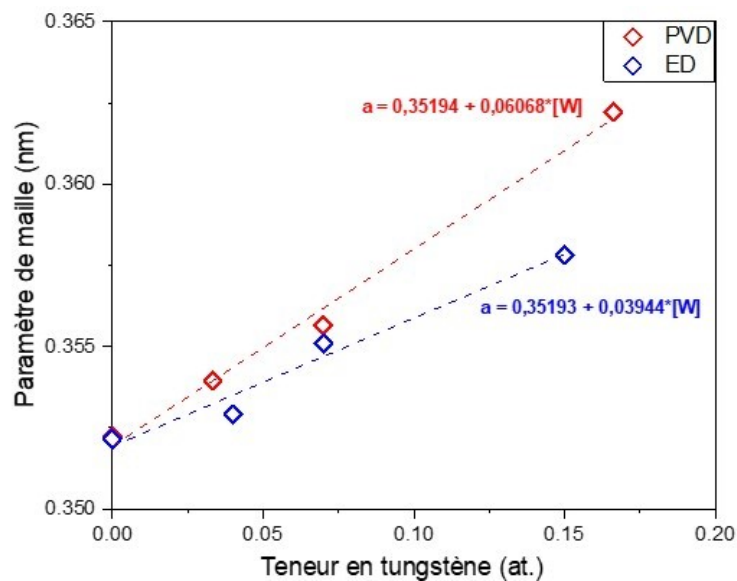


FIGURE III.10 – Évolution du paramètre de maille avec la teneur en W

Les résultats obtenus montrent une augmentation du paramètre de maille avec la teneur en tungstène, cohérente avec la littérature [Indyka et al., 2014] [Sunhurov

and Finkel, 2018]. Les modélisations linéaires réalisées ici permettent tout d'abord d'extraire le paramètre de maille pour le nickel seul. Sa valeur est identique quel que soit le procédé d'élaboration. Elle est de 0,3519 nm, très proche de 0,3524 nm, valeur de paramètre de maille associée au nickel standard de la fiche JCPDS n°03-065-2865 (Annexe IV). Ensuite, l'incorporation de tungstène entraîne une augmentation du paramètre de maille différente selon le procédé d'élaboration. En effet, l'électrodéposition semble moins affecter le réseau cristallin comparée à la pulvérisation magnétron. Ceci est mis en évidence par les pentes obtenues pour les modélisations linéaires qui sont respectivement  $k = 0,06$  pour les revêtements pulvérisés et  $k = 0,039$  pour les revêtements électrodéposés. La cause de ce phénomène peut être liée à la contribution de différents paramètres métallurgiques tels que les joints de grains, les impuretés ou encore les défauts, qui variaient justement avec les modes d'élaboration [Shakibi Nia, 2014]. En outre, certains auteurs ont mentionné d'autres causes possibles, tel un effet concurrentiel entre contraction et dilatation du réseau cristallin qui dépendrait également du mode d'élaboration [Rane et al., 2013]. Par ailleurs, ajoutons que cette forte expansion de la maille cristalline peut notamment engendrer plus de contraintes internes pour les revêtements pulvérisés [Borgia et al., 2011] [Welzel et al., 2011]. Ce point pourra être discuté ultérieurement lors de l'étude consacrée à l'adhérence des revêtements.

### C.3 Analyse de la taille de grains

#### C.3.1 Estimation de la taille de grains

La morphologie des revêtements présentée précédemment suggère que la plupart des revêtements sont nanocristallins. La taille de grains a pu être calculée à partir de la relation de Scherrer, rappelée au Chapitre II (Partie B.2), appliquée au pic de diffraction (111) des différents revêtements. Néanmoins, dans le cas particulier du revêtement électrodéposé de nickel sulfamate, étant donnée une taille de grain trop élevée, celle-ci a été déduite des travaux de Godon, et obtenue par des analyses MET. Pour pouvoir appliquer la relation de Scherrer, les diffractogrammes, en particulier le pic (111), ont été corrigés de l'élargissement instrumental. Les contributions de la raie  $K_{\alpha_2}$  et du bruit de fond ont été supprimées ; les pics résultants ont été simulés à l'aide d'une fonction de Pearson VII. Les résultats sont regroupés dans le Tableau III.7 pour les différents matériaux.

Tout d'abord, la taille de grains n'a pu être calculée pour tous les revêtements en raison de la largeur à mi-hauteur. En effet, cette dernière est trop proche de la largeur instrumentale en valeur numérique. Néanmoins, ces résultats mettent en

TABLE III.7 – Taille de grains calculées par la relation de Scherrer

PVD	Ni	NiW4	NiW7	NiW15	W
$d_{SCHERRER}$ (nm)	-	-	-	$19 \pm 2$	$13 \pm 1$
ED	Ni	NiW4	NiW7	NiW15	Ni sulfamate
$d_{SCHERRER}$ (nm)	-	$32 \pm 4$	$23 \pm 1$	$9 \pm 1$	750*

\*MET

évidence tout d'abord une forte diminution de la taille de grains avec l'addition de tungstène pour les revêtements électrodéposés, passant de 32 nm pour le NiW4 à 9 nm pour le NiW15. Cette tendance est clairement visible à partir du simple examen des diffractogrammes qui montrent une augmentation de la largeur du pic de diffraction lors de l'ajout de tungstène.

Concernant les revêtements PVD, seules les tailles de grains des revêtements de NiW15 et de W ont pu être caractérisées. Ces dernières sont respectivement de l'ordre de 19 nm et 13 nm. De par une largeur à mi-hauteur faible, les revêtements PVD de faible teneur en W montrent une taille de grains bien supérieure à 19 nm, contrairement aux travaux de Lagarde. En effet, ce dernier avait obtenu des tailles de grains autour de 20 nm, peu dépendantes de la teneur en W. Dans notre cas, aucune tendance nette ne se dégage alors entre la variation de la teneur en tungstène et la taille de grains. Ce point peut paraître en désaccord avec certains travaux de la littérature qui montrent une diminution de la taille de grains avec la teneur en tungstène pour des revêtements PVD [Borgia et al., 2011] [Aljohani, 2013]. Toutefois, d'autres travaux rapportent peu d'influence de la teneur en W sur la taille de grains des revêtements pulvérisés [Rupert et al., 2011] [Welzel et al., 2011] [Lagarde, 2017]. Il est donc vraisemblable que le tungstène joue un rôle faiblement marqué dans cette évolution de la taille de grains pour les revêtements PVD. En effet, d'autres paramètres métallurgiques (impuretés, contraintes internes, ...) associés aux conditions d'élaboration peuvent être prédominants.

De manière générale, les tailles établies par la relation de Scherrer correspondent à des tailles de domaines cohérents. Dans notre cas, il a déjà été prouvé dans les travaux précédents pour des revêtements de Ni [Godon et al., 2010] pur et des revêtements de NiW [Shakibi Nia, 2014] une corrélation entre une taille de grains mesurées par MET et une taille de grains calculée par Scherrer pour une gamme de taille entre 5 nm et 40 nm. Dans cette même démarche, les tailles de domaines cohérents seront ainsi apparentés à une taille de grains par la suite.



### C.3.2 Corrélation entre paramètres métallurgiques et chimiques

En complément de l'analyse de la taille des grains et dans l'objectif d'établir des corrélations entre les différents paramètres métallurgiques, certaines caractéristiques de la morphologie des revêtements sont également analysées. Ces éléments peuvent avoir en effet une incidence sur les propriétés fonctionnelles des revêtements. En particulier, les tailles de nodules (évaluées par AFM) et les taille de grains sont représentés en fonction de la composition en Figure III.11.

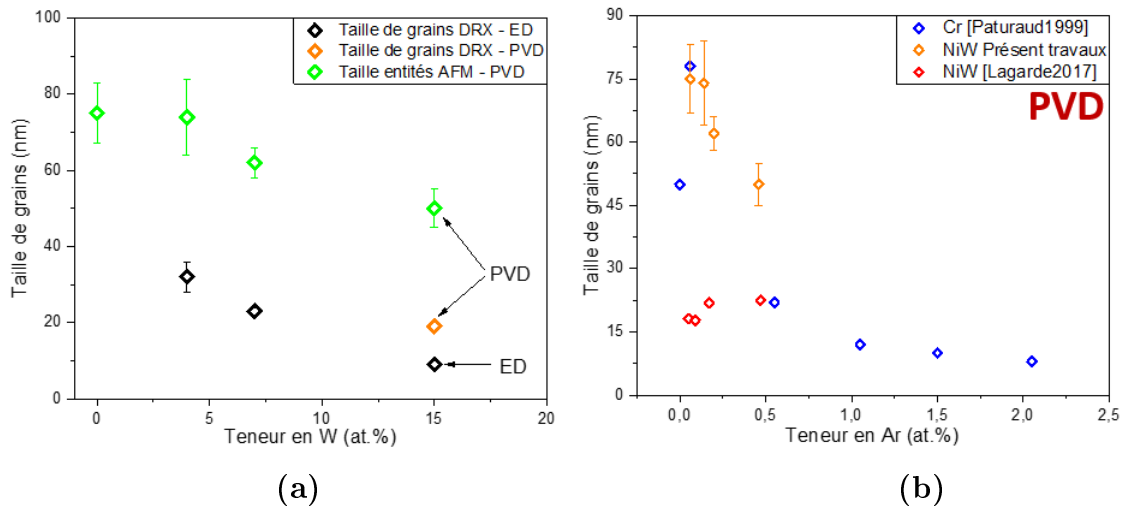


FIGURE III.11 – Évolution de la taille de grains avec la composition chimique : (a) Teneur en W pour les revêtements ED et PVD ; (b) Teneur en Ar pour les revêtements PVD

Dans un premier temps, la Figure III.11.a montre l'évolution de la taille de grains calculée par DRX et par AFM avec la teneur en W pour les revêtements PVD. Étant donné qu'un seul point (en bleu) représente la taille de grains calculée par DRX, la taille des entités d'AFM est ajoutée et sera par la suite associée à l'évolution de la taille de grains des revêtements PVD. En étudiant les tailles de nodules AFM, ces dernières diminuent légèrement avec la teneur en W, passant de 75 nm à 50 nm pour une teneur respective de 0 at.% à 15 at.% en W. De même, pour les revêtements ED (points noirs Figure III.11.a), la taille de grains est fortement influencée par la teneur en W, passant de 32 nm à 9 nm pour respectivement le revêtement de NiW4 et NiW15. Par conséquent, quel que soit le procédé d'élaboration, le W engendrerait une réduction de la taille de grains. Dans le cas des revêtements PVD, la Figure III.11.b retrace les contaminations lourdes (Ar) en fonction de la taille des nodules par AFM. La teneur en Fe n'est pas impactée par la teneur en W ni par la taille de grains et n'est donc pas présentée ici. A l'inverse, la contamination en Ar diminue linéairement avec l'augmentation de la taille de grains. Paturaud et al. ont

notamment mis en avant une relation linéaire entre la taille de grains et la teneur en argon sur des revêtements PVD de Cr (courbe bleue Figure III.11.b) [Paturaud et al., 1999] et sur des revêtements PVD de W [Paturaud et al., 1998]. Cependant, les précédents travaux [Lagarde, 2017] ne suggèrent pas le même comportement, probablement car les revêtements présentaient une forte contamination par l'oxygène. Bien que le W impacte la taille de grains, des atomes étrangers liés aux impuretés (Ar, Fe, H, O, C, N, ...) sont susceptibles de participer également à l'inhibition de la croissance des grains. Dans un autre contexte, il est possible de relier la taille de grains à d'autres tailles caractéristiques et rugosité de surface (Figure III.12). Dans un premier temps, les revêtements électrodéposés montrent clairement une augmentation des trois paramètres morphologiques avec la taille de grains. Étant donné que la pente est faible (courbes verte et noire), cela entraîne une croissance plus rapide des grains que des entités et que de la rugosité. Ainsi lorsque la taille de grains diminue, la taille des entités diminue également, augmentant ainsi le nombre de grains à l'intérieur d'une entité. Simultanément, les grains étant de petites tailles, le volume libre de joints de grains augmente également à l'intérieur d'une entité. A l'inverse, pour les revêtements PVD, étant donné que la taille de grains par DRX n'a pas pu être calculée, cette approche n'a pas pu être développée.

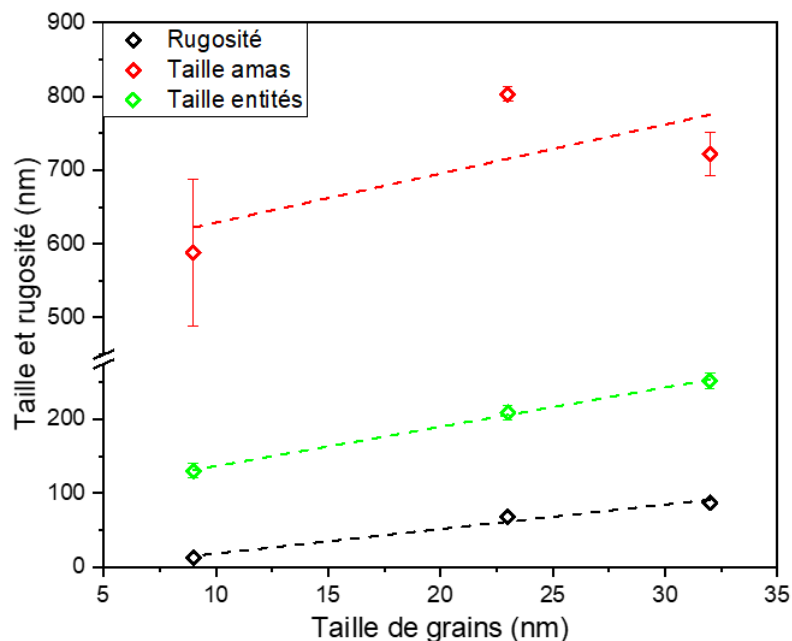


FIGURE III.12 – Évolution des paramètres morphologiques (Rugosité, amas et entités) avec la taille de grains pour les revêtements ED.

En synthèse, les revêtements de Ni et de NiW montrent une structure cfc quel que soit le procédé et la teneur en W. De plus, l'ajout de W entraîne l'apparition d'une solution solide de Ni(W), responsable notamment de la diminution de la taille de grains. La texture cristallographique évolue également dans le même sens, séparant les revêtements en trois catégories de texture :  $\langle NT \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$ . De plus, l'incorporation de W entraîne une expansion du réseau et donc du paramètre de maille. Une discussion est également amorcée sur la taille de grains. Celle-ci est particulièrement dépendante du soluté et des contaminations chimiques dans une moindre mesure. Pour les revêtements ED, le W est le facteur principal jouant sur l'affinement de la structure. A l'inverse, la taille des grains des revêtements PVD est plus dépendante de la contamination chimique, en l'occurrence l'argon. Cette discussion pourra être continuée lors de l'implication de la dureté.

## D. Analyse des propriétés de dureté des matériaux

### D.1 Étude de l'action de la force normale sur le module d'Young et la dureté Vickers

En premier lieu, une étude en fonction de la profondeur d'indentation associée à la charge appliquée a été réalisée pour les revêtements électrodéposés et pulvérisés sur substrat acier. Les valeurs de dureté et du module élastique obtenues sont présentées en Figure III.13 et en Figure III.14 respectivement.

Les revêtements électrodéposés montrent une évolution de la dureté instrumentée décroissante avec la profondeur d'indentation, donc avec la force appliquée. Les revêtements pulvérisés affichent le même comportement. Le point A correspond à une même charge d'indentation de 100 mN pour tous les revêtements. Il est notable que ce point se décale vers des profondeurs plus faibles lorsque la teneur en tungstène augmente ce qui traduit une augmentation de la dureté. En particulier, on remarque que l'ajout de tungstène conduit à un accroissement de la dureté aux faibles profondeurs d'indentation. Par ailleurs, lorsque cette dernière augmente alors la dureté mesurée tend vers celle du substrat. Entre ces deux comportements extrêmes, la dureté apparente relève alors d'une composition entre la dureté du revêtement et celle du substrat. Cette dureté composite doit être également pondérée d'un coefficient, lié à la profondeur maximale atteinte par l'indenteur. De nombreux auteurs décrivent en effet ce comportement à partir de plusieurs modèles permettant de remonter à

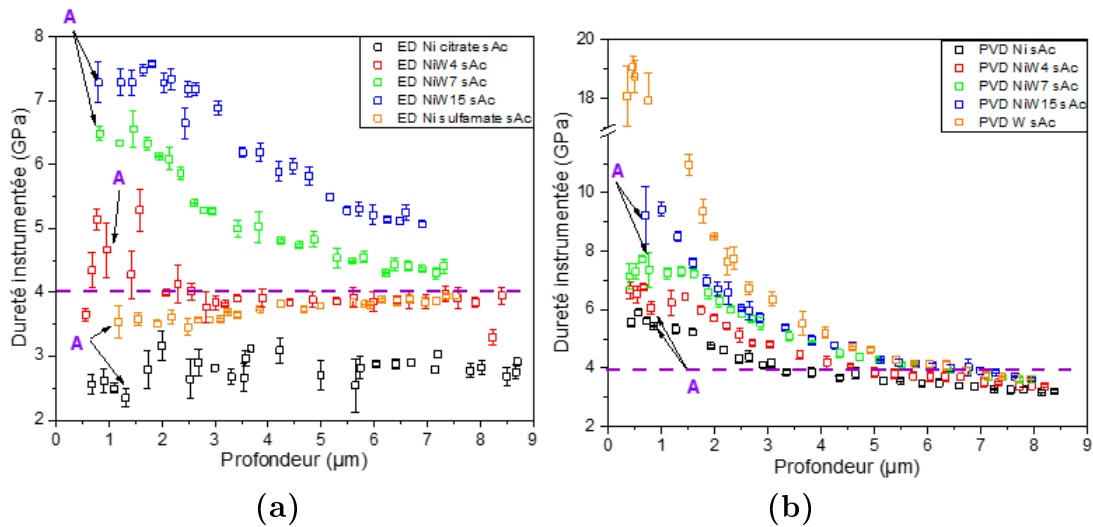


FIGURE III.13 – Évolution de la dureté instrumentée des revêtements électrodéposés (a) et pulvérisés (b) avec la profondeur d'indentation. La ligne violette en pointillé représente la dureté du substrat. La lettre A correspond à une charge d'indentation effectuée à 100 mN.

la dureté intrinsèque du revêtement, ceci en considérant n'importe quel point des courbes présentées en Figure III.13 [Jönsson, 1984] [Chicot, 1995]. De plus, les travaux de Bückle précisent que la valeur intrinsèque de la dureté du revêtement peut être déduite directement à condition que la profondeur d'indentation ne dépasse pas un dixième de l'épaisseur totale du revêtement [Bückle, 1965]. Cette valeur limite est ramenée entre 1 et 4 % de l'épaisseur du revêtement pour la détermination de son module élastique [Menčík et al., 1997] [Iost et al., 2017]. Dans le cas présent pour la dureté, ce rapport limite équivaut à une profondeur maximale de 1  $\mu\text{m}$ . Toutefois, l'examen de la Figure III.13 montre que l'évolution de la dureté avec la profondeur présente pour certains revêtements un palier. La longueur de ce dernier est spécifique à chaque revêtement. Elle varie principalement avec la teneur en tungstène. En particulier, c'est pour les concentrations les plus élevées de 7 et 15 at.% en tungstène et donc pour les duretés les plus élevées que ce palier peut atteindre jusqu'à 2  $\mu\text{m}$  de profondeur de pénétration, bien au-delà alors du rapport de 10 % évoqué précédemment. L'ajout de tungstène qui apporte ainsi une homogénéisation et une stabilité de la dureté dans une gamme de valeur élevée (au-delà de 6 GPa) permet alors de s'affranchir dans une certaine mesure du couplage avec le substrat.

De façon analogue, la Figure III.14 montre l'évolution du module élastique avec la profondeur d'indentation pour les différents revêtements. Des comportements comparables à la dureté sont observés, notamment avec un effet composite. En effet, les modules élastiques décroissent avec la profondeur d'indentation depuis des valeurs

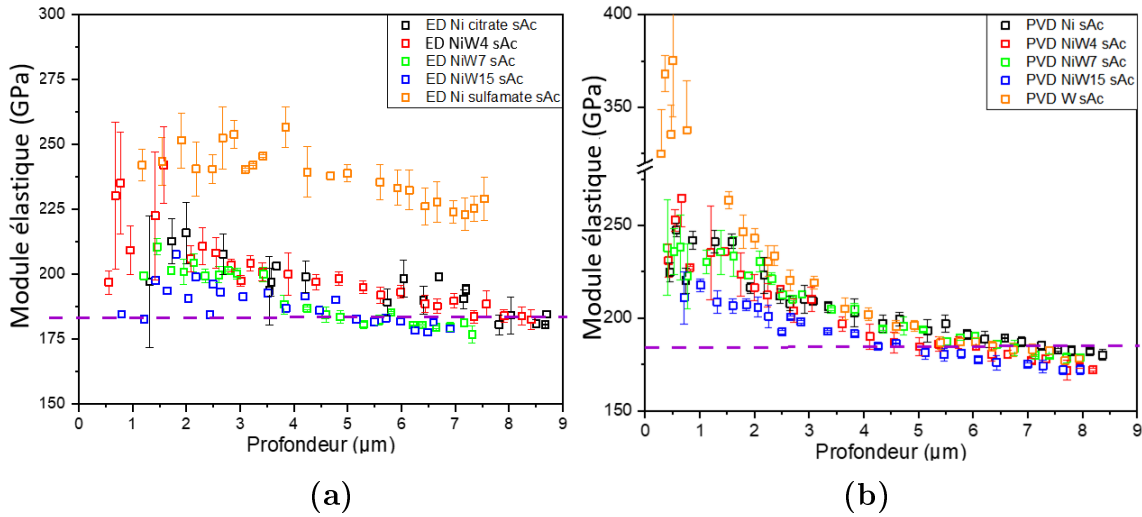


FIGURE III.14 – Évolution du module élastique des revêtements électrodéposés (a) et pulvérisés (b). La ligne violette en pointillé représente le module élastique du substrat

correspondant à celles des revêtements jusqu'à celles du substrat. Par ailleurs, indépendamment du procédé d'élaboration, une légère diminution du module d'élasticité est clairement observée avec l'ajout de tungstène et elle est d'autant plus marquée que la teneur en tungstène augmente. Le cas particulier du revêtement de nickel sulfamate montre un module élastique très élevé (aux alentours de 240 GPa) comparé aux autres dépôts électrodéposés. Il n'en est pas de même pour le revêtement de nickel citrate (environ 210 – 220 GPa). On constate également que des paliers montrant un module élastique à faible charge sont moins visibles que pour les évolutions de dureté, excepté pour les revêtements pulvérisés. Ce point est en accord avec une profondeur d'indentation nécessaire, bien inférieure à 1 micron pour accéder au module élastique intrinsèque du revêtement et souligne la difficulté à s'affranchir des effets de couplage dans ce cas.

## D.2 Étude de l'addition de tungstène sur le module d'Young et la dureté Vickers

### D.2.1 Indépendance du substrat

A partir du paragraphe précédent montrant l'influence de la charge d'indentation sur la détermination des valeurs intrinsèques de dureté et module d'élasticité, il a été choisi de réaliser des matrices d'indentation (de 12 indents) sous des charges normales de sorte que la profondeur d'indentation ne dépasse en aucun cas 1 μm. Ces

matrices ont été répétées sur plusieurs revêtements déposés à la fois sur substrats de nickel et d'acier. Les résultats sont regroupés dans la Figure III.15 et correspondent à des valeurs moyennes issues d'un nombre d'essai de 3 x 12 indents.

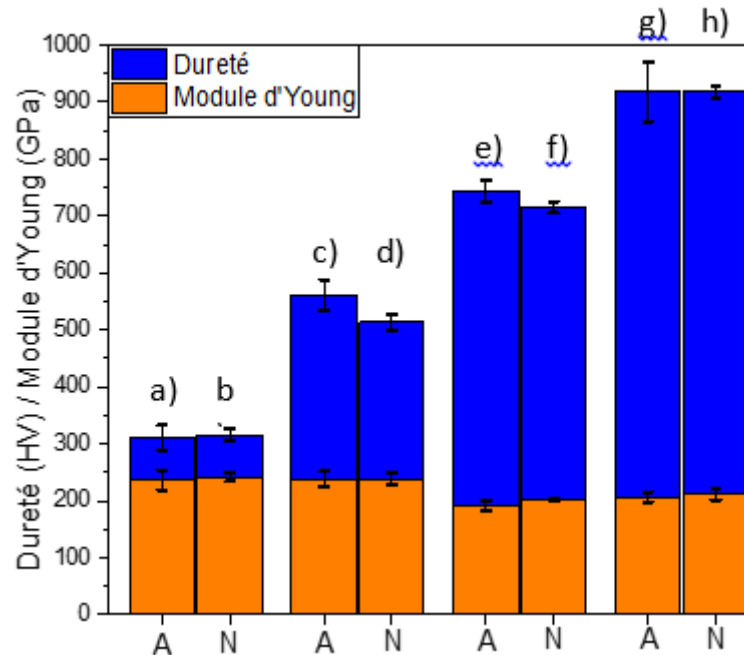


FIGURE III.15 – Valeurs de dureté et de module d'Young à faibles charges des revêtements Ni et NiW 15 at.% électrodéposés et pulvérisés : (a)(b) ED Ni sulfamate ; (c)(d) PVD Ni ; (e)(f) ED NiW ; (g)(h) PVD NiW. A désigne le substrat acier et N le substrat nickel.

En premier lieu, sont présentés uniquement les résultats correspondant aux revêtements électrodéposés et pulvérisés de Ni et NiW 15 at.%. Ceci afin de bien souligner l'influence du tungstène lorsque la concentration est maximale, sur les caractéristiques mécaniques analysées ici. Tout d'abord, la Figure III.15 suggère une dureté plus élevée des revêtements de NiW que des revêtements de Ni. De plus, il y a très peu d'écart entre les revêtements élaborés sur substrat de nickel ou d'acier ; ceci à la fois pour le module élastique et la dureté. Lors d'une comparaison deux à deux, le revêtement ED de Ni sulfamate (a et b) et le revêtement PVD de Ni (c et d) montrent une différence marquée. Dans ce cas, seul l'effet de taille est dominant (750 nm pour ED Ni sulfamate contre 75 nm pour PVD Ni). Dans le cas des revêtements ED Ni sulfamate et NiW15, l'effet de soluté et l'effet de taille participent à l'augmentation de la dureté Néanmoins, il sera difficile de dissocier les deux effets dû au fait que la taille de grains et la teneur en W sont extrêmement liées (Figure III.15). Le fait de comparer PVD Ni et PVD NiW15 amènera à une conclusion similaire. Désormais, si nous confrontons ED NiW15 et PVD NiW15, la

dureté du revêtement PVD est plus haute pour une taille de grains plus grande. Bien que l'effet de soluté et l'effet de taille de grains soient présents, d'autres paramètres métallurgiques (liés aux impuretés ou à l'élaboration) peuvent influencer cette valeur de dureté [Lagarde, 2017]. Ce point sera discuté dans la partie suivante. Pour le module d'Young, très peu d'écart est constaté entre les revêtements élaborés sur les deux substrats. De plus, quel que soit le procédé, l'ajout de W abaisse le module élastique pour des revêtements contenant respectivement 0 at.% et 15 at.% en W.

### D.2.2 Influence de la solution solide sur le module élastique et la dureté

En premier lieu, la dureté et le module d'Young sont présentés en Figure III.16 pour les revêtements électrodéposés et pulvérisés. Sur la figure représentant l'évolution de la dureté en fonction de la teneur en tungstène, des valeurs supplémentaires provenant de travaux antérieurs ont également été ajoutées afin de pouvoir comparer et discuter ces caractéristiques mécaniques des revêtements.

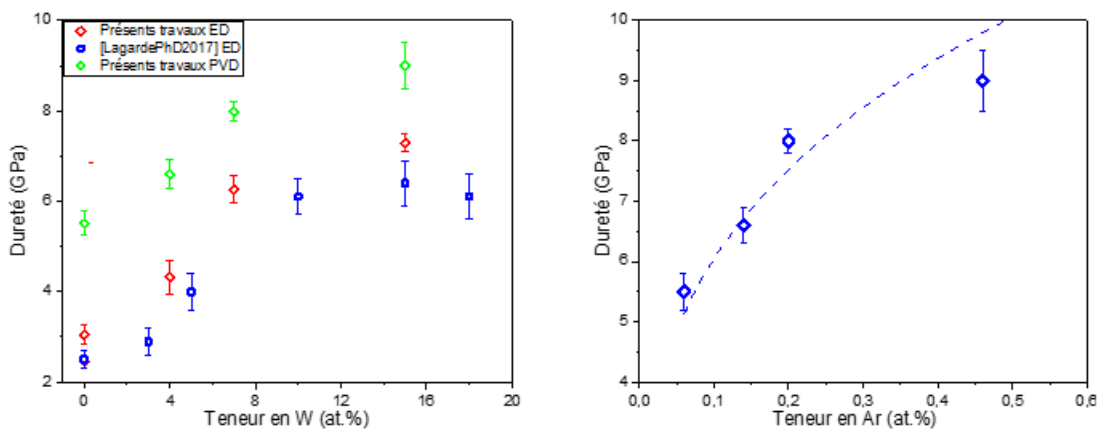


FIGURE III.16 – Évolution de la dureté avec la teneur en W (à gauche) et avec la teneur en argon (à droite)

L'évolution de la dureté pour les revêtements électrodéposés et pulvérisés adopte globalement un comportement similaire. De même, les duretés des revêtements électrodéposés (points rouges) dans le présent travail ont des valeurs proches de celles des électrodépôts provenant des travaux de Lagarde (points bleus), suggérant également le même comportement. Dans tous les cas, avec l'incorporation de tungstène, une augmentation quasi linéaire est observée au départ jusqu'à une valeur de dureté limite qui semble se stabiliser aux alentours de 6,5 – 7 GPa. Deux domaines peuvent alors être distingués. Un premier domaine qui suggère un durcissement dû à l'incorporation du tungstène dans la matrice de nickel, et qui s'étend jusqu'à 10 à 12 at.% en W qui est en lien avec la solubilité maximale du W dans

la matrice de nickel. En effet, de nombreux auteurs affirment que cette limite est fortement corrélée avec la limite de solubilité du tungstène dans le nickel [Okamoto, 2000] [Gabriel et al., 1965]. Puis, un second domaine pour lequel la dureté tend à se stabiliser avec la teneur en W est observé au-delà de 12 at.% de tungstène.

TABLE III.8 – Duretés et modules d’Young en fonction des paramètres métallurgiques des revêtements purs

	Ni	Ni	Ni	W
	ED citrate	ED sulfamate	PVD	PVD
[W] (at.%)	0	0	0	100
Texture	<NT>	<200>	<111>	<111>
$d_{SCHERRER}$	-	750*	-	13 ± 1
H (GPa)	2,5 ± 0,2	3,1 ± 0,2	5,5 ± 0,3	17,4 ± 2,4
E (GPa)	221 ± 18	236 ± 18	238 ± 13	360 ± 22

TABLE III.9 – Duretés et modules d’Young en fonction des paramètres métallurgiques des revêtements de NiW

	NiW4		NiW7		NiW15	
	ED	PVD	ED	PVD	ED	PVD
[W] (at.%)	4	3,3	7	7	15	16,6
Texture	<NT>	<111>	<220>	<111>	<111>	<111>
$d_{SCHERRER}$	32 ± 6	-	23 ± 1	-	9 ± 1	19 ± 2
H (GPa)	4,3 ± 0,4	6,6 ± 0,3	6,3 ± 0,3	8,0 ± 0,2	7,3 ± 0,2	9,0 ± 0,5
E (GPa)	215 ± 12	239 ± 14	201 ± 9	240 ± 9	192 ± 9	207 ± 9

Les revêtements pulvérisés montrent la même tendance. Une légère hausse de la dureté est constatée par rapport aux électrodépôts. Néanmoins, ils montrent une augmentation de la dureté sur l’ensemble de la gamme de W. Cette différence peut notamment être observée dans le Tableau III.9 qui regroupe les duretés et les modules élastiques de chaque revêtement. De plus, pour les revêtements PVD, la dureté dépend également fortement de la teneur en argon. Paturaud et al. évoquent notamment ce phénomène sur des dépôts de chrome et des dépôts de tungstène élaborés par PVD magnétron [Paturaud et al., 1999] et expliquent cette relation par le bombardement énergétique des atomes d’argon durant la croissance du revêtement.

Par ailleurs, l’évolution des modules d’Young est présentée sur la Figure III.17. Elle montre une diminution quasi-linéaire avec la teneur en tungstène pour les revêtements électrodépôts. Plusieurs auteurs associent ce comportement à l’effet de la solution solide. En particulier, il semblerait plus spécifiquement lié à l’énergie de liaison entre les éléments constituant le matériau. Lors de la substitution du tungstène dans le nickel, la combinaison intermétallique d’éléments de transition (W, Mo,



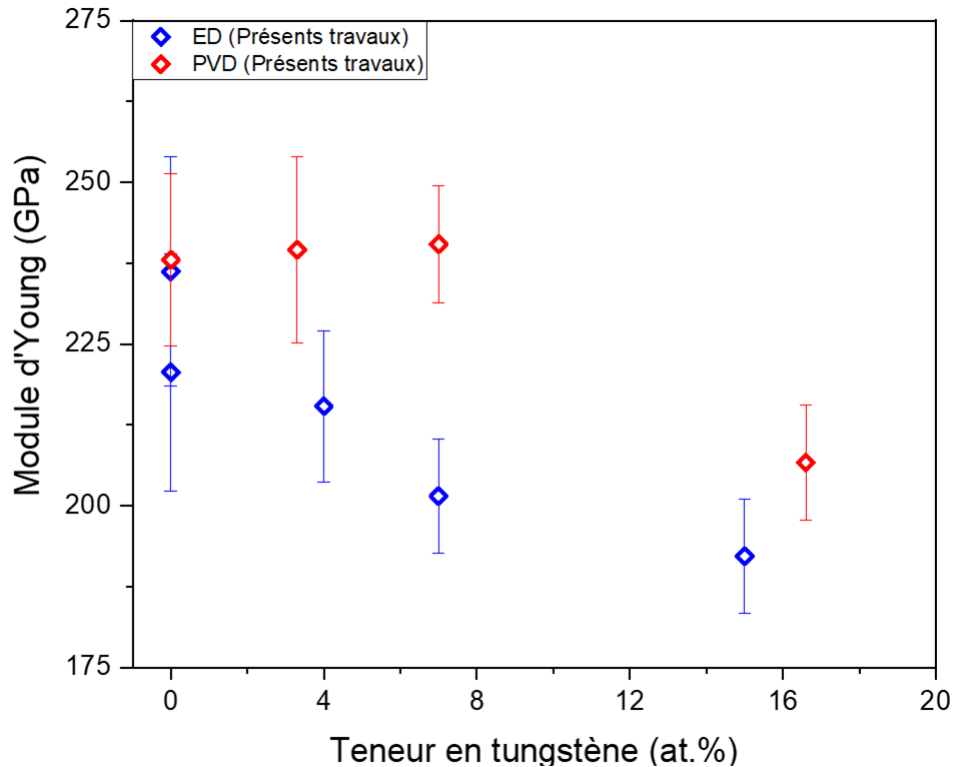


FIGURE III.17 – Évolution du module d'Young avec la teneur en W

...) ayant une orbite d partiellement remplie avec des métaux (Ni, Co, ...) ayant des électrons d entièrement couplés, entraîne une modification significative de leur force de liaison [Metikoš-Huković et al., 2006]. L'incorporation de W induit alors une augmentation de la distance interatomique. Le module d'Young étant fortement proportionnel à l'inverse de cette distance, cela entraîne une diminution du module d'Young avec l'incorporation de W [You and Song, 2012].

Les revêtements PVD montrent un comportement un peu différent. En effet, le module élastique ne semble pas très affecté au départ par l'addition de tungstène jusqu'à une limite de 7 at.%. Au-delà, le module subit également une diminution significative passant de 240 GPa à 207 GPa. Dans ce cas, l'hypothèse est que la distance interatomique subit une évolution similaire aux revêtements ED mais que d'autres effets métallurgiques (impuretés, taille de grains, ...) compensent, entraînant un module élastique constant sur les premiers revêtements.

### D.2.3 Influence de la taille de grains - Relation de Hall & Petch

De nombreux auteurs ont démontré que la taille de grains joue un rôle dominant dans la dureté des dépôts. La relation entre dureté et taille de grain peut être exprimée par la relation de Hall & Petch suivante [Pande and Cooper, 2009] [Wang

et al., 2006] :

$$H = H_0 + k.d^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.2})$$

où  $H_0$  est la constante de dureté,  $k$  est une constante liée au matériau et  $d$  est le diamètre des grains, ce qui montre qu'à des tailles de grains plus petites correspondra une augmentation de la dureté. Dans de nombreux travaux sur le NiW, la relation de Hall & Petch semble satisfaite, néanmoins on trouve quelques exceptions [Liu et al., 2013] [Wang et al., 2006]. La Figure III.18 représente le tracé de la dureté en fonction de la taille de grains ou de son inverse, selon le procédé d'élaboration.

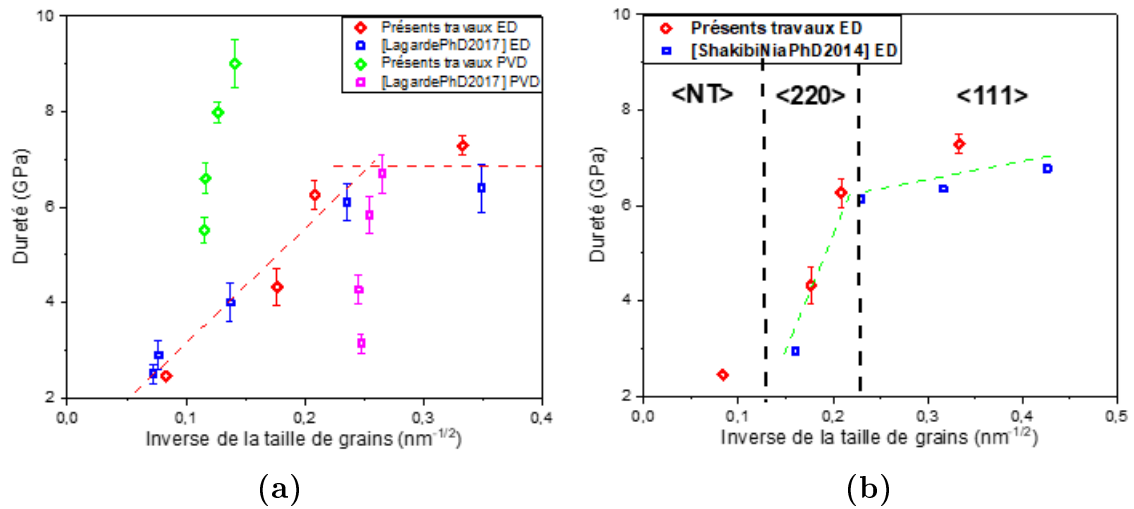


FIGURE III.18 – (a) Dureté en fonction de l'inverse de la taille de grains pour les revêtements électrodéposés (ou d'entités pour les PVD); (b) Relation entre texture cristallographique et dureté

Les revêtements électrodéposés montrent une variation linéaire qui suit la loi de Hall & Petch jusqu'à une valeur maximale de dureté d'environ 7 GPa, correspondant à une taille de grains située entre 10 et 20 nm. Au-delà de cette valeur, la dureté a tendance à se stabiliser. De nombreux auteurs constatent ce type de comportement [Allahyarzadeh et al., 2016] [Vamsi et al., 2017] [Detor and Schuh, 2007] mais leur analyse est controversée. Les travaux de Yamasaki et al. affirment notamment que cet écart à la relation de Hall & Petch est dû à une augmentation de la fraction volumique de joints de grains. De plus, ils notent qu'elle serait d'autant plus significative lors de la forte présence de jonctions triples [Yamasaki et al., 1998]. Rupert et al. vont plus loin en évoquant deux mécanismes concurrentiels. Ainsi, la variation linéaire dans le premier domaine (= augmentation linéaire de la dureté) serait régie par l'émission de dislocations aux joints de grains et, la stabilisation de

la dureté dans le second domaine serait plutôt régie par le glissement des joints de grains [Rupert et al., 2013]. L'effet inverse de Hall & Petch est alors attribué aux joints de grains agissant comme des obstacles efficaces à l'accumulation de dislocations à l'intérieur d'un grain. Par ailleurs, de nombreux auteurs plus récemment semblent révéler que l'effet de texture cristalline doit aussi être considéré pour revisiter les mécanismes proposés afin de décrire la déformation des matériaux à grains nanométriques [Ghosh et al., 2017] [Matsui et al., 2017]. Godon et al. [Godon et al., 2010] ont rapporté notamment des résultats expérimentaux illustrant l'effet de la texture cristallographique sur la relation entre la taille de grains et la contrainte d'écoulement. Dans notre étude, cette relation est mise en évidence dans la Figure III.18.b. Les travaux de Godon [Godon et al., 2010] ont notamment mis en avant une relation identique pour des revêtements de Ni. Trois domaines sont ainsi distingués de par la texture préférentielle des revêtements. Le premier domaine s'apparente à des dépôts avec une teneur faible en W et non texturés. Ce premier domaine n'est pas très lisible dans notre cas car un seul point de dureté se distingue. Le deuxième domaine est lié à une augmentation de la dureté. Il correspond aux revêtements texturés selon le plan  $\langle 220 \rangle$ . Deux tailles de grain critiques peuvent être alors mesurées et désignent les limites du domaine II. Dans la Figure III.18.b, ces limites sont approximées à 70 nm et à 20 nm. Le dernier et troisième domaine est lié à la relation de Hall & Petch inverse. Il est relié aux revêtements texturés selon  $\langle 111 \rangle$  et aux plus petites tailles de grains ( $< 20$  nm).

Pour les revêtements PVD, une forte augmentation de la dureté est observée également avec l'ajout de W. Toutefois, étant donné que les entités dont les tailles ont été mesurées par AFM ne correspondent pas à des grains cristallins, on ne peut pas analyser cette évolution de la dureté en se référant à la relation de Hall & Petch. La Figure III.19 présente l'évolution du module d'élasticité en fonction de la taille de grains pour les revêtements à base de Ni.

Bien que le module d'Young ait plutôt une dépendance atomistique, de nombreux travaux étudient aussi l'influence de la taille de grains sur les valeurs du module élastique [Valat-Villain et al., 2017] [Zhou et al., 2003] [Shen et al., 2007] [Hurley et al., 2005]. Dans le cas présent (Figure III.19), pour les revêtements ED, une augmentation de la taille de grains entraîne une augmentation du module élastique. Dans le cas des revêtements PVD, le comportement semble quasiment similaire. Un palier de module est constaté pour les larges tailles de grains. Par ailleurs, on peut faire l'hypothèse d'une augmentation du module d'Young (1 point) jusqu'à la stabilisation de ce dernier. Dans le cas où on tient compte de la taille de grains calculée par DRX (point vert à 19 nm pour 15 at.% en W), les valeurs du module élastique

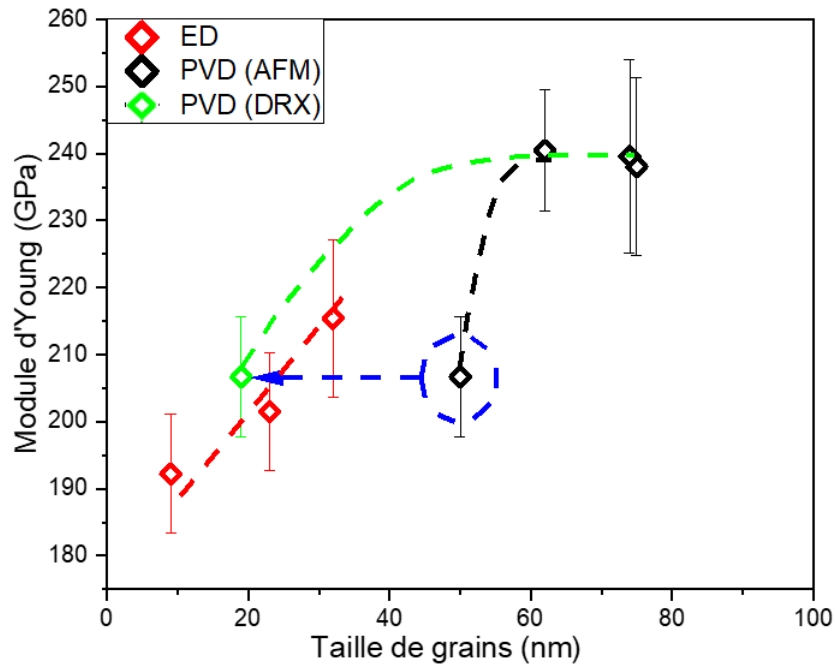


FIGURE III.19 – Évolution du module d'Young avec la taille de grains et/ou d'entités

forment un ensemble de valeurs cohérentes avec celles issues des revêtements ED. Toutefois, cette hypothèse néglige entièrement les effets liés à la composition (W et impuretés). Dans le cas où on tient compte de la taille des entités (= 50 nm pour 15 at.% en W), l'effet de soluté et l'effet de taille sont alors liés. La taille de grain pour cette concentration en tungstène maximale (voisine de 15 at.% en W) étant bien plus petite que pour les autres teneurs, la fraction volumique de joints de grains associée augmente, entraînant une valeur globale de module composite entre module de grains et module de joints de grains [Valat-Villain et al., 2017]. De plus, les travaux de Zhou et al. mettent en avant une loi de mélange de module entre les grains, les joints de grains et les jonctions triples [Zhou et al., 2003]. Ainsi, l'augmentation de la taille de grains engendre une diminution des fractions volumiques de jonctions triples et de joints de grains. Cela entraîne par la suite une valeur de ces modules négligeable face au module de grains pour de fortes tailles de grains. Dans notre étude, on verrait ce comportement uniquement pour les revêtements PVD en raison de leurs fortes tailles de grains (> 50 nm) au contraire des revêtements ED (< 32 nm). La différence de module d'Young plutôt que de se comprendre par un rôle joué par les impuretés, serait sensible principalement à la taille de grains et particulièrement à la fraction volumique de joints de grains et de jonctions triples. Cette analyse reste toutefois à être confirmée.

## Bilan de l'étude

Globalement, les deux procédés ont bien permis l'élaboration des revêtements avec une teneur en W similaire pour chaque procédé. Ces derniers sont homogènes en composition chimique en surface et en coupe transverse, impliquant une inclusion homogène du W dans tout le dépôt. Les revêtements ED et PVD montrent des taux de contaminations du même ordre de grandeur avec une légère hausse des éléments légers pour les revêtements électrodéposés. La contamination, en particulier en O, des revêtements PVD a alors pu être diminuée par rapport aux travaux de Lagarde [Lagarde, 2017]. Au niveau morphologie, les revêtements ED montrent une transition fonction de la teneur en W entre morphologie pyramidale et morphologie nodulaire. A l'opposé, l'ensemble des revêtements PVD présentent une morphologie nodulaire quelle que soit la teneur en W. Le W apporte un affinement de la rugosité et de la structure cristallographique, cependant nettement moins marqué pour les revêtements PVD. De plus, la texture cristallographique évolue également avec la teneur en W, passant de  $\langle NT \rangle$  à  $\langle 220 \rangle$  puis à  $\langle 111 \rangle$  pour les revêtements ED. Dans une même approche, les revêtements PVD montrent une texture  $\langle 111 \rangle$  quelle que soit la teneur en W.

Une discussion a également été conduite sur la dureté et le module élastique des revêtements ED et PVD. Ces caractéristiques mécaniques ont montré dans l'ensemble une dépendance aux paramètres métallurgiques tels que la taille de grains, la texture et la composition chimique. Ainsi, les revêtements ED ont mis en avant un suivi de la relation de Hall & Petch pour les plus fortes tailles de grains et un régime inverse de la loi de Hall & Petch pour les plus petites tailles de grains. Quant aux revêtements PVD, une démarche similaire n'a pas pu être effectuée mais ils montrent néanmoins une dépendance aux contaminations chimiques et particulièrement à l'argon. Par la suite, deux effets complémentaires ont permis d'expliquer la variation du module d'Young pour les deux procédés ; il s'agit de l'effet de taille de grains et l'effet lié à la distance interatomique.

Par la suite, plusieurs propriétés fonctionnelles des revêtements vont être étudiées et analysées au regard de ces états métallurgiques.

---

CHAPITRE IV

CARACTÉRISATION DE LA RÉSISTANCE À  
L'ABRASION ET À L'USURE DES REVÊTEMENTS DE  
NIW

## Introduction

Dans ce chapitre seront mis en avant et discutés les différents résultats associés aux propriétés mécaniques de surface des revêtements de NiW. Ces derniers constituant une alternative au chrome dur, leurs résistances à l'abrasion et à l'usure sont étudiées. Tout d'abord, la résistance à l'abrasion est investiguée à l'aide d'essais de micro-rayure de la surface des revêtements qui permettent aussi de qualifier leur adhérence. Ces analyses reposent sur la génération de défauts (fissures, écaillage, arrachement, ...) et permettent une quantification du volume abrasé post-mortem. Les comportements dépendent fortement du caractère ductile ou fragile des revêtements et peuvent être rapportés en fonction de la dureté ou de la taille de grains. Par la suite, la résistance à l'usure est également étudiée grâce à des essais de tribologie conduits dans une configuration sphère / plan. A l'inverse des essais de rayure, cette configuration conduit à appliquer des forces normales et des pressions de contact plus faibles. Des analyses spectroscopiques et chimiques (Raman, EDS) complémentaires sont effectuées au travers des pistes afin d'étudier les produits issus de l'usure et générés dans la zone de contact. Des quantifications des volumes d'usure sont aussi réalisées.

## A. Essais de micro-rayure

### A.1 Généralités sur un essai de micro-rayure

Dans un premier temps, les revêtements sont étudiés pour tenter d'analyser leur adhérence et leur résistance à l'abrasion. A cette fin, des essais de micro-rayure sont réalisés. Lors du passage de la pointe sur la surface, différents capteurs permettent de mesurer l'évolution des paramètres associés à l'essai de rayure. Trois couples de paramètres sont discutés ensemble. Il s'agit des couples  $(P_d, R_d)$ ,  $(F_t, \mu)$  et  $(Ae, \text{Optique})$ . Pour rappel,  $P_d$  représente la profondeur sous charge,  $R_d$  la profondeur résiduelle (après une pause de 30s),  $F_t$  la force de frottement,  $\mu$  le coefficient de frottement et  $Ae$  l'émission acoustique. L'optique est un panorama d'images couplé aux paramètres mesurés et effectué après l'essai. La Figure IV.1 montre un exemple de ce couplage entre l'évolution des paramètres et l'optique dans le cas du substrat d'acier.

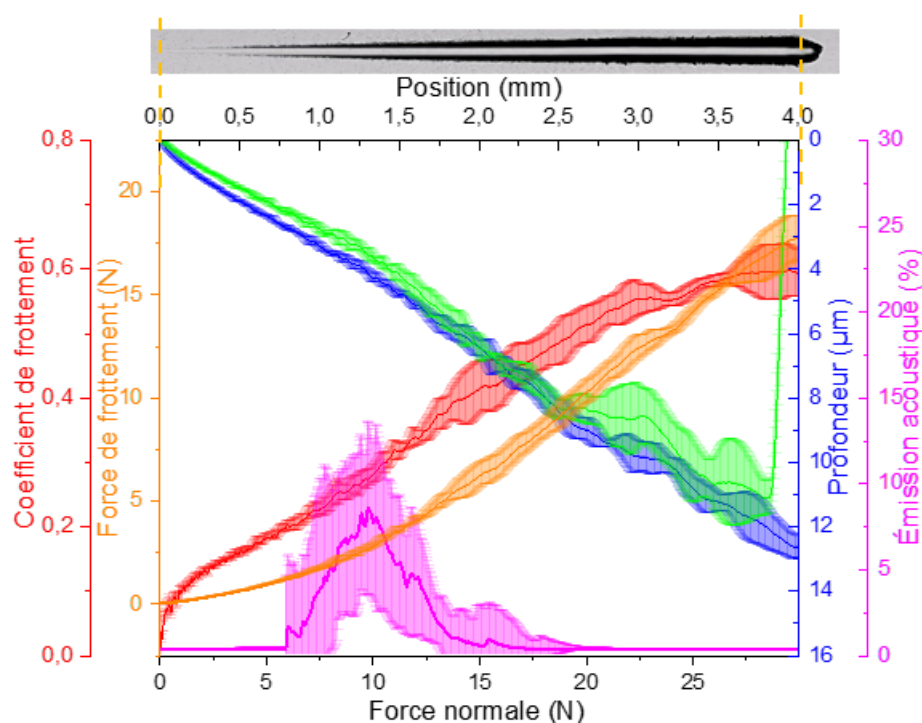


FIGURE IV.1 – Évolutions de paramètres associés à l'essai de rayure pour un substrat acier : le coefficient de frottement  $\mu$  (rouge), la force de frottement  $F_t$  (orange), la profondeur sous charge  $P_d$ , la profondeur résiduelle  $R_d$  et l'émission acoustique  $Ae$  (violet)

L'évolution de ces paramètres peut traduire un niveau d'abrasion et/ou d'adhérence. Dans le cas de l'acier nu, seule l'abrasion est prise en compte. L'émission



acoustique (en violet) peut être reliée à la création de bourrelets importants [Lycha-gin et al., 2017] [Ma and Matthews, 2017]. Dans un premier temps, ces bourrelets ressemblent à des bavures suite au passage de la pointe. Dans un second temps, les bavures sont de plus en plus conséquentes entraînant ainsi de l'arrachement. Suite à la création de bavures, cela augmente le frottement entre la pointe et le matériau. Ce phénomène est visible sur l'évolution du coefficient de frottement (ou de la force de frottement) par l'augmentation des valeurs mesurées et de l'écart-type associé (Figure IV.1 courbe rouge). Les paramètres  $P_d$  et  $R_d$  peuvent aussi être discutés. De 0,03 à 18 N, leurs variations sont quasi linéaires. En revanche, à partir de 19 N, l'évolution de  $R_d$  change et l'écart-type augmente drastiquement (Figure IV.1 courbe verte). Cela est dû à l'apparition de micro-écaillages au fond de la rayure après le passage de la pointe (Figure IV.1).

## A.2 Évolution des paramètres à l'issue des essais de rayure pour les différents revêtements

Comme dans le cas de l'acier, le suivi des paramètres pour les différents matériaux appelle certaines observations qui ensuite seront discutées. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.2 pour les revêtements pulvérisés et sur la Figure IV.3 pour les revêtements électrodéposés.

Tout d'abord, la profondeur sous charge mesurée  $P_d$  ne montre pas d'évolution significative avec la variation de la teneur en W. Tous les revêtements conduisent à une profondeur voisine de 20  $\mu\text{m}$ , avec une valeur maximale de 23  $\mu\text{m}$  pour le revêtement de NiW 7 at.%. En revanche, la profondeur résiduelle  $R_d$  ne montre pas ce même comportement ; elle diminue sensiblement avec la teneur en W passant de plus de 10  $\mu\text{m}$  pour le Ni de référence à moins de 4  $\mu\text{m}$  pour le NiW15. Dans tous les cas, il apparaît une relaxation de l'ensemble substrat + revêtement à la décharge. Et cette relaxation est d'autant plus marquée que la teneur en W augmente. On note également que cette relaxation est maximale en fin d'essai c'est-à-dire pour les charges les plus élevées. Concernant l'évolution de la force tangentielle et du coefficient de frottement, elle semble se faire en deux étapes successives lorsque la charge normale augmente (Figures IV.2.a, IV.2.b et IV.2.c). Une rupture de pente est observée entre ces deux étapes. La première étape a une durée qui augmente avec la teneur en tungstène. La deuxième étape montre une évolution quasi linéaire et un peu plus de dispersion pendant l'essai. La valeur finale de la force tangentielle de frottement diminue en fin d'essai passant de 13 N à 10 N pour des teneurs en tungstène respectives de 0 at.% et 15 at.%. Cette diminution peut correspondre

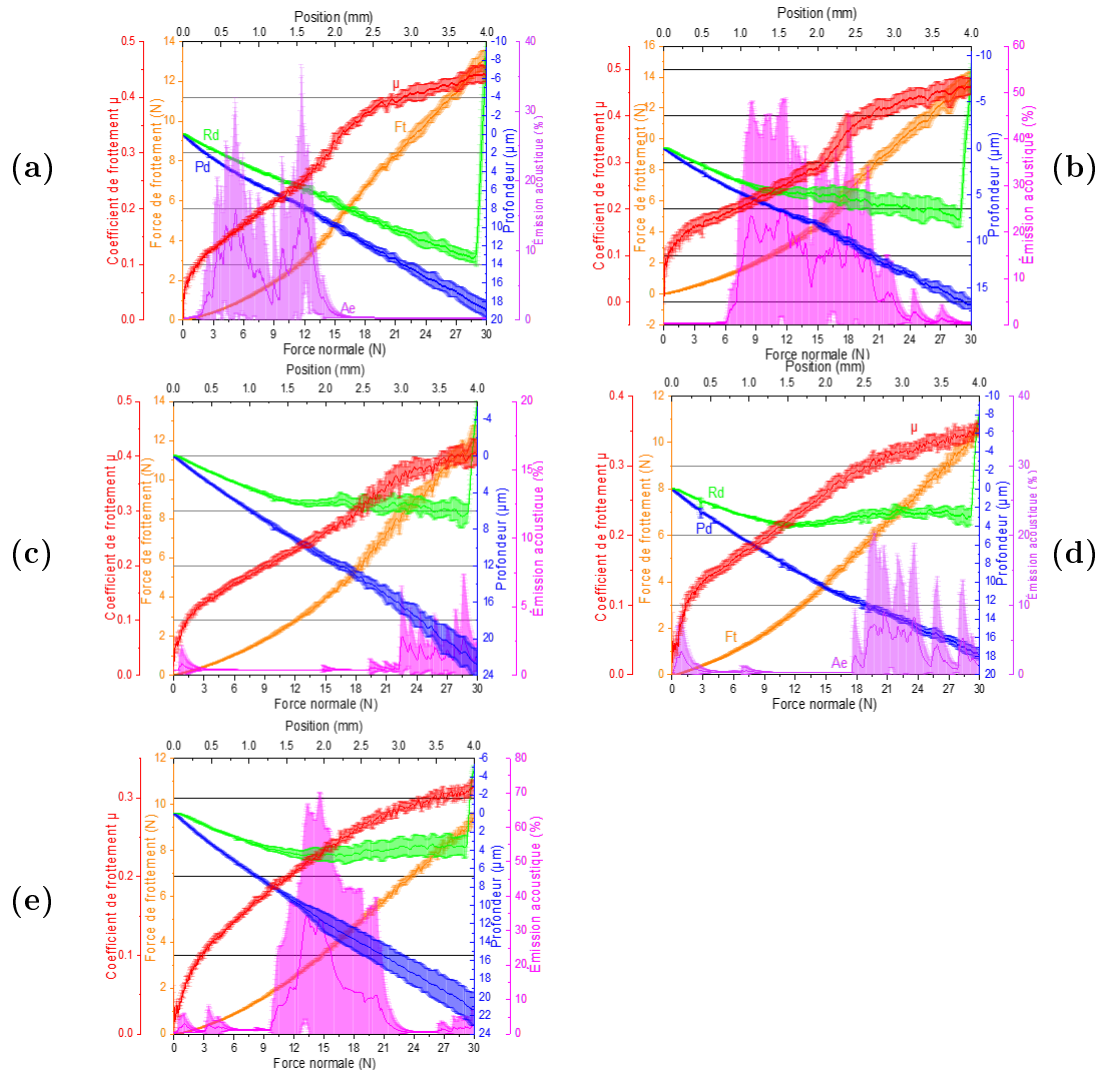


FIGURE IV.2 – Évolution des paramètres associés à l’essai de rayure pour les revêtements PVD : le coefficient de frottement  $\mu$  (rouge), la force de frottement  $F_t$  (orange), la profondeur sous charge  $P_d$  (bleu), la profondeur résiduelle  $R_d$  (vert) et l’émission acoustique  $A_e$  (violet). (a), (b), (c), (d) et (e) représentent l’évolution de ces paramètres pour une teneur en tungstène respective de 0 at.%, 4 at.%, 7 at.%, 15 at.% et 100 at.%.

à une augmentation de la résistance à l’abrasion pour les revêtements, traduite par de plus faibles forces tangentielles [Dyrda and Sayer, 1999]. Notons qu’il est plus aisé d’observer la transition entre les deux étapes successives lorsqu’on observe l’évolution du coefficient de frottement plutôt que la force tangentielle de frottement. Cette transition se déplace clairement vers les forces normales plus élevées lorsque la teneur en tungstène augmente. D’ailleurs, pour le revêtement de NiW 15 at.% et le revêtement de W, cette transition entre les deux régimes n’est plus visible. La charge critique associée devient alors supérieure à 30 N pour ces revêtements.

On reviendra ultérieurement sur la détermination de ces charges critiques pour les différents matériaux. Un autre paramètre auquel on accède durant cet essai de rayure est l'émission d'un signal acoustique Ae. Il apparaît comme un signal groupé intense qui se déplace également vers des forces normales plus élevées lorsque la teneur en W augmente. Pour le revêtement de NiW 7 at.% et celui de NiW 15 at.%, on visualise également des pics isolés et peu intenses pour de faibles valeurs de force normale.

Pour les revêtements électrodéposés (Figure IV.3), la profondeur sous charge  $P_d$  varie d'une dizaine de  $\mu\text{m}$  à plus de 30  $\mu\text{m}$  lorsque la teneur en W augmente. Elle est aussi relativement élevée ( $P_d = 32 \mu\text{m}$  en fin d'essai) pour le revêtement de nickel réalisé dans le bain citrate. A l'inverse, le revêtement de nickel sulfamate présente une profondeur sous charge plus faible ( $P_d = 12 \mu\text{m}$  en fin d'essai) comparée à celles des revêtements de NiW. De plus, pour ce revêtement de nickel sulfamate, la profondeur résiduelle  $R_d$  est égale à la profondeur sous charge tout le long de la rayure. Cela peut se comprendre par l'action de deux phénomènes opposés, la déformation du substrat d'une part et l'abrasion du revêtement d'autre part ; ils seront décrits par la suite.

Pour tous les autres revêtements ED, la courbe d'évolution de  $R_d$  reste au-dessus de la courbe de  $P_d$ . Elle montre bien deux domaines distincts, un de croissance linéaire d'abord puis un palier quasiment constant. Ainsi, pour les fortes charges normales,  $R_d$  reste constant ou tend à remonter légèrement, impliquant une plus forte réponse de l'ensemble substrat – revêtement. Les valeurs associées de  $R_d$  sont similaires (aux alentours de 5  $\mu\text{m}$  en fin d'essai) excepté pour le revêtement de NiW 15 at.% qui montre une profondeur résiduelle comprise entre 1 et 2  $\mu\text{m}$ .

Pour la force tangentielle et aussi le coefficient de frottement, plusieurs comportements se distinguent. Le premier cas est une augmentation quasiment linéaire du coefficient de frottement qui concerne pratiquement tous les revêtements. Le deuxième cas est une évolution du coefficient de frottement selon deux régimes. La transition entre les deux régimes de frottement est très visible pour le revêtement de Ni sulfamate.

Enfin, pour ces revêtements électrodéposés, le signal d'émission acoustique est très intense, et il se déplace vers les forces normales plus élevées lorsque la teneur en W augmente. L'addition de W pourrait tendre alors à retarder la formation de défauts (fissures, écaillages, . . .) pour des forces appliquées plus élevées. Cela traduirait alors une adhérence et/ou une résistance à l'abrasion plus importante. En revanche, le revêtement de Ni sulfamate ne montre aucun signal d'émission acoustique, ce qui est caractéristique d'une ductilité élevée [Zagula-Yavorska et al., 2016].

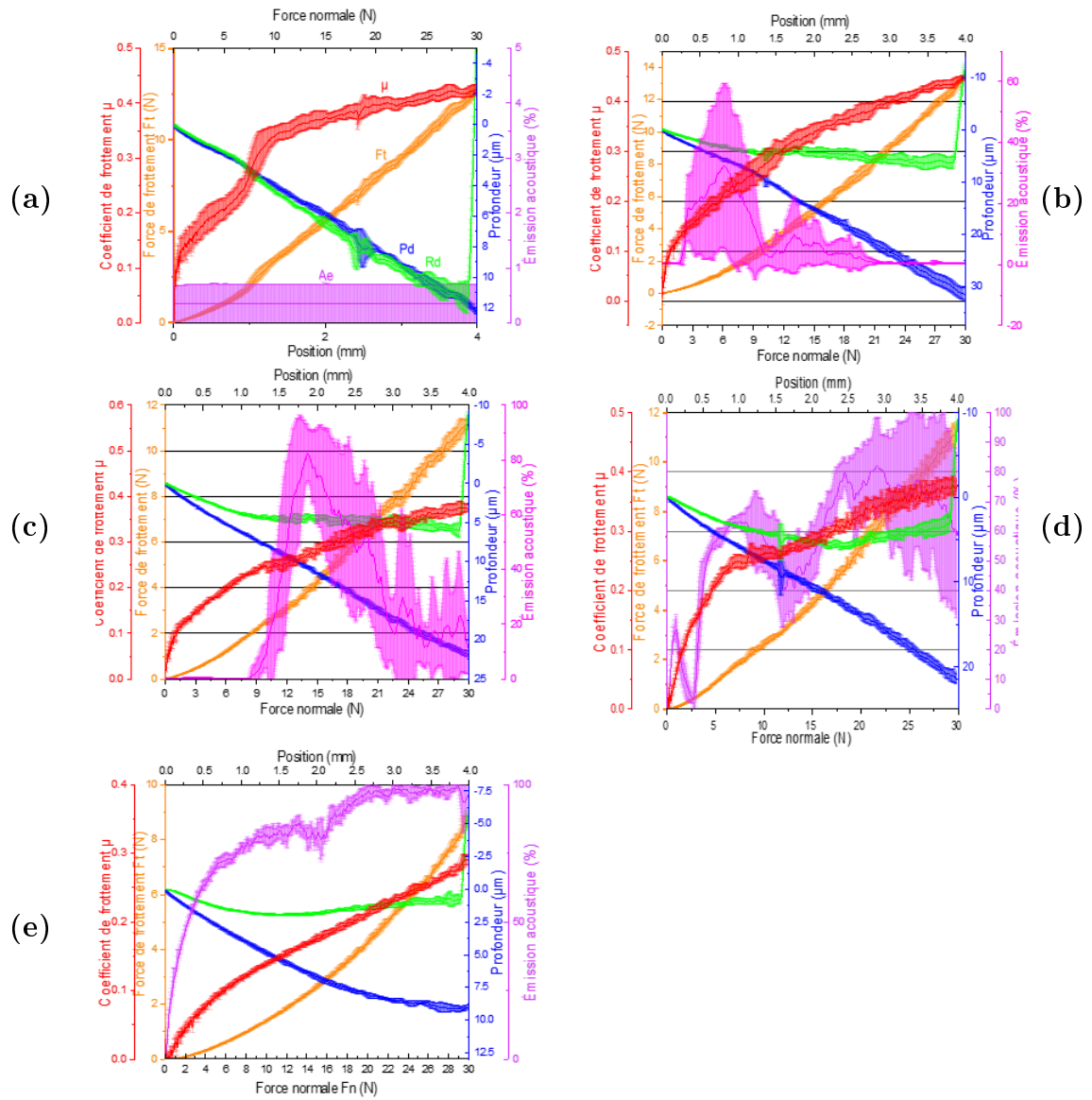


FIGURE IV.3 – Évolution des paramètres associés à l’essai de rayure pour les revêtements ED : le coefficient de frottement  $\mu$  (rouge), la force de frottement  $F_t$  (orange), la profondeur sous charge  $P_d$  (bleu), la profondeur résiduelle  $R_d$  (vert) et l’émission acoustique  $A_e$  (violet). (a), (b), (c), (d) et (e) représentent l’évolution de ces paramètres pour une teneur en tungstène respective de 0 at. % (sulfamate), 0 at. % (citrate), 4 at.%, 7 at.% et 15 at.%.

Pour aller plus loin dans l’analyse des paramètres issus de ces essais de rayure, il est nécessaire de les comparer à l’observation des surfaces après essais.

### A.3 Morphologie des rayures

#### A.3.1 Morphologie de surface

Afin de mettre en évidence les défauts de surface, des observations MEB ont été effectuées. Les rayures ont été analysées sur toute leur longueur afin de corrél

les observations à une valeur de force normale précise. Ces résultats sont présentés en Annexe V pour les deux procédés d'élaboration. Seules les micrographies de fin de rayure, pour une force normale comprise entre 28 N et 30 N, sont regroupées en Figure IV.4 pour les revêtements purs (Ni et W) et en Figure IV.5 pour les revêtements de NiW. Le Tableau IV.1 regroupe les dimensions des rayures.

Tout d'abord, les revêtements de Ni présentent globalement des rayures dont les morphologies sont similaires. En effet, elles montrent toutes une surface lisse (dû au passage de la pointe) avec quelques sillons abrasés de faibles tailles. Ceci évoque un mécanisme abrasif et notamment un écrasement accompagné d'un déplacement de matière. De plus, cette matière déplacée / écrasée entraîne la formation de bourrelets latéraux et en particulier, un bourrelet de fin de rayure (Figure IV.4). Néanmoins, pour chaque revêtement, l'observation des défauts générés par les essais de rayure, indique que les mécanismes de rupture mécanique semblent différents. Avec l'augmentation de la force, des phénomènes de déformation plastique sont observés, pouvant créer des dégradations localisées sous la pointe et sur les côtés de la rayure.

Pour le revêtement de Ni PVD, des copeaux de matière se détachent suite au passage de la pointe sur les côtés de la rayure et agissent comme un recouvrement de la surface. Cela entraîne par la suite l'initiation de fissures latérales externes d'un angle maximal de  $30^\circ$  par rapport à la rayure. En fin de rayure, un bourrelet de matière est formé (Figure IV.4.a). Néanmoins, la matière est écrasée et comporte une tenue suffisante pour ne pas se détacher sous forme de copeaux. Ceci correspond à un comportement ductile dominant du revêtement PVD de Ni [Vitry and Bonin, 2017]. De même, le revêtement PVD de W présente en début de rayure, pour les plus faibles charges, un réseau de fissures semi-circulaires dites de « Hertz » (Figure IV.4.c). Lorsque la charge augmente, des fissures dites « de traction » sont générées au fond de la rayure et se disposent latéralement du bord jusqu'au centre de la rayure (Figure IV.4.b) [Bull, 1991]. Ces phénomènes caractérisent un comportement fragile du revêtement sur un substrat ductile [Demidova et al., 2012] [Zagula-Yavorska et al., 2016].

En ce qui concerne les revêtements électrodéposés de Ni, ils montrent (Figures IV.4.d et IV.4.e) globalement des comportements différents des revêtements PVD. En effet, aucun défaut fissurant n'est visible a priori. En fonction du bain d'électro-déposition utilisé, ces revêtements ED se distinguent de par les bourrelets latéraux et finaux ainsi que par la largeur de rayure (Tableau IV.1). Tout d'abord, le revêtement de Ni sulfamate présente une largeur de rayure supérieure à celle observée pour tous les autres revêtements. Toutefois, aucune fissure (ou défaut) n'est constatée sur

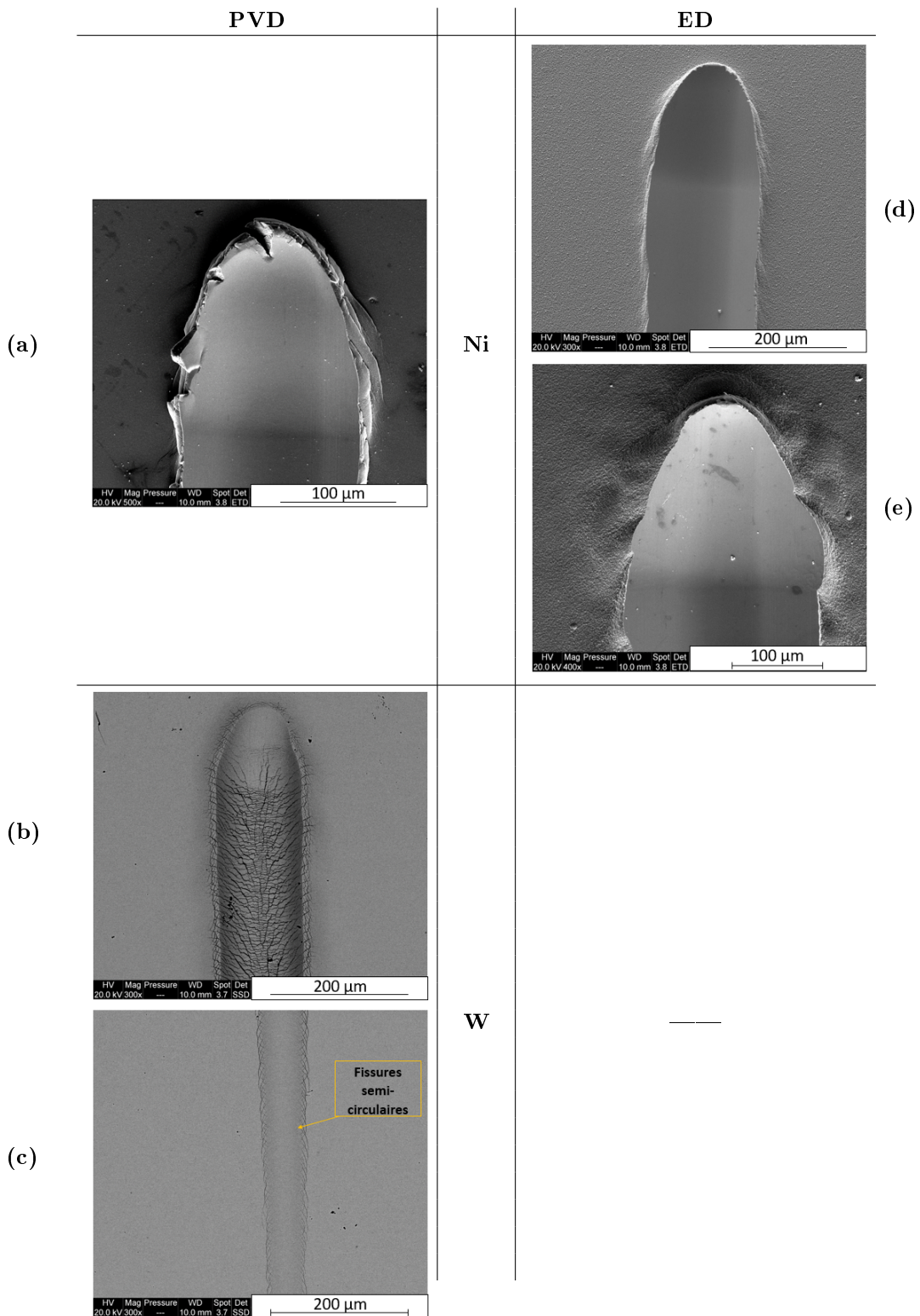


FIGURE IV.4 – Observations MEB de surface des rayures des revêtements de référence : (a) PVD Ni; (b) PVD W; (c) PVD W à faible charge (d) ED Ni citrate; (e) ED Ni sulfamate.

le bourrelet de fin de rayure (Figure IV.4.e). C'est l'inverse de ce qui a été observé pour le revêtement PVD de Ni. Cela correspond à une grande ductilité du matériau.

TABLE IV.1 – Largeurs des rayures mesurées en surface des différents revêtements en fin d'essais de rayure ( $F_n = 29 - 30$  N)

Procédé	Revêtements purs					
	Dépôts	[W] (at.%)	Largeur ( $\mu\text{m}$ )	Dépôts	[W] (at.%)	Largeur ( $\mu\text{m}$ )
ED	Ni sulfamate	0	$213 \pm 7$	NiW4	4,2	148
	Ni citrate	0	$161 \pm 3$	NiW7	7,4	138
	—	—	—	NiW15	14,9	134
PVD	Ni	0	$155 \pm 6$	NiW4	3,3	151
	W	0	$124 \pm 2$	NiW7	7,0	140
	—	—	—	NiW15	16,6	133

On s'intéresse maintenant aux comportements des revêtements de NiW (Figure IV.5). Tout d'abord, pour les revêtements PVD, on note que la largeur de la rayure diminue avec la teneur en tungstène (Tableau IV.1). L'ajout de tungstène semble également apporter une certaine fragilité avec l'apparition de copeaux plus aigus et épointés (Figure IV.5.d, IV.5.e et IV.5.f) pour les revêtements PVD. De plus, des fissures dites « conformes » très fines peuvent être observées et deviennent de plus en plus visibles pour le revêtement PVD de NiW 15 at.% (Figure IV.5.f). Ces fissures sont en demi-arc de cercle et formées après le passage de la pointe. Cependant, le nombre de copeaux diminue avec la teneur en tungstène et les bourrelets latéraux sont bien définis. De même, le bourrelet de fin de rayure est moins imposant que celui observé pour le revêtement de Ni PVD. Pour les faibles teneurs en W, le bourrelet de fin de rayure se détache et se fractionne sous forme de copeaux (Figures IV.5.d et IV.5.e). L'ensemble de ces observations atteste d'un certain caractère fragile des revêtements PVD [Favache et al., 2015] [Ahn et al., 2003]. Toutefois, le revêtement de NiW 15 at.% semble se distinguer des deux autres plus faibles teneurs en W, étant donnés les faibles volumes apparents du bourrelet de fin de rayure et des bourrelets latéraux (Figure IV.5.f). De plus, les copeaux sont nettement moins présents et les fissures sont favorisées. Les fissures dites « conformes » et celles extérieures à la rayure sont plus nombreuses. A ce sujet, plusieurs auteurs ont montré que le type de fissuration observé pouvait être associé à un niveau d'adhérence différent [Tlili et al., 2009]. Il est notamment mis en avant que l'apparition de fissures dites « conformes » traduit une bonne adhérence du revêtement sur le substrat [Burnett and Rickerby, 1987]. Concernant les revêtements électrodéposés de NiW, les compositions NiW 4 at.% et 7 at.% montrent de petits défauts sur les bourrelets latéraux correspondant à des fissures de faibles longueurs (Figure IV.5a. et IV.5.b).



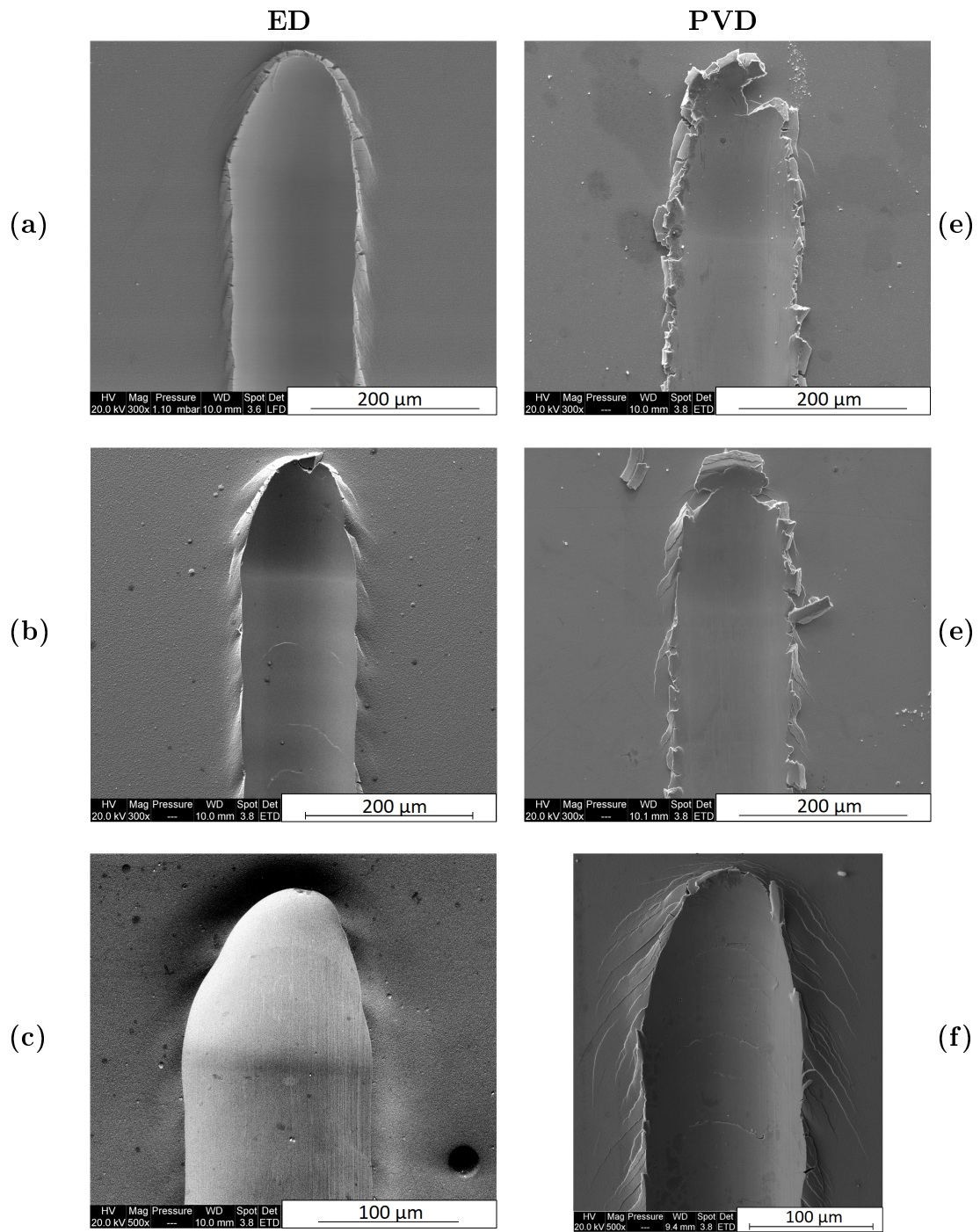


FIGURE IV.5 – Observations MEB de surface des rayures des revêtements de NiW : (a) ED NiW4; (b) ED NiW7; (c) ED NiW15; (d) PVD NiW4; (e) PVD NiW7; (f) PVD NiW15.

De plus, le détachement du bourrelet de fin de rayure pour le revêtement ED de NiW 7 at.% montre une certaine fragilité qui n'est cependant pas suffisante pour arracher le revêtement. De même que pour le PVD, le revêtement ED de NiW 15 at.% ne



montre aucun signe de fragilité et semble présenter une très bonne adhérence au substrat (Figure IV.5.c). Les mécanismes associés à la formation de ces rayures semblent donc évoluer avec la teneur en W. Dans un premier temps, l'ajout de faible taux de W (4 at.%) ne modifie pas sensiblement le comportement comparé aux revêtements de Ni ED de référence. En effet, la Figure IV.5.a montre des bourrelets latéraux et aussi en fin de rayure comprenant de petites fissures. Ces dernières sont issues du déplacement de matière suite au passage de la pointe. Lors d'un ajout plus conséquent de W (7 at.%), les bourrelets latéraux s'affinent et deviennent plus aigus (Figure IV.5.b). Quelques fissures en arc de cercle apparaissent pour des forces normales élevées. Enfin, des copeaux épointés se détachent également du bourrelet en fin de rayure. Ces observations mettent en évidence une augmentation du caractère fragile du revêtement par rapport aux revêtements de Ni et de NiW 4 at.%. Pour les plus fortes teneurs en W (15 at.%), les bourrelets s'affinent encore et aucun défaut débouchant n'est observé (Figure IV.5.c). De plus, la largeur de rayure a diminué avec l'incorporation de W (Tableau IV.1). Le revêtement semble avoir gagné en ductilité et en tenue mécanique.

### A.3.2 Morphologies en coupes transverses

Afin de mieux visualiser la formation des défauts générés le long de la rayure, des observations MEB ont également été effectuées sur des coupes transverses réalisées au travers des rayures. Pour ce faire, il a été nécessaire de découper les rayures aux lieux correspondant à une force normale comprise entre 29 N et 30 N, perpendiculairement par rapport à la surface. Les micrographies transverses permettront de mieux localiser les défauts dans l'épaisseur du revêtement. Cela permet aussi la quantification de plusieurs paramètres géométriques en relation avec la résistance à l'abrasion et l'adhérence; ils seront présentés et discutés dans la partie A.4. Les observations sur les Figures IV.6 et IV.7 correspondent respectivement aux revêtements purs de référence et aux revêtements de NiW; elles sont faites pour une force normale de 30 N atteinte en fin de rayure. D'autres observations transverses réalisées pour des forces normales plus faibles sont regroupées en Annexe VI.

Tout d'abord on peut visualiser sur ces 2 figures que quel que soit le procédé d'élaboration ou la teneur en tungstène, l'ensemble substrat / revêtement subit une forte déformation plastique. Dans tous les cas également le revêtement suit la déformation du substrat, traduisant une plutôt bonne adhérence du revêtement au substrat quelle que soit la charge appliquée. En effet, le substrat n'est pas mis à nu. Néanmoins, les mécanismes mis en jeu lors de la progression de la rayure semblent différents en fonction de la nature des revêtements.

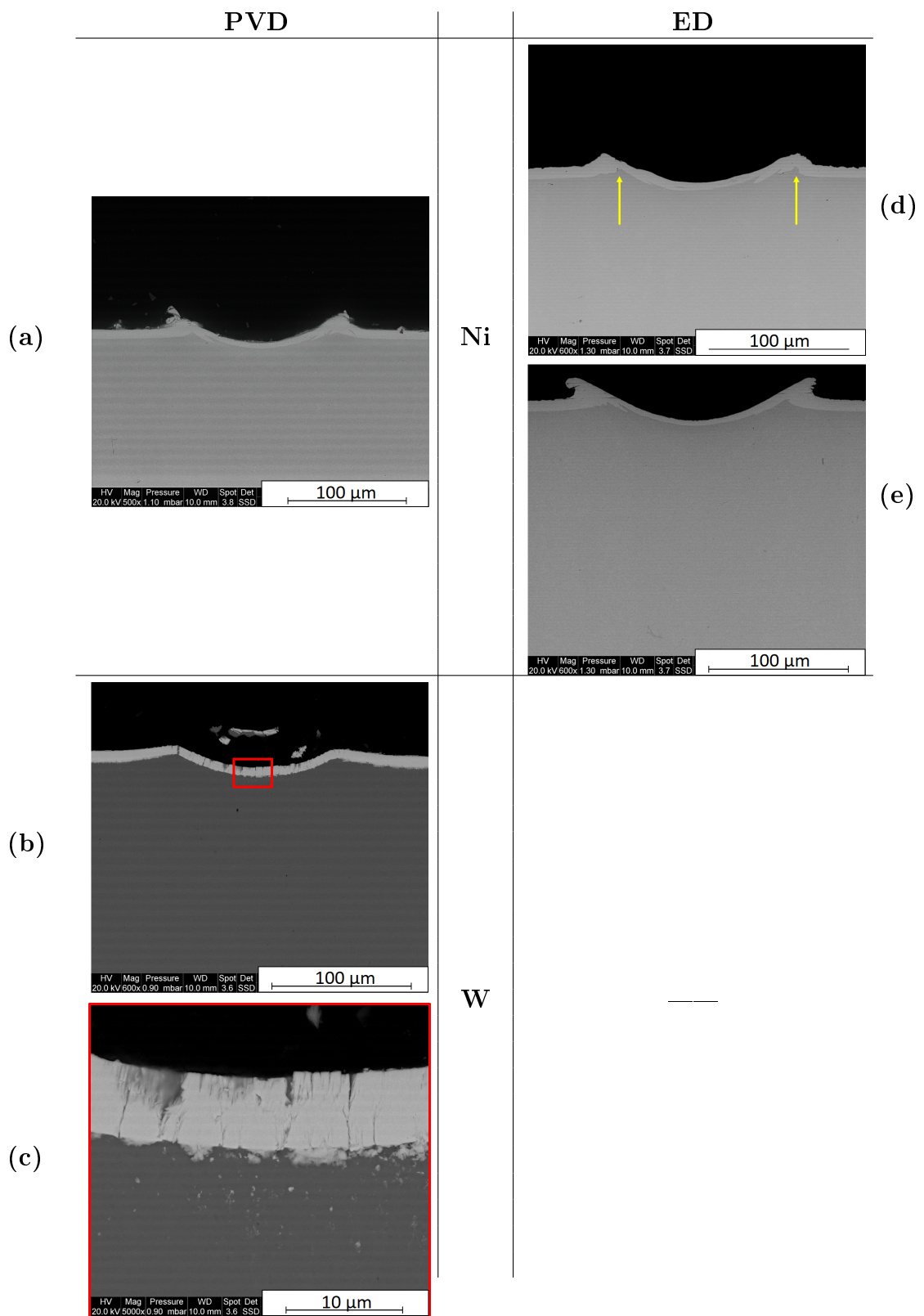


FIGURE IV.6 – Observations MEB BSE des coupes transverses en fin de rayure pour les revêtements références : (a) PVD Ni ; (b) PVD W ; (c) PVD W zoom au centre de la rayure ; (d) ED Ni citrate ; (e) ED Ni sulfamate.

S'agissant d'abord des revêtements purs de référence, le Ni PVD montre une forte abrasion au centre de la rayure, relarguant ainsi la matière sur les côtés et en fin de rayure (Figure IV.6.a). La matière déplacée ayant peu de tenue mécanique, cela confirme la présence de copeaux et le recouvrement de la surface observés précédemment (Figure IV.4.a). De plus, l'interface avec le substrat semble également être soumise à la déformation, entraînant un enchevêtrement du revêtement et de l'acier. Cet enchevêtrement est également visible pour les revêtements ED de Ni citrate et de Ni sulfamate (Figure IV.6.d et IV.6.e). Toutefois, les comportements des deux revêtements ED se distinguent. Le revêtement ED de Ni sulfamate montre un mécanisme d'abrasion fort, de par la faible épaisseur résiduelle du revêtement en fin d'essai. Ce point confirme notamment les discussions de la partie A.2.1. En effet, de manière similaire au revêtement PVD de Ni, la matière déplacée sur les côtés de la rayure a peu de tenue mécanique, impliquant une faible résistance à l'abrasion du revêtement. Néanmoins, aucun arrachement du revêtement n'est constaté. L'adhérence est correcte. Tandis que pour le revêtement ED de Ni citrate une légère remontée du substrat sous les bourrelets latéraux (flèches jaunes sur la Figure IV.6.d.) est présente. Par conséquent, une déformation est également impliquée lors de la formation de la rayure même si elle reste faible à ce stade. Enfin, le revêtement PVD de W montre une déformation de l'ensemble substrat – revêtement. Au contraire des revêtements de Ni, très peu d'abrasion est constatée et l'épaisseur initiale du revêtement est quasiment conservée (Figure IV.6.b). Dans ce cas, le mécanisme de déformation semble dominant. Des défauts importants, tels que des fissures et de l'arrachement, sont générés sous l'effet de la contrainte appliquée (Figure IV.6.c). Le revêtement s'écrase sur lui-même et tend à s'effriter pour les fortes charges.

La Figure IV.7 regroupe maintenant les coupes transverses obtenues pour les revêtements de NiW. Tout d'abord, concernant les revêtements PVD de NiW (Figures IV.7.a, IV.7.b et IV.7.c), on voit clairement que l'incorporation de tungstène confirme la diminution des déplacements de matière, évoquée dans la partie précédente, notamment par la réduction du volume des bourrelets latéraux. Une légère redéposition est alors visible sur les bourrelets latéraux. L'interface est également lieu d'enchevêtrement mécanique du substrat et du revêtement. Cependant, il n'est pas généré par un mécanisme similaire. En effet, au contraire du revêtement de Ni PVD qui a été comprimé à l'interface (Figure IV.6.a), les revêtements de NiW adoptent un déplacement par bloc. De par l'action du substrat sur le revêtement, la matière déformée a glissé sur celle non déformée, entraînant des bourrelets latéraux arrondis et peu volumineux. Ces derniers sont repérés par des cercles jaunes pour le revêtement PVD de NiW 4 at.% (Figure IV.7.a) et le revêtement PVD de NiW 7

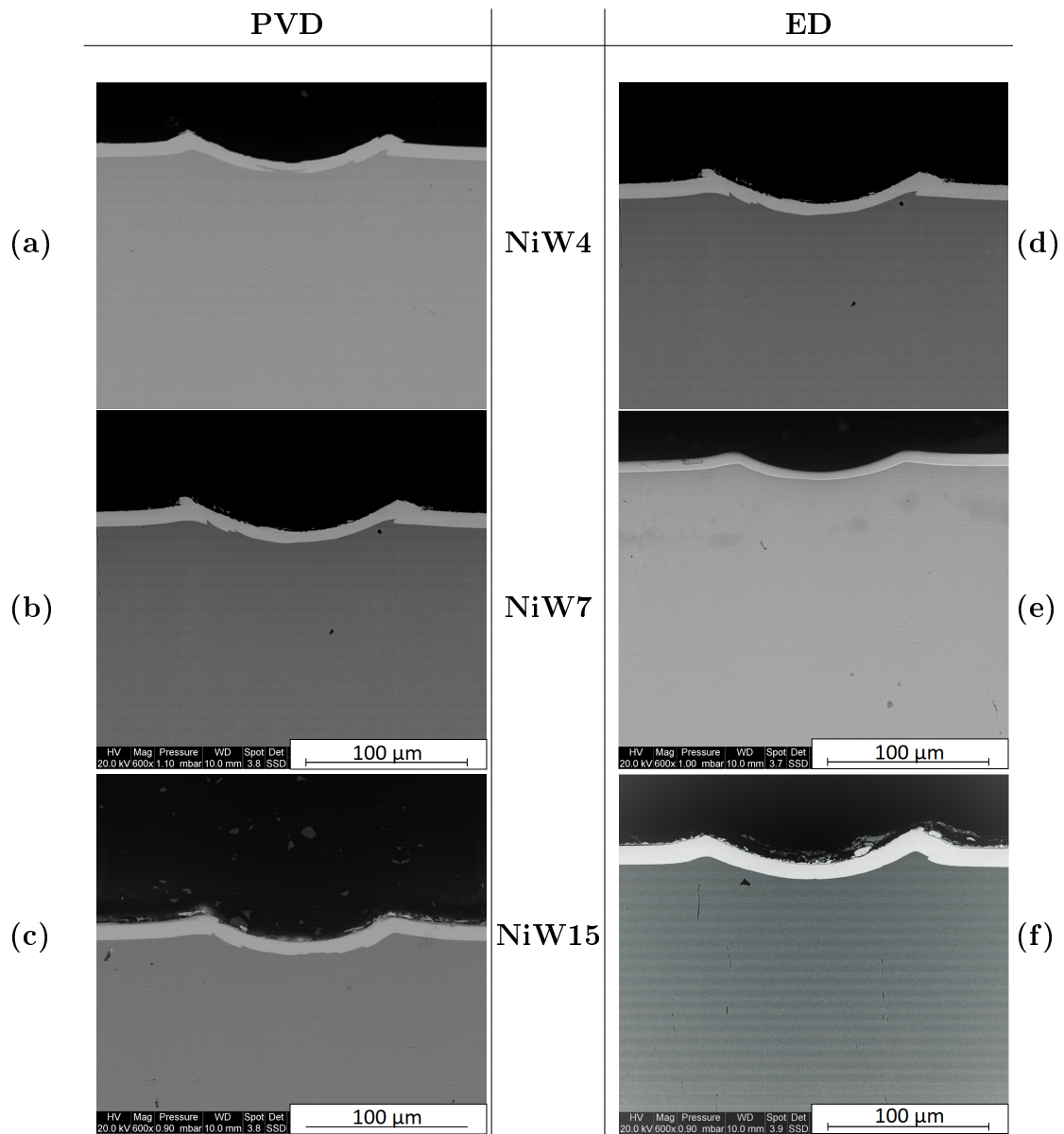


FIGURE IV.7 – Observations MEB BSE des coupes transverses des revêtements de NiW : (a) PVD NiW4; (b) PVD NiW7; (c) PVD NiW15; (d) ED NiW4; (e) ED NiW7; (f) ED NiW15

at.% (Figure IV.7.b). Cela est le signe d'une cohésion interne renforcée par l'addition de W. De ce fait, les bourrelets latéraux sont moins marqués et l'interface semble quasi intacte. Aucun défaut (fissure notamment) n'est mis en évidence au sein des revêtements (Figures IV.7.a, IV.7.b et IV.7.c), à l'inverse de ce que montraient les observations MEB en surface pour le revêtement PVD de NiW 15 at.% (Figure IV.5.f). Cela signifie que les fissures observées en surface à l'intérieur et à l'extérieur de la rayure ne se sont pas propagées en profondeur.

S'agissant des revêtements ED de NiW, ils se comportent également de manière différente selon la teneur en W. En effet, on constate qu'un revêtement contenant 4 at.% en W adopte un comportement plutôt abrasif (Figure IV.7.d). L'interface semble irrégulière et l'épaisseur centrale du revêtement a également été consommée. Ce comportement se rapproche de celui des revêtements de Ni de référence. Puis, lorsque la teneur atteint 7 at.% en W, l'interface devient intacte et continue (Figures IV.7.e et IV.7.f). Bien que l'épaisseur du revêtement ait faiblement diminué au centre de la rayure, l'abrasion est bien moindre lorsque la teneur en W augmente. Enfin, les Figures IV.7.e et IV.7.f montrent sans ambiguïté un réel suivi de la déformation du substrat par le revêtement tout le long de l'interface. Aucun défaut n'est observé. Le mécanisme de déformation est dominant.

**En résumé, les revêtements de Ni montrent une abrasion très marquée par rapport aux revêtements de NiW. Bien que le substrat se déforme de la même manière, un déplacement de matière s'opère durant la rayure. L'incorporation de W diminue drastiquement ce déplacement et tend à augmenter la capacité du revêtement à se déformer. Les bourrelets latéraux et final tendent à se réduire également sous l'action du W. Un caractère fragile des revêtements PVD a notamment été mis en évidence par l'écaillage de ces bourrelets. De plus, les revêtements de NiW15 semblent alors les meilleurs résistants face à l'abrasion et sont très adhérents. Les coupes transverses montrent notamment que l'abrasion du revêtement ED est moindre et que l'interface n'est pas endommagée.**

## A.4 Charges critiques

Dans la présente étude, l'observation des rayures en fin d'essai n'a révélé aucun arrachement partiel ou complet des différents revêtements. Les charges critiques sont alors uniquement cohésives et sont déterminées à partir des évolutions du coefficient de frottement, du signal d'émission acoustique et des observations réalisées en surface. De manière plus détaillée, la charge critique associée au coefficient de frottement est déterminée par une transition brutale lors de l'évolution de ce dernier (Figures IV.2 et IV.3). De même, la charge critique associée à l'émission acoustique correspond à une augmentation forte du signal. Enfin, la charge critique associée à l'optique est déterminée à partir de la formation de deux types de défauts : les fissures conformes et les fissures latérales (et écaillages). Ces différentes charges critiques sont regroupées dans le Tableau IV.2.

On peut tout d'abord indiquer qu'il a été plus difficile de déterminer des charges

TABLE IV.2 – Charges critiques (en N) déterminées à partir de l'évolution du coefficient de frottement, de l'acoustique et de l'optique

	Dépôts	Coefficient de frottement	Émission acoustique	Optique Surface	
				Fissures "conformes"	Écaillage (copeaux) ou fissures latérales
Références (Ni et W)	ED Ni citrate	-	2,3	-	18,4
	ED Ni sulfamate	7,5	-	-	-
	PVD Ni	14,3	1,5	-	11,3
	PVD W	-	10		
NiW	EDNiW4	-	10	-	14,5
	ED NiW7	-	13 / 19,8	20,4	20
	ED NiW15	-	16	-	-
	PVD NiW4	15,5	6	-	15,5
	PVD NiW7	17,6	22,4	14,6	17,1
	PVD NiW15	-	17,5	7,8	18,4

critiques pour les revêtements électrodéposés. En effet, ces derniers ne présentent que très peu de défauts de surface ou en épaisseur. Néanmoins, des défauts associés aux bourrelets latéraux sont clairement présents et permettent l'identification de charges critiques associées à de grandes déformations. On présente d'abord les résultats obtenus pour les matériaux de référence. Dans un premier temps, les revêtements ED déposés à partir du bain citrate présentent des charges critiques associées uniquement à l'émission acoustique (2,3 N) et à l'optique (18,4 N). Pas de tendance particulière ne semble apparaître pour ce revêtement. Dans le cas du revêtement de Ni sulfamate, le coefficient de frottement montre un saut dans la courbe auquel on attribue une charge critique. Elle vaut environ 7,5 N ce qui coïncide notamment avec l'évolution du  $R_d$  lorsqu'il devient égal à l'évolution du  $P_d$  (Figure IV.2.a). Ce comportement peut s'expliquer par la délamination d'une partie du revêtement ou par sa forte abrasion, impliquant à partir de cette charge critique une contribution du substrat plus forte [Pöhl et al., 2016] [Vencl et al., 2010]. C'est la seule charge critique déterminée pour ce revêtement de Ni sulfamate. Concernant le revêtement PVD de Ni, il révèle des charges critiques associées au coefficient de frottement (14,3 N), à l'acoustique (1,5 N) et à l'optique (11,3 N). On peut notamment remarquer que la charge liée au coefficient est bien supérieure (quasiment le double) de celle du revêtement ED de Ni sulfamate. Cela est liée sans doute à la diminution de la taille de grains (et notamment à l'augmentation de la dureté) qui améliore la résistance à l'abrasion. Enfin le revêtement de W montre des charges critiques en relation avec des défauts générés. Ces derniers sont extrêmement liés à la forte rigidité et à la forte dureté qui entraînent un caractère fragile du revêtement. On s'intéresse main-

tenant aux revêtements de NiW en commençant par les PVD. Plusieurs tendances apparaissent à l'examen des charges critiques. Tout d'abord, les charges critiques associées au coefficient de frottement, à l'émission acoustique et à l'optique augmentent avec la teneur en W. Dans ce cas, le coefficient de frottement semble plutôt relié à l'optique et notamment à l'apparition de l'écaillage. Cependant, étant donné la faible épaisseur résiduelle en fin de rayure des revêtements PVD pour les faibles teneurs en W évoquée dans la partie A.2.2, l'abrasion peut être également l'origine des charges critiques associées au coefficient de frottement. De plus, l'ajout de W permet un décalage vers les charges plus élevées pour la formation d'écailles ce qui doit correspondre à une meilleure adhérence du revêtement. Pour les revêtements ED de NiW, ils montrent des tendances globales similaires aux revêtements PVD. Néanmoins, de par le faible nombre de défauts, ils présentent moins de charges critiques liées à l'optique. On constate néanmoins que l'écaillage se produit de plus en plus tardivement jusqu'à disparaître pour le revêtement ED de NiW 15 at.%. De même, l'acoustique se décale vers les plus fortes forces normales. Dans le cas du revêtement de NiW7, une charge critique aux alentours de 20 N est mise en avant et désigne la génération de fissures « conformes ». La formation de ces fissures est également relevée par l'acoustique avec une charge critique de 19,8 N. Enfin, les revêtements ne montrent aucune charge critique liée au coefficient de frottement.

**En résumé, quel que soit le procédé d'élaboration, les charges critiques, associées au coefficient de frottement et également à l'apparition des défauts d'écaillage, augmentent avec la teneur en W. Cette incorporation joue un rôle très marqué sur les revêtements ED, améliorant la résistance à l'abrasion et l'adhérence des revêtements jusqu'à disparition des défauts. Quant aux revêtements PVD, l'ajout de W entraîne une apparition de défauts en raison du caractère fragile renforcé de ces dépôts. Rappelons qu'à même teneur en W ces revêtements PVD sont plus durs que leurs homologues obtenus par ED. De plus, leur résistance à l'abrasion semble également améliorée, mais dans une moindre mesure.**

## A.5 Relations entre dureté et résistance à l'abrasion / adhérence des revêtements

Plusieurs paramètres mesurés dans ce chapitre (évolution de la profondeur, coefficient de frottement, volume déplacé, ...) peuvent être corrélés à certaines caractéristiques métallurgiques des revêtements. Différents auteurs ont déjà établi des liens entre par exemple dureté, taille de grains et la résistance à l'abrasion ou l'adhé-

rence des revêtements [Burnett and Rickerby, 1987] [Luyckx and Love, 2004]. Dans le cas présent, plusieurs paramètres sont mesurés et regroupés dans le Tableau IV.3. La Figure IV.8 présente la façon dont sont déterminés ces paramètres. Tout d'abord, les surfaces positive et négative sont respectivement les surfaces mesurées au-dessus et en dessous de la hauteur du revêtement n'ayant pas subi de déformation. Les déformations du revêtement et du substrat sont également mesurées par rapport à respectivement la surface supérieure du revêtement (ligne jaune Figure IV.8) et l'interface entre substrat et revêtement (ligne orange Figure IV.8).

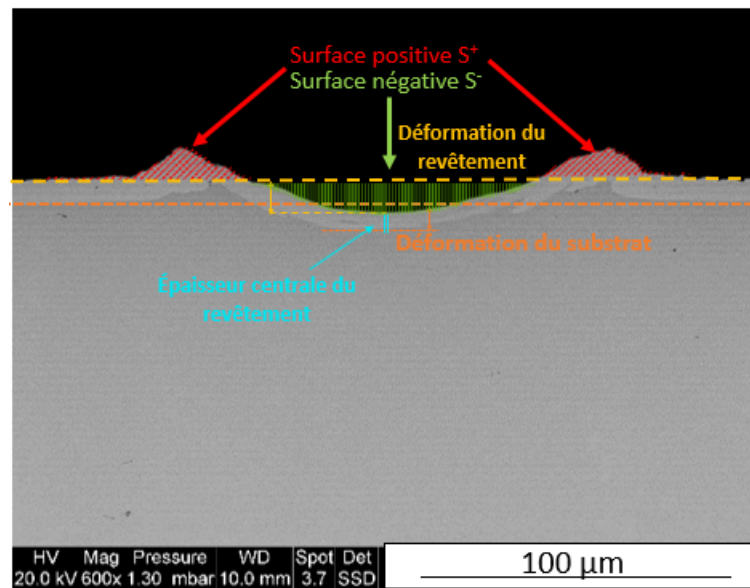


FIGURE IV.8 – Mesures expérimentales des paramètres d'abrasion présentés dans le Tableau IV.3 sur une coupe transversale

Concernant les revêtements PVD, il apparaît que les déformations du substrat et du revêtement n'évoluent pas sensiblement avec la teneur en W (Tableau IV.3). En revanche, la différence entre l'épaisseur initiale du dépôt et celle après rayure diminue avec la teneur en W. Tout d'abord, le revêtement PVD de Ni, présente une épaisseur finale de  $4,7 \mu\text{m}$ , réduite de moitié comparée à son épaisseur initiale. Étant donné que les surfaces positive et négative sont semblables, cela confirme un déplacement de la matière principalement sur les côtés de la rayure. Avec l'incorporation de W dans ces revêtements PVD, la différence entre les surfaces positive et négative devient très marquée. À l'inverse, la différence entre les épaisseurs initiales et mesurées au centre de la rayure tend à diminuer. Ce comportement peut se comprendre par l'augmentation de la dureté. En effet, l'augmentation de cette dernière avec la teneur en W entraîne une augmentation de la fragilité des revêtements. Ainsi la matière manquante se transforme en débris ou en défauts très prononcés (Figure IV.4). Cela implique parallèlement un mécanisme d'abrasion qui devient



peu dominant. Cela va dans le sens des résultats présentés dans les parties A.2.1 et A.2.2. Pour les électrodépôts, la déformation du revêtement montre, au contraire des revêtements PVD, une tendance à diminuer avec la teneur en W, donc lorsque la dureté augmente. Cette évolution est d'ailleurs comparable à celle du  $R_d$ , mesurée en Figure IV.3. Par ailleurs, la différence entre les surfaces positive et négative augmente faiblement d'abord jusqu'à une valeur de  $286 \mu\text{m}^2$  pour une teneur en W de 4 at.%, puis diminue jusqu'à une valeur de  $193 \mu\text{m}^2$  pour une teneur de 15 at.% en W. Étant donné le faible nombre de défauts mis en évidence pour les revêtements ED, la matière manquante ne peut pas s'expliquer par le même phénomène que celui évoqué pour les revêtements PVD. Néanmoins, de par la faible différence d'épaisseur avant et après essai et entre les surfaces positive et négative, cela implique une meilleure résistance à l'abrasion lorsque la teneur en W augmente.

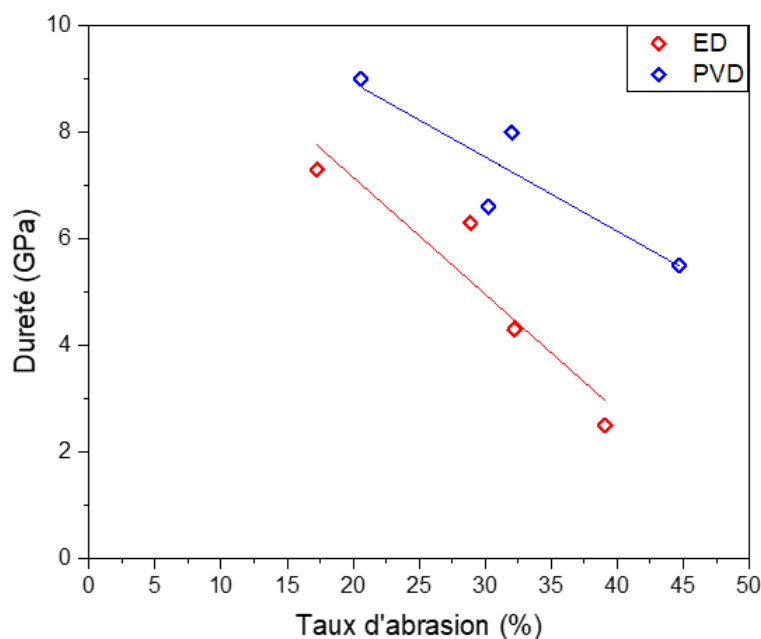


FIGURE IV.9 – Évolution de la dureté des revêtements en fonction du taux d'abrasion calculé

Il est possible d'estimer le taux d'abrasion des différents matériaux élaborés. On considère le ratio de l'épaisseur après rayure sur l'épaisseur initiale du dépôt. On obtient pour les revêtements PVD, des taux de 45, 30, 32, 21 et 24 % pour des teneurs respectives de 0, 4, 7, 15 et 100 at.% en W. De même, pour les revêtements ED, on obtient des taux de 60, 39, 32, 29, et 17 % pour des teneurs respectives de 0 (sulfamate), 0 (citrate), 4, 7 et 15 at.% en W. Ces différents taux d'abrasion sont reportés sur la Figure IV.9. On visualise bien l'influence de la dureté, c'est-à-dire que le taux d'abrasion diminue lorsque la dureté augmente. On note également

une plus forte sensibilité de ce taux d'abrasion à la dureté pour les revêtements ED comparé aux PVD. Rappelons que la gamme de dureté couverte par les PVD est plus restreinte et que les valeurs de dureté sont plus élevées ce qui confère un caractère plus fragile à ces revêtements.

TABLE IV.3 – Paramètres d'abrasion mesurées à partir de coupes transverses à 29 N

	Épaisseur initiale des dépôts ( $\mu\text{m}$ )	Épaisseur au centre de la rayure ( $\mu\text{m}$ )	Déformation du revêtement ( $\mu\text{m}$ )	Déformation du substrat ( $\mu\text{m}$ )	Surface positive ( $\mu\text{m}^2$ )	Surface négative ( $\mu\text{m}^2$ )	Différence ( $\mu\text{m}^2$ )
PVD Ni	$8,5 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,1$	$11,3 \pm 0,1$	$8,3 \pm 0,3$	$627 \pm 40$	$640 \pm 28$	13
PVD NiW4	$8,6 \pm 0,3$	$6,0 \pm 0,8$	$10,9 \pm 0,4$	$8,6 \pm 0,6$	$372 \pm 5$	$621 \pm 12$	249
PVD NiW7	$10 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,1$	$11,5 \pm 0,4$	$9,9 \pm 0,4$	$357 \pm 3$	$769 \pm 16$	412
PVD NiW15	$10,2 \pm 0,2$	$8,1 \pm 0,2$	$10,8 \pm 0,1$	$8,6 \pm 0,6$	$320 \pm 16$	$646 \pm 12$	326
PVD W	$8,2 \pm 0,1$	$6,2 \pm 0,2$	$9,7 \pm 0,2$	$9,7 \pm 0,4$	$235 \pm 11$	$590 \pm 10$	355
ED Ni sulfa- mate	$8,6 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$	$14,9 \pm 0,3$	$10,2 \pm 0,2$	$704 \pm 4$	$968 \pm 6$	264
ED Ni citrate	$8,7 \pm 1$	$5,3 \pm 0,2$	$10,5 \pm 0,2$	$7,3 \pm 0,6$	$469 \pm 9$	$652 \pm 7$	183
ED NiW4	$9,0 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,2$	$9,5 \pm 1,3$	$9,6 \pm 0,1$	$345 \pm 8$	$631 \pm 14$	286
ED NiW7	$9,0 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,1$	$8,9 \pm 0,1$	$6,9 \pm 0,1$	$206 \pm 6$	$474 \pm 11$	268
ED NiW15	$11 \pm 0,7$	$9,1 \pm 0,3$	$10,8 \pm 0,3$	$8,2 \pm 0,2$	$470 \pm 10$	$663 \pm 8$	193

**Quel que soit le procédé d'élaboration, les revêtements de NiW15 sont les plus résistants à l'abrasion. Les revêtements PVD possèdent un certain caractère fragile à l'inverse des revêtements ED qui sont plutôt ductiles. Cela est mis en évidence par les défauts générés dans la rayure après le passage de la pointe pour ces revêtements PVD. Et bien que la dureté soit plus forte pour les revêtements PVD, leur taux d'abrasion reste proche de celui des revêtements ED. Des phénomènes à la fois de déformation et d'abrasion se produisent de façon complémentaire lors de la progression de la rayure dans les revêtements. L'incorporation du W tend à diminuer l'abrasion en même temps que la déformation de l'ensemble revêtement + substrat augmente.**

## B. Essais de tribologie

### B.1 Généralités sur un essai de tribologie

Dans cette partie on présente les résultats des essais de tribologie. La configuration géométrique utilisée est sphère / plan où la bille est le frotteur sphérique et la surface du revêtement le plan. La bille est en acier 100Cr6, de dureté voisine de 8 GPa et d'un diamètre de 6 mm. La force normale appliquée est de 1 N et une distance maximale de 10 000 cycles est parcourue. La vitesse linéaire est fixée à  $15 \text{ cm.s}^{-1}$ . Ces valeurs de paramètres ont été retenues suite à des essais préliminaires. Étant donnée la configuration rotationnelle du tribomètre, les pistes d'usures (en noir sur la Figure IV.10.a) sont effectuées pour des distances R égales à 5 mm et 6 mm ce qui conduit à une bonne reproductibilité. Les résultats obtenus pour le substrat en acier sont reportés sur la Figure IV.10.b.

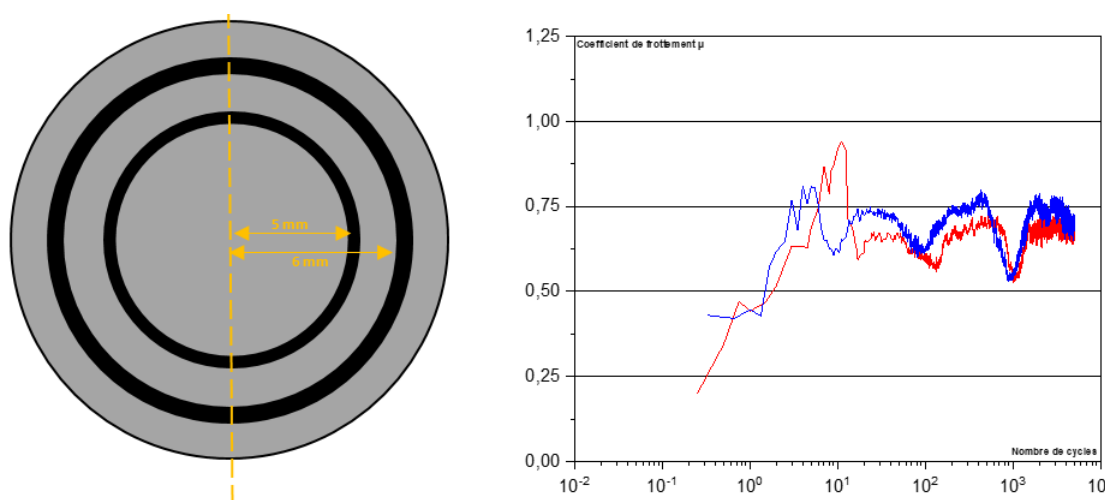


FIGURE IV.10 – Représentation d'un échantillon vu de dessus après essai tribologique (a); Courbes du coefficient de frottement pour le substrat acier (1 N et 5 000 cycles)

On suit l'évolution du coefficient de frottement présentée en Figure IV.10.b. Cela peut permettre de décrire des phénomènes physico-chimiques se produisant au contact du frotteur et de la surface usée. Plusieurs régions se distinguent dans l'évolution du coefficient de frottement. Pour l'acier (Figure IV.10.b), une première zone correspond aux dix premiers cycles. Elle montre une augmentation forte du coefficient de frottement jusqu'à atteindre 0,9. Cette première zone est généralement attribuée à la mise en place du frottement avec une usure progressive de la surface [Cao et al., 2017] [Blau, 2005]. Au-delà de 10 cycles, le coefficient de frottement se stabilise aux alentours de 0,75. Durant le frottement, la température augmente

localement. Rupert et al. proposent un modèle pour calculer cette variation de température [Rupert and Schuh, 2010]. Cet échauffement peut entraîner la formation de produits d'oxydation par réaction avec l'oxygène environnant. Dans le cas de l'acier, des produits d'oxydations noirs (probablement des oxydes de fer) sont visibles dans les pistes d'usure. Ces derniers entraînent une lubrification sèche, par l'intermédiaire d'une couche interposée entre le frotteur et la surface de l'échantillon. Cela a pour conséquence de diminuer le coefficient de frottement (aux alentours de 100 et 1 000 cycles). Toutefois, lors du passage du frotteur, la vitesse linéaire entraîne souvent un détachement et une expulsion des débris en dehors de la zone de contact. A l'inverse, ce phénomène contribue à augmenter le coefficient de frottement (peu de cycles après la diminution du coefficient) par un renouvellement du contact [Leszczynska-Madej et al., 2019]. Finalement, les évolutions du coefficient de frottement pour le substrat d'acier peuvent être associées à de telles étapes de formation et éjection de produits d'usure issus d'une oxydation thermique.

## B.2 Évolution du coefficient de frottement des revêtements

Les évolutions du coefficient de frottement sont représentées sur la Figure IV.11 pour les revêtements purs de référence et sur la Figure IV.12 pour les revêtements ED et PVD de NiW.

Dans un premier temps, les revêtements PVD (Figure IV.11.a) et ED de Ni (figures IV.11.c et IV.11.d) montrent quelques points bas suivis d'une augmentation quasi-instantanée du coefficient de frottement jusqu'à une valeur moyenne de  $0,85 \pm 0,15$ . Les courbes sont très bruitées, impliquant un frottement fort et un contact très perturbé. Cela peut se comprendre en raison des aspérités de contact associées à une rugosité élevée des surfaces en contact, mais aussi des porosités présentes dans les revêtements [Bundschuh and Gahr, 1991] [Zhai and Huang, 2004]. Ces caractéristiques conduisent à une abrasion du revêtement irrégulière et importante. Le revêtement PVD de tungstène montre une évolution du coefficient de frottement différente (Figure IV.11.b). On distingue deux régimes de frottement. Le premier dure peu de cycles (entre 10 et 20 cycles) et évolue rapidement vers le deuxième régime. Lors de ce dernier, le coefficient de frottement augmente et passe par une succession de deux paliers constants jusqu'à atteindre un maximum de 1,4. Par la suite, le coefficient de frottement diminue jusqu'à la valeur finale de 0,85.

La Figure IV.12 présente les évolutions du coefficient de frottement pour les revêtements de NiW. L'utilisation d'une échelle logarithmique permet de mieux observer les phénomènes aux faibles valeurs de nombre de cycles. On visualise pour certains matériaux le passage d'un seul régime de frottement à deux régimes consé-

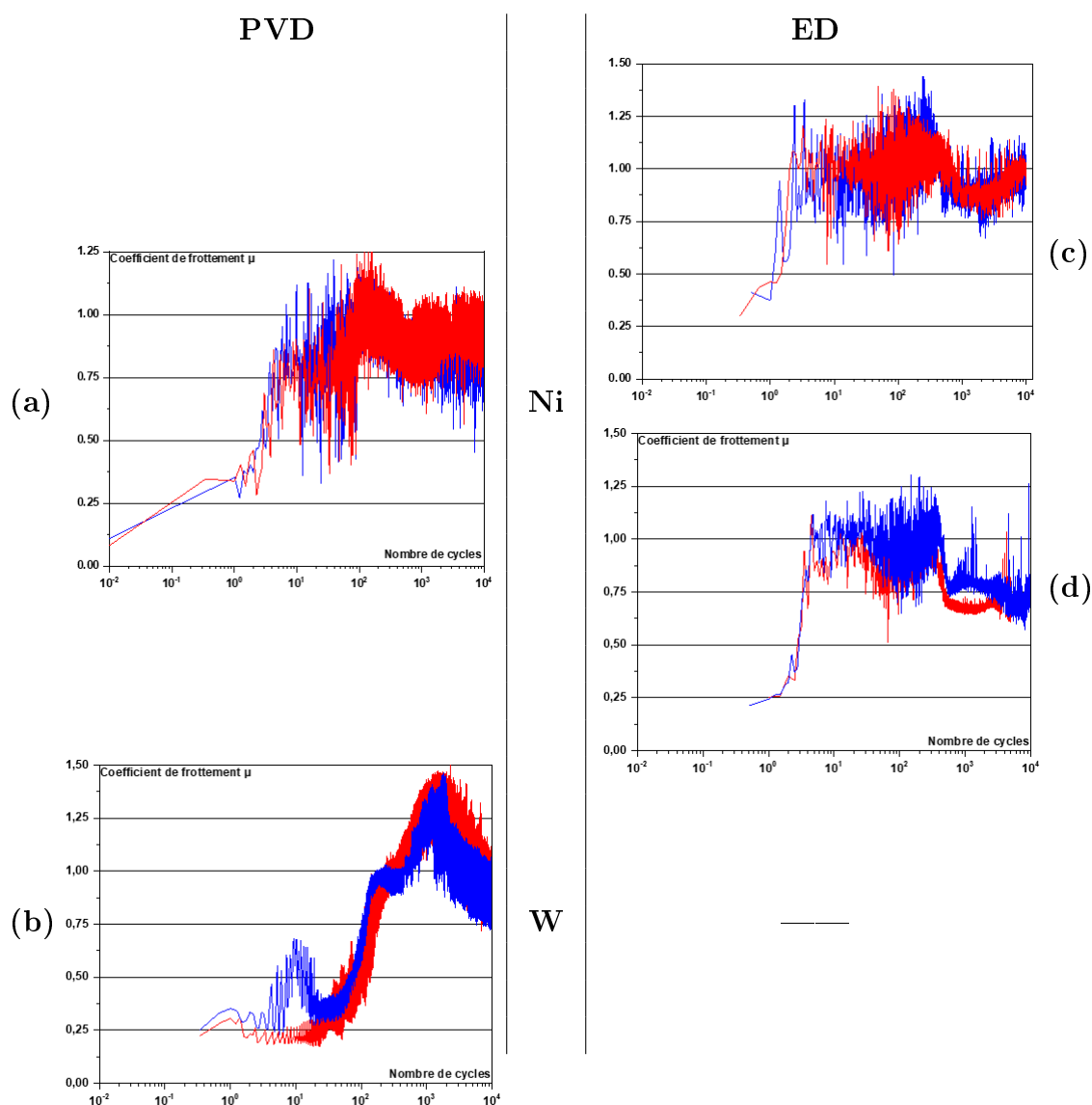


FIGURE IV.11 – Évolution du coefficient de frottement des revêtements PVD de Ni (a) et de W (b) et des revêtements ED de Ni citrate (c) et de Ni sulfamate (d)

cutifs de frottement (bas et haut) lorsque la teneur en W augmente. Ce phénomène a déjà été mis en évidence par plusieurs auteurs pour des matériaux métalliques nanocristallins [Argibay et al., 2017] [Weston et al., 2009] [Prasad et al., 2011] [Padilla et al., 2013]. C'est en effet à partir d'une teneur de 7 at.% en W qu'un régime de faible frottement ( $\mu = 0,25$ ) apparaît (Figure IV.12.e) pour les revêtements ED. De plus, la durée du régime de bas frottement augmente avec la teneur en W, passant de 100 cycles à 600 cycles pour respectivement des revêtements ED de NiW 7 at.% et 15 at.%. Quelle que soit la teneur en W, la valeur finale (soit après 10 000 cycles) du coefficient de frottement est de l'ordre de  $0,85 \pm 0,15$ . Un comportement globalement similaire est observé pour les revêtements pulvérisés. Cependant, seul le revêtement PVD de NiW 15 at.% adopte clairement dès le départ un régime de bas

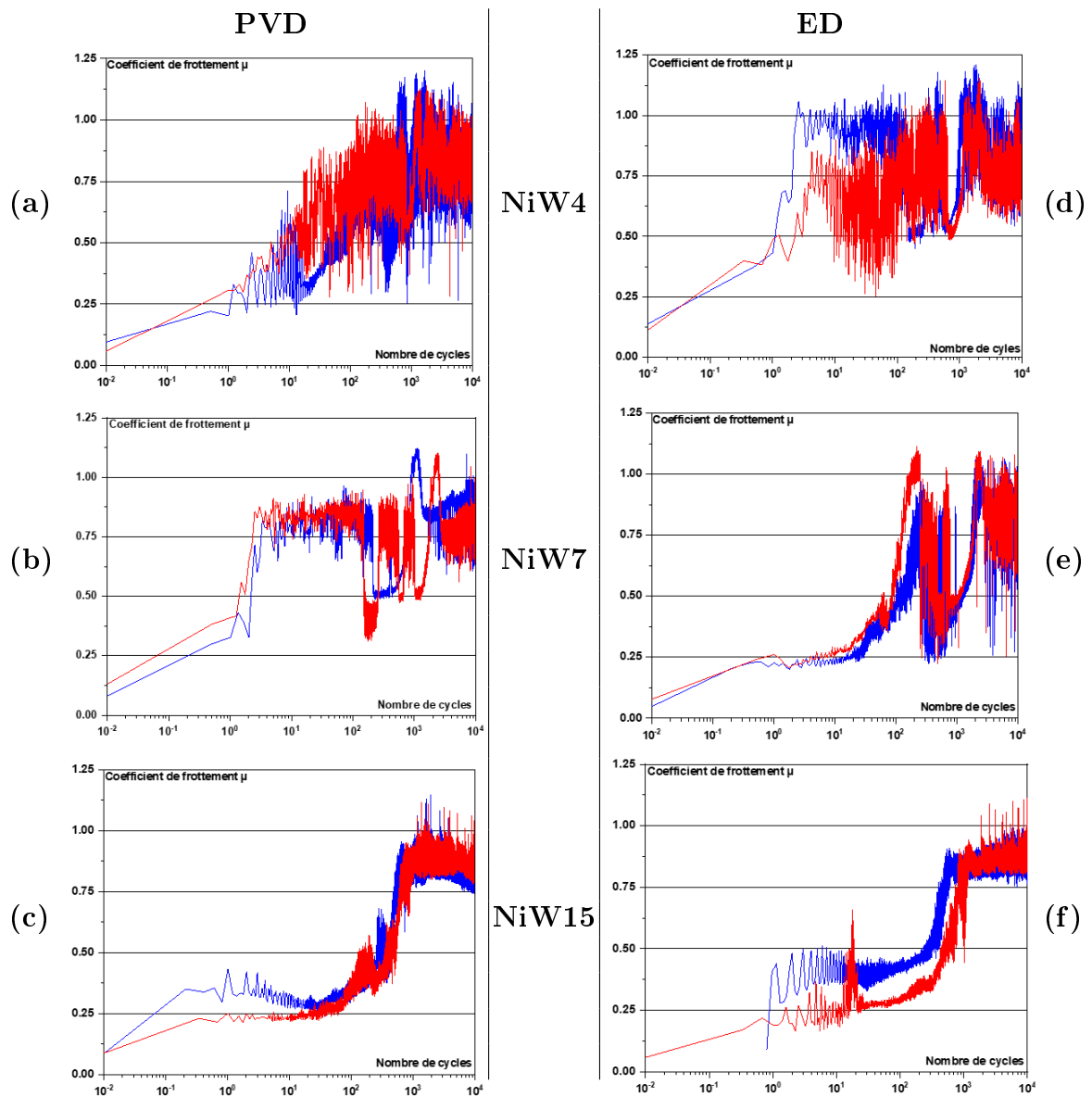


FIGURE IV.12 – Évolution du coefficient de frottement pour les revêtements ED et PVD de NiW : (a) PVD NiW4; (b) PVD NiW7; (c) PVD NiW15; (d) ED NiW4; (e) ED NiW7; (f) ED NiW15

frottement dont la durée voisine de 600 cycles est très comparable à celle observée pour le revêtement ED de NiW 15 at.%. L'observation de ce régime bas frottement est plus rare et considérée comme non représentative pour les revêtements PVD de NiW 7 at.%. Cela semble correspondre à une situation de transition pour des teneurs de 7 at.% en W pour ces revêtements pulvérisés.

### B.3 Observations après essais de tribologie

#### B.3.1 Observations liées au revêtement

Suite aux essais de tribologie, des observations des pistes d'usure en surface sont faites à la fin de l'essai soit après 10 000 cycles. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.13 pour les revêtements purs et sur la Figure IV.14 pour les revêtements PVD et ED de NiW.

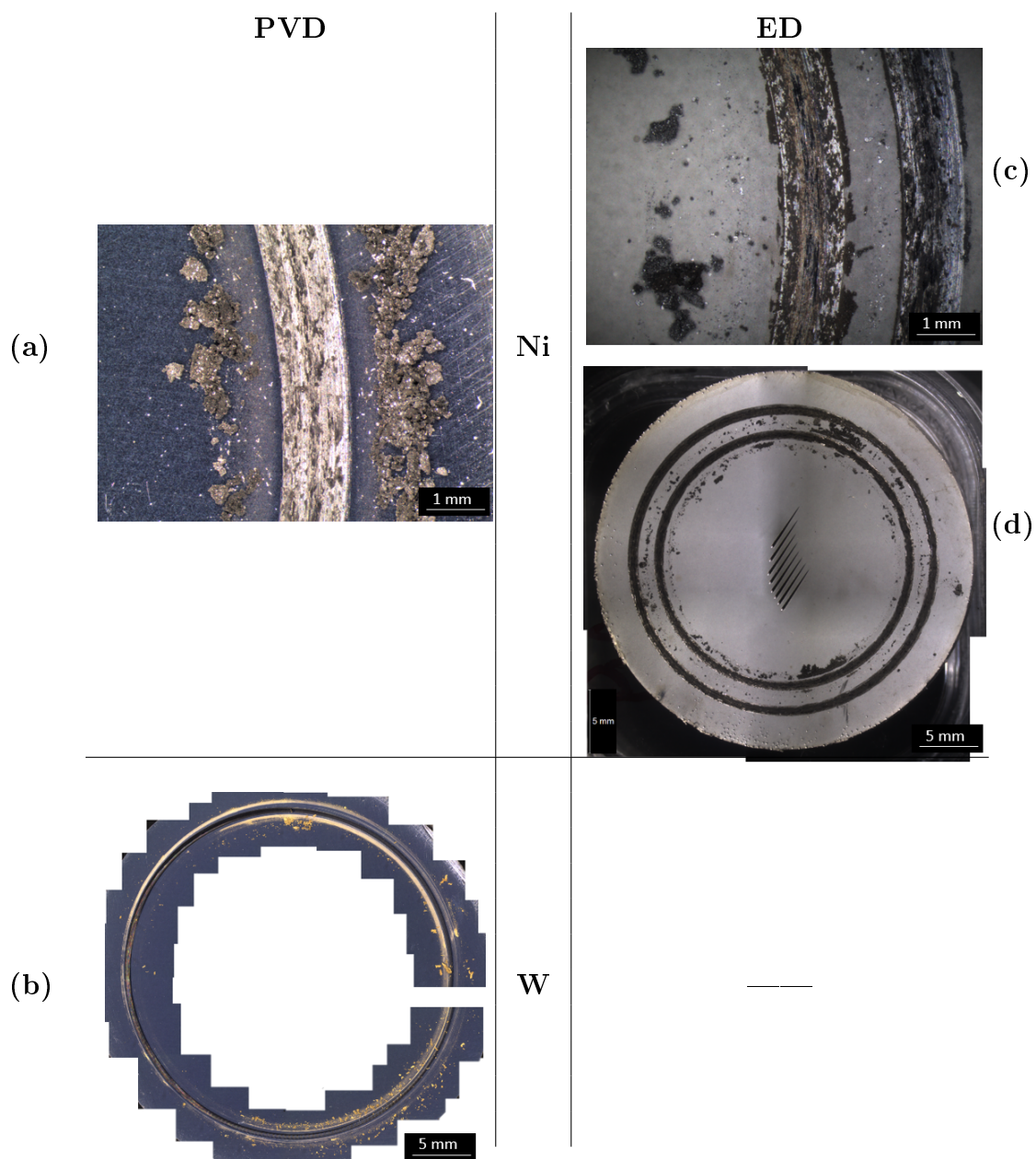


FIGURE IV.13 – Micrographies des pistes d'usure après essais tribologiques de 10 000 cycles pour les revêtements de référence : (a) PVD Ni ; (b) PVD W ; (c) ED Ni citrate ; (d) ED Ni sulfamate.

Le revêtement PVD de Ni montre sur la Figure IV.13.a une quantité importante de débris, localisée sur les deux côtés extérieurs de la piste d'usure. De plus, entre les débris et la piste d'usure, le revêtement semble avoir été frotté légèrement, masquant les rayures de polissage. A l'inverse, les revêtements ED de Ni (Figures IV.13.c et IV.13.d) montrent une quantité de débris plus faible à l'extérieur à la piste. En effet, ils semblent se localiser plus proches de la piste, ou bien dans la piste elle-même dans le cas du revêtement ED de Ni citrate. Par ailleurs, le revêtement PVD de W (Figure III.1.b) montre des produits orangés, au contraire des revêtements de Ni. Ils sont en très faible quantité et ont tendance à se répartir de manière hétérogène.

Des micrographies du cercle d'usure complet sont présentées sur la Figure IV.14 pour les revêtements de NiW. Il apparaît en premier lieu une quantité de débris plus importante pour les revêtements électrodéposés comparés aux PVD. De plus, quelle que soit la méthode d'élaboration, l'addition de W dans la matrice de Ni semble diminuer la quantité de débris produits. Ce comportement est sans doute à rapprocher de l'influence de la dureté. On peut en effet rappeler que l'incorporation de W entraîne une augmentation quasi-linéaire de la dureté (Chapitre III Partie D.2.2). Cela joue sans doute un rôle dans la tenue à l'abrasion des différents matériaux comme déjà évoqué dans la partie précédente à partir des essais de rayure. Par ailleurs, pendant le frottement les débris produits dans la piste d'usure sont susceptibles de s'oxyder. Des observations MEB complémentaires ont été réalisées sur les pistes d'usure (Figures IV.15 et IV.16) pour tenter de mieux identifier ces produits d'usure.

Tout d'abord, concernant les revêtements PVD de Ni, les micrographies MEB montrent deux contrastes (Figure IV.15.a) bien distincts qui correspondent à deux zones à l'intérieur de la piste. La première est claire, lisse et homogène et se confond chimiquement avec le revêtement non frotté. Cette première zone correspond au revêtement de Ni ce qui indique que le substrat ne semble pas atteint. La deuxième zone est très sombre, typique d'éléments plus légers, donc vraisemblablement de la formation d'oxydes en surface. De plus, des micrographies MEB en mode SE présentées en Annexe XVII, révélant la topographie des pistes, confirment la formation de produits d'usure pour ce revêtement. De la même façon, les revêtements ED de Ni citrate et de Ni sulfamate (Figure IV.15.c et IV.15.d) montrent des contrastes similaires au revêtement PVD de Ni. Cependant, un troisième contraste (plus gris) est visible également sur ces clichés. Il est situé au centre de la piste, et pourrait correspondre à des produits résiduels du contact frotteur – revêtement. Le revêtement ED de Ni citrate semble conduire à un contact plus lisse et plus homogène que le



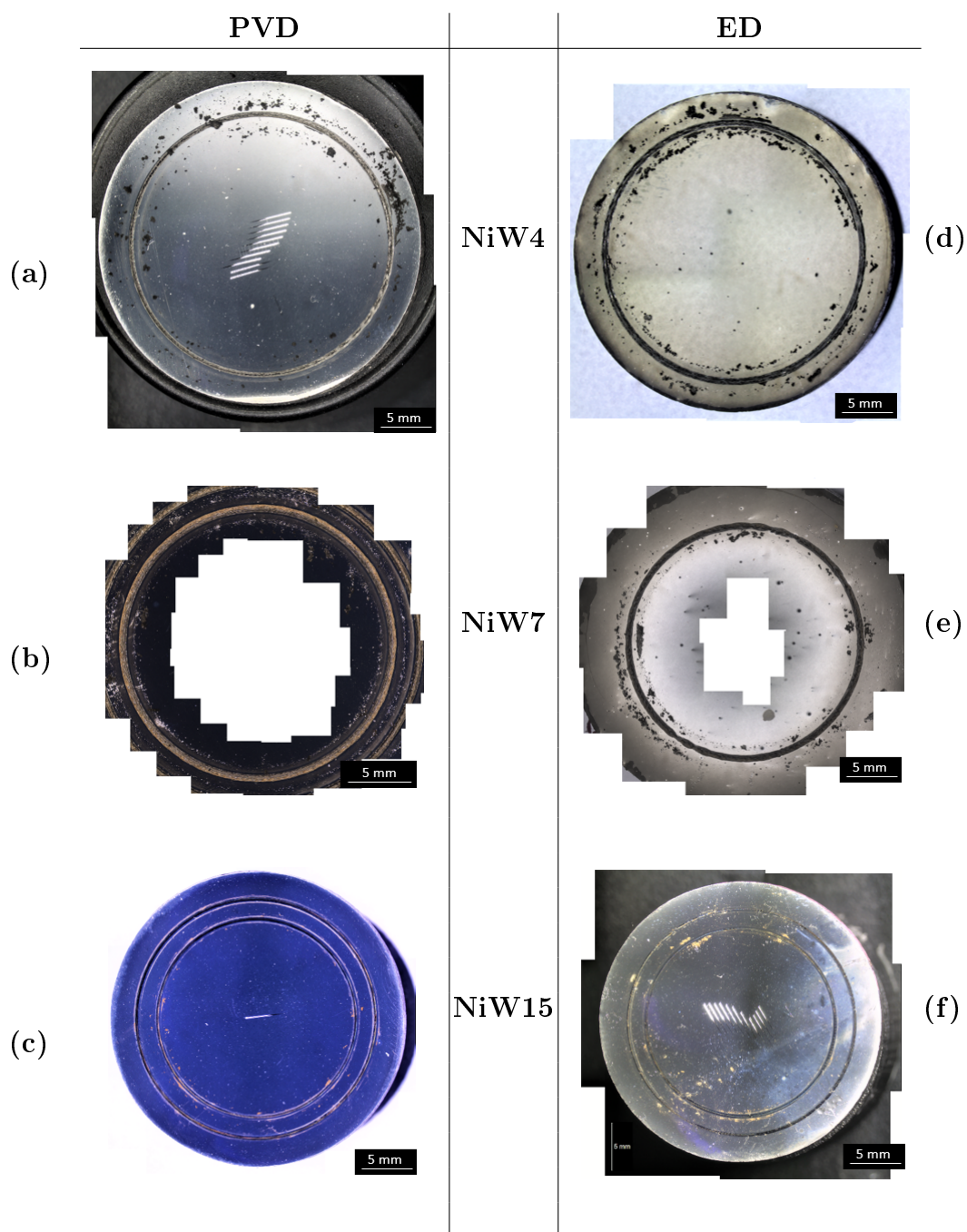


FIGURE IV.14 – Micrographies des pistes d'usure après essais de tribologie de 10 000 cycles des revêtements de NiW : (a) PVD NiW4; (b) PVD NiW7; (c) PVD NiW15; (d) ED NiW4; (e) ED NiW7; (f) ED NiW15.

revêtement ED de Ni sulfamate. Ce dernier apparaît très oxydé et de l'arrachement semble se produire. On visualise aussi que le revêtement ED de Ni citrate adopte une formation des oxydes sur les côtés de la piste d'usure (Figure 15.c). Enfin, le revêtement PVD de W (Figure IV.15.b) présente une piste d'usure faiblement vi-

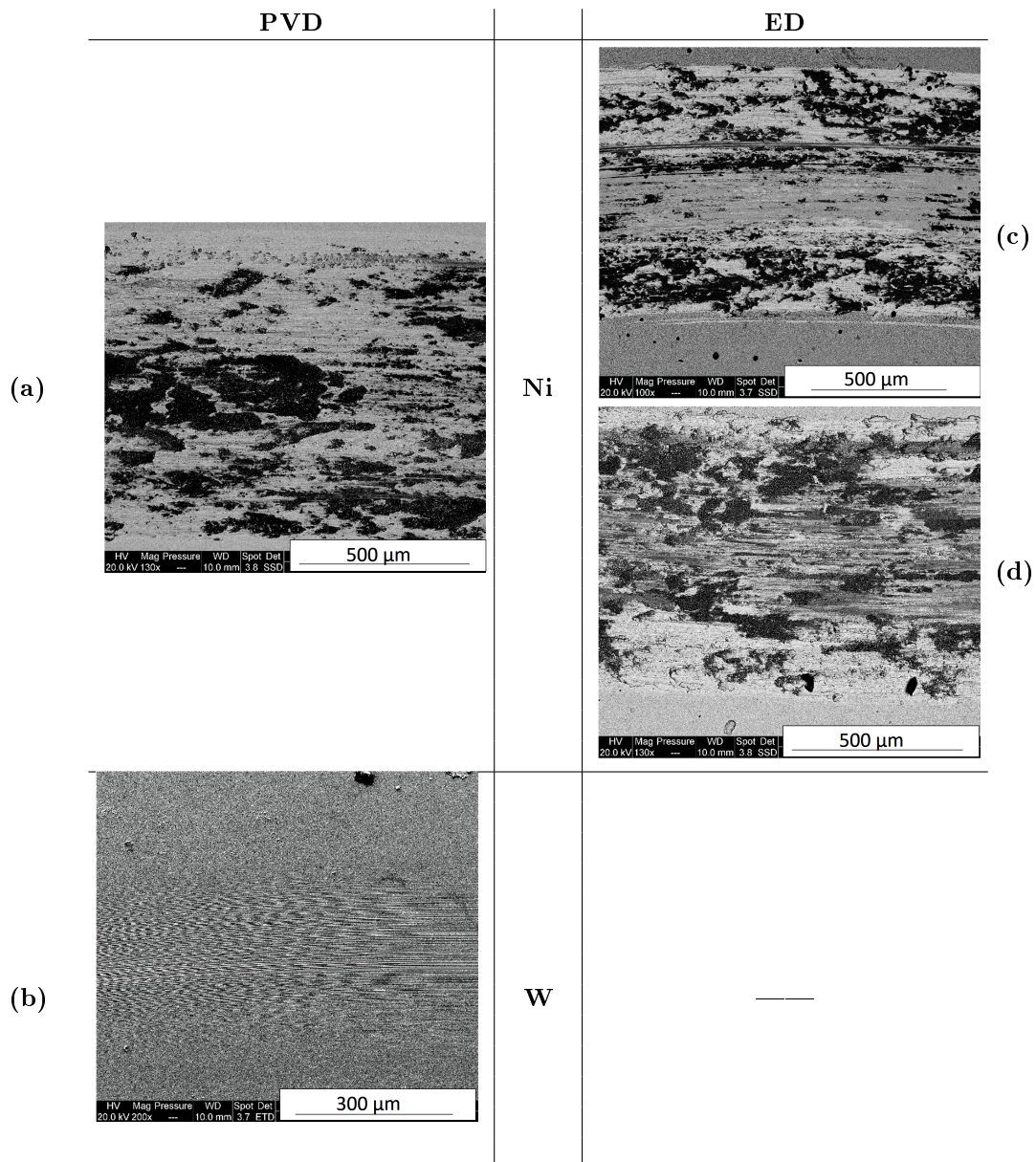


FIGURE IV.15 – Micrographies MEB – BSE après 10 000 cycles de frottement des revêtements de référence : (a) PVD Ni; (b) PVD W; (c) ED Ni citrate; (d) ED Ni sulfamate.

sible. Très peu d'endommagement est constaté et seulement quelques oxydes sont observés en dehors de la piste. La largeur de piste est également faible.

La Figure IV.16 présente les observations MEB pour les revêtements de NiW. L'ajout de W entraîne une diminution de la largeur et de la profondeur des pistes. C'est particulièrement vrai pour les revêtements PVD et ED de NiW 15 at.%. On visualise également la formation de sillons abrasés qui semblent plus visibles lorsque la concentration en W augmente jusqu'à 7 at.% (Figures IV.16.b et IV.16.e). La



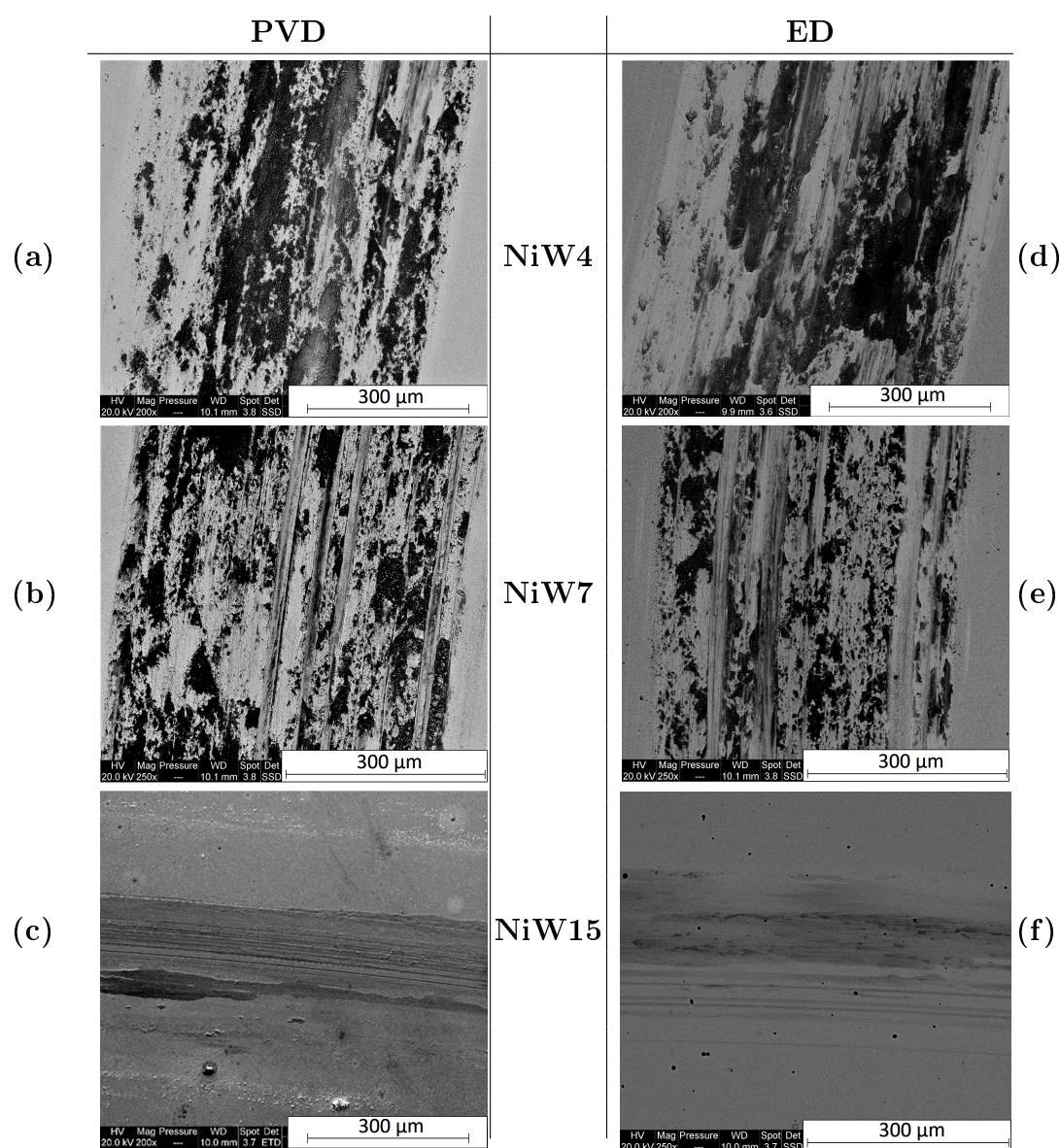


FIGURE IV.16 – Micrographies MEB BSE après 10 000 cycles de frottement de la surface des revêtements de NiW : (a) PVD NiW4; (b) PVD NiW7; (c) PVD NiW15; (d) ED NiW4; (e) ED NiW7; (f) ED NiW15.

dimension des pistes, la présence de sillons et d'oxydes (contraste sombre) sont caractéristiques d'endommagement pour les revêtements PVD et ED de NiW contenant jusqu'à 7 at.% en W. A l'inverse, pour les revêtements de NiW 15 at.% (Figures IV.16.c et IV.16.f), la surface usée au niveau de la piste apparaît très peu endommagée. Elle est lisse et comporte seulement des sillons peu abrasés. Finalement, le revêtement ED de NiW15 (Figure IV.16.f) présente le plus faible contraste chimique, traduisant très peu d'usure. En outre, peu de débris sont observés dans ou au voisinage des pistes.

### B.3.2 Observations liées au frotteur

Concernant le frotteur, des observations ont été faites également après les essais de 10 000 cycles. Le frotteur est une bille immobile et son support a une géométrie particulière (Chapitre II). Seules des micrographies optiques ont été effectuées. Elles sont présentées sur la Figure IV.17 pour un frottement contre les revêtements de référence et sur la Figure IV.18 contre les revêtements de NiW.

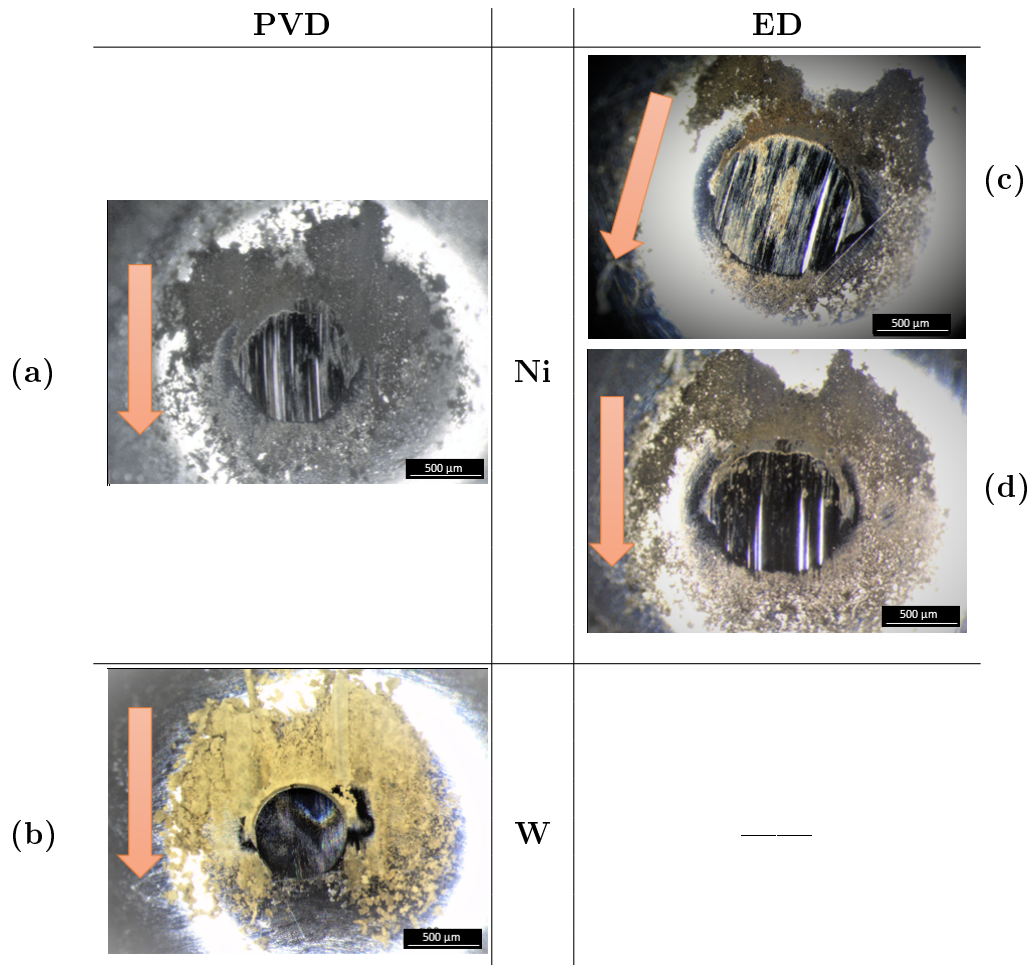


FIGURE IV.17 – Micrographies du frotteur vue de dessous au contact des revêtements de référence : (a) PVD Ni ; (b) PVD W ; (c) ED Ni citrate ; (d) ED Ni sulfamate. La flèche représentant la direction du frottement.

Concernant d’abord les revêtements purs de référence (Figure IV.17), la zone de contact durant l’essai est le plus souvent de forme circulaire mais irrégulière. Par exemple, pour le revêtement ED de Ni sulfamate (Figure IV.17.d), elle tend vers une ellipse. Par ailleurs, pour les revêtements de Ni ED et PVD, le frotteur comporte d’importants sillons d’abrasion, traduisant la formation puis la participation d’un troisième corps durant l’essai [Yu et al., 2018]. Le troisième corps est probablement

un ensemble de débris ou de particules dures issus du frotteur et/ou du revêtement (Partie B.3.1). A l'arrière de la zone de frottement, on observe des produits d'usure noir-marron. Un recouvrement d'une partie de la surface usée par les produits d'usure est également constaté pour les revêtements de Ni, néanmoins moins marqué pour le revêtement ED de Ni citrate (Figure IV.17.c). Étant donnée la localisation de ces produits d'usure formés sur le frotteur, il semble raisonnable d'associer le contraste gris, évoqué dans les Figures IV.17.c et IV.17.d, à ces mêmes produits. Cela voudrait dire que les produits d'usure présents sur le frotteur et ceux associés à ce contraste gris en milieu de piste sont les mêmes. Pour le revêtement PVD de W, la zone de contact en surface est plus petite (Figure IV.17.b). Elle semble lisse et régulière. Elle montre également des produits d'usure à l'extérieur du contact, en plus grande quantité que pour les revêtements de Ni. Toutefois, leur couleur est plus orangée, pouvant correspondre soit à un oxyde de W ou bien un oxyde de Fe (issu du frotteur). Ces oxydes seront identifiés ultérieurement par analyse Raman.

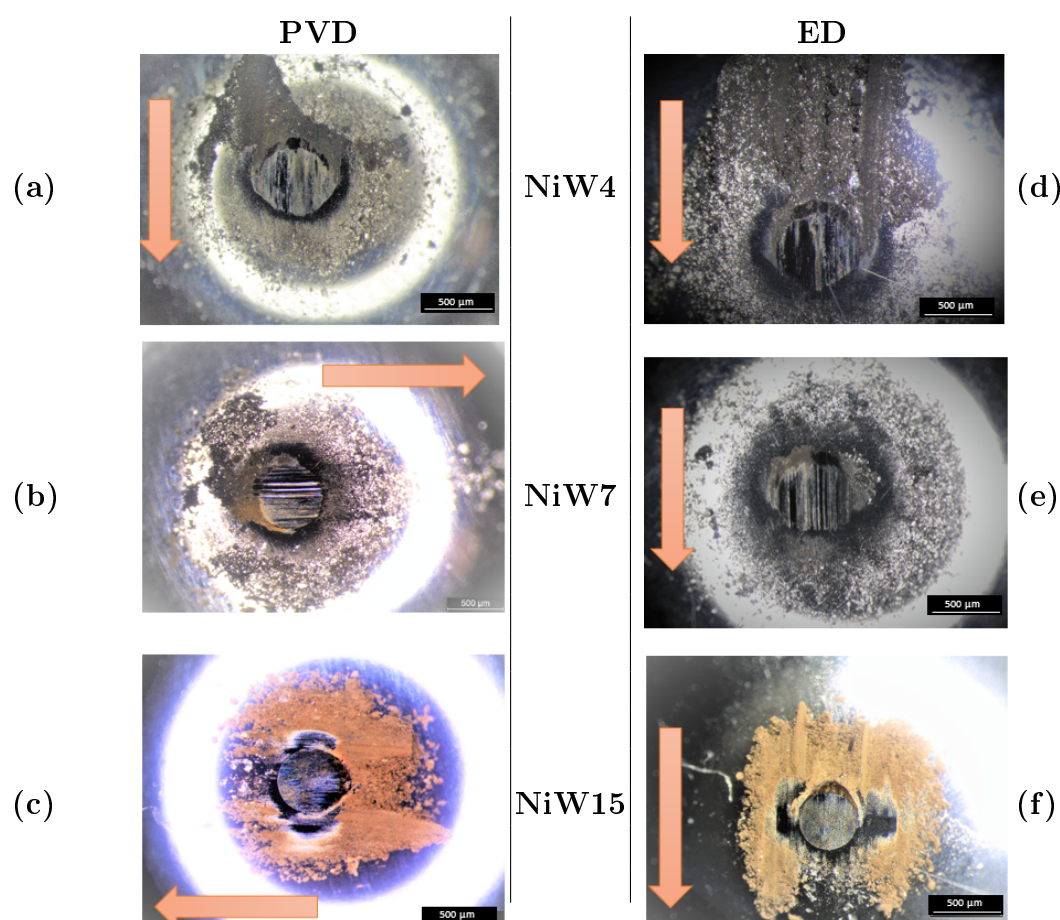


FIGURE IV.18 – Micrographies du frotteur vue de dessous au contact des revêtements de NiW : (a) PVD NiW4; (b) PVD NiW7; (c) PVD NiW15; (d) ED NiW4; (e) ED NiW7; (f) ED NiW15.

La Figure IV.18 présente les observations pour les frotteurs en contact avec les revêtements de NiW. Une très légère diminution de la taille de la zone de frottée avec la teneur en W est observée (Figure IV.18). Une différence de comportement apparaît entre les revêtements de NiW ayant une teneur en W  $< 7$  at.% et ceux ayant une teneur de 15 at.%. Par exemple, pour les électrodépôts de NiW avec une teneur  $< 7$  at.%, la zone de contact est plutôt une ellipse et comporte de nombreux sillons d'abrasion. Bien que la surface usée soit plus petite comparée au Ni ED de référence, les autres caractéristiques en sont proches. De plus, le revêtement ED de NiW 7 at.% (Figure IV.18.e) ne semble pas contenir beaucoup de produits d'usure sur le frotteur au contraire des autres nuances. Pour les PVD, les revêtements de NiW 4 at.% et 7 at.% se comparent visuellement aux électrodépôts. Toutefois, la zone de contact est plus régulière et a un aspect circulaire. Quelques produits d'usure orangés se sont formés sur le frotteur en contact avec le revêtement PVD de NiW 7 at.%. Quelques produits d'aspect noir semblent persister également. Ce revêtement PVD de NiW 7 at.% montre un comportement intermédiaire entre les faibles et hautes teneurs en W. Pour les teneurs égales à 15 at.%, la zone de contact est régulière et circulaire et comme pour l'ED à 15 at.% aucun sillon d'abrasion n'est visible sur le frotteur. Finalement, de la même façon que pour le revêtement PVD de W (Figure IV.17.b), pour les revêtements ED et PVD à 15 at.% des produits d'usure sont situés dans la zone de contact et aussi à l'extérieur de celle-ci (Figure IV.18.c et IV.18.f). Ces derniers sont orangés à l'extérieur de la zone et plus colorés pour ceux présents dans la zone de contact.

**En synthèse des observations, quel que soit le procédé d'élaboration, les revêtements de NiW 15 at.% montrent une usure moins prononcée à la fois du revêtement et du frotteur. Ce comportement semble plus marqué pour les électrodépôts. Une usure de type principalement abrasive se produit pour les revêtements de NiW dont la teneur maximale est de 7 at.% en W. Pour les revêtements de NiW 15 at.% en revanche, un mécanisme différent semble se mettre en place.**

#### B.4 Évolutions chimiques des pistes d'usure

Afin de mieux comprendre le rôle des produits d'usure sur les mécanismes d'endommagement, il est nécessaire de les caractériser. La formation des produits d'usure et leur nature (métallique, oxyde, ...) peuvent dépendre de plusieurs facteurs (température locale du contact, dureté de chaque corps, environnement des essais, ...) [So et al., 2002] [Rupert and Schuh, 2010] [Merz et al., 2015]. Les travaux de



Arun et al. ont notamment mis en évidence que la bonne compatibilité chimique des corps en contact peut favoriser la formation de ces produits d'usure [Arun et al., 2014].

Dans la présente étude, les produits formés à la fois à la surface du revêtement et du frotteur ont été analysés par spectroscopie Raman afin de déterminer leur nature. Les spectres Raman sont présentés sur la Figure IV.19. Des analyses EDS complémentaires ont été également réalisées en surface des revêtements frottés dans le but de faciliter l'analyse des spectres Raman. Ces dernières sont regroupées dans le Tableau IV.4. En raison de sa géométrie, aucune analyse EDS n'a été faite sur le frotteur après essai.

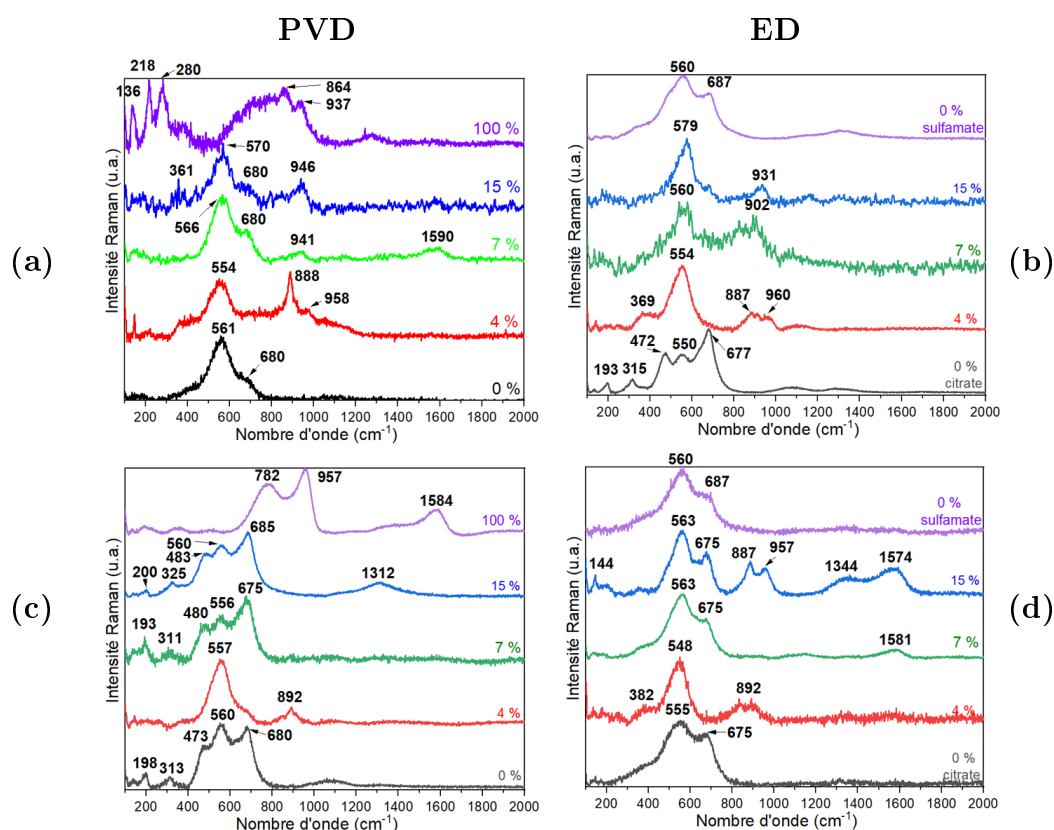


FIGURE IV.19 – Spectres Raman dans les pistes d'usure pour les revêtements pulvérisés (a) et les revêtements électrodéposés (b). Spectres Raman de la bille usée après essais de frottement sur les revêtements pulvérisés (c) et électrodéposés (d).

Sur la Figure IV.19.a, les spectres Raman obtenus pour les revêtements PVD montrent des bandes présentes à des nombres d'ondes proches de  $560\text{ cm}^{-1}$  et  $950\text{ cm}^{-1}$ . Le revêtement PVD de Ni ne montre qu'une bande à  $560\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique d'une liaison Ni-O. Les oxydes de nickel, en particulier NiO, ont des bandes autour de  $510\text{ cm}^{-1}$  et  $710\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux modes vibrationnels d'élongation de la

liaison Ni-O [Yi et al., 2018]. Dans le cas présent, la bande à  $510\text{ cm}^{-1}$  est décalée vers les plus forts nombres d'onde ( $560\text{ cm}^{-1}$ ) indiquant la non-stœchiométrie du NiO. Pour les plus hautes teneurs en W (7 at.% et 15 at.%), la bande caractéristique du NiO à  $710\text{ cm}^{-1}$  semble la seule présente pour identifier cet oxyde de nickel. En outre, avec l'incorporation de W, des bandes caractéristiques des oxydes de tungstène sont également observées à  $790\text{ cm}^{-1}$ ,  $890\text{ cm}^{-1}$  et  $950\text{ cm}^{-1}$ . Ces dernières sont respectivement liées à la déformation de la liaison O-WO, à l'élongation de la liaison W-O et à l'élongation de la double liaison W=O [Lagarde, 2017] [Green et al., 2011]. La phase associée à ces bandes est principalement  $\text{WO}_3$ . Pour les revêtements ED, les spectres Raman montrent des bandes d'absorption globalement similaires aux revêtements PVD et identifient des oxydes de Ni pour les matériaux de référence ainsi que des oxydes de W pour les revêtements NiW. Cependant, le revêtement ED de Ni citrate montre aussi des bandes Raman distinctes du revêtement de Ni sulfamate et des revêtements de NiW. En effet, des bandes à  $480\text{ cm}^{-1}$ ,  $560\text{ cm}^{-1}$  et  $690\text{ cm}^{-1}$  sont bien visibles, caractéristiques d'un oxyde mixte de NiFe de type  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [Landon et al., 2012]. Dès l'ajout de W, l'oxyde mixte de NiFe n'est plus observé et des oxydes de Ni et de W sont désormais identifiés. Pour les analyses du frotteur, les spectres Raman obtenus sont proches également. Concernant les zones frottées contre les revêtements PVD, l'oxyde mixte de NiFe semble être présent quelle que soit la teneur en W excepté pour le PVD de NiW4 qui ne montre que des bandes associées aux oxydes de Ni et de W. Les zones frottées contre les revêtements ED de Ni montrent des bandes liées à des oxydes de Ni. Lors de l'ajout de W, les oxydes de Ni sont conservés et des oxydes de W sont de plus en plus notables lorsque la teneur en W augmente. On retrouve des bandes caractéristiques du NiO et du  $\text{WO}_3$ . Plus précisément, la bande à  $560\text{ cm}^{-1}$  du NiO est commune quel que soient les types de revêtements frottés, excepté bien sur le revêtement PVD de W (Figures IV.19.c et IV.19.d). De plus, la bande à  $710\text{ cm}^{-1}$  semble être présente pour les deux procédés exceptés pour une teneur de 4 at.% en W. En revanche, seules les surfaces frottées contre les revêtements ED montrent des bandes bien marquées correspondant aux oxydes de W.

Des analyses complémentaires par EDS (Tableau IV.4) mettent en évidence également la présence de fer à l'intérieur des pistes d'usure ; cela bien qu'aucun signal Raman associé aux oxydes de fer ne soit détecté. Cela confirme qu'il y a un échange de matière entre le frotteur et le revêtement (ou provenant du substrat pour les revêtements de Ni) ; il s'agit de matière métallique non oxydée ou oxydée en très petite quantité. Par ailleurs, pour les revêtements électrodéposés, l'incorporation de W semble diminuer la présence de Fe. Cela est notamment cohérent avec les



TABLE IV.4 – Analyses EDS des produits d'usure après 10 000 cycles de frottement

Dépôts	[W] (at.%) non frotté	[Ni] (at.%)	[W] (at.%)	[Fe] (at.%)	[O] (at.%)
PVD Ni	0	48	0	6	46
PVD NiW4	3,3 ± 0,02	51	2,7	6,5	39,8
PVD NiW7	6,97 ± 0,03	45	4	4	47
PVD NiW15	16,6 ± 0,03	45	12,5	2	40,5
ED Ni sulfamate	0	31,1	-	17,3	51,6
ED Ni	0	23,5	-	14	62,5
ED NiW4	4,2 ± 0,5	25,0	1,5	13,0	60,5
ED NiW7	7,4 ± 0,4	48,0	4,0	4,5	43,5
ED NiW15	14,9 ± 0,3	74	14,6	0,7	10,7

signaux Raman (Figure IV.19.b) du revêtement qui montrent un oxyde mixte de NiFe seulement pour des revêtements de Ni. La bonne solubilité mutuelle du Fe et du Ni serait favorisée pour les faibles teneurs en W. Les travaux de Haseeb et al. [Haseeb et al., 2008] vont dans ce sens et mettent en évidence une interaction plus faible entre le Ni et le Fe lors d'ajout d'importantes teneurs en W. Ceci pourrait expliquer la diminution de la présence du Fe pour les revêtements de NiW 7 at.% et 15 at.%. Dans le cas des revêtements PVD, le Fe semble plus compatible chimiquement avec le frotteur qu'avec le revêtement, quelle que soit la teneur en W.

**Enfin, les spectres Raman des produits d'usure sont proches pour les frotteurs d'une part et les revêtements d'autre part. De plus, la présence de fer mesuré par EDS, montre qu'il existe un transfert de matière entre ces deux corps. Lorsqu'ils sont en contact et frottent, ils s'échauffent permettant de générer des produits d'usure dans la zone de contact. Généralement, ils forment une couche de transfert entre le corps frotté et le frotteur. Les produits d'usure issus de cette couche peuvent être soit éjectés en dehors de la piste ou bien sur le frotteur. Ils peuvent aussi rester dans la couche de transfert. Pour les faibles teneurs en W, le Fe métallique est présent dans la couche de transfert. Pour les plus fortes teneurs en W, la quantité de Fe détectée est faible. Dans ce dernier cas, la couche de transfert est entièrement composée par des oxydes de Ni et de W, entraînant une lubrification sèche et donc une usure moins prononcée.**

## B.5 Évolutions des paramètres d'usure

Dans cette partie, on évalue les volumes d'usure associés aux différentes pistes. Ils sont déterminés à partir de la largeur et de la profondeur de la piste. Des profils

perpendiculaires à la tangente au cercle d'usure sont effectués et présentés sur la Figure IV.20.

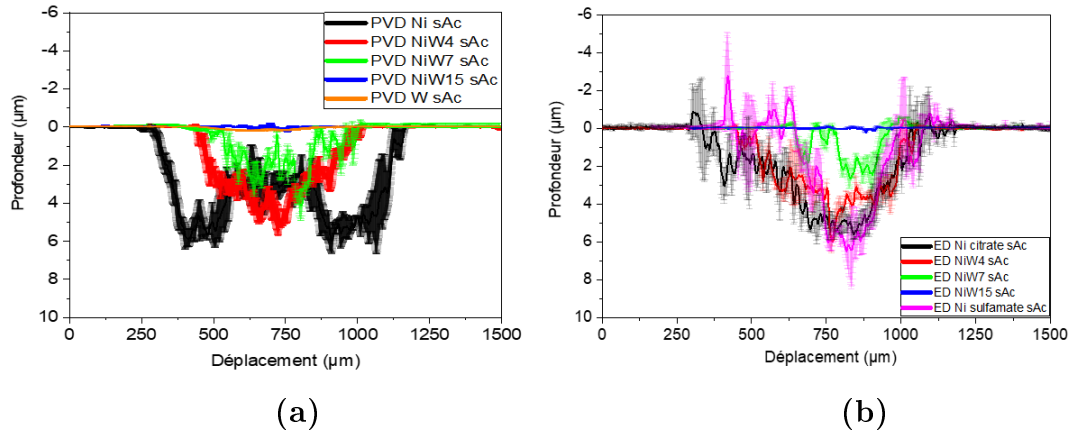


FIGURE IV.20 – Profils d'usure après 10 000 cycles pour les revêtements PVD (a) et ED (b)

On observe une influence très marquée du tungstène quel que soit le procédé d'élaboration. En effet, une incorporation de tungstène dans la matrice de nickel réduit clairement le volume d'usure. Cela est visible à la fois à partir de l'évolution des largeurs et des profondeurs maximales de la piste. Ces différents paramètres sont regroupés dans le Tableau IV.5. Lorsqu'on compare les deux procédés ED et PVD pour une même concentration en W, les valeurs des largeurs et des profondeurs de la piste d'usure sont proches. Toutefois, les volumes d'usure associés diffèrent. Ils sont plus élevés pour les revêtements PVD. Cela s'explique notamment par la forme du profil d'usure pour chaque type de revêtement. En effet, la Figure IV.20 montre que les revêtements électrodéposés présentent une forme presque triangulaire, au contraire des revêtements PVD lesquels possèdent une forme plus sphérique. Le taux d'usure spécifique, (défini au Chapitre I Partie D.2.2.) a été calculé pour les différents revêtements (Tableau IV.5). C'est un paramètre souvent utilisé pour la comparaison entre essais tribologiques avec différentes conditions initiales de frottement. Dans le cas présent, le taux d'usure spécifique diminue avec l'augmentation de la teneur en tungstène, pour les deux procédés d'élaboration. Le revêtement électrodéposé de NiW 15 at.% apparaît le plus résistant à l'usure avec une valeur minimale de  $5,4 \cdot 10^{-7}$   $\text{mm}^3/(\text{N.m})$  alors que le revêtement PVD de NiW 15 at.%, avec un taux d'usure spécifique de  $1,0 \cdot 10^{-6}$   $\text{mm}^3/(\text{N.m})$ , est un peu moins résistant à l'usure bien que la teneur en tungstène soit équivalente. On retrouve donc les mêmes évolutions que pour les volumes d'usure. Par conséquent, et comme c'était le cas également pour la dureté, l'incorporation de W n'est pas le seul facteur impactant le comportement à l'usure des revêtements. Des caractéristiques métallurgiques (taille de grains, tex-

ture) ou d'ordre chimique (formation d'oxydes, impuretés au sein du revêtement) jouent aussi un rôle [Cai et al., 2009] [Zhou et al., 2008] . Ces points seront discutés dans la partie B.7.

TABLE IV.5 – Paramètres d'usure mesurés après essais de frottement de 10 000 cycles

Dépôts	[W] (at.%)	Largeur de piste ( $\mu\text{m}$ )	Profondeur maximale ( $\mu\text{m}$ )	Volume utilisé du revêtement ( $\mu\text{m}^3$ )	Volume utilisé de la bille ( $\mu\text{m}^3$ )	Taux d'usure ( $\text{mm}^3/\text{N.m}$ )
PVD Ni	0	$912 \pm 4$	$6,0 \pm 0,6$	$2,2 \cdot 10^8$	$1,9 \cdot 10^7$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
PVD NiW4	$3,3 \pm 0,02$	$607 \pm 26$	$5,1 \pm 0,2$	$1,0 \cdot 10^8$	$3,0 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
PVD NiW7	$7,0 \pm 0,03$	$523 \pm 5$	$4,1 \pm 0,8$	$6,0 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^6$	$9,6 \cdot 10^{-5}$
PVD NiW15	$16,6 \pm 0,03$	$268 \pm 4$	$0,23 \pm 0,02$	$6,3 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
PVD W	100	$480 \pm 4$	$0,21 \pm 0,02$	$3,8 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^6$	$6,1 \cdot 10^{-6}$
ED Ni sulfamate	0	$820 \pm 5$	$6,5 \pm 0,5$	$1,1 \cdot 10^8$	$5,4 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
ED Ni	0	$900 \pm 10$	$6,0 \pm 0,3$	$1,4 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^7$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
ED NiW4	$4,2 \pm 0,5$	$640 \pm 7$	$6,0 \pm 0,6$	$1,0 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
ED NiW7	$7,4 \pm 0,4$	$452 \pm 7$	$2,6 \pm 0,5$	$2,3 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^6$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
ED NiW15	$14,9 \pm 0,3$	$252 \pm 8$	$0,25 \pm 0,02$	$3,4 \cdot 10^5$	$4,8 \cdot 10^5$	$5,4 \cdot 10^{-7}$

Les volumes d'usure du frotteur ont également été mesurés après 10 000 cycles de frottement. Ces derniers sont rapportés dans le Tableau IV.5. Ils sont calculés à partir de micrographies optiques effectuées en champ large sur la surface du frotteur usé, et présentés en Figure IV.20. L'observation, montre que la surface de contact usée est le plus souvent circulaire et à tendance elliptique pour certains revêtements. Le volume utilisé du frotteur diminue également avec la teneur en W, et pour les deux procédés d'élaboration. Pour les teneurs en tungstène inférieures à 7 at.%, le volume utilisé du revêtement est toujours supérieur à celui du frotteur. Pour les revêtements de NiW 15 at.%, le volume utilisé du revêtement et celui du frotteur sont quasiment semblables. Le revêtement PVD de W montre également un volume d'usure similaire entre frotteur et revêtement. Au final, l'incorporation de W entraîne à la fois une réduction du volume d'usure du revêtement et du frotteur. Cela peut s'analyser notamment en raison des duretés respectives du revêtement et du frotteur. En effet, la dureté du frotteur est voisine de 8,0 GPa; elle se situe soit en dessous soit en dessus de la dureté des revêtements en fonction de la teneur en W de ces derniers. Cette évolution de la résistance à l'usure avec l'incorporation de W, mise en évidence également sur les Figures IV.20.a et IV.20.b, suggère le passage d'un mécanisme

plutôt abrasif pour les revêtements purs de référence et ceux présentant les plus faibles concentrations en W, vers un mécanisme plutôt adhésif pour les NiW15. Pour ces derniers en effet les duretés des deux antagonistes devenant équivalente, cela privilégie un contact entre aspérités issues des deux surfaces métalliques et donc une usure plutôt adhésive. Ajoutons que dans ce cas aussi la présence du W diminue la réactivité entre le Ni et le Fe ce qui contribue à obtenir les volumes d'usure les plus faibles également pour les frotteurs.

## B.6 Analyse des distributions de contraintes

Dans le cas d'essais de frottement, les distributions de contrainte sous les surfaces de contact peuvent être à l'origine de ruptures. Par exemple, pour des fortes charges appliquées, les contraintes générées se situeront plus en profondeur ; et ainsi dans le cas de revêtements, en fonction des conditions de contact, la contrainte maximale pourra se localiser depuis la surface jusqu'à l'interface et être à l'origine de l'apparition de défauts pouvant conduire à la rupture et à l'arrachement du revêtement. Par ailleurs, au cours de ces sollicitations en frottement, il n'est pas rare d'observer une évolution de la microstructure en surface ou en subsurface de la zone de contact qui peut être corrélée aux distributions de contraintes [Rupert and Schuh, 2010] [Argibay et al., 2017] [Chandross et al., 2018]. Dans le cas présent, afin justement de déterminer les contraintes maximales au niveau des zones de contact, les modèles de Hertz et de Hamilton (présentés au chapitre I) sont utilisés pour des conditions similaires aux essais expérimentaux ( $F_n = 1 \text{ N}$ ,  $v = 15 \text{ cm.s}^{-1}$ , 10 000 cycles). Les résultats associés sont présentés dans le Tableau IV.6.

TABLE IV.6 – Pressions exercées lors du contact entre les deux corps

Dépôts	a ( $\mu\text{m}$ )	$P_{HERTZ}$ (MPa)	$P_{HAMILTON}$ (MPa)		
			$\mu = 0,25$	$\mu = 0,85$	$\mu = 1$
PVD Ni	26,6	674	296	979	1150
PVD NiW4	26,6	675	296	980	1151
PVD NiW7	26,6	676	297	982	1153
PVD NiW15	27,2	645	283	937	1100
PVD W	25,2	754	331	1091	1282
ED Ni sulfamate	26,6	674	388	1286	1510
ED Ni	26,9	661	290	961	1129
ED NiW4	27,0	653	287	948	1114
ED NiW7	27,3	639	280	928	1090
ED NiW15	27,5	629	276	914	1073

Les rayons des cercles de contact et les pressions associées sont dépendants du

module d'élasticité. C'est pourquoi la dimension de la zone de contact a tendance à augmenter avec la teneur en tungstène. De même, les pressions de contact diminuent avec la teneur en tungstène. En revanche, elles augmentent avec le coefficient de frottement. Par ailleurs, les distributions des contraintes peuvent être visualisées en profondeur et pour différentes valeurs du coefficient de frottement. Pour exemple, la Figure IV.21 montre les iso-contraintes de Von Mises pour les revêtements électrodéposés de NiW 15 at.%.

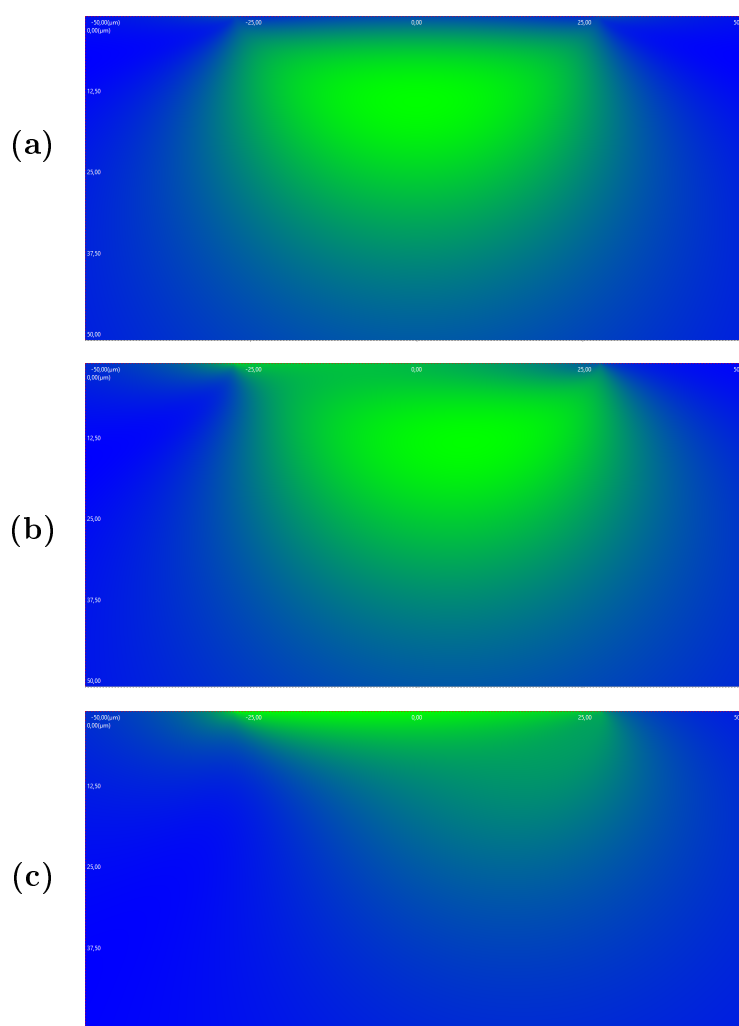


FIGURE IV.21 – Contraintes de Von Mises pour un revêtement électrodéposé de NiW 15 at.% lors d'un frottement sous 1 N pour différents coefficients de frottement : (a)  $\mu = 0$  ; (b)  $\mu = 0,25$  ; (c)  $\mu = 0,85$

Les contraintes de surface calculées à partir du modèle de Hamilton sont retrouvées sur la Figure IV.21 en imposant une profondeur nulle ( $z = 0 \mu\text{m}$ ). Initialement, dans le cas statique ( $\mu = 0$ ) (Figure IV.21.a), la contrainte générée se localise en profondeur proche de l'interface substrat / revêtement (aux alentours de

12  $\mu\text{m}$  de profondeur dans le cas du revêtement ED de NiW 15 at.%). L'addition d'un frottement pendant le glissement modifie alors cette distribution de contrainte en augmentant son amplitude et en générant une asymétrie du champ de contrainte dans la zone en sous-couche (Figure IV.21.b). Dans le cas d'un frottement faible ( $\mu = 0,25$ ), la contrainte maximale s'est déplacée à l'avant du frottement d'une distance de 7  $\mu\text{m}$  dans le cas du revêtement ED de NiW 15 at.% (Figure IV.21.b). De plus, elle montre une légère tendance à remonter vers la surface. Par ailleurs, lorsque le frottement augmente ( $\mu = 0,85$ ), la contrainte devient maximale en surface (Figure IV.21.c). Elle évolue donc avec le coefficient de frottement. Par conséquent, un régime de bas et de haut frottement comme observé dans les résultats expérimentaux présentés pour les revêtements de NiW n'auront pas les mêmes conséquences sur les champs de contraintes, de par leur amplitude et leur localisation [Padilla et al., 2013].

## B.7 Discussions

### B.7.1 Liens entre volume d'usure et dureté

Le volume d'usure peut dépendre de plusieurs facteurs. Plusieurs travaux illustrent par exemple les relations qu'il peut y avoir entre la dureté et la taille de grains, et les volumes d'usure [Li and Szlufarska, 2015] [Panzarino and Rupert, 2018] [Jeong et al., 2001] [Sriraman et al., 2006]. La relation d'Archard présentée dans le Chapitre I Partie E.3.2 rend compte de l'influence de la dureté.

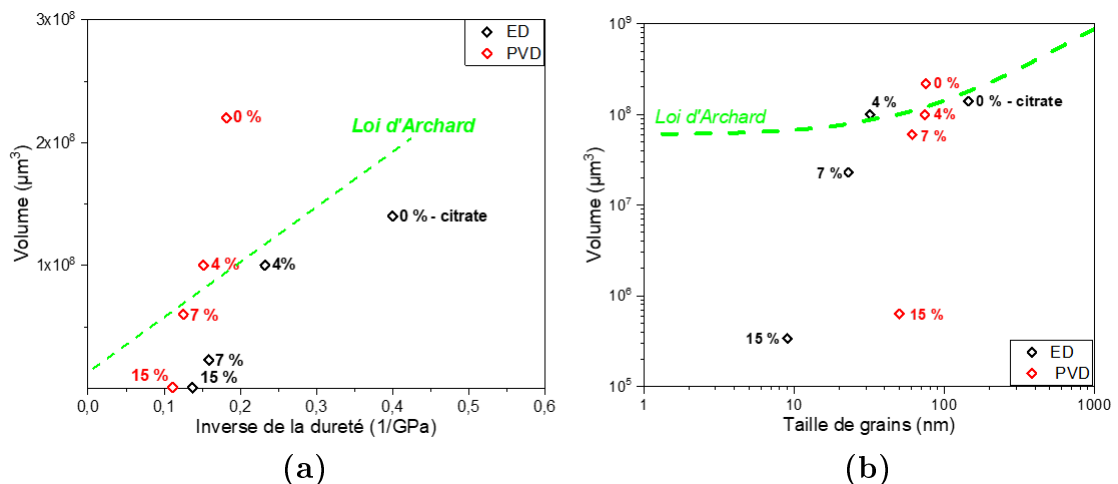


FIGURE IV.22 – Évolution du volume d'usure avec la dureté (a) et la taille de grains ou d'entités (b)

Dans le cas présent, la Figure IV.22 présente les volumes d'usure en fonction de l'inverse de la dureté et selon la taille de grains pour les revêtements ED et la

taille de nodules pour les revêtements PVD (voir Chapitre III). La taille de grains et la taille de nodules sont reportées ici en fonction des duretés correspondantes déterminées au chapitre III. On constate sur la Figure IV.22.a que les revêtements NiW ED 4 at.% et PVD 4 et 7 at.% présentent une variation quasi linéaire de leurs volumes d'usure avec l'inverse de la dureté ; la régression linéaire correspondante est tracée en pointillés verts et passe pratiquement par l'origine conformément à la relation de Archard. La constante d'usure correspondante vaut  $K = 7,1 \cdot 10^5$ . Les deux revêtements de référence non alliés Ni ED et Ni PVD se répartissent de part et d'autre et assez proches de cette droite de régression. En revanche, le revêtement ED de NiW 7 at.% et surtout les deux revêtements ED et PVD de NiW 15 at.% montrent des volumes d'usure bien plus faibles que ceux attendus. Ils sont très éloignés de cette droite de régression et la relation de Archard ne semble alors pas vérifiée pour ces matériaux. Sur la Figure IV.22.b, les volumes d'usure des revêtements sont tracés en fonction des tailles de grains et de nodules (en échelle log-log). Sur cette Figure IV.22.b la ligne en pointillés verts correspond au volume d'usure attendu à partir de la relation d'Archard et en considérant dans cette relation les valeurs expérimentales mesurées de la dureté (Figure III.18.a du Chapitre III). Si le volume d'usure était effectivement proportionnel à l'inverse de la dureté pour tous les matériaux (quand la teneur en W augmente dans les revêtements), alors un plateau pour le volume d'usure devrait être observé sur la Figure IV.22.b comme c'était le cas pour la dureté en particulier pour les revêtements ED. La déviation des données expérimentales, en particulier pour les 3 revêtements ED 7 at.% et ED et PVD 15 at.%, à cette courbe verte pointillée suggère que la relation de Archard ne serait plus satisfaite ici pour des tailles de grains inférieures à 20 nm. On retrouve ce qui était déjà visible sur la Figure IV.22.a. En fait, il apparaît qu'en dessous d'une taille de grains critique (autour de 20 nm ici), les volumes d'usure diminuent encore plutôt que de se stabiliser. Pour mieux décrire ce phénomène, rappelons que l'augmentation de la dureté est régie par la loi de Hall & Petch dans un certain domaine de taille de grains, et lorsqu'on bascule dans un régime inverse de Hall & Petch, la dureté tend à se stabiliser ou diminuer. Si on considère la relation d'Archard, étant donné que seuls la dureté et le volume varient, si la dureté se stabilise alors le volume d'usure devrait se stabiliser également, entraînant un plateau pour des tailles de grains  $< 20$  nm environ dans le cas présent. Les travaux de Rupert et al. [Rupert and Schuh, 2010] ont déjà établi cette déviation à la loi d'Archard pour des revêtements métalliques nanocristallins. Ils ont notamment relié le domaine de validité de la loi d'Archard au domaine de vérification de la relation de Hall & Petch. Et il en serait ainsi pour des gammes de tailles de grains supérieures à 10 – 20 nm selon plusieurs auteurs [Rupert and Schuh,

2010] [Argibay et al., 2016] [Rupert et al., 2013]. A l'inverse pour des tailles de grains plus petites, comme c'est le cas ici pour les électrodépôts NiW7 et NiW15 et pour le PVD NiW15, une déviation à la loi de Archard qui va de pair avec une stabilisation de l'augmentation de la dureté sont attendus. C'est bien également ce qui a été mis en évidence dans le présent travail au Chapitre III. On peut ajouter que les travaux de Rupert [Rupert and Schuh, 2010] ont pu corrélés cette déviation apparente à la relation de Archard pour des tailles de grains inférieures à une taille critique, à un durcissement qui se produit en surface des zones de contact pendant les phases de frottement. Il serait sans doute judicieux dans le cas présent d'investiguer également une éventuelle évolution de la dureté dans les traces d'usure.

### B.7.2 Relations entre bas et haut frottement

La discussion ci-dessous est principalement basée sur des travaux de la littérature qu'on cherche à confronter aux résultats obtenus ici afin a minima d'ouvrir des perspectives. L'évolution du coefficient de frottement est fonction de nombreux paramètres métallurgiques et atomistiques [Argibay et al., 2017]. Dans la présente étude, il a été mis en évidence que les revêtements PVD et ED de NiW15 et le revêtement ED de NiW7 comportent un régime bas frottement durant au moins les 100 premiers cycles avant de basculer vers du haut frottement. On rappelle aussi que ces 3 types de revêtements possèdent des tailles de grains inférieures à 20 nm. En revanche, pour des tailles de grains plus grandes, tous les revêtements concernés mettent en place directement un régime de haut frottement. Argibay et al. ont établi que pour ce type de matériaux métalliques nanocristallins, le régime de bas frottement mettait en jeu plutôt des mécanismes de déformation impliquant le glissement aux joints de grains, tandis que le régime de haut frottement était lié à une plasticité plus conventionnelle impliquant la mobilité des dislocations dans les grains [Argibay et al., 2017]. Ils établissent également que la transition entre les deux régimes se fait lorsqu'une taille critique de grains est atteinte. Rappelons, comme on l'a décrit au paragraphe précédent, que pour ces 3 matériaux ED NiW 15 et 7 et PVD NiW15, un non-respect apparent de la loi de Archard a été mis en évidence en ce qui concerne les volumes d'usure, qui va de pair avec une déviation de la loi de Hall & Petch et une stabilisation de la dureté pour des tailles de grains inférieures à 20 nm. Ce dernier point est d'ailleurs régulièrement associé à un rôle privilégié des joints de grains. L'observation de ce régime de bas frottement lors des premiers cycles pour ces 3 matériaux ne semble donc pas surprenante.

Par ailleurs, en régime de bas frottement, la distribution de pression est toujours maximale au départ à une profondeur donnée (Figure IV.21.b Partie B.6). Et



comme évoqué par Chandross [Chandross et al., 2018] et Rupert [Rupert and Schuh, 2010], des modifications structurales sont susceptibles de s'initier en profondeur sous l'effet de cette pression maximale exercée. Dans ce cas, ils mettent en évidence qu'à partir d'une taille de grains initiale suffisamment faible, pour laquelle la déformation est régie principalement par le glissement des joints de grains, un grossissement des grains se produit jusqu'à atteindre une taille critique. Cette dernière est souvent associée à la taille de grains limite séparant les domaines de validité respectifs de la loi de Hall & Petch et de son inverse. Dans le cas présent, on peut faire l'hypothèse, qui resterait à vérifier, que pour les 3 matériaux évoqués plus haut, dont les tailles de grains initiales sont inférieures ou proches de 20 nm, un grossissement des grains se produise pendant le régime de bas frottement. Ce grossissement pourrait d'ailleurs accompagner un durcissement des zones frottées susceptibles d'expliquer la déviation apparente à la loi de Archard. Et c'est lorsque la taille de grains aura dépassé la taille critique que se produirait la transition du régime bas vers le haut frottement. Étant donné que la pression maximale remonte vers la surface lors d'un régime de haut frottement, des évolutions microstructurales l'accompagnent et la taille de grains se stabilise dans la zone frottée au-delà de la taille critique. Le régime de haut frottement est alors régi par un mécanisme de mobilité des dislocations sous l'effet de ces plus fortes pressions exercées en surface. Pour ce qui est des autres revêtements dont les tailles de grains ou de nodules sont dès le départ supérieures à la taille critique, ils montrent immédiatement un régime de haut frottement régi par la plasticité conventionnelle. Ce qui est cohérent à la fois avec le respect de la loi de Hall & Petch et de la relation de Archard. Dans ce cas, seulement des fortes pressions sont exercées dès le départ (Tableau IV.6) et le point maximal de contraintes est quasiment instantanément localisé en surface. De ce fait, le frottement plus important entraîne des volumes d'usure de la surface plus élevés et un mécanisme abrasif dominant.

## Bilan de l'étude

Les propriétés mécaniques de surface des revêtements de Ni et NiW ont été testées par l'intermédiaire d'essais de rayure et de tribologie. Ces derniers mettent en avant la résistance à l'abrasion et la résistance à l'usure des revêtements.

Tout d'abord, les essais de rayure ont mis en avant un certain caractère fragile des revêtements PVD et la ductilité des revêtements ED malgré une forte dureté. La génération de défauts (fissures, écaillages, ...) a permis de poser des charges critiques et donc de classer les revêtements selon leur résistance à l'abrasion. Il est ainsi montré que le W tend à réduire les défauts et de ce fait les charges critiques. Le mécanisme d'abrasion avec déplacement de matière est ainsi diminué pour les fortes teneurs en W, laissant place à la déformation plastique du revêtement qui suit alors celle du substrat d'acier. Par ailleurs, les revêtements de NiW15 montrent la meilleure résistance à l'abrasion et une très bonne adhérence. Les essais de tribologie ont montré l'établissement de deux régimes de frottement pour les tailles de grains les plus petites. Ces régimes de haut et bas frottement sont en relation avec les distributions des pressions de contact dans les zones frottées. L'usure des revêtements a de plus été quantifiée, montrant une diminution de celle-ci avec la teneur en W. Il en est de même pour le volume usé du frotteur. Au final, ce sont aussi les revêtements de NiW15 qui montrent la meilleure résistance à l'usure.

CHAPITRE V \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ CARACTÉRISATION DE LA RÉSISTANCE À LA  
CORROSION DES REVÊTEMENTS DE NIW

---

# Introduction

Certains revêtements ED ont déjà été étudiés dans le milieu salin alcalin dans les travaux de Shakibi Nia [Shakibi Nia, 2014]. Il en ressort que les alliages de NiW subissent une forte dégradation localisée et notamment aux jonctions inter-colonies. Étant donné que la tribologie reste un essai destructif, il est intéressant d'étudier les réactivités électrochimiques dans un milieu agressif. Le tungstène ayant une corrosion active et le nickel une corrosion plutôt localisée, un milieu salin chloruré est choisi dans cette optique. Dans un but de tribocorrosion, le milieu est également neutre ( $\text{pH} = 7$ ).

Ce chapitre sera séparé en trois parties. La première partie se base sur la détection des porosités ouvertes des revêtements avant corrosion. En effet, ces dernières sont souvent le point de commencement de la corrosion, notamment dans un milieu favorisant la corrosion localisée. La seconde repose sur des essais de polarisations cycliques afin d'étudier la corrosion localisée lors d'essais de corrosion forcée. Enfin la dernière partie est, quant à elle, établie sur le comportement des alliages de NiW dans le cadre de corrosion naturelle. Ainsi des immersions de 72h sont réalisées. Afin de caractériser la corrosion, des essais d'impédance électrochimique et de résistance à la polarisation sont effectuées à différents temps d'immersion. De plus, l'ensemble des surfaces après immersions ou polarisation cyclique est systématiquement observé par différentes techniques (MEB, optique) et les produits formés en surface sont caractérisés (Raman, EDS).

## A. Étude de la porosité des revêtements

### A.1 Répartition des porosités

Les revêtements de NiW présentent en milieu salin des potentiels d'abandon plus nobles que ceux des aciers, donc l'influence des porosités dans le comportement à la corrosion des pièces revêtues est cruciale. La détermination des taux de porosité ouverte s'avère nécessaire pour une meilleure compréhension et identification des mécanismes de corrosion en milieu salin des revêtements à base de nickel sur acier. Le test au ferroxyl, décrit dans la norme ISO 10309 : 1994 (repris en 2016), est un essai permettant d'identifier les porosités ouvertes dans le cas de revêtements « cathodiques » sur substrats ferreux. Il consiste à l'imprégnation de papier filtre d'une solution d'hexacyanoferrate de potassium qui est ensuite déposée sur une surface suffisante de revêtement. Ce dernier va venir interagir avec le substrat à travers les défauts ouverts, faisant apparaître une coloration bleutée à la surface du matériau associée à la présence des ions ferreux et conduisant à un complexe « bleu de prusse ». L'essai au ferroxyl, principalement visuel, permet ainsi de qualifier la porosité ouverte des revêtements. La géométrie, la distribution et la taille des pores sont alors étudiées après 10 min d'essai par l'intermédiaire de clichés présentés en Figures V.1 et V.2. De plus, la densité et la distribution des pores sont notamment explicitées dans le Tableau V.1. Dans un premier temps, la Figure V.1 représente les micrographies des surfaces des revêtements de référence ED et PVD (Ni et W). Les revêtements de Ni montrent des comportements différents suivant le procédé d'élaboration. Tout d'abord, les revêtements ED de Ni se distinguent par une très forte population de pores. Les pores issus de ces deux revêtements ont des surfaces classifiées comme petites et moyennes dans le Tableau V.1, comprises entre 0 et 5 mm<sup>2</sup>. Néanmoins, le nombre de porosités est plus important dans le cas du Ni citrate (26 porosités/cm<sup>2</sup> contre 18 porosités/cm<sup>2</sup> pour le Ni sulfamate), et exhibant également un peu de produits de corrosion noirs autour des porosités.

Bien que certaines porosités se regroupent pour le revêtement de Ni citrate, les deux revêtements ED de Ni montrent des porosités circulaires. Toutefois, les porosités ouvertes pour ces revêtements peuvent être notamment expliquées par la présence de pores proches de l'interface (Chapitre III cryofractures) sur les premiers microns. Cela pourrait en outre accélérer la formation de tâches bleutées lors du test au ferroxyl, réduisant ainsi le chemin à parcourir par la solution. Dans le cas du revêtement PVD de Ni, les porosités montrent des surfaces de porosités nettement plus importantes que les revêtements ED. Les porosités restent quasi circulaires. Au

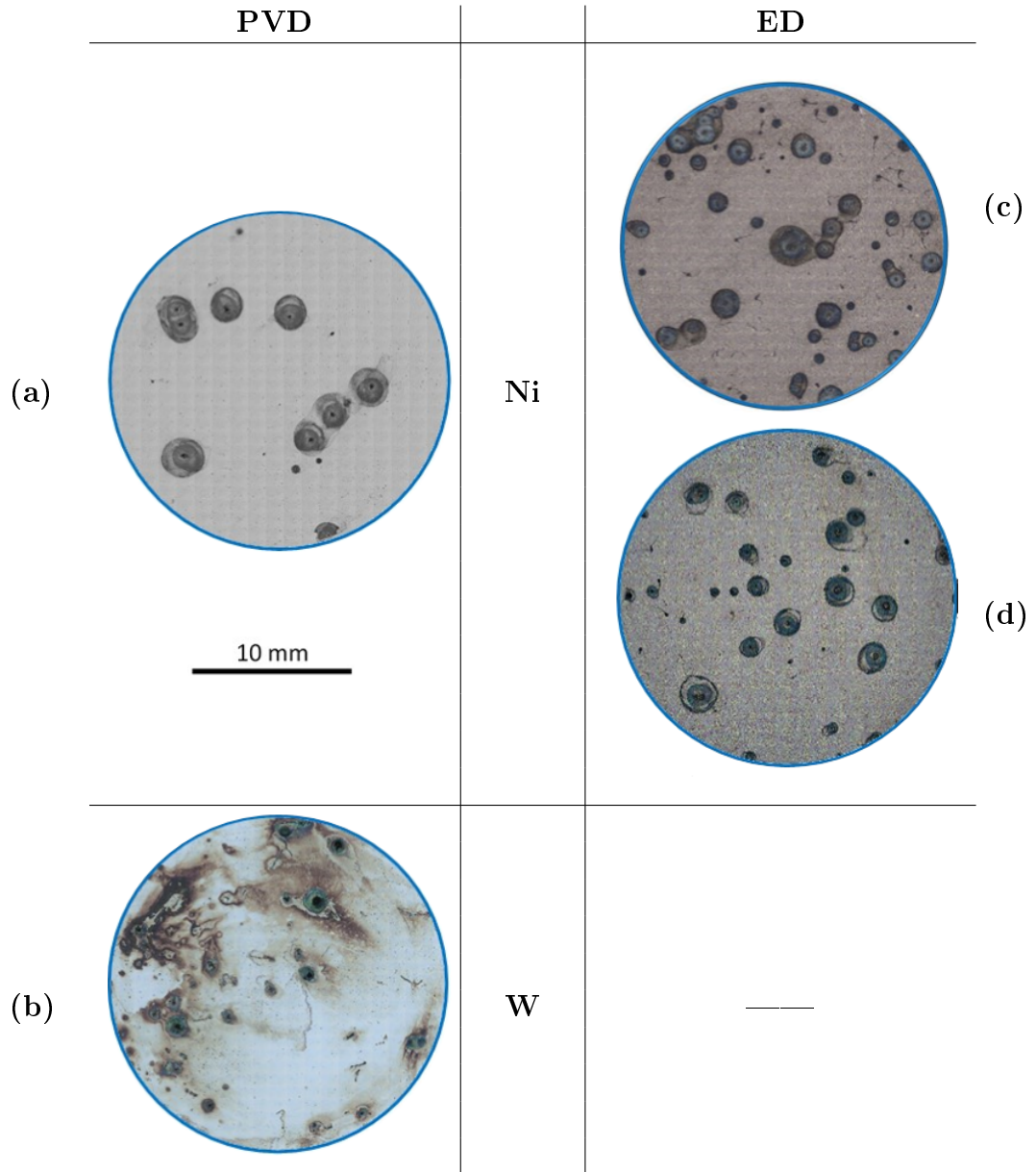


FIGURE V.1 – Micrographies des revêtements de référence (Ni et W) après 10 min de test au ferroxyl : (a) PVD Ni ; (b) PVD W ; (c) ED Ni citrate ; (d) ED Ni sulfamate.

contraire des revêtements ED, la disparité des tailles de porosités est moins importante et montre des surfaces bien supérieures à  $5 \text{ mm}^2$ . De plus, la densité de porosité est nettement plus faible (6 porosités /  $\text{cm}^2$ ). Ceci s'explique par la taille de grains ou d'entités nettement plus petite que pour les revêtements ED de Ni [Ernst, 1995]. Les travaux de Ma et al. montrent notamment que la taille des entités est fortement liée à la densité surfacique de porosités pour des tailles de grains inférieures à 50 nm [Ma et al., 2013]. Il est désormais possible de prédire que le revêtement PVD de Ni pourrait montrer une corrosion importante de par ses porosités larges. Le

revêtement PVD de W pur montre des caractéristiques différentes des autres revêtements PVD. En effet, il présente une forte dégradation localisée jusqu'à l'apparition de tâches très sombres, probablement issues de produits de corrosion du substrat. Néanmoins, les pores montrent des tailles relativement faibles, mais leur nombre est assez important.

Dans un second temps, une démarche similaire est effectuée pour les revêtements de NiW qui sont présentées en Figure V.2. De manière globale pour les revêtements ED, l'incorporation de W (de haut en bas de la Figure V.2) induit une diminution drastique du nombre de porosités, passant de 26 porosités / cm<sup>2</sup> à une valeur minimale de 1 porosité / cm<sup>2</sup> pour des teneurs respectives de 0 à 15 at.% en W. Tout d'abord, le revêtement ED de NiW4 at.% présente un nombre de porosités ouvertes assez important (10,5 porosités / cm<sup>2</sup>), qui reste très appréciable devant les revêtements ED de Ni (26 et 18 porosités / cm<sup>2</sup> respectivement pour le citrate et le sulfamate). De plus, la majorité des piqûres sont circulaires et quelques-unes se démarquent par leur forme allongée (vers le bas de la micrographie en Figure V.2.d). La surface des porosités reste également petite, se situant dans la gamme « 0 – 1 mm<sup>2</sup> ». Lors de l'ajout de plus fortes teneurs en W, les revêtements ED montrent toujours une surface de porosités comprise entre 0 et 1 mm<sup>2</sup>.

De plus, dans le cas de faibles teneurs (4 at.% et 7 at.%) en W, les revêtements montrent la présence de porosités non traversantes peu profondes (points blancs sur la Figure V.2), dû au dégagement d'hydrogène durant le procédé d'électrodéposition.

Les revêtements PVD montrent une diminution de la densité de porosités par cm<sup>2</sup>, bien qu'elle semble moins marquée que celle des revêtements ED. Tout d'abord, le revêtement PVD de NiW 4 at.% montre une forte distribution de porosités (28 porosités / cm<sup>2</sup>) bien supérieure au revêtement PVD de Ni (6 porosités / cm<sup>2</sup>). Dans un premier temps, il semblerait alors que le W déstabilise la matrice de Ni par son expansion et créant ainsi plus de porosités. Ce fort taux de porosité peut être notamment lié à la dispersion des gros amas de nodules évoquée dans la partie III.B.1. Ces dernières montrent de plus une surface moyenne de porosités comprise entre 0 et 5 mm<sup>2</sup> et restent néanmoins circulaires. Lors d'une incorporation de 7 at.% en W, le nombre de porosités diminue drastiquement passant de 28 à 5,5 porosités / cm<sup>2</sup>. Pour la dernière composition, le revêtement montre une densité de porosité / cm<sup>2</sup> encore légèrement atténuée, de l'ordre de 4,5 porosités / cm<sup>2</sup>.

Par conséquent, les tests au ferroxyl ont pu mettre en évidence un effet bénéfique du W quel que soit le procédé d'élaboration. Cela suggère alors une densification importante des revêtements avec l'augmentation de la teneur en W. Toutefois, pour les revêtements PVD est mise en évidence une plus forte sensibilité à la présence

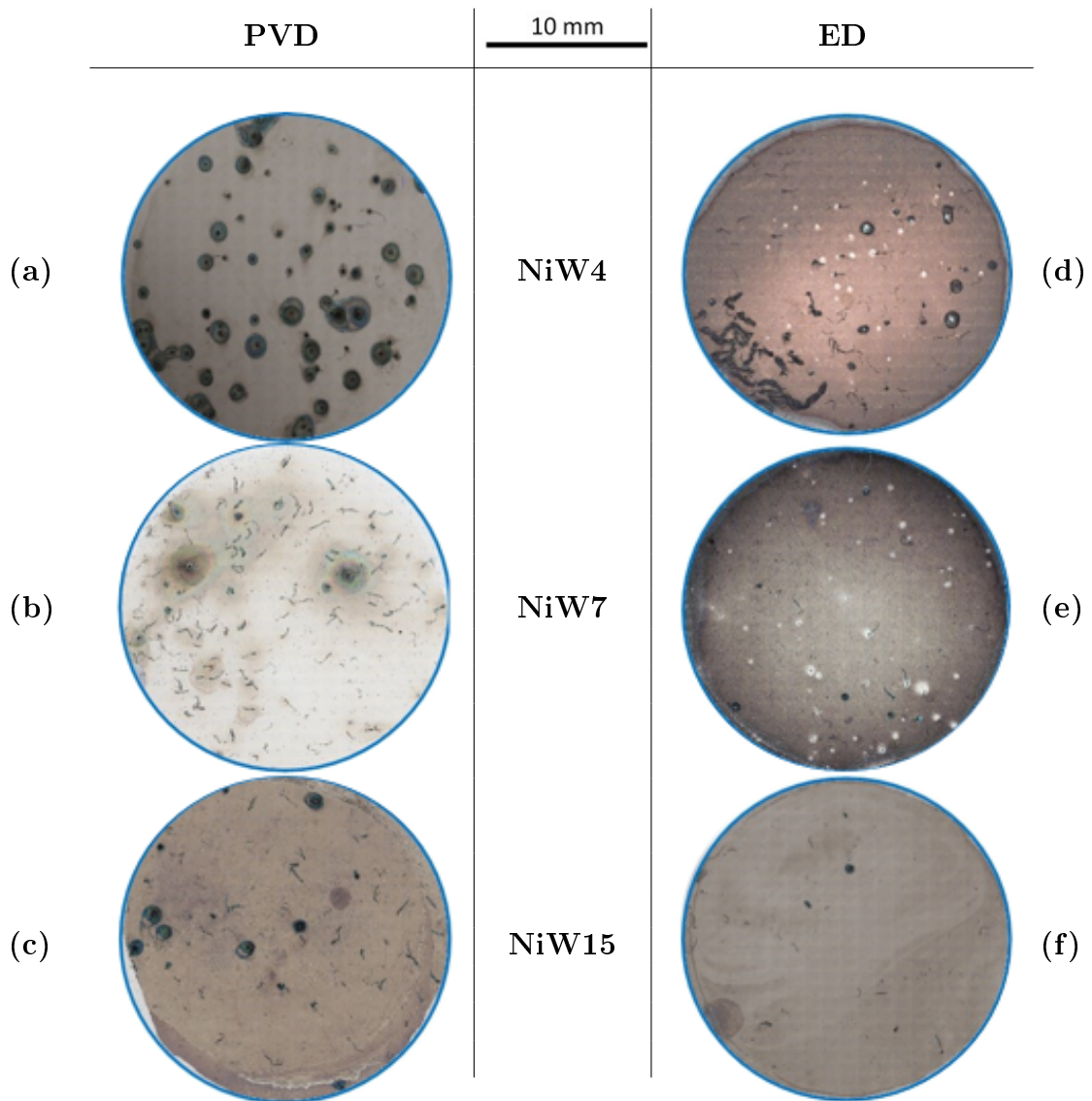


FIGURE V.2 – Micrographies des revêtements de NiW PVD et ED après 10 min de test au ferroxyl : (a) PVD NiW4; (b) PVD NiW7; (c) PVD NiW15; (d) ED NiW4; (e) ED NiW7; (f) ED NiW15

de porosités débouchantes. Quel que soit le procédé, il semble néanmoins difficile de s'en affranchir. Les revêtements ED montrent cependant une meilleure amélioration de la porosité avec le W. Cela évoque alors l'intervention de plusieurs paramètres supplémentaires liés à la métallurgie (taille de grains, texture, rugosité, ...). C'est dans cette direction que s'oriente la partie suivante.

## A.2 Relations entre porosités et paramètres métallurgiques

Bien que la porosité reste un facteur limitant en corrosion, elle peut dépendre de plusieurs facteurs métallurgiques ou chimiques. Nous explorons dans un premier



TABLE V.1 – Nombre de porosité par  $\text{cm}^2$  des revêtements de Ni et NiW, classées en fonction de leur taille (aire de surface)

Dépôts	Ni			W	
	ED Ni citrate	ED Ni sulfamate	PVD Ni	PVD W	
Taille moyenne ( $\text{mm}^2$ )	0 - 1	19	10	1,5	12
	1 - 5	6,5	8	3,5	1
	> 5	0,5	0	1	0
Densité de pores ( $\text{pores.cm}^{-2}$ )		26	18	6	13

Dépôts	NiW4		NiW7		NiW15		
	ED	PVD	ED	PVD	ED	PVD	
Taille moyenne ( $\text{mm}^2$ )	0 - 1	10,5	18	3,5	3,5	1	4
	1 - 5	0	9,5	0	1	0	0,5
	> 5	0	0,5	0	1	0	0
Densité de pores ( $\text{pores.cm}^{-2}$ )		10,5	28	3,5	5,5	1	4,5

temps l'influence de la composition chimique sur la présence de porosité ouverte. Ainsi la densité de porosité est tracée en fonction de la teneur en W en Figure V.3. La Figure V.3 récapitule les tendances évoquées dans la partie précédente. La tendance pour les revêtements PVD n'est pas si évidente. Le NiW 4 at.% montre une forte présence de porosités contrairement aux autres teneurs. Cela peut être expliqué notamment par la présence de nombreux amas en surface de ce même revêtement comme décrit dans le chapitre III. Cette macro-morphologie (amas) peut notamment être liée à un phénomène d'ombrage lors du procédé de dépôt [Mattox, 1996]. L'incorporation d'impuretés, qui peuvent se ségréger aux joints de grains, entraîne également la formation de défauts [Godon et al., 2011]. Dans notre étude, parmi les contaminations au sein des revêtements PVD, seul l'oxygène semble montrer une tendance et potentiellement expliqué la forte densité de porosité chez le NiW 4 at.%. Une très forte contamination en O (profils SIMS chapitre III) dans le revêtement de NiW 4 at.% peut ainsi perturber la microstructure et induire une augmentation de défauts. Pour les autres revêtements PVD, la Figure V.3 montre une évolution peu marquée de la présence globale des porosités ouvertes avec la teneur en W. Dans le cas des revêtements ED, l'évolution de la densité de pores en fonction de la teneur en W est plus marquée. Le nombre de porosités ouvertes diminue avec la teneur en W. De plus, les plus grosses porosités disparaissent dès l'incorporation de W. Par conséquent, la teneur en W semble être un facteur très important dans l'atténuation des porosités ouvertes pour les dépôts électrolytiques, mais d'autres paramètres métallurgiques évoluent et peuvent contribuer à une évolution du taux de porosité.

La Figure V.4 présente l'évolution de la densité de porosités en fonction de la rugosité et de la taille de grains.

Étant donné une rugosité relativement constante, la densité de porosités ne

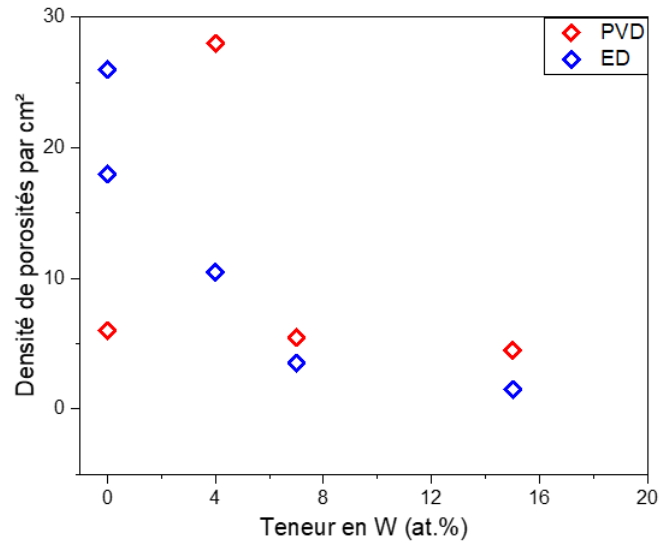


FIGURE V.3 – Influence de la composition sur la porosité ouverte

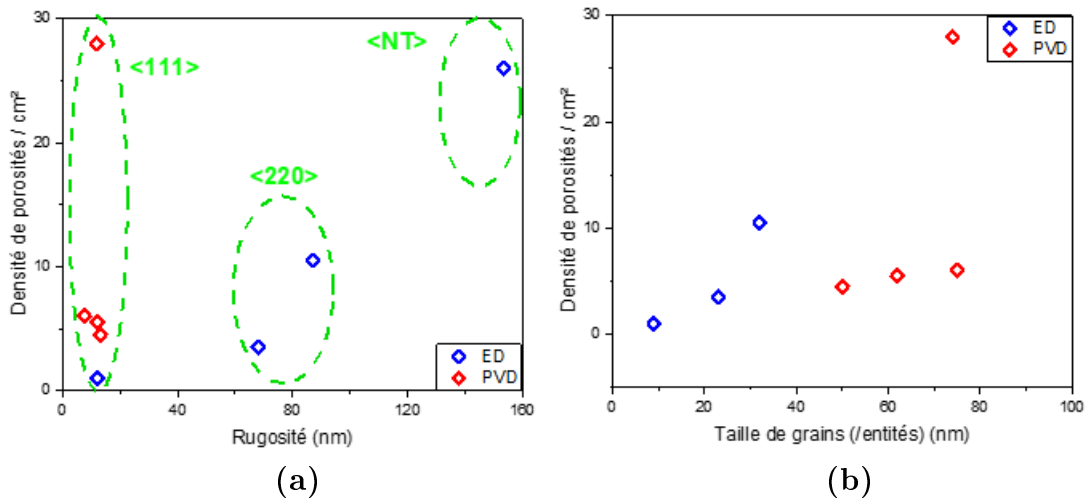


FIGURE V.4 – Influence des paramètres morphologiques sur la porosité ouverte : (a) Rugosité ; (b) Taille de grains / entités

semble pas affectée par la rugosité moyenne des revêtements PVD. A l'inverse, les revêtements ED montrent une corrélation entre rugosité et densité de porosités. De ce fait, l'augmentation de la rugosité implique une augmentation de la densité de porosités. De plus, la rugosité étant liée à la texture cristallographique (Chapitre III), on peut remarquer que la texturation selon le plan  $\langle 111 \rangle$  entraîne des dépôts avec peu de porosités. Dans une démarche similaire, la densité de porosités a été mise en relation avec la taille de grains. Cette relation ne permet pas d'accéder à une tendance pour les revêtements PVD. A l'inverse pour les revêtements ED, la présence de porosités augmente avec la teneur en W. De même, la densité de porosités est également tracée en fonction de la taille de grains. La Figure V.4 montre ainsi

une augmentation de la densité de porosités avec la taille de grains. Les lacunes macroscopiques dans le cas de grosses tailles de grains sont colmatées dans le cas de plus petites tailles de grains. Certains auteurs ont de plus mis en avant une influence de la rugosité et de la morphologie pour des revêtements électrodéposés [Popov et al., 1980].

## B. Comportement à la corrosion en milieu salin après 1h d’immersion

En premier lieu, le comportement des différents revêtements est étudié par la réalisation d’essais potentiodynamiques. Ces derniers consistent en un suivi du potentiel d’abandon pendant 1h suivi d’une courbe de polarisation cyclique réalisée sur une plage de potentiel allant de  $-0,15 \text{ V}/E_{OCP}$  à  $1 \text{ V}/ECS$  à une vitesse de balayage de  $0,2 \text{ mV}/s$ . Cela permettra d’identifier par la suite les différents modes de corrosion qui peuvent se produire sur les revêtements. Dans cette partie sera d’abord discutée l’évolution des potentiels d’abandon, puis l’évolution des courbes de polarisation cyclique. Les résultats établis dans cette partie sont issus d’essais potentiodynamiques répétables. Une seule courbe/image sur les 2 ou 3 essais effectués est présentée pour chaque revêtement dans cette étude.

### B.1 Évolution du potentiel d’abandon

Dans un premier temps, le potentiel libre est enregistré durant 1h avant chaque essai de polarisation. Ces évolutions sont présentées dans la Figure V.5 pour les substrats et les métaux purs et dans la Figure V.5 pour les revêtements de NiW ED et PVD.

Le potentiel d’abandon de l’acier décroît progressivement en fonction du temps. Cette évolution est typique de celle observée en milieu salin et traduit le recouvrement progressif de la surface de l’acier par les produits de corrosion [Zou et al., 2012]. Pour le Ni massif, le potentiel d’abandon s’anoblit progressivement lors de l’immersion et tend à se stabiliser au bout de 1h vers  $-0,25 \text{ V}/ECS$ . Ce comportement est typique de la formation d’une couche passive en surface [Onyeachu et al., 2017]. Bien que la valeur initiale ( $t = 0 \text{ s}$ ) du potentiel d’abandon soit supérieure à celle du Ni massif, les revêtements ED de Ni montrent également un anoblissement du potentiel sur les premiers instants d’immersion. Aucune différence notable est considérée entre le revêtement de Ni citrate et de Ni sulfamate malgré la différence de taille de grains. Par rapport au Ni massif, les valeurs initiales de potentiel sont légèrement

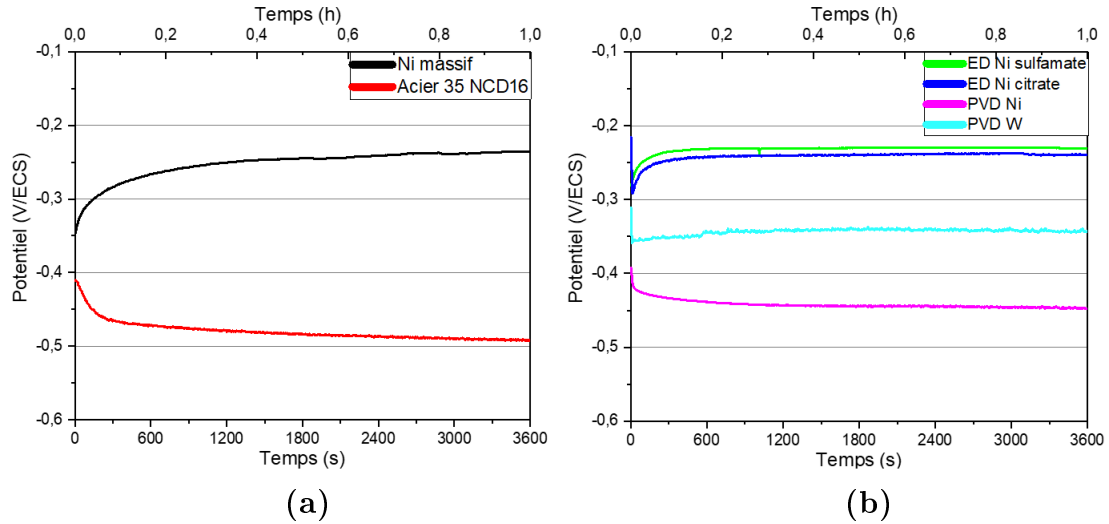


FIGURE V.5 – Evolutions des potentiels d'abandon des substrats (a) et des revêtements de référence (Ni et W) (b) lors d'une immersion d'une heure

plus nobles pour les revêtements ED de Ni. Cela s'explique par la diminution de la taille de grains et donc par l'augmentation de la fraction volumique de joints de grains qui pourrait favoriser la formation de la couche passive [Qin et al., 2010]. A l'inverse, le revêtement PVD de Ni montre une diminution du potentiel d'abandon très marquée dès les premières minutes d'immersion. Il se stabilise par la suite aux alentours de  $-0,45$  V/ECS, se localisant très proche du potentiel de l'acier. De par les porosités évoquées dans la partie précédente, le revêtement PVD de Ni montre alors un comportement mixte entre celui du nickel et de l'acier. Le revêtement PVD de W (courbe cyan dans la Figure V.5.b), montre un potentiel d'abandon très stable tout au long de l'immersion à une valeur de  $-0,35$  V / ECS. Par ailleurs, les travaux de Guo [Guo and Kwok, 2020] dédiés au comportement à la corrosion en milieu NaCl d'alliage Cu-W obtenus par métallurgie des poudres ont montré une tendance similaire, avec un potentiel d'abandon du W pur plus négatif ( $-0,45$  V/ECS pour un pH de 7). Néanmoins, ils démontrent une très grande résistance à la corrosion en milieu salin des revêtements de W.

De manière globale, quel que soit le procédé d'élaboration, l'incorporation de W tend à décaler le potentiel d'abandon vers les potentiels plus négatifs (Figure V.6). Toutefois, la plage de ces potentiels reste entre  $-0,30$  V/ECS et  $-0,45$  V/ECS au bout de 1h, ne dépassant pas la valeur de l'acier ( $-0,48$  V/ECS). Dans le cas des revêtements ED, les revêtements de NiW 7 at.% et de 15 at.% ont un comportement similaire à l'inverse du revêtement de NiW 4 at.%. En effet, ce dernier se positionne ( $-0,30$  V/ECS) entre les revêtements de Ni ( $-0,25$  V/ECS) et les revêtements de NiW de fortes teneurs. Par ailleurs, pour les revêtements ED, quelle que

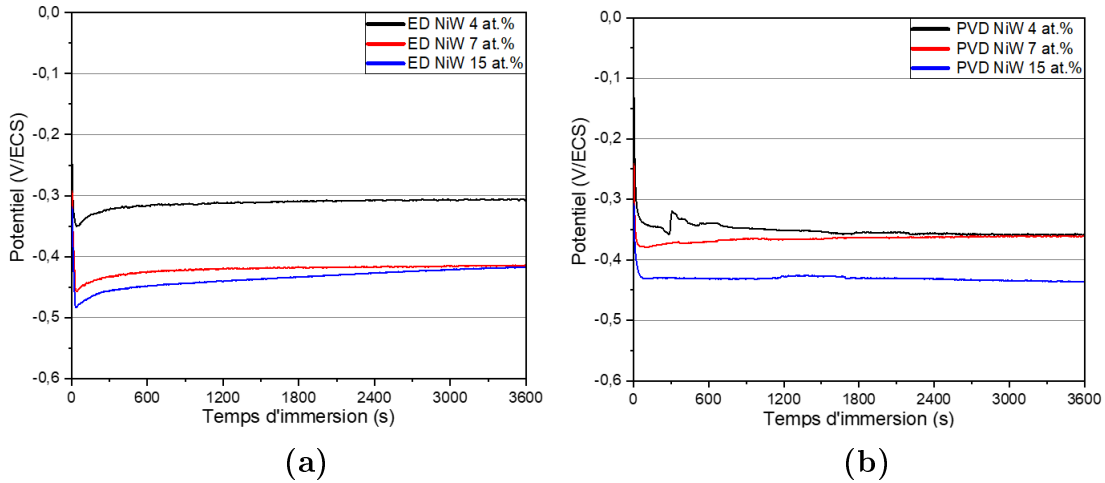


FIGURE V.6 – Evolutions du potentiel d’abandon pendant une heure d’immersion des revêtements de NiW sur substrat acier : (a) ED ; (b) PVD.

soit la teneur en W, un léger anoblissement du potentiel d’abandon aux premiers instants de l’immersion est constaté. Concernant les revêtements PVD de NiW, les teneurs 4 at.% et 7 at.% ont un comportement similaire avec un potentiel d’abandon à 1h égal. Ces deux revêtements s’identifient plus au revêtement PVD de W. A l’inverse, le revêtement PVD de NiW 15 at.% révélant un potentiel plus négatif (- 0,42 V/ECS), est plus associé au revêtement PVD de Ni. Pour résumer, les revêtements Ni et NiW ont un potentiel d’abandon compris entre -0,2 V/ECS et -0,42 V/ECS. Ce dernier semble dépendre de la teneur en W. Le revêtement NiW 15 at.% ED ou PVD montre un potentiel d’abandon plus négatif que les autres revêtements. Lors de l’immersion, il n’est pas observé de formation de piqûres et l’impact de la porosité est susceptible d’influencer la réponse du revêtement. La valeur plus négative du potentiel d’abandon pour les alliages NiW 15 at.% pourrait s’expliquer par l’influence du couplage galvanique acier/revêtement à travers les porosités ouvertes du dépôt. Des essais d’immersion de plus longues durées sont nécessaires pour mieux appréhender le mécanisme de dégradation spécifique de ces alliages NiW 15 at.% et notamment de l’effet de l’incorporation du W qui pourrait également induire un décalage du potentiel d’abandon vers des valeurs plus négatives [Guo and Kwok, 2020].

## B.2 Courbes de polarisation des revêtements après 1h d’immersion

Les essais potentiodynamiques cycliques ont été réalisés sur les différents revêtements. Ces essais permettent de déterminer le potentiel de corrosion et la densité

B. COMPORTEMENT À LA CORROSION EN MILIEU SALIN APRÈS 1H  
D'IMMERSION

de courant de corrosion par l'extrapolation des droites de Tafel. Ces dernières sont tangentes à la partie linéaire de la partie cathodique et/ou anodique au voisinage du potentiel de corrosion. D'autres paramètres tels que le potentiel de corrosion localisée peuvent être extraits des courbes de polarisation. Ces paramètres sont résumés dans le Tableau V.2 pour les substrats et dans le Tableau V.3 pour les revêtements ED et PVD. Les courbes de polarisation sont également présentées en Figure V.7 pour les substrats et les revêtements purs et en Figure V.8 pour les revêtements de NiW.

TABLE V.2 – Paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisations pour les substrats

	Substrats massifs	
	Nickel	Acier 35 NCD 16
$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	0,4	61
$E_{corr}$ (V/ECS)	-0,25	-0,49
$i_{pass}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	2,3	-
$E_{corr,loc}$ (V/ECS)	-0,14	-

TABLE V.3 – Paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisations pour les revêtements de Ni et de NiW

	Ni		PVD	NiW4		NiW7		NiW15		PVD
	ED citrate	ED sulfamate		ED	PVD	ED	PVD	ED	PVD	
[W] (at.%)		0		4	3,3		7	15	16,6	100
$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	0,25	0,05	0,66	0,58	0,71	2,5	0,9	4,8	2,9	1,9
$E_{corr}$ (V/ECS)	-0,25	-0,23	-0,36	-0,29	-0,34	-0,40	-0,36	-0,40	-0,42	-0,35
$i_{pass}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	1,7	0,5	5,3	2,5	5,7	3	14	-	-	-
$E_{corr,loc}$ (V/ECS)	0,02	0,1	-0,06	0,01	0,17	0,12	0,39	-	-0,29	

Le substrat acier montre un potentiel de corrosion proche de - 0,5 V/ECS, comparable à celui relevé dans la littérature [Creus et al., 2012]. Celui-ci montre une corrosion uniforme, conduisant à la formation d'oxo-hydroxydes de fer. La densité de courant de corrosion est à environ  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>, ce qui correspond à une vitesse de corrosion estimée à 1,2 mm/an en supposant que la densité de courant de corrosion reste constante. Lors du balayage retour, le potentiel de corrosion relevé est plus négatif résultant du recouvrement de l'électrode par les produits de corrosion et de l'augmentation de la rugosité de surface suite à la dissolution du matériau. De même,

le Ni massif montre un potentiel de corrosion proche de  $-0,25$  V/ECS, également comparable à la littérature [Ahmadi and Guinel, 2013]. La courbe anodique du Ni massif montre un court palier de passivation, qui est immédiatement suivi d'une hausse importante de la densité de courant. Cette dernière est due à l'amorçage de piqûres en surface qui entraîne la dissolution du Ni en solution.

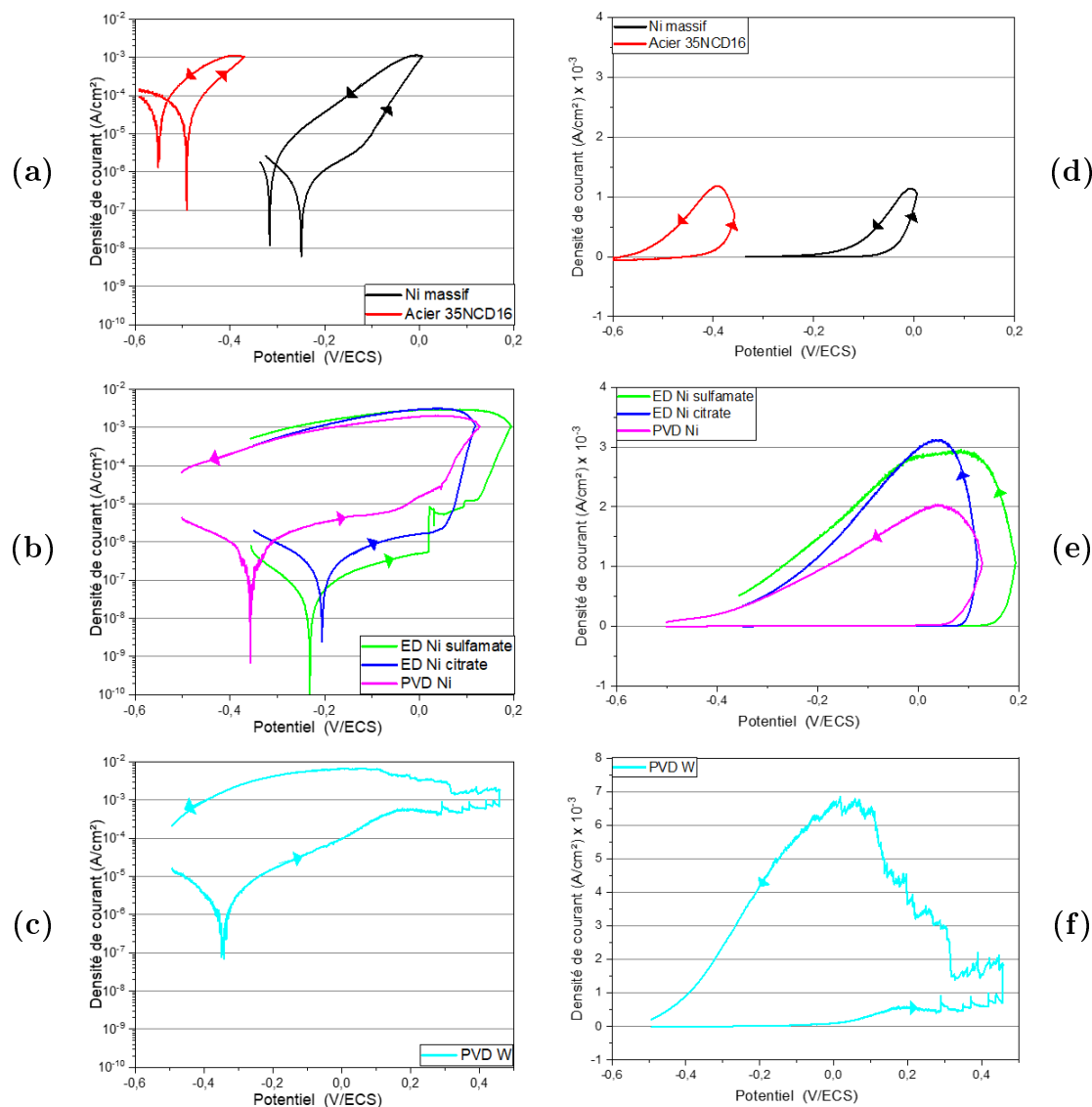


FIGURE V.7 – Courbes de polarisation des substrats (Acier et Ni) et des revêtements purs après une heure d’immersion en milieu salin : (a) (d) Substrats ; (b) (e) Revêtements ED et PVD de Ni ; (c) (f) Revêtements PVD de W

Quant aux revêtements ED de Ni, on note des différences dans les valeurs des paramètres électrochimiques issues des essais potentiodynamiques. Néanmoins, l’allure des courbes est similaire car ils montrent tous un comportement passif. Ce phénomène de passivation est bien plus important pour les revêtements de Ni que pour le Ni massif. On note également que la densité de courant de passivation est

plus faible dans le cas du Ni sulfamate que pour le Ni citrate. Le Tableau V.3 montre notamment un coefficient 3 entre les deux revêtements (respectivement  $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  contre  $1,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Cette différence semble liée essentiellement au taux de porosités plus important pour le Ni citrate. De même, cette hypothèse est notamment validée par le potentiel de corrosion localisée (ou piqûres), qui est plus important dans le cas du Ni sulfamate ( $0,1 \text{ V} / \text{ECS}$  contre  $0,02 \text{ V} / \text{ECS}$  pour le Ni citrate). De plus, au vu de l'hystérésis, le Ni citrate montre une boucle plus petite, impliquant un plus faible nombre de piqûres créées. Un dernier paramètre peut également jouer sur le potentiel de corrosion localisée est la rugosité. Plusieurs travaux font ressortir qu'une forte rugosité entraîne une piqûration plus importante [Esmailzadeh et al., 2018] [Toloei et al., 2013]. Comme évoqué dans le Chapitre III, les rugosités sont respectivement de  $68,5 \text{ nm}$  et de  $153,5 \text{ nm}$  pour le Ni sulfamate et le Ni citrate, entraînant une meilleure résistance à la piqûration du Ni sulfamate. Le revêtement PVD de Ni montre un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives par rapport aux revêtements ED de Ni. Étant donné la surface des porosités ouvertes évoquée dans la partie 1, le potentiel de corrosion est ici très dépendant de l'état de surface et du couplage galvanique avec le substrat acier. Néanmoins, un pseudo-palier de passivation est observé avec une densité de courant associée de  $5,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Le potentiel de piqûre est également plus négatif ( $- 0,06 \text{ V}/\text{ECS}$ ) que les revêtements ED. De ce fait, le revêtement PVD de Ni semble moins résistant à la corrosion localisée que les revêtements ED de Ni. De même, le revêtement PVD de W montre une densité de courant de corrosion plus forte que les autres revêtements et une cinétique d'oxydation traduisant une dissolution uniforme sur une large plage de potentiel anodique puis, à partir de  $0,1 \text{ V}/\text{ECS}$ , un pseudo-palier de passivité est obtenue en raison de la formation d'oxydes de tungstène [Lillard et al., 1998] [Kabi et al., 2009] [Guo and Kwok, 2020]. Tous les revêtements présentés ci-dessus sont ainsi soumis à la corrosion localisée.

Concernant les revêtements de NiW quel que soit le procédé d'élaboration (Figure V.8), une diminution du potentiel et une augmentation de la densité de courant de corrosion sont observées avec la teneur en W. Selon la teneur en W et le procédé d'élaboration, les mécanismes de corrosion sont différents. Pour les revêtements ED, au-delà de 7 at.% en W, le potentiel de corrosion ne semble plus évoluer significativement avec la teneur en W. Les revêtements ED 7 at.% et 15 at.% montrent un comportement assez similaire. En effet, le potentiel de corrosion est identique et la cinétique de réaction est très rapide. Ils présentent de plus 1 à 2 pics d'activité liés à la formation d'oxydes, similairement au revêtement de W [Królikowski et al., 2009] [Lloyd et al., 2004]. Ces auteurs mettent particulièrement



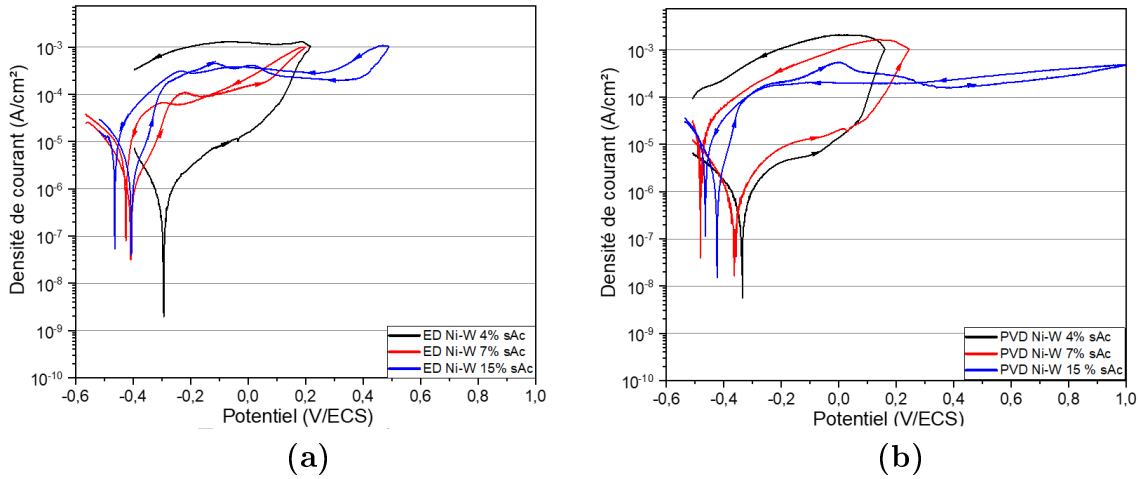


FIGURE V.8 – Courbes de polarisations des revêtements de NiW : (a) ED ; (b) PVD.

en avant que la dissolution du Ni est favorisée de par la formation d'oxydes de W. Bien que le revêtement de NiW 15 at.% comporte une faible hystérésis, Lloyd et al. expliquent que les oxydes de W forment un film insensible aux ions chlorures augmentant ainsi la résistance à la corrosion localisée [Lloyd et al., 2004]. Concernant les revêtements PVD, un déplacement du potentiel de corrosion vers les potentiels négatifs et une augmentation de la densité de courant de corrosion sont notés avec la teneur en W. Néanmoins, les revêtements PVD de NiW 4 at.% et 7 at.% montrent une tendance comparable, à l'inverse du revêtement de NiW 15 at.%. Tout d'abord, le potentiel de corrosion localisée ne semble pas affecté par la teneur en W pour des teneurs de 4 at.% et 7 at.%. Étant donné la valeur de potentiel de corrosion similaire pour le PVD Ni, il est possible que ce dernier soit influencé par le couplage galvanique avec le substrat. Le revêtement de NiW 15 at.% montre une valeur de potentiel de corrosion plus négative et bien différente des autres teneurs. De plus, la densité de courant de passivation augmente avec la teneur en W (Tableau V.3). Par ailleurs, ni de passivation ni de potentiel de corrosion localisée ne sont observés sur la courbe de polarisation du NiW 15 at.%. Ce dernier se comporte similairement au revêtement ED de NiW15 at.%.

### B.3 Observations de l'état de dégradation des revêtements

Après les essais de polarisation, la dégradation des revêtements est observée optiquement. Les différents clichés des revêtements sont montrés dans la Figure V.9 pour les substrats et les revêtements purs et dans la Figure V.10 pour les revêtements ED et PVD de NiW.

Comme évoqué dans la partie B.1, l'acier montre un recouvrement total des

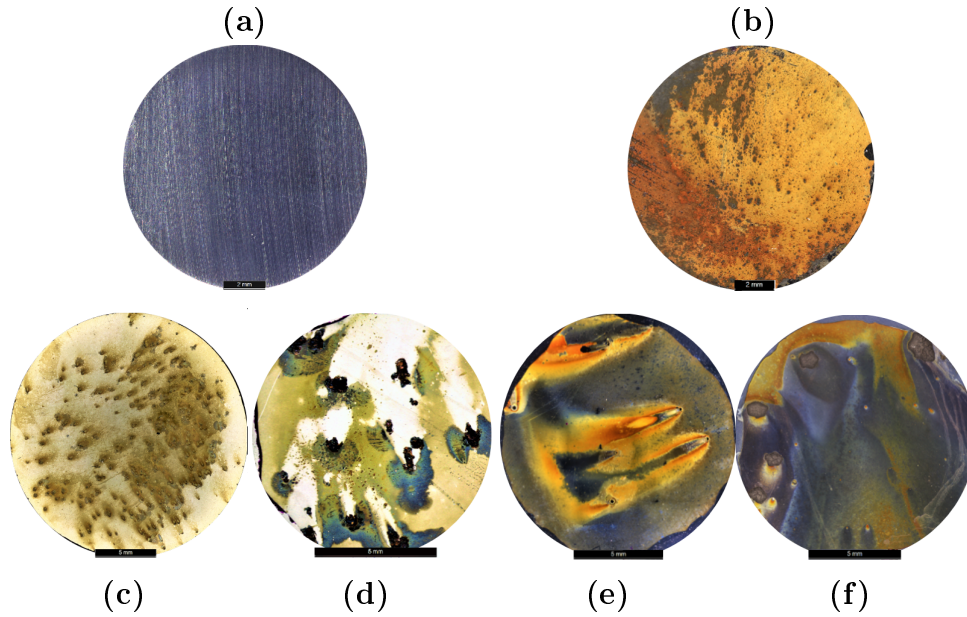


FIGURE V.9 – Observations optiques après polarisation des substrats massifs et des revêtements de référence : Nickel massif (a) ; Acier massif (b) ; ED Ni sulfamate (c), ED Ni citrate (d), PVD Ni (e) et PVD W (f)

produits de corrosions formés suite à la polarisation cyclique. Ces derniers sont de la lépidocrocite  $\gamma$ -FeOOH et sont typiques des produits de corrosion formés lors des premières heures d'immersion des aciers en milieu salin [Duboscq et al., 2018]. Quant au Ni massif, il ne montre pas de changement avant et après polarisation cyclique. De manière plus macroscopique (pas de micrographie), on peut imaginer une corrosion localisée à travers un film de passivation préétabli, étant donné l'existence d'une hystérésis importante. L'état de surface après polarisation cyclique des revêtements (Figure V.9) présente une corrosion localisée et de ce fait un état oxydé très important. Les mécanismes de corrosion semblent différents. Dans un premier temps, les revêtements ED montrent un mécanisme de piqûration sévère, avec une densité de piqûration très élevée pour le Ni sulfamate comparée au Ni citrate. Le revêtement Ni citrate montre une piqûration moins importante mais avec une taille de piqûres plus élevée (de l'ordre de  $500 \mu\text{m}$ ). Ces dernières comportent bien plus de produits de corrosion en surface et à l'intérieur des piqûres. En effet, de la lépidocrocite a pu être observée proche des piqûres et un peu d'oxyde de Ni recouvre la surface de l'échantillon (tâches bleues). Le revêtement ED Ni sulfamate met en avant des produits de corrosion uniquement autour des piqûres. Ces derniers sont en grande quantité des hydroxychlorures de Ni-Fe [Refait and Genin, 1997] et en plus petite quantité de la lépidocrocite. La distinction des produits de corrosion entre les deux revêtements de Ni s'expliquent par la rapide passivation du Ni citrate par rapport au Ni sulfamate.

Tout d'abord, le Ni citrate, passivé, aura moins tendance à se lier avec le fer pour former des oxydes que dans le cas du Ni sulfamate partiellement passivé [Ralston and Birbilis, 2010]. Pour les revêtements PVD de Ni et W, ils présentent un recouvrement quasi-total de produits de corrosion. Ces derniers sont généralement des oxydes de fer, observables dans la Figure V.9. La partie orangée correspond alors à la lépidocrocite sur les deux revêtements. La partie noire décrit la maghemite de formule  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  uniquement pour le revêtement de W. On constate une dégradation très importante du revêtement. Toutefois, par spectrométrie Raman, le revêtement de W montre une bande à  $945\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de l'étirement de la liaison  $\text{W} = \text{O}$ . Bien que la quantité de l'oxyde soit faible, celui-ci peut-être  $\text{WO}_2$  ou  $\text{WO}_3$ . Cet oxyde explique notamment la présence d'un pseudo-pic très peu marqué aux alentours de 0,17 V/ECS sur la courbe de polarisation. Ainsi la corrosion localisée est trop importante pour que le film d'oxyde protège la surface.

Lors d'une incorporation de W dans la matrice de Ni, deux comportements se distinguent. Cela se traduit essentiellement par la nature des oxydes formés en surface. Quel que soit le procédé, le revêtement de NiW 4 at.% montre une forte corrosion localisée du substrat à travers les porosités ouvertes et les piqûres formées. Une expansion des produits de corrosion, en l'occurrence la lépidocrocite, est constatée. Le revêtement PVD présente une dégradation plus marquée notamment de par une différence de couleur des produits de corrosion entre les deux procédés (Figure V.10). Dans le cas du revêtement ED, cette différence s'explique par la présence d'un oxyde de tungstène en faible quantité, confirmé par une bande à  $955\text{ cm}^{-1}$  par analyses Raman. Pour le revêtement de NiW 7 at.%, la nature des produits de corrosion et le comportement semble très différent selon le procédé. Tout d'abord, le revêtement PVD montre une forte corrosion localisée où des produits du fer (toujours de la lépidocrocite) émergent de plusieurs piqûres. A l'inverse, le revêtement ED semble colmater les défauts amorcés, favorisant la formation de produits de corrosion à base de W. Dans ce dernier cas, les oxydes recouvrent presque toute la surface. L'état de surface se corrèle alors bien avec les courbes de polarisations cycliques. De plus, les oxydes de W en surface confirment également les travaux de Lloyd [Lloyd et al., 2004] explicités lors de la présence de pics anodiques à de fortes densités de courants. Enfin, pour les revêtements de NiW 15 at.%, ils présentent des oxydes de Ni et de W de couleur très intense, avec quelques corrosions localisée associées à la dissolution du fer pour le revêtement PVD. Au contraire des autres teneurs en W, l'expansion des produits de corrosion du fer est rapidement limitée par les oxydes de Ni (en vert). Au contraire, le revêtement ED ne semble pas présenter de piqûration traversante. De par la formation d'oxydes, le W apporte ainsi

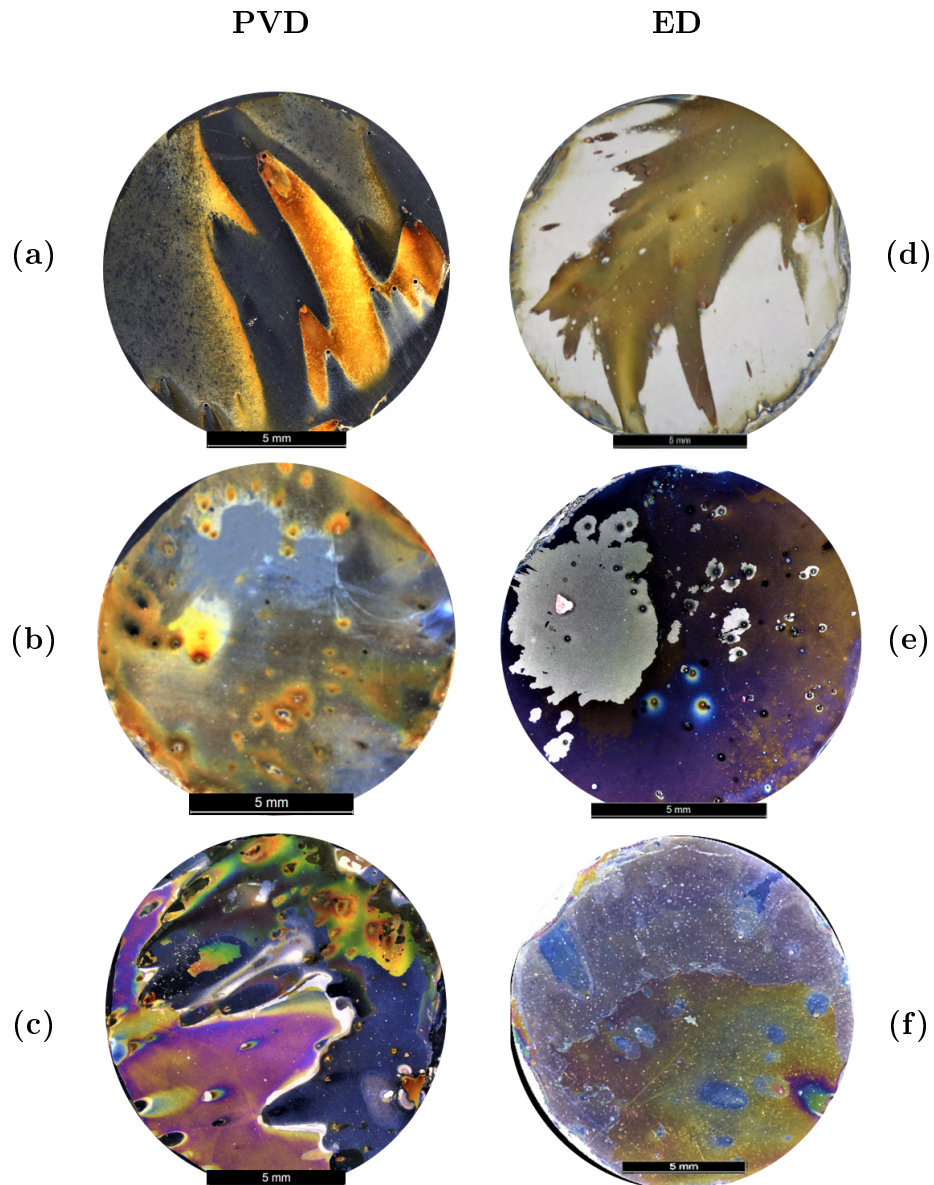


FIGURE V.10 – Observations optiques après polarisation des revêtements de NiW : (a) PVD NiW4; (b) PVD NiW7; (c) PVD NiW15; (d) ED NiW4; (e) ED NiW7; (f) ED NiW15

un blocage partiel de la surface, réduisant ainsi la corrosion localisée et l'atteinte du substrat. Néanmoins, une forte incorporation est nécessaire et une teneur de 15 at.% semble un bon compromis. La formation d'oxydes de W se corrèle assez bien avec les courbes de polarisation. En effet, les courbes de polarisation des alliages à forte teneur en W présentent des pics d'oxydation pour des valeurs importantes de potentiel anodique (aux alentours de 0 V / ECS) traduisant la formation de plusieurs oxydes de W. D'après le diagramme de Pourbaix du W dans l'eau pure (présenté en Annexe VIII), deux candidats peuvent participer à la réaction de formation de ce

même oxyde. Ces derniers sont  $\text{WO}_2$  et / ou  $\text{WO}_3$  de nombre d'oxydation respectifs IV et VI. Lors de l'anoblissement du potentiel, l'oxyde  $\text{WO}_2$  se transforme en  $\text{WO}_3$ . Le passage d'un état d'oxydation à un autre pourrait expliquer la présence de ces pics d'oxydation observés pour de fortes polarisations anodiques, conduisant ainsi la présence d'un pseudo-palier. Certains auteurs mettent également en avant une formation d'ions tungstates  $\text{WO}_4^{2-}$  formés à partir de W métalliques ou de l'oxyde  $\text{WO}_2$  [Guo and Kwok, 2020].

## B.4 Influence des paramètres métallurgiques

La métallurgie des revêtements est un facteur influençant la résistance à la corrosion. Ainsi les évolutions des paramètres électrochimiques ( $E_{corr}$ ,  $E_{corr,loc}$ ,  $i_{corr}$ ,  $i_{pass}$ ) sont étudiées avec la composition chimique et la taille de grains. Dans un premier temps, la Figure V.11 présente l'évolution du potentiel de corrosion avec la teneur en W et la taille de grains. Pour les revêtements ED, l'incorporation de W conduit à une diminution du potentiel de corrosion qui se rapproche de celui du substrat. En effet, le revêtement de Ni étant plus noble que l'acier (Figure V.5.a) se comporte comme une cathode et l'acier comme anode dans le cas d'un couplage. Ce dernier est moins fort dans le cas d'un revêtement de NiW. Les revêtements PVD montrent une tendance similaire, dû à l'émergence des produits de corrosion du fer. Néanmoins, l'évolution du potentiel d'abandon semble moins marquée lors de l'augmentation de la teneur en tungstène. Si nous regardons l'évolution du potentiel de corrosion, mesuré après 1h d'immersion en fonction de la taille de grains, un anoblissement est observé lorsque la taille de grains augmente. Pour les faibles tailles de grains, la mesure du potentiel de corrosion résulte d'un compromis entre plusieurs facteurs métallurgiques (taille de grains, fraction et nature des joints de grains, texture...) et la composition chimique. La Figure V.11 montre clairement que l'incorporation du tungstène influe sur la valeur du potentiel de corrosion de l'alliage. Le potentiel d'abandon de l'alliage NiW 15at.% tend vers la valeur du potentiel d'abandon reporté dans la littérature à  $-0,45$  V/ECS pour du W pur obtenu par métallurgie des poudres après 1h d'immersion en solution 3,38 m.% NaCl à pH 7 [Guo and Kwok, 2020]. Une démarche similaire est faite pour la densité de courant de corrosion. La Figure V.12 donne l'évolution de la densité de courant de corrosion en fonction de la teneur en W (Figure V.12.a) et de la taille de grains (Figure V.12.b). La Figure V.12.a montre que la densité de courant de corrosion augmente légèrement lorsque la teneur en W augmente ou lorsque la taille de grains diminue (Figure V.12.b). La taille de grain est fortement liée à l'incorporation de W dans le cas des dépôts ED. L'augmentation de la densité de courant de corrosion peut s'expliquer

par l'incorporation de tungstène mais des paramètres métallurgiques peuvent aussi avoir un effet similaire comme notamment l'augmentation de la densité de joints de grains [Królikowski et al., 2009].

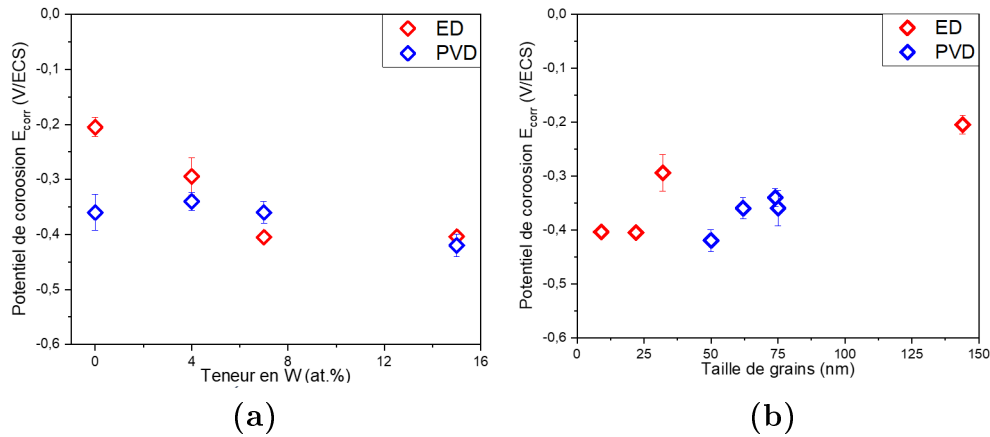


FIGURE V.11 – Évolution du potentiel de corrosion en fonction des paramètres métallurgiques : (a) Teneur en W ; (b) Taille de grains.

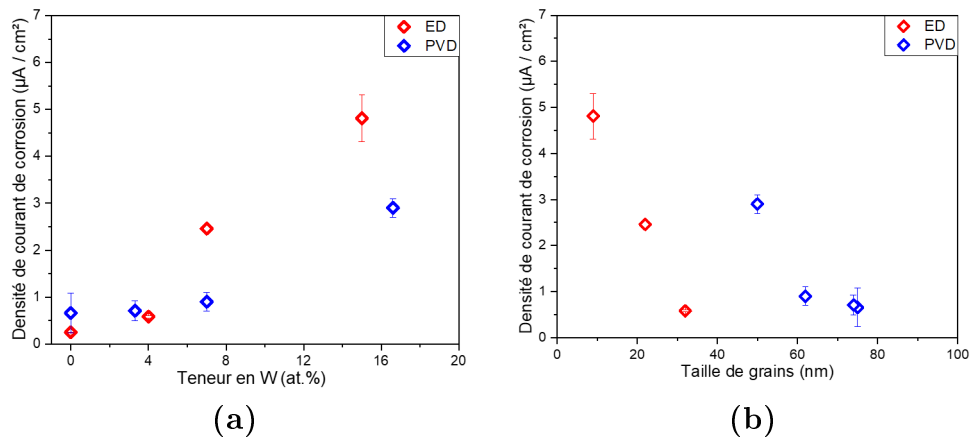


FIGURE V.12 – Évolution de la densité de courant de corrosion en fonction des paramètres métallurgiques : (a) Teneur en W ; (b) Taille de grains.

Les travaux de Sriraman et al. [Sriraman et al., 2007] mettent notamment en avant que cette augmentation de la densité de courant est due à l'augmentation de la fraction volumique de joints de grains et de jonctions triples. Il est notamment connu que les joints de grains ont de plus hautes énergies que le grain lui-même et sont ainsi chimiquement plus actifs. Le fait d'augmenter la fraction volumique des régions intercrystallines augmentent alors la réactivité de surface [Ralston and Birbilis, 2010]. De plus, Sriraman et al. [Sriraman et al., 2007] mettent également en évidence une corrosion uniforme pour les plus petites tailles de grains et une corrosion plutôt localisée pour les plus grandes tailles de grains.

Les paramètres issus de la corrosion localisée sont également étudiés en fonction de la teneur en W et/ou de la taille de grains. Tout d’abord, nous pouvons constater que la densité de courant dans le domaine de passivité augmente avec la teneur en W pour les deux catégories de revêtements. La couche « passive » devient de moins en moins protectrice avec l’incorporation de W, ce qui est conforme avec les travaux de la littérature [Królikowski et al., 2009] [Sriraman et al., 2007]. Pour des teneurs élevées en W (15 at.%), l’alliage NiW présente un comportement actif avec une évolution de la densité de courant anodique traduisant une dégradation uniforme. L’incorporation du W semble déstabiliser de manière considérable le film passif, probablement par l’incorporation d’oxyde de tungstène dans la composition de ce dernier. L’évolution du potentiel de piqûres est très étroitement liée à l’évolution de la stabilité du film passif [Do, 2019].

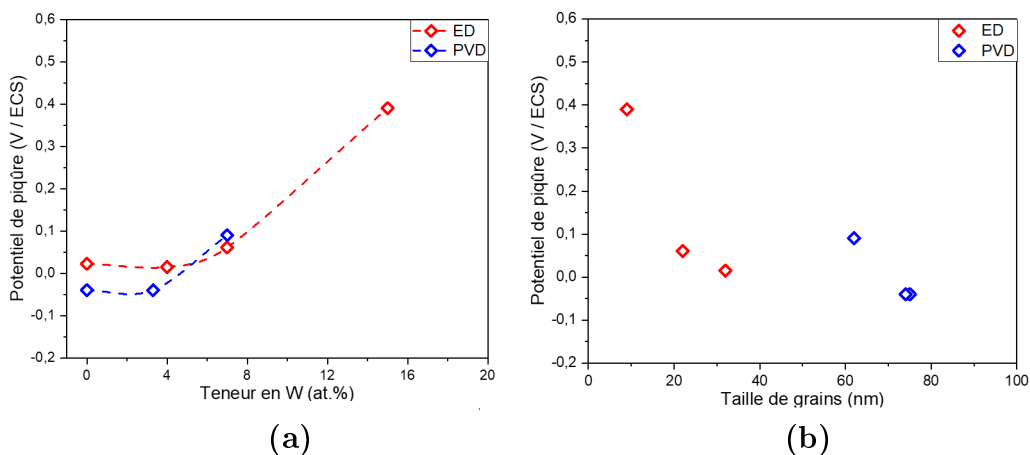


FIGURE V.13 – Évolution du potentiel de piqûre en fonction des paramètres métallurgiques : (a) Teneur en W ; (b) Taille de grains.

Dans un premier temps, le potentiel de piqûre ( $E_{piq}$  ou  $E_{corr,loc}$ ), présenté en Figure V.13, se stabilise sur les faibles teneurs en W puis augmente drastiquement pour les plus fortes teneurs en W, quel que soit le procédé d’élaboration. De manière logique, on observe une tendance inversée pour la taille de grains, c’est-à-dire que le potentiel de piqûre diminue avec l’augmentation de la taille de grains. Étant donné qu’un grand nombre de défauts est présent dans les films passifs de Ni [Mishra et al., 2004], la corrosion localisée est très dominante dans le cas de faibles teneurs en W. Lors d’une plus forte teneur en W (15 at.%), la formation d’oxydes de W, visibles sur la surface des revêtements (Partie B.3), entraîne un décalage du potentiel de piqûre vers les potentiels positifs.

Pour résumer, dans le cadre de corrosion forcée, les revêtements PVD montrent une piquuration assez forte qui conduit à la formation de produits de corrosion du fer. Toutefois, le revêtement PVD de NIW15 présente en complémentarité des produits de corrosion du fer une couche d'oxydes de Ni et de W. Dans le cas des revêtements ED, un comportement similaire est observé. Néanmoins, la couche d'oxyde de Ni et de W semble bien plus protectrice pour les revêtements de NiW 7 et 15 colmatant les porosités ouvertes et les piqûres engendrées. De plus, les résultats ci-dessus indiquent une cinétique de passivation faible et une déstabilisation du film passif, à cause d'une augmentation des régions intercrystallines (joints de grains et triples jonctions).

## C. Étude en immersion longue durée

Les essais de polarisation accélère les mécanismes réactionnels se produisant lors du vieillissement des aciers revêtus en milieu salin. Il est important de pouvoir suivre l'évolution du comportement des pièces revêtues lors d'immersion de longue durée sans polarisation externe. Le suivi du potentiel d'abandon lors d'essai d'immersion de 72h renseigne sur l'évolution de l'état de surface des pièces revêtues et des mesures ponctuelles de résistance de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique donneront des informations sur l'évolution des cinétiques de dégradation. En parallèle des mesures électrochimiques, des mesures de dosage des métaux lors de prélèvement de solution par absorption atomique et ICP seront présentées. La deuxième partie sera consacrée à la caractérisation des états de surface après les essais de corrosion. La détermination de la nature des produits de corrosion donne une information importante sur les mécanismes de corrosion. Des analyses en coupes transverses seront présentées.

### C.1 Étude des mécanismes de dégradation lors d'immersions de longue durée

#### C.1.1 Évolution du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation en fonction du temps

##### C.1.1.a Comportements des matériaux massifs

Dans cette partie, le potentiel d'abandon est mesuré durant 72h d'immersion. En parallèle, des observations visuelles sont faites à des temps donnés durant chaque



immersion. Cette corrélation entre observations et évolution du potentiel d'abandon permet ainsi de mettre en évidence plusieurs phénomènes (formation de couches d'oxydes, corrosion localisée par piqûres, ...). Des mesures de  $R_p$  se rajoutent tout au long de l'immersion. Dans un premier temps, seuls les substrats sont présentés dans la Figure V.14.

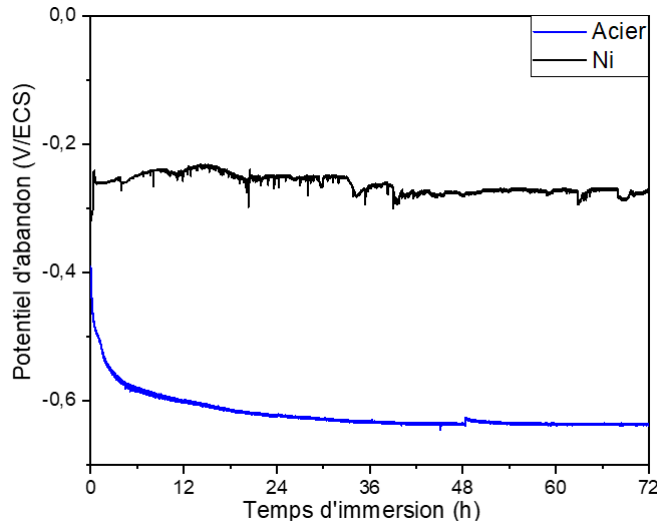


FIGURE V.14 – Évolutions du potentiel d'abandon des substrats acier et Ni lors d'immersion de 72h en milieu salin

Le nickel massif montre un anoblissement rapide du potentiel d'abandon lors des premières heures d'immersion, conformément aux essais présentés dans la littérature [Kathavate et al., 2020]. Puis le potentiel se stabilise aux alentours de  $-0,25$  V / ECS. Bien que stable, l'évolution du potentiel présente quelques perturbations. Dans ce milieu, le nickel se recouvre d'un film passif qui en présence d'ions chlorures peut se déstabiliser [Kim and Oriani, 1988] par l'amorçage de piqûres métasles qui se repassivent rapidement sur le nickel, expliquant les légères oscillations de potentiel d'abandon qui surviennent lors de l'immersion. Les observations visuelles lors de l'immersion ne montrent pas d'attaque sévère du nickel massif lors de l'immersion. Pour l'acier, le potentiel d'abandon débute aux alentours de  $-0,5$  V / ECS, valeur proche de celle évoquée pour les courbes de polarisations cycliques. Lors de l'immersion, l'acier présente une corrosion de type généralisé et il se recouvre progressivement de produits de corrosion de couleur orangée. Ceci conduit à un décalage du potentiel d'abandon vers des valeurs plus négatives en limitant l'accès de l'oxygène dissous vers l'interface métal/solution [Kathavate et al., 2020]. L'étude du comportement en immersion des métaux purs : acier et nickel en milieu salin permet d'identifier les mécanismes de corrosion propre à ces deux matériaux. Les potentiels d'abandon respectifs du nickel et de l'acier se situent aux environs de  $-0,25$  V/ECS et de  $-0,5$

V/ECS. De plus, le nickel a tendance à se passiver dans le milieu salin avec des phénomènes de corrosion localisée peu intenses qui déstabilisent progressivement le film passif, tandis que l'acier subit une corrosion de type généralisé.

### C.1.1.b Comportements en immersion des revêtements de métaux purs sur acier

L'étude du comportement en immersion des revêtements de métaux purs sur substrat acier est présentée en Figure V.15. Les revêtements de Ni déposés par ED et PVD présentent des évolutions de potentiel d'abandon légèrement différentes.

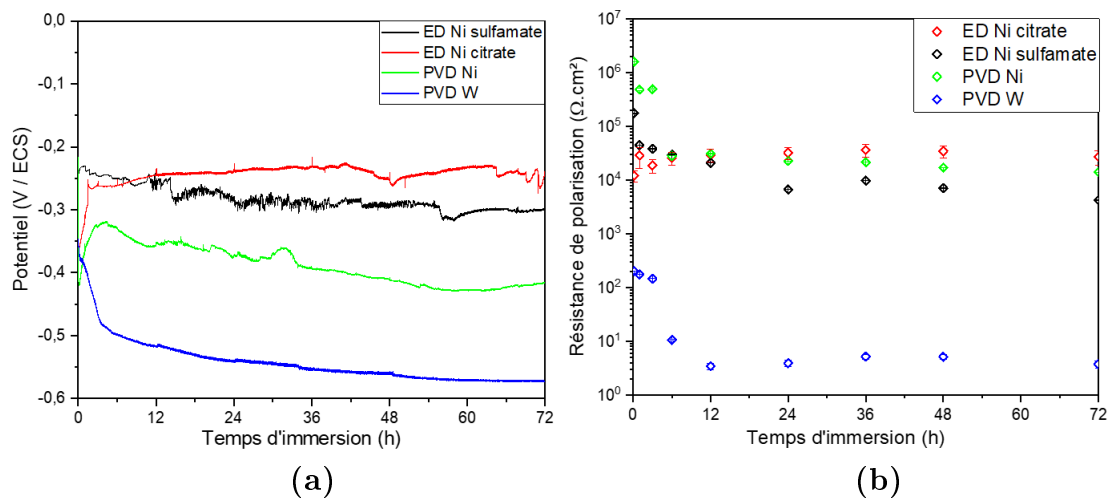


FIGURE V.15 – Évolutions du potentiel d'abandon (a) et de la résistance de polarisation (b) des revêtements purs (Ni, W) après 72h d'immersion en milieu salin

Le revêtement ED Ni sulfamate présente un potentiel d'abandon initial d'environ -0,24 V/ECS. Pendant les premières heures d'immersion, un léger anoblissement du potentiel d'abandon est observé et cette tendance est conforme avec l'évolution du potentiel d'abandon mesurée lors de l'essai potentiodynamique. L'anoblissement du potentiel est lié à la passivation progressive du nickel dans ce milieu neutre salin. Après environ 3h d'immersion, le potentiel d'abandon diminue régulièrement pour atteindre des valeurs proches de -0,3 V/ECS après 72h d'immersion. Le décalage du potentiel d'abandon vers des valeurs plus négatives s'accompagne en parallèle d'une diminution continue de la résistance de polarisation, qui diminue quasiment d'un facteur 10 lors des 72h d'immersion. Ces évolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation après 3h d'immersion sont typiques de la dégradation du substrat à travers les porosités ouvertes du dépôt de nickel. En effet, les observations visuelles montrent la présence de produits de corrosion orangés se formant durant

l'essai qui suggèrent l'influence de porosité ouverte. La formation des produits de corrosion dans les porosités ouvertes permet un colmatage partiel ce qui limite la baisse de la résistance de polarisation. Pour le revêtement ED Ni citrate, le potentiel d'abandon initial est d'environ - 0,37 V/ECS. Le potentiel s'anoblit rapidement sur les premières heures d'immersion jusqu'à environ - 0,26 V/ECS. Puis à partir de 12h d'immersion, le potentiel s'anoblit très lentement pour atteindre une valeur quasi stable d'environ - 0,24 V/ECS. Lors des premières heures d'immersion, la différence de comportement entre les deux revêtements électrolytiques de nickel peut s'expliquer soit par une différence notable de taux de contamination de surface ou soit par des variations de paramètres métallurgiques (texture et taille de grains). En effet, le dépôt ED Ni citrate présente une taille de grains plus faible, soit une densité de joints de grains plus importante. Conformément aux travaux de Sriraman et al. [Sriraman et al., 2007], l'augmentation de la fraction de joints de grains conduit à une augmentation de la réactivité, ce qui favorise rapidement la formation d'un film passif sur le dépôt de nickel citrate. La plus forte réactivité en lien avec les paramètres métallurgiques se traduit aussi par la valeur de  $R_p$  qui est la plus faible parmi les dépôts de nickel pur au début de l'immersion. Pour des durées d'immersion plus grandes, le potentiel d'abandon se stabilise et les valeurs de  $R_p$  augmentent graduellement. Le taux de porosité des dépôts ED Ni citrate, évalué à travers les tests au ferroxyl, est légèrement supérieur à celui du Ni sulfamate mais celui-ci se compose d'une densité de pores de petites tailles plus élevées. L'anoblissement rapide du potentiel d'abandon suggère un colmatage rapide des porosités ouvertes limitant ainsi l'effet galvanique avec le substrat et le comportement se rapproche alors de celui du nickel massif.

Les revêtements PVD de Ni montrent une évolution de potentiel d'abandon différente de celles des dépôts ED. Le potentiel d'abandon initial est d'environ - 0,42 V/ECS et il s'anoblit rapidement pendant les premières heures d'immersion jusqu'à environ - 0,32 V/ECS. Les valeurs initiales de  $R_p$  sont très élevées, dépassant la valeur de  $1 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$  après 1h d'immersion. Ce dépôt de nickel présente une taille de grain (ou d'entité) estimée à environ 75 nm, conduisant à une forte densité de joints de grains [Qin et al., 2010]. L'anoblissement rapide du potentiel d'abandon serait lié à l'impact des joints de grains dans les mécanismes de passivation du nickel (Figure V.5) [Rofagha et al., 1991] [Qin et al., 2010]. A partir de 3 h d'immersion, le potentiel d'abandon et la valeur de  $R_p$  diminuent progressivement en lien avec la présence d'une dégradation localisée au niveau des défauts débouchants du film. Les observations visuelles confirment cette tendance et révèlent la formation de nombreuses « piqûres » avec une expansion lente de produits de corrosion de l'acier

qui recouvrent toute la surface après 72h d'immersion. Le potentiel d'abandon se stabilise dès l'apparition des produits de corrosion du substrat. Les revêtements de Ni présentant une taille de grains supérieure à 50 nm (et une taille d'entités de 75 nm) montrent un phénomène de passivation rapide lors des premiers instants d'immersion. Dû à la surface des porosités ouvertes moins importante, le vieillissement du revêtement ED Ni citrate semblent favoriser un colmatage des défauts ouverts, ce qui se traduit par une valeur quasi constante de  $R_p$  lors de l'immersion. Pour les dépôts PVD Ni, la présence de porosité ouverte de grande dimension ne favorise pas le colmatage, conduisant à une dissolution préférentielle du substrat. Le revêtement Ni sulfamate, submicrométrique, est soumis directement aux porosités ouvertes. Le comportement en immersion des revêtements de Ni pur est dépendant des liens entre état métallurgique (taille de grains, texture, ...), la forme, taille et densité de porosité ouverte.

Le revêtement PVD W (courbe bleue) montre une diminution drastique du potentiel passant de - 0,36 V /ECS à - 0,57 V/ECS. Les observations visuelles montrent l'apparition et la formation de produits de corrosion orangés du substrat dès le début de l'immersion. Ces produits de corrosion pourraient se former au niveau des porosités ouvertes du film. A partir de 6h d'immersion, une zone locale du revêtement est dégradée et laisse apparaître des produits de corrosion de couleur noirâtre. Nous pouvons supposer que la corrosion localisée du substrat au niveau des défauts conduise à des décollements du dépôt, laissant à nu le substrat. La coloration noirâtre observée serait liée à la formation de produits de corrosion de fer mélangés, et particulièrement dans cette étude de la magnétite et de la rouille verte chlorurée [Colomban et al., 2008]. Durant la totalité de l'immersion, plusieurs zones locales se forment. Durant l'immersion, la  $R_p$  diminue progressivement durant les premières heures en lien avec la réactivité du W en milieu salin à pH 7 et des dégradations localisées à travers les porosités ouvertes. A partir de 4h d'immersion, une diminution rapide de la  $R_p$  est observée et confirme la dégradation importante du substrat à travers les pores ouverts.

### C.1.1.c Comportements en immersion des revêtements de NiW sur acier

L'étude du comportement en immersion des revêtements NiW sur substrat acier est présentée en Figure V.16. Les revêtements ED et PVD de NiW montrent des évolutions de potentiel et de résistance de polarisation relativement comparables.

Pour les dépôts NiW 4 at.% issus des procédés ED ou PVD, les valeurs de po-

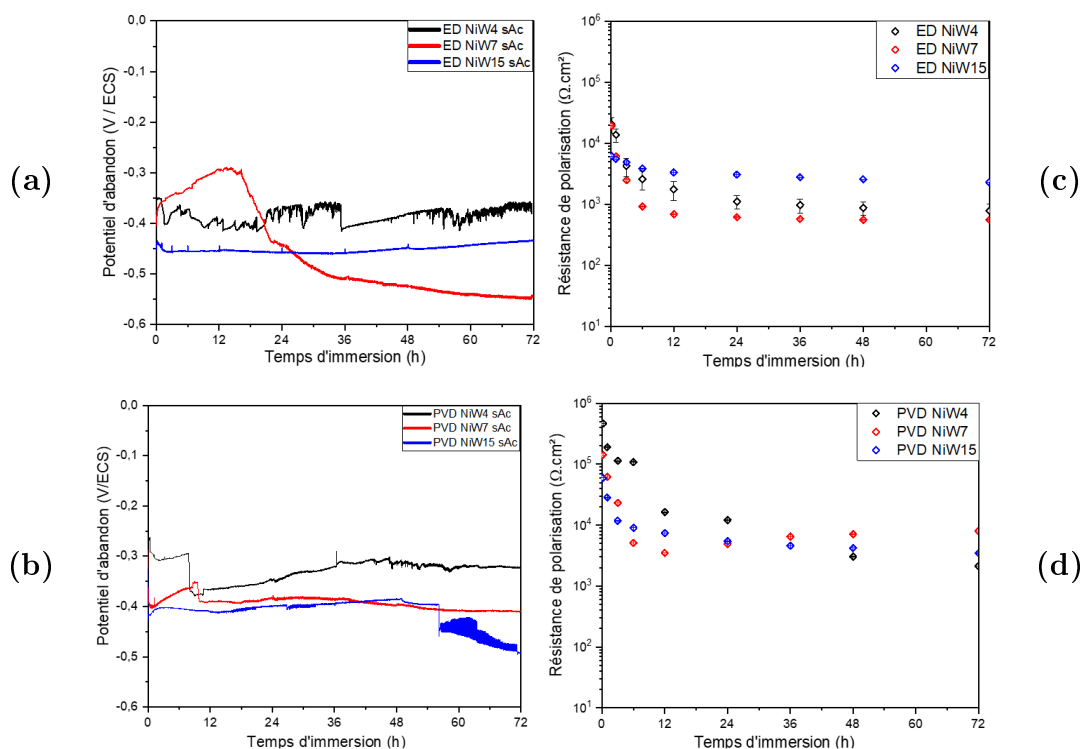


FIGURE V.16 – Évolutions du potentiel d’immersion des revêtements ED (a et c) et PVD (b et d) de NiW après 72h d’immersion en milieu salin

tentiel d’abandon sont relativement stables. Après 72h d’immersion, les valeurs de potentiel d’abandon tendent vers des valeurs similaires entre -350 et -380 mV/ECS. Lors de l’immersion, les valeurs de  $R_p$  diminuent en raison de dégradations localisées se produisant sur les dépôts de NiW conduisant à la formation de produits de corrosion orangés en surface, notamment visible sur le dépôt PVD. Pour le dépôt ED, il n’est pas mis en évidence d’émergence de produits de corrosion orangé issus de la corrosion du substrat, suggérant un colmatage des pores mais la réactivité du dépôt ED est supérieure à celle du dépôt PVD.

Pour les revêtements NiW 7 at.%, on note pour les deux dépôts un léger anoblissement du potentiel d’abandon pendant les premières heures d’immersion suivi d’une diminution plus ou moins marquée de ce dernier. Dans le cas du dépôt ED, la formation d’un film d’oxyde (de couleur violet-bleu) sur la totalité de la surface est notamment observé du début de l’immersion jusqu’à environ 14h. Ce dernier explique l’anoblissement du potentiel d’abandon, cependant la couche d’oxyde formée n’offre qu’une protection partielle. En effet, la résistance de polarisation montre une diminution sur ces premiers instants. Au-delà de 14h, une corrosion localisée apparaît entraînant la mise à nu du substrat. Des produits de corrosion orangés commencent à se former et à s’étendre sur une large partie de la surface. Cette

observation visuelle permet de comprendre la diminution significative du potentiel d'abandon jusqu'à une valeur de  $-0,55$  V/ECS traduisant la dissolution du substrat à travers les porosités ouvertes. Durant cette évolution, la résistance de polarisation se stabilise vers  $800 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , suggérant le manque d'effet protecteur des produits de corrosion à base de fer. Pour le revêtement PVD, le potentiel d'abandon diminue très lentement après 12h d'immersion, suggérant un compromis entre dissolution du substrat à travers les porosités ouvertes et oxydation du revêtement NiW. La résistance de polarisation montre une diminution importante de la  $R_p$  en début d'essai en lien avec l'oxydation du dépôt et la formation des oxydes en surface, puis une légère remontée est observée à partir de 12h d'immersion.

Enfin, les dépôts NiW 15 at.% présentent une certaine stabilité du potentiel d'abandon lors de l'immersion, notamment pour les dépôts ED. Pour ce dernier, la résistance de polarisation montre une très légère diminution lors de l'immersion traduisant une évolution de la surface des revêtements en lien avec la couche de produits de corrosion. On peut alors prédire la formation rapide d'une couche protégeant le revêtement. Pour le revêtement PVD, le potentiel d'abandon est relativement stable, puis un décrochage important vers 56h d'immersion se produit. Visuellement, cela correspond à la création de 3 à 4 piqûres et donc à l'émergence de produits de corrosion orangés. Cependant, tout au long de l'immersion, il est observé visuellement qu'une couche d'oxyde de couleur violet-vert se formant sur la totalité de la surface. La résistance de polarisation diminue lentement lors de l'immersion en raison d'une évolution de la surface lors de la formation de produits de corrosion.

**Pour résumer, les revêtements ne réagissent pas de manière identique vis-à-vis de la corrosion. Les revêtements ED et PVD de Ni et de NiW de faible teneur en W ont tendance à présenter une corrosion localisée, entraînant la formation de produits de corrosion du substrat à travers les porosités ouvertes des films. Les revêtements PVD semblent extrêmement sensibles aux porosités ouvertes lors des immersions de longue durée. Pour les plus faibles teneurs en W, les revêtements ED présentent un comportement mixte lié à la formation d'oxyde suite à la dissolution du dépôt NiW et à l'attaque localisée du substrat à travers les porosités ouvertes. Pour des incorporations plus fortes en W, le comportement à la corrosion semble remarquable avec formation d'une couche de produits de corrosion qui assure une protection complémentaire et limite les effets de couplage galvanique à travers les défauts.**

## C.2 Caractérisation des états de surface après corrosion

### C.2.1 Observations de surface après corrosion

Dans cette partie, les observations de surface sont faites à deux niveaux. Le premier niveau, macroscopiquement, permet une vision globale de la corrosion. Le second niveau, microscopiquement, permet d'observer de manière plus détaillée les différents oxydes formés en surface.

#### C.2.1.a Morphologies à un niveau macroscopique

Dans une même continuité de présentation, les substrats sont observés optiquement après 72h d'immersion et sont présentés dans la Figure V.17.

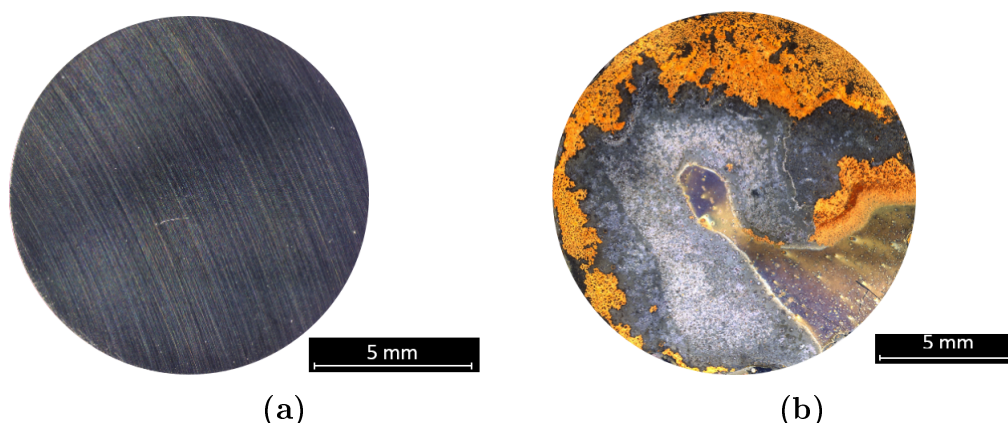


FIGURE V.17 – Observations optiques de l'état de surface après corrosion naturelle du Ni massif (a) et de l'acier (b)

Le Ni massif ne montre pas de corrosion visible. Néanmoins, quelques micro-points blancs peuvent se distinguer et être associés à des micro-piqûres. Étant donné l'évolution du potentiel d'abandon, le Ni massif se passive rapidement. A l'inverse, l'acier montre clairement des produits de corrosion orangés qui se sont détachés lors du séchage de l'échantillon et qui recouvraient la quasi-totalité de la surface de l'échantillon. Les revêtements purs de Ni et W sur substrat acier sont observés optiquement après 72h d'immersion et sont présentés dans la Figure V.18. Dans un premier temps, les revêtements de Ni montrent des états de surface assez différents. Dans le cas du revêtement ED Ni citrate, celui-ci ne montre aucun défaut généré par la corrosion, de manière similaire au Ni massif (Figure V.18). Alors que le Ni sulfate montre deux gros défauts relarguant des produits de corrosion sur une grande partie de la surface. De plus, étant donné la couleur de ces produits, il est possible

de prédire que les produits de corrosion du fer soient très peu présents voire inexistant. Le reste de la surface semble néanmoins peu corrodée. Les revêtements ED de Ni montrent une bonne résistance à la corrosion de manière globale. A l'inverse, le revêtement PVD Ni présente une surface entièrement recouverte de produits de corrosion orangés. Les piqûres sont plus nombreuses que pour le Ni sulfamate et sont notamment débouchantes. Néanmoins, le film formé semble très fin et relativement peu adhérent. Bien que la taille de grains soit plus faible pour le PVD Ni, ce comportement en corrosion est essentiellement dû à un taux de porosités ouvertes bien supérieur que pour les revêtements ED.

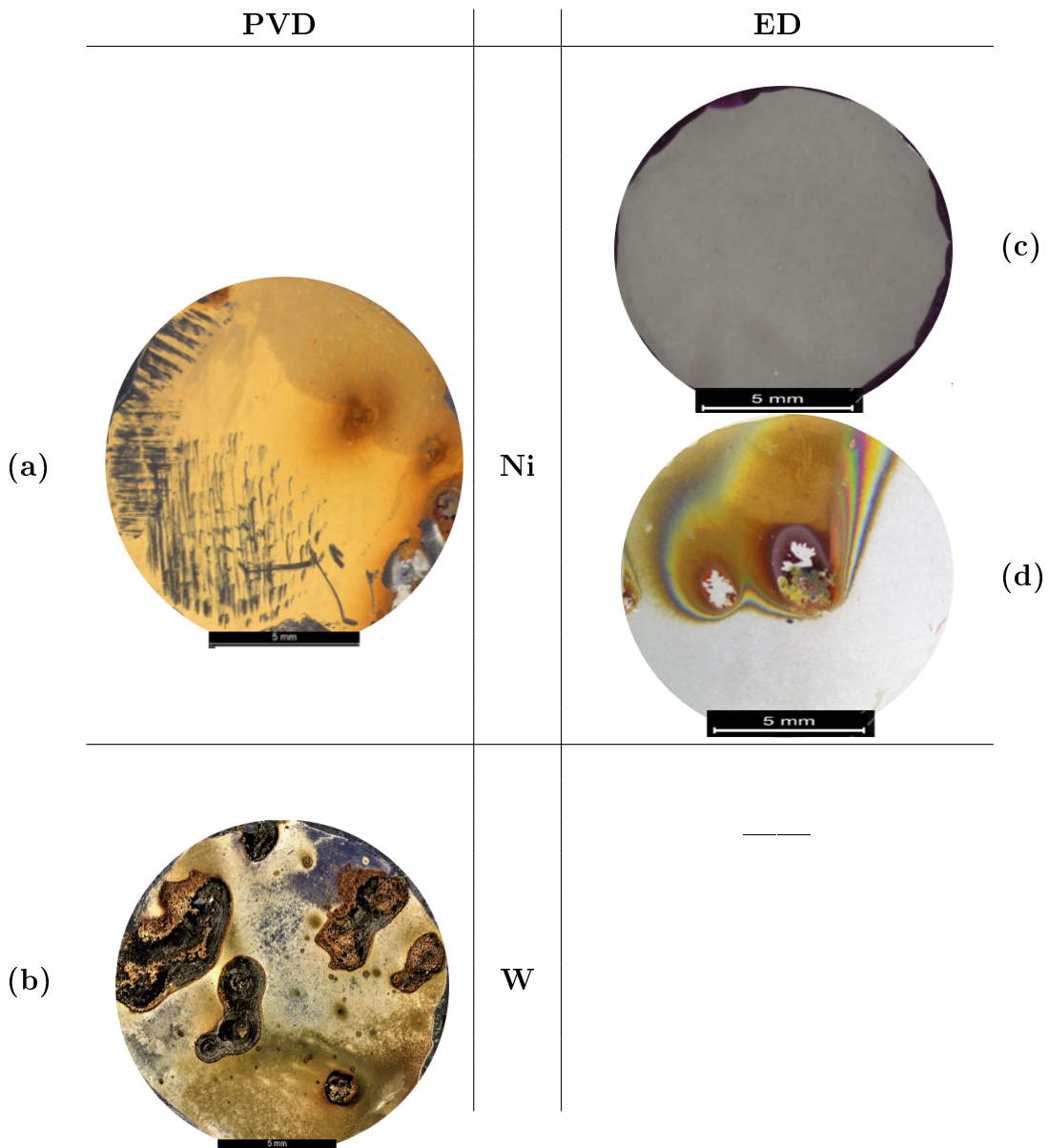


FIGURE V.18 – Observations optiques après immersion de 72h des revêtements de référence : (a) PVD Ni ; (b) PVD W ; (c) ED Ni citrate ; (d) ED Ni sulfamate



Les revêtements de NiW sont observés en optique après 72h d'immersion et les micrographies sont présentées en Figure V.19. Les revêtements PVD montrent globalement un recouvrement de la surface des produits de corrosion. Ils génèrent tous une piqûration plus ou moins importante, faisant émerger les produits de corrosion du fer. Cela semble lié à la porosité ouverte de ces revêtements qui semblent agir comme défaut majeur. Le revêtement de NiW15 semble se détacher des deux autres par une production de produits de corrosion du fer moins importante et par la formation d'une couche d'oxyde violette, probablement un oxyde de Ni et de W.

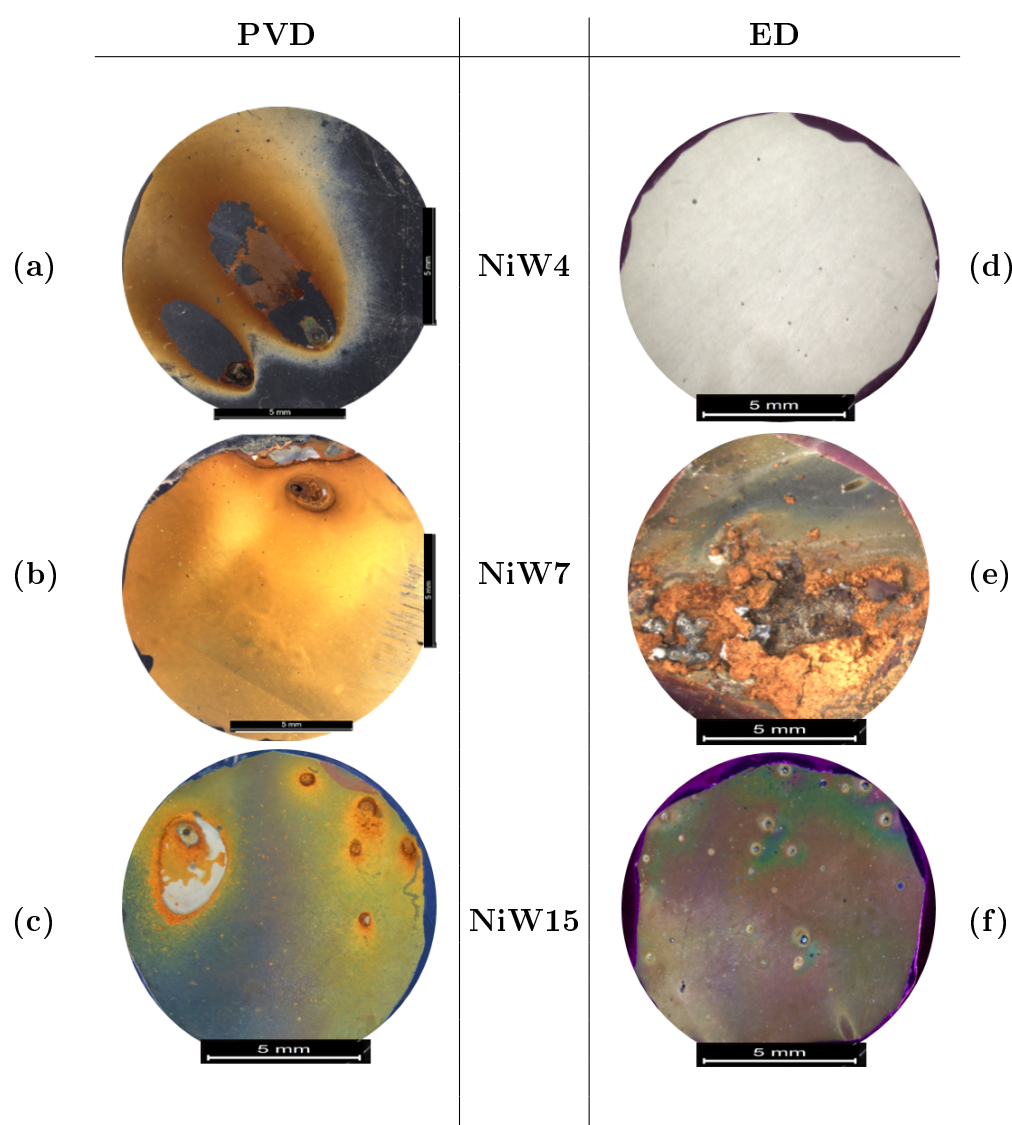


FIGURE V.19 – Observations optiques après immersion de 72h des revêtements NiW : (a) PVD NiW4; (b) PVD NiW7; (c) PVD NiW15; (d) ED NiW4; (e) ED NiW7; (f) ED NiW15

Dans le cas des revêtements ED, les états de surface sont très distincts et se

qualifient en fonction de la nature des produits de corrosion formés. Tout d’abord, le revêtement de NiW4 ne montre pas de changement macroscopiquement (pas de produits de corrosion, pas de macro-piqûres) malgré la présence de porosités ouvertes. On peut alors en déduire une éventuelle passivation de la surface et donc un blocage de cette dernière. Lors d’ajout de 7 at.% en W, la surface semble totalement recouverte de produits de corrosion. Il est intéressant de voir qu’une couche d’oxyde violette est présente sur le haut de l’échantillon et des oxydes orangés pulvérulents sur la partie basse de l’échantillon. Avec des observations visuelles faites au cours de l’immersion, on sait que la couche d’oxyde se forme dans un premier temps durant les premiers instants de l’immersion. Elle est ensuite déstabilisée par la formation des produits de corrosion orangés probablement liée à l’atteinte du substrat. Enfin, le revêtement de NiW montre une couche homogène d’oxyde vert-violet en surface, typique d’un oxyde de Ni et de W [Królikowski et al., 2009] [Langhammer, 2015]. Les porosités ouvertes sont donc colmatées par cette même couche. Néanmoins, quelques piqûres non débouchantes sont observées en surface.

### C.2.1.b Morphologie au niveau microscopique

La surface des échantillons est observée après 72h d’immersion au MEB. Différents clichés sont mis en avant en fonction des oxydes formés. Ces derniers sont présentés dans la Figure V.20.

Comme évoqué dans la partie précédente, les revêtements de Ni et/ou de NiW contenant de faible teneur en W sont principalement recouverts de produits de corrosion du fer. La lépidocrocite  $\gamma$ -FeOOH est mise en évidence par clichés MEB (Figure V.20.a et V.20.b). Elle est notamment reliée à deux morphologies distinctes. Dans un premier cas, lors de produits de corrosion pulvérulents (exemple du revêtement ED de NiW 7 at.%), la lépidocrocite se caractérise par la formation d’aiguilles regroupées sous forme de sphères coalescées entre elles. Dans un deuxième cas, lorsque les produits de corrosion sont plus adhérents et forment une couche assez uniforme sur la surface, les aiguilles sont plus distinctes et ont une taille plus importante. Néanmoins, ces oxydes de fer ont déjà été étudiés et restent classiques dans le domaine de la corrosion [Morcillo, 2016] [Dhaiveegan et al., 2016]. Bien que le revêtement PVD de NiW 15 at.% comporte des oxydes de fer, celui-ci a en surface une majorité d’oxydes de Ni et de W. De même, les oxydes de NiW ont également été regardés au MEB et montrent un comportement différent (Figure V.20.c et V.20.d). Le revêtement PVD de NiW 15 at.% (Figure V.20.c) montre une couche d’oxyde très poreuse avec des tailles de pores comprises entre 200 et 500 nm. Au contraire, le

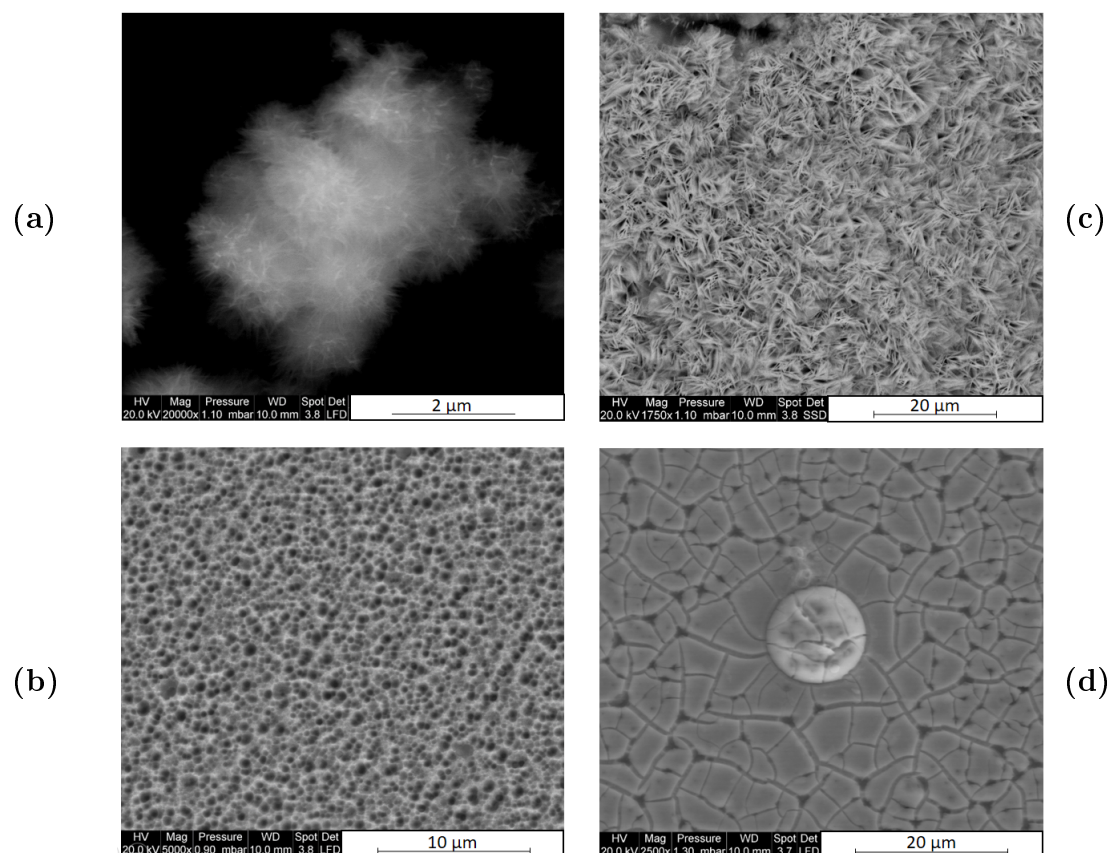


FIGURE V.20 – Observations MEB de surface : plusieurs formes de lépidocrocite retrouvées en surface (a et c) ; surface du revêtement PVD de NiW 15 at.% (b) et surface du revêtement ED de NiW 15 at.% (d) après corrosion

revêtement ED de NiW 15 at.% présente une couche d'oxyde craquelée en surface. Un réseau de fissures s'est développé. Le revêtement a notamment pu être observé à l'intérieur de ces fissures par MEB. Krolikowski et al. ont notamment expliqué ce phénomène par la ségrégation préférentielle du W dans les joints de grains liée à la préférentielle dissolution du W en milieu salin. Cela permet la création d'une couche d'oxyde de NiW riche en W qui retarde le processus de corrosion [Królikowski et al., 2009].

### C.2.2 Analyse des produits de corrosion

Les produits de corrosion sont analysés par analyse Raman après 72h d'immersion en milieu salin. Des analyses DRX sont également faites. Néanmoins, aucun pic supplémentaire à la matrice de NiW n'est observé.

#### C.2.2.a Oxydes de fer

Les revêtements PVD de Ni et de NiW 4 at.% et 7 at. % sont présentés dans la Figure V.21. Le revêtement de W est présenté dans la Figure V.21.

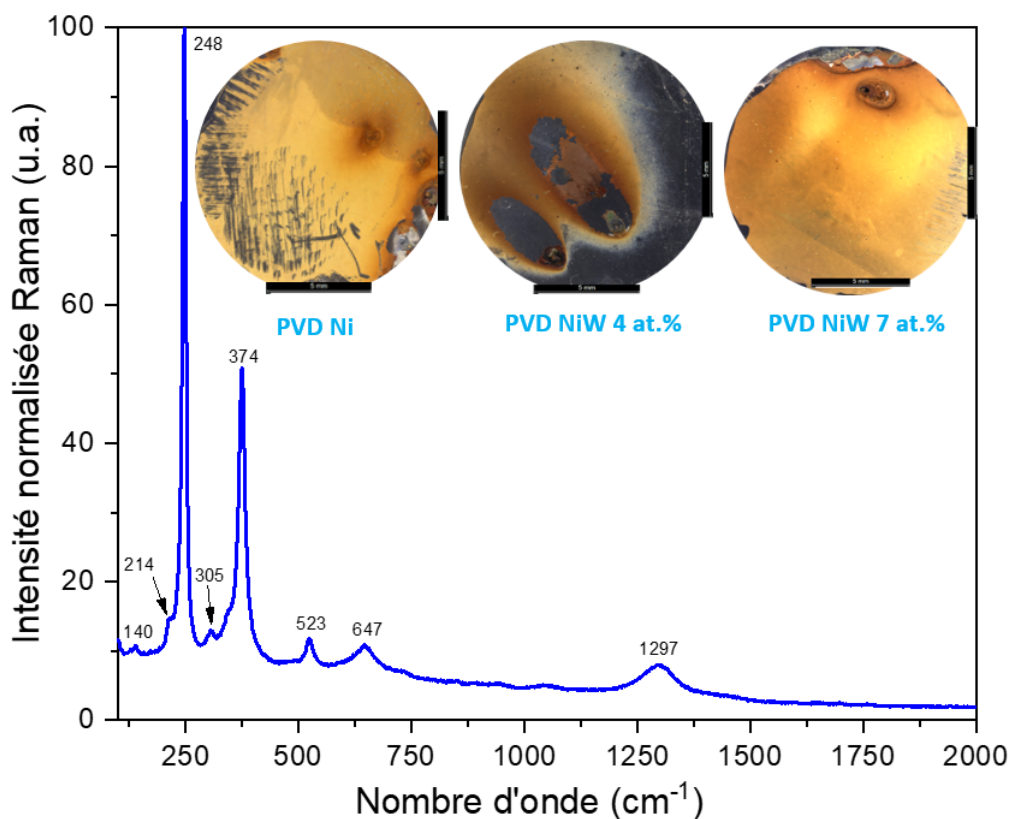


FIGURE V.21 – Spectre Raman de la lépidocrocite issu des revêtements PVD de Ni, de Ni-W 4 at.% et 7 at.%

La plupart des revêtements PVD montrent une oxydation du fer à travers la porosité ouverte. Néanmoins, le revêtement PVD de NiW 15 at.% montre une oxydation secondaire de par la teneur en W et sera donc présenté plus tard. Bien que la couleur orangée des produits de corrosion du fer les rend facilement reconnaissables, ces derniers sont identifiés par analyse Raman. La Figure V.21 met en évidence la surface après immersion de 72h de certains revêtements et notamment le spectre de la lépidocrocite, produit de corrosion retrouvé sur la surface. Les revêtements PVD de Ni et de NiW 4 at.% et 7 at.% présentent un comportement relativement similaire. Tel que nous l'avons déjà remarqué, entre 6h et 12h, le mécanisme de piqûration est visible à la surface de ces revêtements. De ces piqûres découlent les produits de corrosion du fer et recouvrent la totalité de la surface pour les revêtements PVD de Ni et de NiW 7 at.%. Seul le revêtement de NiW 4 at.% montre des produits de corrosion seulement autour des piqûres. Cela peut ainsi expliquer la légère remontée du potentiel d'abandon (Figure V.16.b).

Le revêtement PVD de W montre plusieurs produits de corrosion en surface.

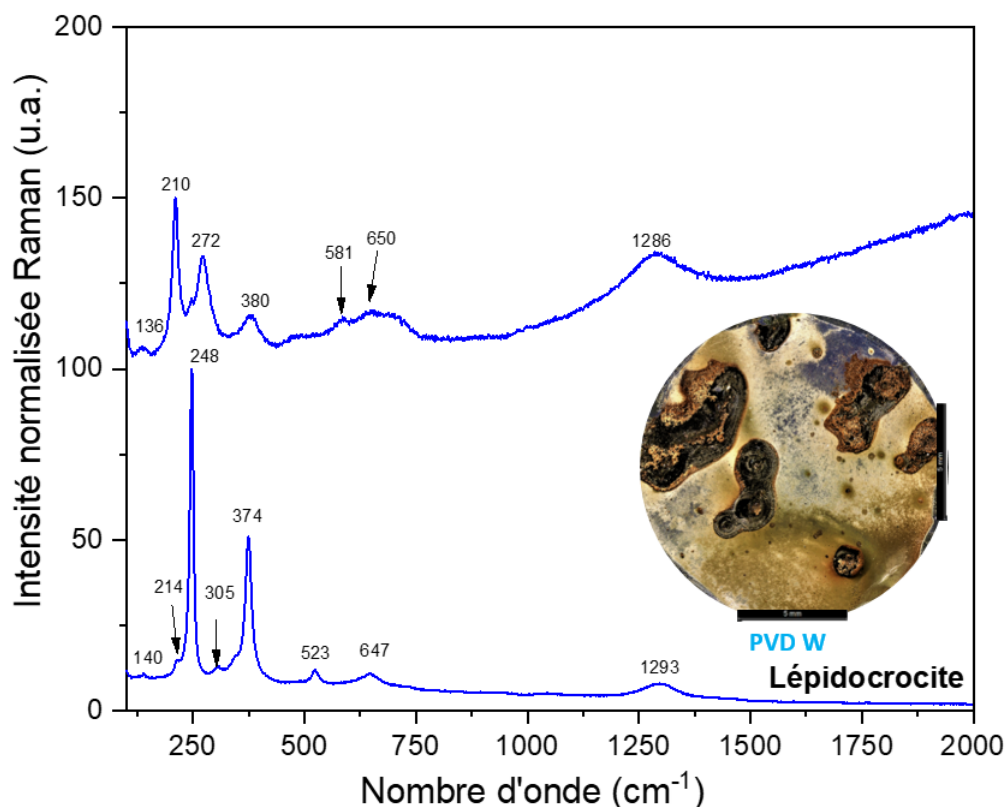


FIGURE V.22 – Spectre Raman des produits de corrosion issus du revêtement PVD de W

Néanmoins, tout comme le revêtement PVD de Ni, la lépidocrocite est dominante et est toujours représentée par sa couleur orangée. Un autre oxyde ferreux inconnu est également constaté qui peut être sensiblement une rouille verte qui a évolué sous l'action de l'air, représentée par ces parties noires où la lépidocrocite s'est arrachée. De plus, quelques traces d'oxydes de W, en faible quantité, sont observées en surface. Il a été décidé de ne pas présenter le spectre, difficile à lire due à une fluorescence du laser en raison des faibles volumes d'oxydes trouvés. Les bandes à  $885\text{ cm}^{-1}$  et à  $952\text{ cm}^{-1}$  sont les principaux pics observés et sont caractéristiques de modes vibrationnels des trioxydes de W [Liu et al., 2010].

Le revêtement ED de Ni sulfamate montre deux types de produits de corrosion, ceux issus du revêtement et ceux issus du substrat. Le spectre présenté dans la Figure V.23 révèle la présence d'akaganéite, produit de corrosion chloruré de fer. Elle est présente essentiellement au fond de la piqûre et localement autour de celle-ci. Le produit de corrosion issu du revêtement et donnant cet aspect coloré en surface sera discuté dans le paragraphe suivant.

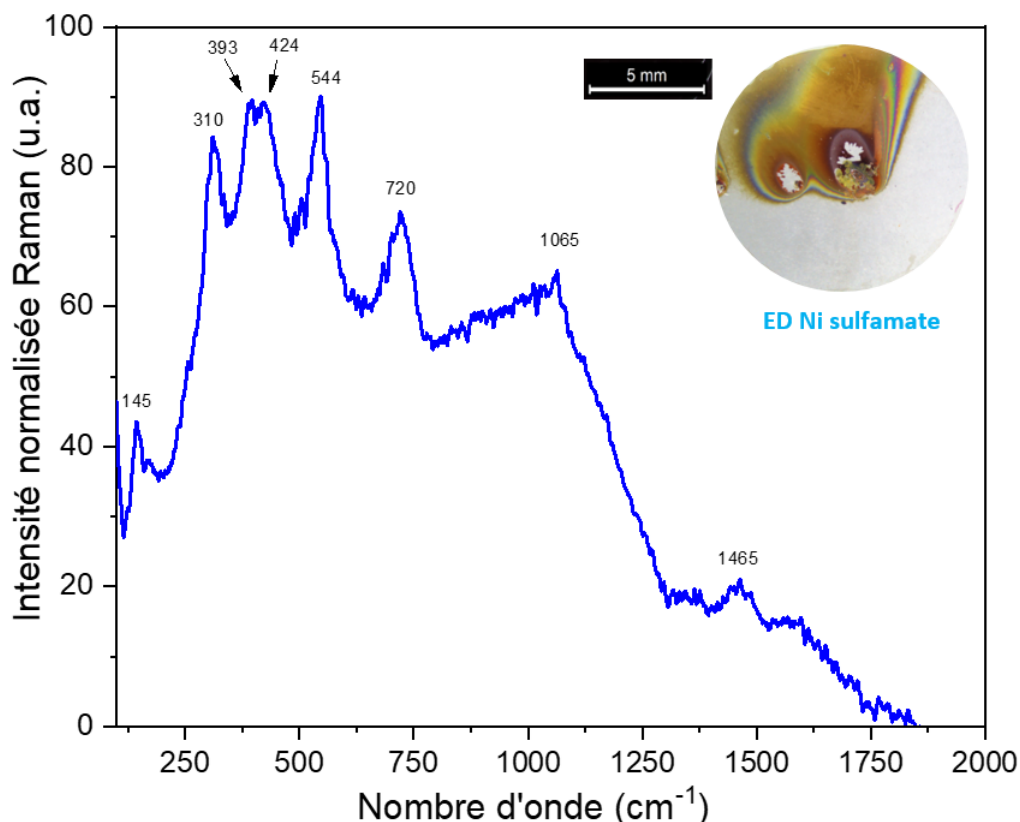


FIGURE V.23 – Spectre Raman expérimental classique de l'akaganéite

### C.2.2.b Oxydes de Ni

Dans cette partie sera discuté des revêtements ED de Ni citrate, Ni sulfamate et de NiW 4 at.%. Ces revêtements sont regroupés de par la formation d'un oxyde de Ni sur leur surface. La Figure V.24 montre ainsi les spectres caractéristiques des produits de corrosion après un essai de 72h ainsi que les observations optiques associées.

Les revêtements ED de Ni citrate et de NiW 4 at.% ne mettent pas en évidence de corrosion localisée ni de produits de corrosion en surface optiquement. Au contraire, le revêtement ED de Ni sulfamate semble montrer 2 porosités remplies d'oxydes. Après analyses Raman, comme le montre la Figure V.24, des produits de corrosion du fer se forment dans les porosités, en l'occurrence de l'akaganéite. Les ions chlorures sont donc responsables de la formation de cette corrosion localisée. Toutefois, aucun produit de fer de type lépidocrocite n'est observé. L'oxyde en surface est de l'oxyde de nickel et aide à bloquer la formation et/ou la propagation de la lépidocrocite. De même, les revêtements ED de Ni et de NiW 4 at.% sont recouverts de la formation d'une couche d'oxyde de Ni non visible en surface. L'épaisseur de

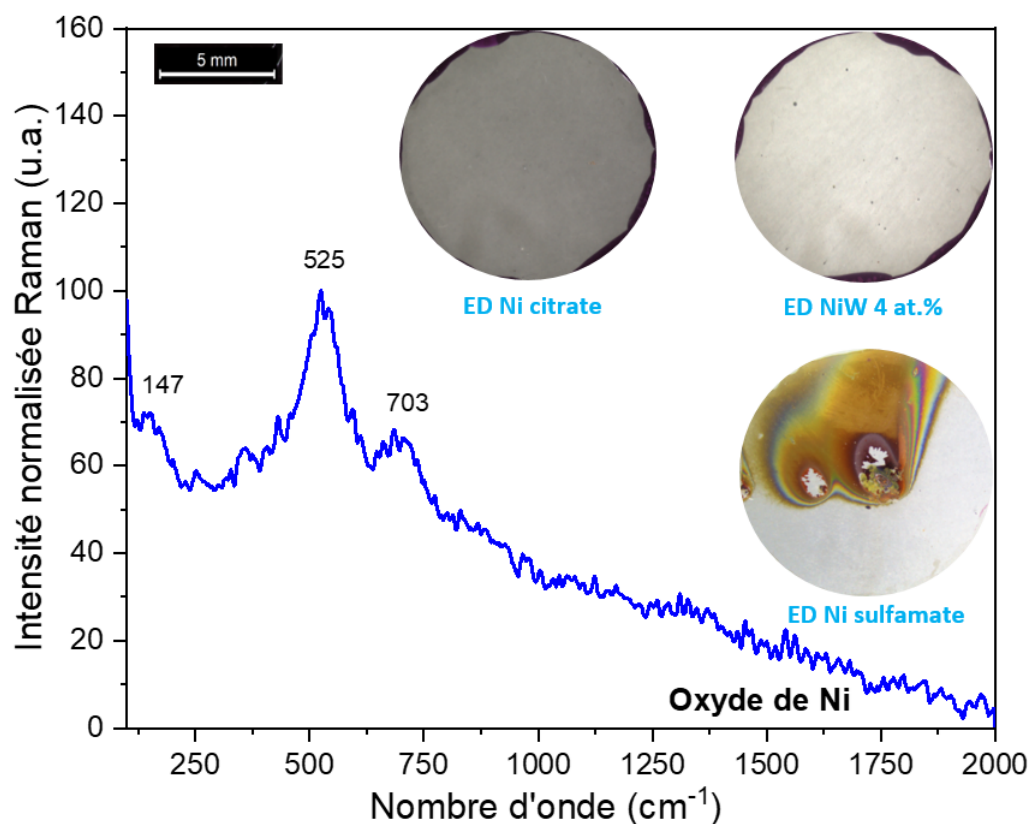


FIGURE V.24 – Spectres Raman d’un oxyde de nickel issus des revêtements ED de Ni citrate, Ni sulfamate et de NiW 4 at.%.

cette couche peut être une des explications sur le fait que nous ne la voyons pas optiquement. Dans ce cas, la faible teneur en W dans la matrice de Ni ne permet la formation d’oxydes de W ou de NiW mixtes.

### C.2.2.c Oxydes mixtes de Ni et de W

Les derniers revêtements sont ceux contenant le plus de W. Comparés aux autres revêtements, ils mettent en avant des mécanismes de corrosion différents. Dans la Figure V.25, le spectre associé aux oxydes de NiW est représenté ainsi que les surfaces observées optiquement.

Les revêtements ED de NiW 7 at.% et PVD de NiW 15 at.% montrent le mélange de plusieurs zones de produits de corrosion. La première est caractéristique de par sa couleur orangée et exhibe la formation de lépidocrocite. La deuxième est plus colorée (violette-bleue-verte) et est caractéristique de la formation d’oxydes de Ni et de W. Le revêtement ED de NiW 15 at.% montre également la formation de ces mêmes oxydes. Toutefois, dans ce cas, ces derniers recouvrent entièrement la surface du revêtement. Les différentes bandes d’absorption dépendent de plusieurs modes vibrationnels de chaque produit de corrosion. La bande à  $915\text{ cm}^{-1}$  représente



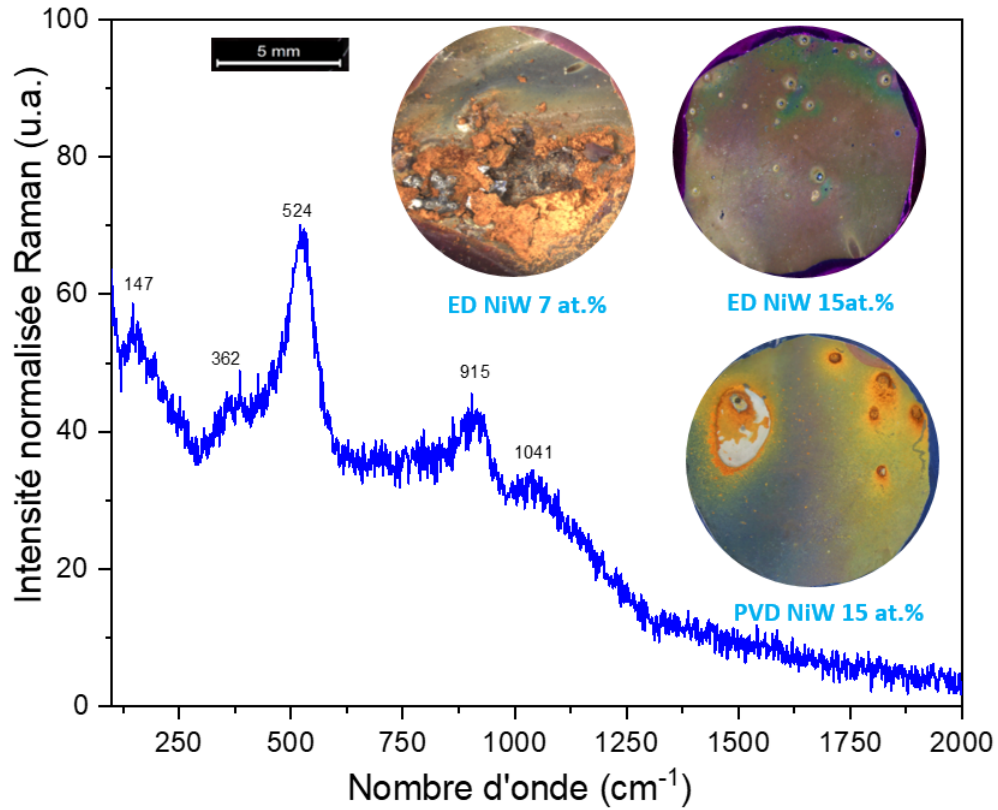


FIGURE V.25 – Spectre Raman des oxydes de Ni et de W issu des revêtements ED de NiW 7 at.% et 15 at.% et du revêtement PVD 15 at.%.

l'étirement des atomes d'oxygène dans les extrémités de la liaison  $W = O$  [Liu et al., 2010] [Lagarde, 2017]. De même, les bandes à  $362\text{ cm}^{-1}$ ,  $524\text{ cm}^{-1}$  et  $1041\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques de plusieurs modes d'étirement de l'oxyde de nickel NiO [Lagarde, 2017] [Lee et al., 2001] [Mironova-Ulmane et al., 2019]. Lors d'un oxyde de Ni stœchiométrique, ces mêmes bandes sont  $360\text{ cm}^{-1}$ ,  $500\text{ cm}^{-1}$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Le fait d'obtenir des bandes décalées met en évidence la formation d'un oxyde de Ni non stœchiométrique de type  $NiO_x$  [Lee et al., 2001] [Lagarde, 2017]. L'incorporation élevée de W participe ainsi à la formation d'oxydes de W et de Ni. Une teneur en W de 15 at.% est suffisante pour permettre de lutter contre la propagation de produits de corrosion du fer pour les revêtements ED. Quant aux revêtements PVD, l'apparition de ces produits de corrosion tend à la réduire mais ne permet pas une disparition complète du fer.

### C.2.3 Progression de la corrosion (coupe / corrosion localisée)

Pour compléter et vérifier la dissolution des revêtements, des coupes transverses sont faites et observées par MEB. Ces dernières sont résumées dans la Figure V.26



pour certains revêtements. Les revêtements ED de Ni citrate et de NiW 4 at.% montrent quelques piqûres (Figure V.26.a). Toutefois, pas de marche de dissolution semble apparaître entraînant une conservation du revêtement.

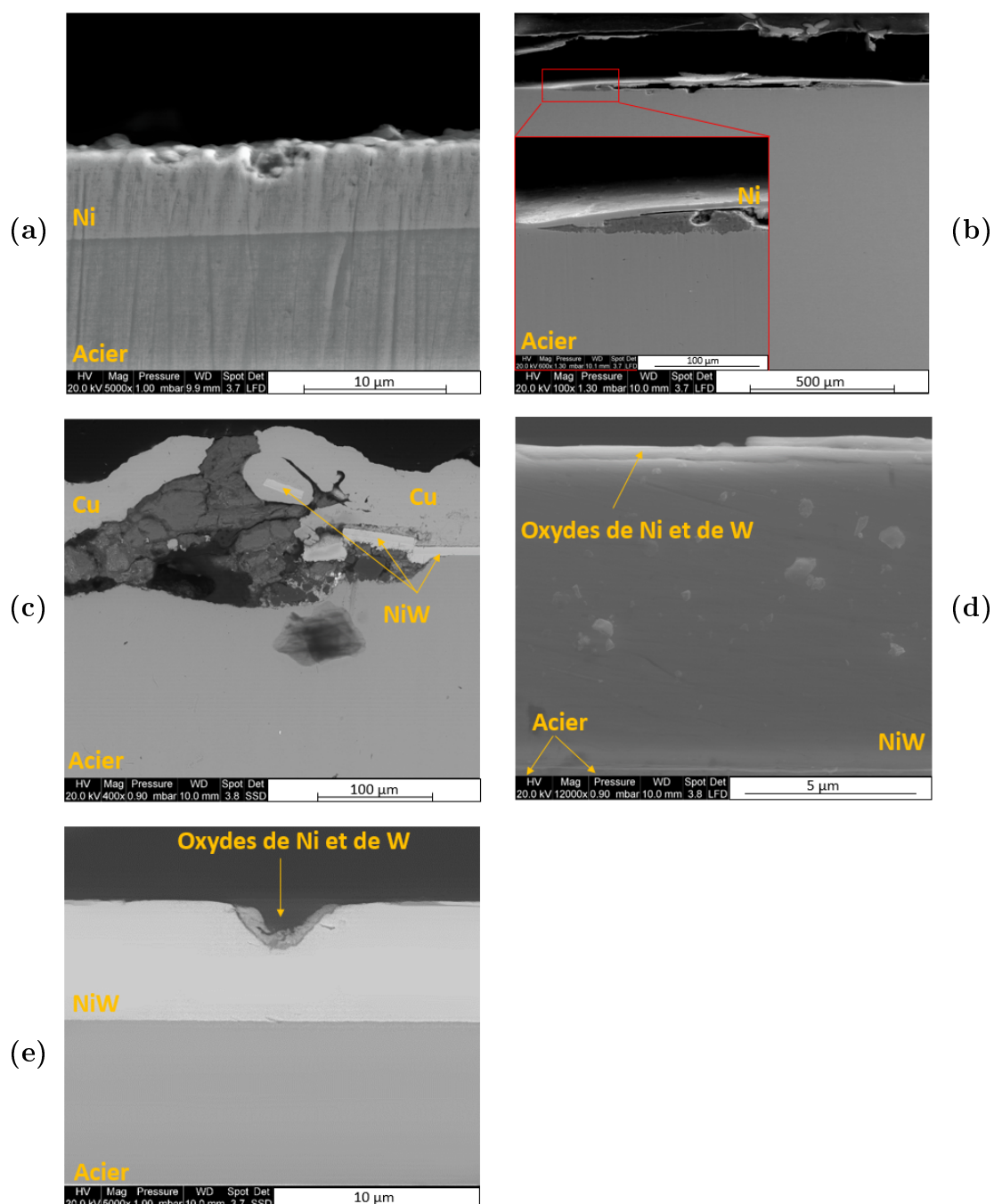


FIGURE V.26 – Observations MEB en coupe transverse : ED Ni citrate (a) ; ED Ni sulfamate (b) ; ED NiW 7 at.% (c) ; ED NiW 15 at.% (d) et PVD NiW 15 at.% (e)

Pour le revêtement de Ni sulfamate, celui-ci ne montre pas de piqûration mi-

croscopique. Cependant, la Figure V.26.b met en évidence une corrosion localisée du substrat à travers des porosités ouvertes. En effet suite à une corrosion localisée, l'électrolyte et notamment les chlorures se sont infiltrés sous le revêtement et des oxydes de fer se sont formés décollant le revêtement du substrat (Figure V.26.b). Les produits de corrosion du fer (akaganéite majoritairement) participent ainsi à l'arrachement de la couche de nickel du substrat. Les revêtements PVD de Ni et de NiW 4 et de 7 at.% ainsi que le revêtement ED de NiW 7 at.% montrent le même comportement en coupe transverse (Figure V.26.c). La corrosion liée à la piqûration détache la couche de revêtement et attaque majoritairement le fer du substrat. Les produits de corrosion du fer (majoritairement la lépidocrocite) diffusent alors jusqu'à la surface pour la recouvrir entièrement. Seuls les revêtements ED et PVD de NiW 15 at.% ont un comportement différent vis-à-vis de la corrosion. Le revêtement PVD NiW 15 at.% met en évidence certains phénomènes de corrosion localisée en dehors des piqûres provenant des oxydes de fer. En effet, comme le montre la Figure V.26.e, une piqûre peut être observée. De plus, une couche d'oxyde de NiW est également observable dans la piqûre. Néanmoins, étant donné la morphologie en surface (Figure V.20.b), celle-ci ne permet pas de protéger le revêtement. Par conséquent, le mécanisme de corrosion pour ce revêtement est exclusivement établi par corrosion localisée. Lorsque la piqûre atteint le substrat malgré la formation de l'oxyde de NiW, la formation des produits de corrosion du fer devient le mécanisme de corrosion dominant. Au contraire, le revêtement ED de NiW 15 at.% ne semble pas montrer de piqûration. Néanmoins, la couche d'oxyde de NiW est visible au-dessus du revêtement (Figure V.26.d). Cette dernière semble dense et aucune fissure n'est apparente. Son épaisseur est d'environ 300 – 350 nm. Une deuxième couche est également visible, mais elle semble s'être décollée et s'être mise par-dessus à cause du polissage.

### C.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation des pièces revêtues lors de l'immersion, la spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée lors d'immersion de 72h en milieu salin. Ainsi, deux paramètres ont été étudiés : l'influence de la durée d'immersion et l'influence de l'incorporation de tungstène sur la réactivité des revêtements en milieu salin.

#### C.3.1 Influence de la durée d'immersion

Dans un premier temps, l'évolution de l'impédance avec le temps d'immersion est étudiée. La Figure V.27 présente les diagrammes de Nyquist et de Bode des

deux matériaux massifs (Ni et acier) pour différentes durées d'immersion.

Les diagrammes de Nyquist du nickel en milieu salin présente une boucle capacitive traduisant un comportement résistif en lien avec la formation de la couche passive lors de l'immersion. Le diagramme de Bode montre un déphasage s'étalant sur une large plage de fréquence en lien avec la formation du film « passif ». Lors des 72h d'immersion, on note peu d'évolution des diagrammes d'impédance à l'exception d'une diminution progressive de l'impédance basse fréquence sur le diagramme de Bode qui suggère une évolution des propriétés du film passif en présence des ions chlorures.

Dans le cas de l'acier, une seule boucle capacitive est obtenue lors de l'immersion, traduisant la dégradation de l'acier en milieu salin. Lors de l'immersion, un décalage vers les basses fréquences est observé au maximum de la boucle capacitive, traduisant la formation d'un film de produits de corrosion qui ralentit l'accès du dioxygène dissous. On note cependant que l'impédance basse fréquence reste à un niveau élevé pour les longues durées d'immersion, indiquant que ces produits de corrosion présentent peu d'effet bloquant.

Les diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist et Bode) sont présentés pour les différents revêtements à 4 instants donnés (1h, 12h, 36h et 72h). La Figure V.28 représente les revêtements de référence (Ni et W) et la Figure V.29 les revêtements de NiW.

Pour les revêtements électrodéposés de nickel, on note des comportements différents en fonction de la nature du bain utilisé. Après 1h d'immersion, on note la présence d'une boucle capacitive qui traduit des comportements résistifs beaucoup plus marqué dans le cas du dépôt issu du bain citrate. L'allure des diagrammes de Nyquist et de Bode se rapproche de ceux du Ni massif. La valeur de l'impédance mesurée à basse fréquence est respectivement de  $2.10^5$  et  $4.10^4 \Omega.cm^2$  pour les dépôts de Ni citrate et Ni sulfamate. La plus faible taille de grains combinée à une fraction de joints de grains plus importante pour le Ni citrate favorise la formation du film passif à la surface du dépôt de nickel. A partir de 12h d'immersion, une évolution nulle du diagramme d'impédance est observée pour le Ni-Citrate, tandis qu'il faut 36h d'immersion pour observer une évolution de ces diagrammes pour le Ni-sulfamate. A partir de 12h d'immersion, une diminution importante de l'impédance basse fréquence est observée pour le Ni citrate atteignant des valeurs proches de  $10^4 \Omega.cm^2$ . La fréquence caractéristique de la boucle capacitive se décale vers les hautes fréquences caractérisant ainsi la dégradation du substrat à travers les porosités ouvertes du dépôt. Pour le Ni sulfamate, à partir de 12h d'immersion deux boucles capacitatives sont observées, une boucle à haute fréquence qui serait

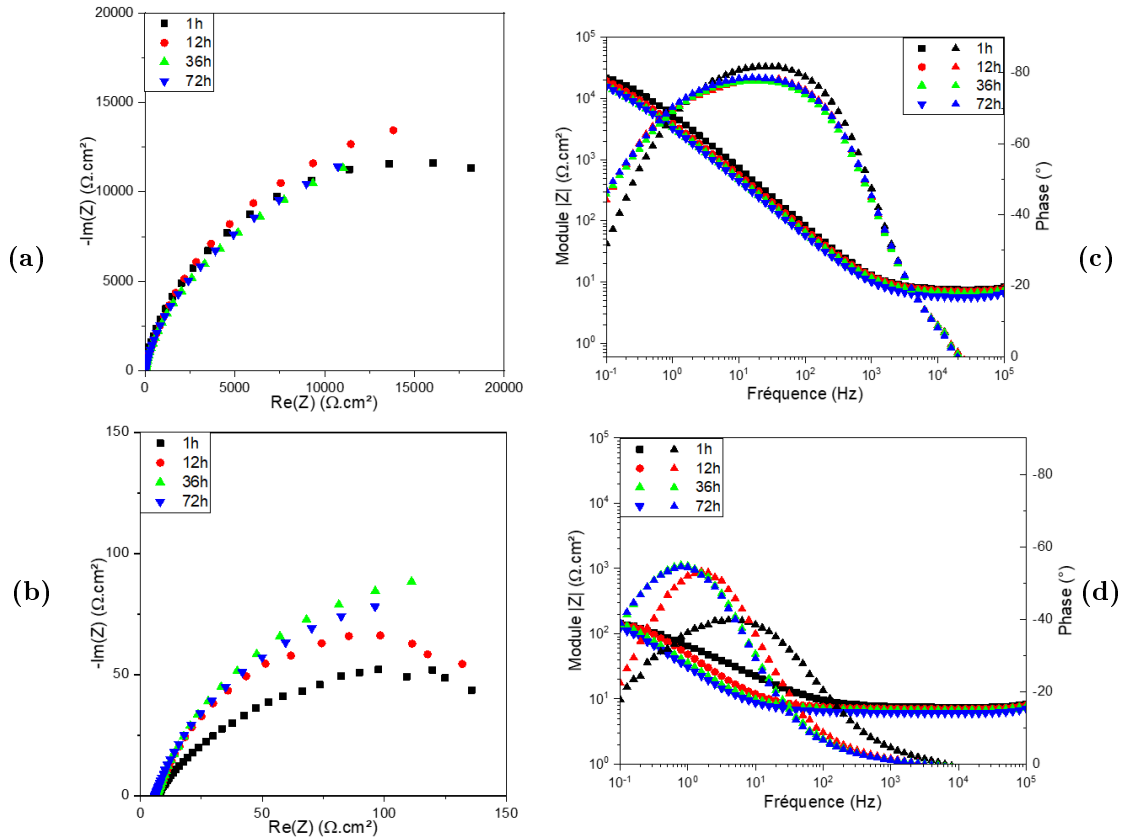


FIGURE V.27 – Diagrammes de Bode (Module et Phase) et de Nyquist des substrats de Ni (a et c) et d’acier (b et d). Les temps 1h, 12h, 36h et 72h sont respectivement de couleur noire, rouge, verte et bleue.

caractéristique de la porosité du film et une boucle basse fréquence qui serait liée à la formation des produits de corrosion sur le nickel. Pour de très longues durées d’immersion, une diminution drastique de l’impédance basse fréquence est observée pour le Ni-sulfamate, atteignant des valeurs d’environ  $1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  ce qui traduit des dissolutions importantes du substrat à travers les porosités. Le revêtement PVD Ni présente après 1h d’immersion une boucle capacitive associée à un comportement résistif. L’évolution de la phase en fonction de la fréquence montre un pic très large, suggérant deux constantes de temps, probablement en lien avec la porosité à haute fréquence et la formation de la couche « passive » à basse fréquence. Pour des durées d’immersion plus longue, on distingue nettement la boucle haute fréquence tandis que celle à basse fréquence diminue, ce qui suggère la dégradation localisée du substrat à travers la porosité du revêtement. Cette corrosion localisée est mise en évidence par la diminution progressive de l’impédance basse fréquence avec la durée d’immersion. Le revêtement de W présente un comportement différent de ceux des dépôts de Ni sur acier. Dès 1h d’immersion, deux boucles capacitatives sont présentes

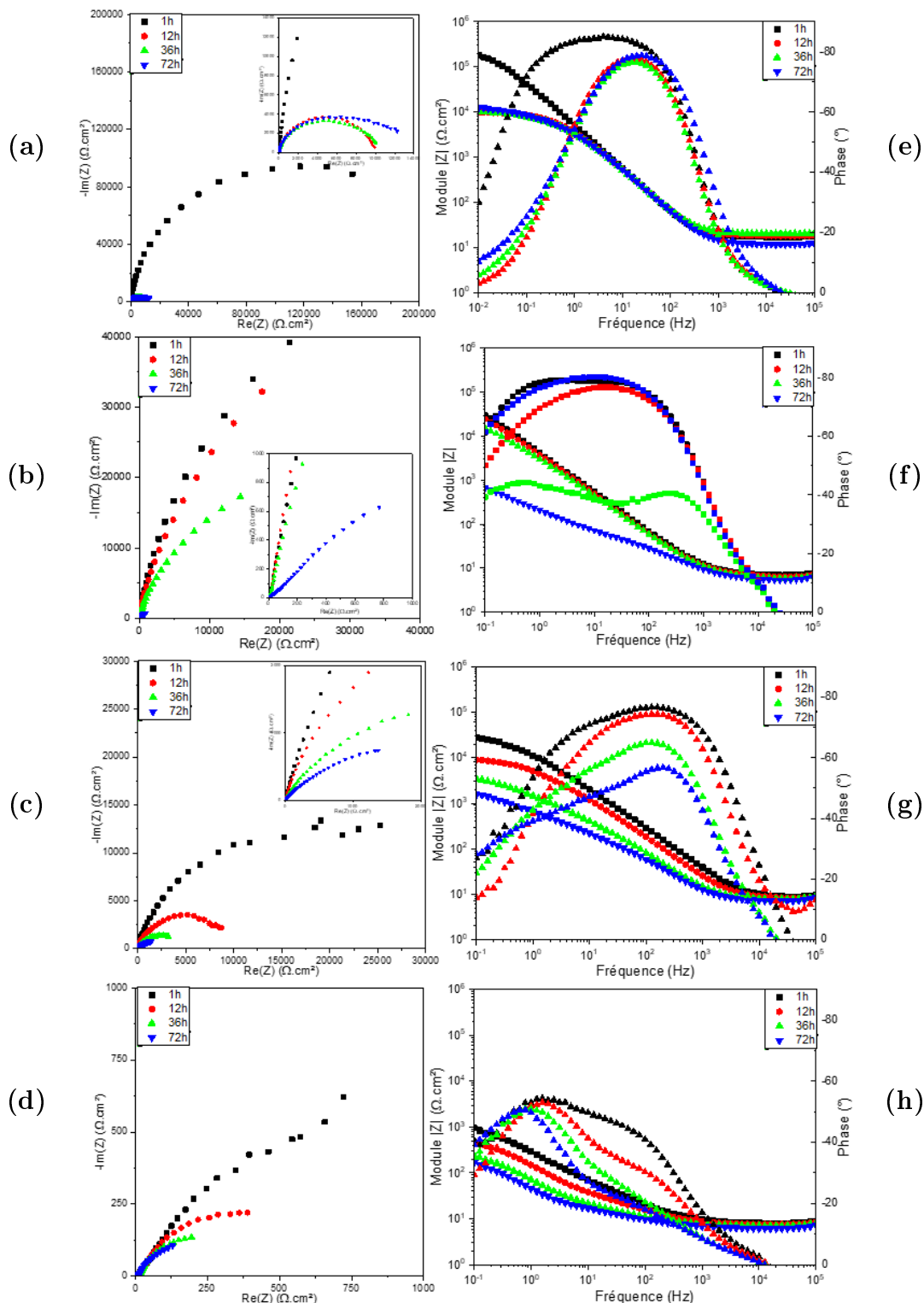
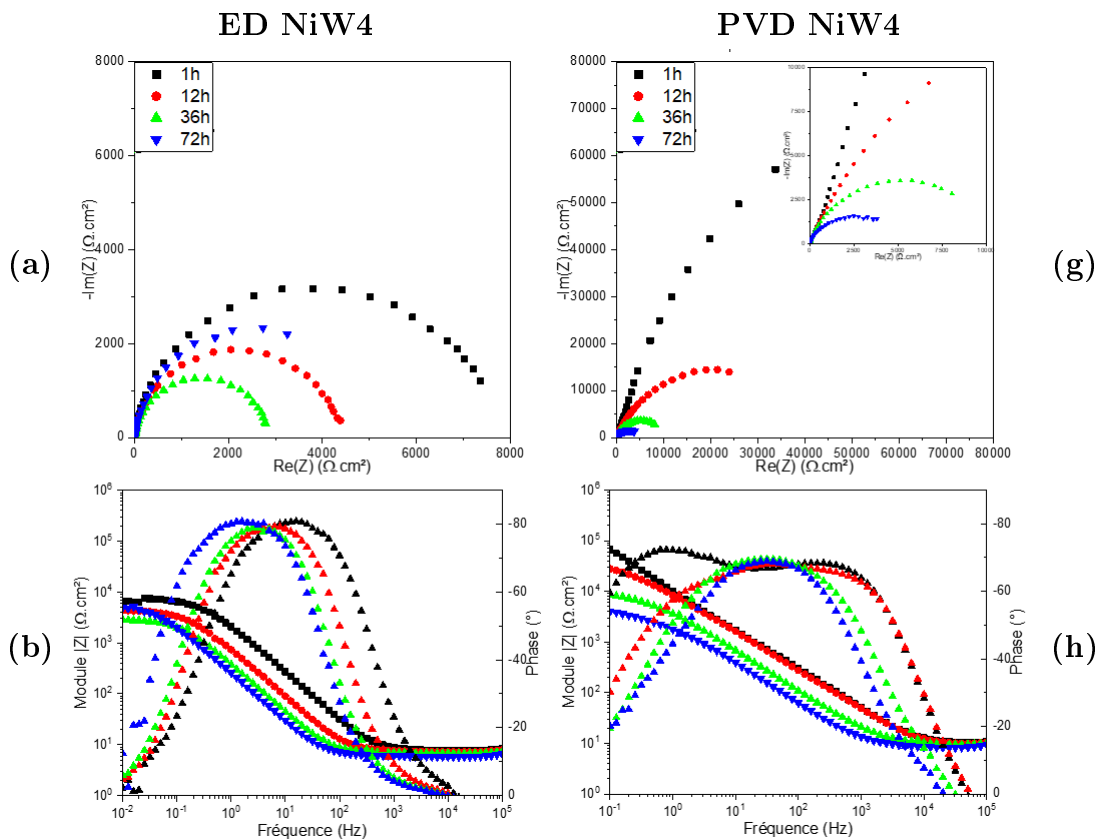


FIGURE V.28 – Diagrammes d'impédance de Bode et de Nyquist pour les revêtements PVD de référence (Ni et W) pour des immersions de 1h (noir), 12h (rouge), 36h (vert) et 72h (bleu) : ED Ni citrate (a et e) ; ED Ni sulfamate (b et f) ; PVD Ni (c et g) ; PVD W (d et h)

sur le diagramme de Bode, traduisant le comportement des pores à haute fréquence et à basse fréquence la dégradation du dépôt. La valeur de l'impédance à basse fréquence est estimée à environ  $1 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$  après 1 heure d'immersion, suggérant une dégradation importante du substrat à travers les défauts et aussi du W qui est susceptible d'être actif dans le milieu [Guo and Kwok, 2020]. Lors de l'immersion, la boucle haute fréquence tend à disparaître probablement en lien avec l'évolution de la porosité suite à la dégradation du substrat (délamination) et/ou à l'évolution du taux de porosité lors de la dissolution du dépôt de W. Ainsi, après 72h d'immersion, la valeur de l'impédance basse fréquence est d'environ  $180 \Omega.\text{cm}^2$ , valeur très proche de celle de l'acier seul.



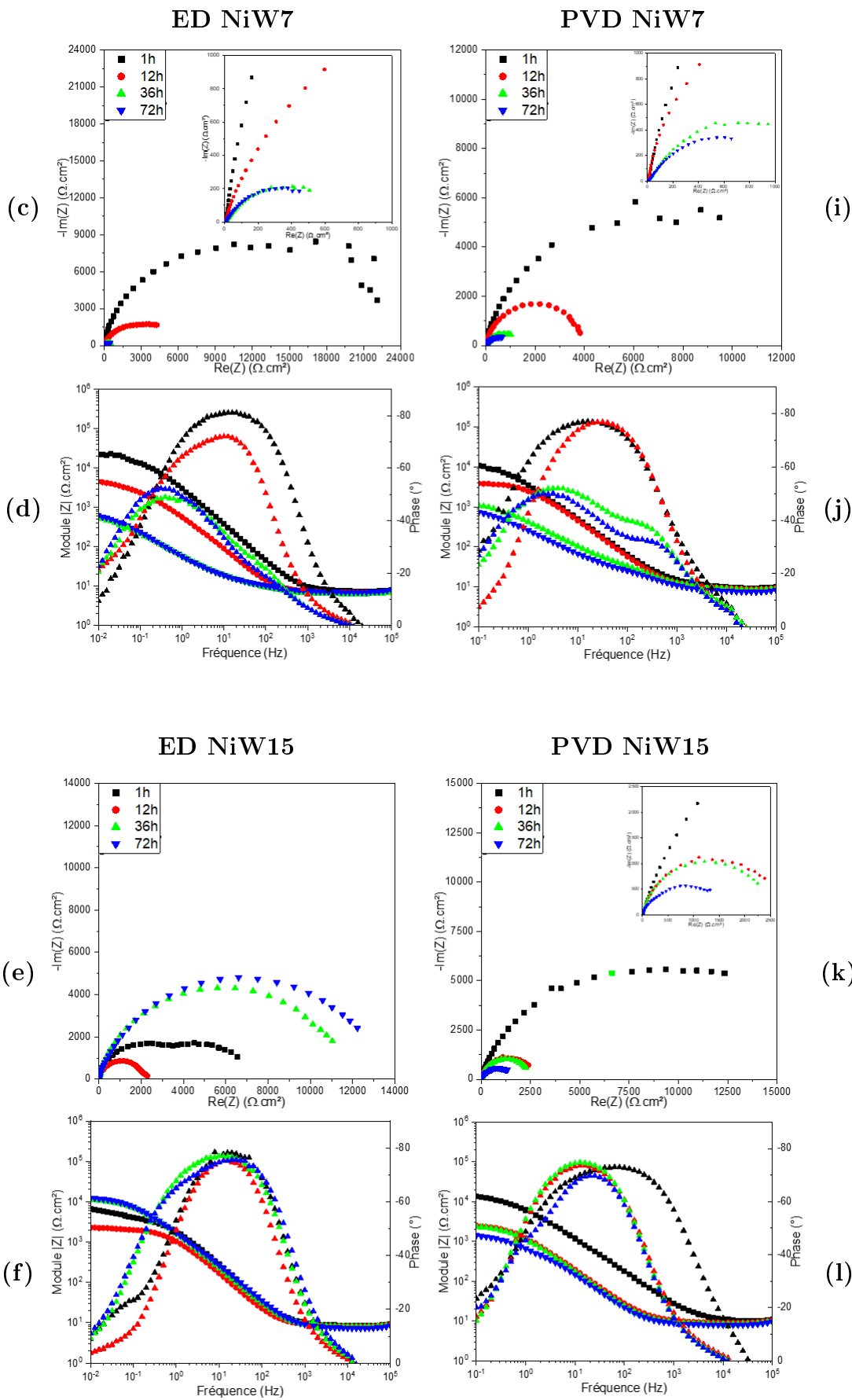


FIGURE V.29 – Diagrammes de Bode (Module et Phase) et de Nyquist des revêtements ED et PVD de NiW : ED NiW4 (a et b); ED NiW7 (c et d); ED NiW15 (e et f); PVD NiW4 (g et h); PVD NiW7 (g et h); PVD NiW15 (k et l). Les temps 1h, 12h, 36h et 72h sont respectivement de couleur noire, rouge, verte et bleue

Pour les revêtements de NiW4 (Figure V.29.a et V.29.d), il semble avoir une boucle capacitive pour le revêtement ED contre 2 boucles pour le revêtements PVD. La valeur de l'impédance à basse fréquence reste similaire pour les deux revêtements, aux alentours de  $4 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Bien qu'après 1h d'immersion, le revêtement PVD comporte une plus grande résistance. Tout d'abord, le revêtement ED montre un décalage de pic de phase. La nanostructuration des deux revêtements favorise néanmoins la formation d'un film passif. Il est très vite déstabilisé dans le cas du revêtement PVD par l'émergence des produits de corrosion du fer au travers des porosités. A partir de 36h, les constantes de temps sont différentes des premiers temps d'immersion et reliées aux produits de corrosion en surface et aux porosités ouvertes.

Pour les revêtements de NiW7 (Figure V.29.b et V.29.e), les spectres d'impédance sont relativement similaires. Néanmoins ils montrent des phénomènes bien différents. Dans un premier temps, le revêtement ED montre deux constantes de temps (une boucle à haute et basse fréquence). La première boucle semble représentative du comportement du revêtement et la seconde est liée à la formation de la couche d'oxyde de Ni et de W. A partir de 24h d'immersion, la boucle à haute fréquence a drastiquement diminué, suggérant une réponse des produits de corrosion du fer au travers des porosités. Dans un second temps, le revêtement PVD montre une boucle capacitive correspondant à l'activité liée à la porosité. Avec le temps, cette boucle diminue et se dissocie en deux constantes de temps liée à la porosité et au recouvrement de la surface par les produits de corrosion de l'acier.

Pour les revêtements de NiW15 (Figure V.29.c et V.29.f), la couche d'oxyde de Ni et de W semble majoritairement formée, impliquant des mécanismes de corrosion différents. Tout d'abord, le revêtement ED montre dès le début deux constantes de temps. Le comportement est représentatif du revêtement lui-même et des oxydes de Ni et de W en formation. Au cours du temps, la boucle à basse fréquence augmente jusqu'à l'obtention d'un pic de phase très large (36h - 72h). On tend alors vers le comportement de la couche d'oxyde avec une résistance à basse fréquence qui augmente. Cela tend à prouver que la couche devient plus protectrice au cours du temps. Par ailleurs, on peut remarquer que les spectres d'impédance à 12h et 36h du revêtement PVD se superposent au revêtement ED, traduisant une protection par les oxydes de Ni et de W. A 1h d'immersion, on note une boucle capacitive qui ne semble pas liée à la couche d'oxyde de par des fréquences relativement différentes. On peut



supposer qu'à 1h d'immersion la réponse en impédance de la couche n'est pas assez prépondérante et que cette constante de temps pourrait être liée à des porosités non débouchantes en surface du revêtement. Enfin, le spectre à 72h d'immersion montre l'apparition d'une seconde boucle liée à l'émergence des produits du fer. De ce fait, une meilleure résistance du revêtement ED est constatée.

### C.3.2 Influence de la teneur en W

Dans cette partie, il est intéressant de regarder l'évolution de l'impédance avec l'incorporation de W à des temps donnés. Ces derniers sont fixés à 1h et à 72h. Le temps de 1h représente une corrosion qui implique principalement la surface du dépôt. Il caractérise ainsi la surface du revêtement. Le temps de 72h est le temps où le revêtement a eu le temps de se corroder. Les phénomènes physico-chimiques découlent d'un mélange de produits de corrosion, de revêtement et/ou de substrat. Nous pouvons ainsi en déduire le comportement du revêtement lors de la présence de produits étrangers (couche d'oxyde, couplage galvanique, ...). La Figure V.30 présente ainsi les diagrammes de Nyquist des revêtements ED et PVD respectivement à 1h et à 72h.

Globalement, après 1h d'immersion, la résistance des revêtements PVD est plus importante que celle des revêtements ED. De plus, quel que soit le procédé, l'incorporation de W entraîne une diminution du diamètre des boucles capacitives. Après 72h d'immersion, la tendance s'est inversée et les revêtements ED ont une meilleure résistance à basse fréquence. La diminution de la résistance de transfert de charge avec la teneur ne semble pas si claire à 72h, dû au fait que d'autres facteurs (porosités, nature des produits de corrosion, ...) sont plus prédominants. Les revêtements PVD semblent plus dépendants de la porosité sur le long terme au contraire des revêtements ED. Ces résultats sont alors cohérents avec les mesures de  $R_p$  de la Partie 1. De manière plus détaillée, le comportement à la corrosion des revêtements semble dicté par deux mécanismes : la porosité et la formation de la couche d'oxydes de Ni et de W. Ces résultats ont notamment évoqué lors des courbes de polarisation cyclique. En effet, la présence d'oxydes de NiW a été constaté pour des potentiels de corrosion aux alentours de  $-0,4$  V/ECS. Pour ces trois revêtements (ED NiW7, ED NiW15 et PVD NiW15), l'apparition d'oxydes de NiW a entraîné un pseudo-palier, augmentant la valeur du potentiel de corrosion localisée  $E_{corr,loc}$ . Dans cette même approche, la formation d'oxydes de NiW et la diffusion de ces derniers en surface entraînent un retardement à la corrosion localisée.

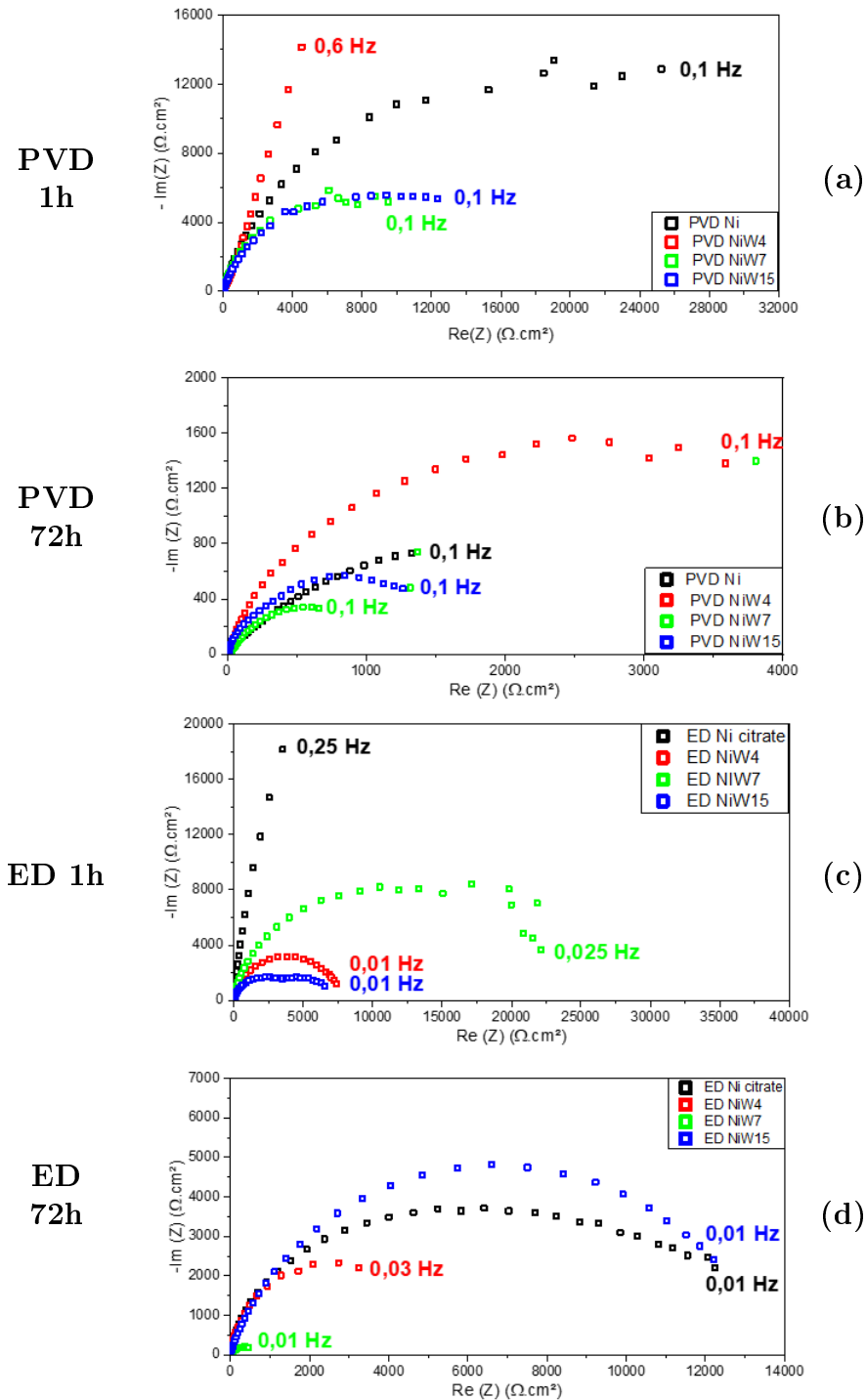


FIGURE V.30 – Diagrammes de Nyquist des revêtements PVD à 1h (a), à 72h (b) et des revêtements ED à 1h (c), à 72h (d)

### C.3.3 Modélisation des spectres EIS

Les spectres d'impédance sont modélisés par le biais de circuit équivalent traduisant les réactions se produisant à l'interface échantillon/solution. Étant donné

la formation de produits de corrosion ou de couches d'oxyde lors de l'immersion, le circuit équivalent utilisé est susceptible d'évoluer. Ces transitions ainsi que chaque circuit associé sont résumés dans le Tableau V.7 pour les revêtements de NiW. La modélisation est réalisée à l'aide du logiciel Zview et le cas du revêtement ED de NiW15 est pris à titre d'exemple en Figure V.31.

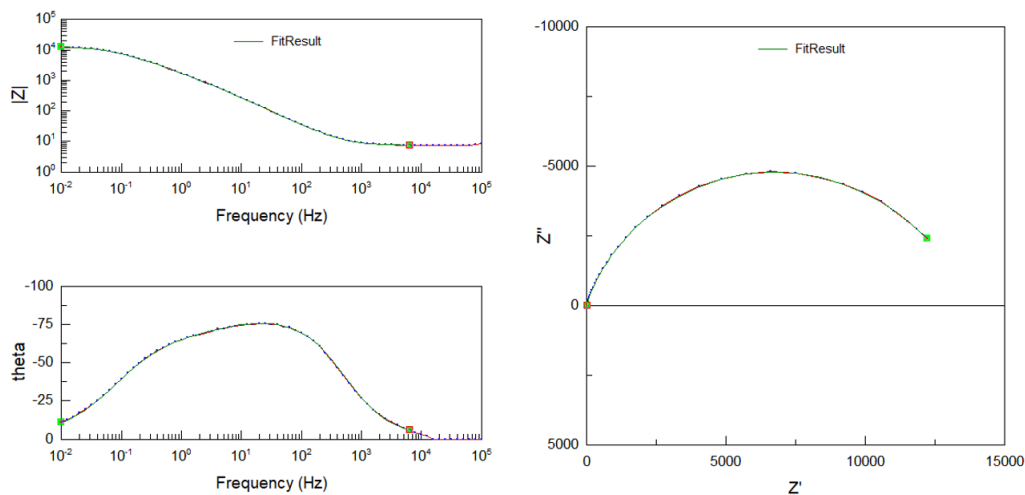


FIGURE V.31 – Modélisation dans le cas du revêtement ED de NiW15

Les paramètres électrochimiques issus de la modélisation présentée en Figure V.31 sont résumés dans le Tableau V.8 pour chaque revêtement de NiW. La dernière colonne,  $\chi^2$ , représente l'erreur associée à la modélisation. Plus cette dernière sera faible, plus la modélisation sera efficace. Par ailleurs, le Tableau V.7 montre notamment que les circuits équivalents comportent tous 2 boucles RC. Dans ce cas, on peut assimiler  $R_1$  à la résistance de solution,  $R_2$  à une résistance dans les porosités,  $R_3$  à la résistance de transfert de charge,  $C_1$  et  $C_2$  à des capacités de double couche électrochimique et/ou de croissance de couches d'oxydes. Les capacités explicitées sont extraites des CPE mesurées à l'aide de la relation de Brug [Brug, 1984].

L'ensemble des revêtements ED et le revêtement PVD NiW4 se modélisent par deux constantes RC bien qu'une seule boucle soit visible dans le cas du revêtement ED NiW4. Cela peut s'expliquer par l'apparition de porosités non débouchantes ou de phénomène de piqûration au travers du film passif (évoqué par les observations des coupes transverses). Pour le revêtement PVD NiW4, très peu d'activité se localise dans les porosités. Ainsi soit les porosités sont non débouchantes soit un film passif vient se former, ralentissant l'émergence de produits de corrosion des porosités ouvertes. Néanmoins, la résistance  $R_3$  diminue au cours du temps, entraînant une moins bonne protection de l'acier. Les revêtements ED et PVD NiW7 ne se comportent pas de la même manière. En effet, le revêtement ED se modélise par deux

TABLE V.7 – Circuits équivalents des revêtements après modélisation

Dépôts	Temps de transition	Circuits équivalents associés
ED NiW4 ED NiW7 EDNiW15 PVD NiW4	-	
PVD NiW7	Entre 0h et 12h	
	Entre 24h et 72h	
PVD NiW15	Entre 0h et 48h	
	Entre 48h et 72h	

systèmes RC durant toute l'immersion. Les données à 1h et 12h sont représentatives du comportement du revêtement et notamment de la couche d'oxyde de NiW qui se forme. Au-delà de 12h, la formation et le recouvrement des produits de corrosion du fer entraînent une augmentation drastique des capacités. A l'inverse, le revêtement PVD a la totalité de sa surface recouverte par des produits de corrosion du fer. Ce recouvrement se fait entre 12h et 24h (Tableau V.7), passant d'une à deux boucles capacitatives. L'activité du revêtement est liée essentiellement à la porosité, suggérée par une diminution de la résistance  $R_3$ . La capacité  $C_2$  augmente au cours du temps impliquant le recouvrement par les produits de corrosion. Les revêtements de NiW15 montrent quant à eux des comportements différents des autres teneurs en W. Tout d'abord, le revêtement PVD montre une seule boucle capacitive jusqu'à 36h d'immersion. Elle est exclusivement dû au comportement du revêtement et à la formation de couche d'oxydes de NiW recouvrant la surface. La capacité  $C_1$  augmente en conséquence du recouvrement de la surface. Néanmoins, la résistance  $R_3$

(de transfert de charge) montre une diminution au cours du temps, abaissant ainsi la résistance à la corrosion. A l'inverse, le revêtement ED montre deux constantes de temps de par la formation d'oxydes de NiW et du revêtement. La capacité  $C_1$  peut être représentative d'une double couche électrochimique avec des valeurs comprises entre 40 et 59  $\mu\text{F.cm}^2$ . La deuxième capacité est liée à la formation de l'oxyde et augmente au cours du temps suggérant un recouvrement de la surface. De plus, la résistance  $R_3$  augmente également au cours du temps, assurant une protection de la surface par les oxydes formés.

TABLE V.8 – Paramètres électrochimiques issus des modélisations d'impédance

		$R_1$ ( $\Omega.\text{cm}^2$ )	$R_2$ ( $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ )	$R_3$ ( $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ )	$n_1$	$C_1$ ( $\mu\text{F.cm}^2$ )	$n_2$	$C_2$ ( $\mu\text{F.cm}^2$ )	$\chi^2$
<b>ED NiW4</b>	1h	9,2	$5,1 \pm 0,4$	$4,7 \pm 0,3$	0,95	43	0,5	0,2	$2,2.10^{-4}$
	12h	8,7	$3,3 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,4$	0,95	132	0,75	29	$4,4.10^{-4}$
	36h	8,0	$3,0 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,05$	0,95	285	0,95	1878	$2,0.10^{-4}$
	72h	7,0	$4,6 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,3$	0,95	434	1	560	$6,4.10^{-4}$
<b>ED NiW7</b>	1h	9,9	$14,2 \pm 1$	$15,3 \pm 2,3$	0,93	24	0,61	1	$2,6.10^{-4}$
	12h	9,1	$0,9 \pm 0,1$	$7,0 \pm 0,6$	0,90	108	0,5	0,5	$3,6.10^{-4}$
	36h	8,0	$0,02 \pm 2.10^{-4}$	$0,9 \pm 0,1$	0,74	262	0,65	402	$2,7.10^{-4}$
	72h	7,0	$0,01 \pm 1.10^{-4}$	$0,8 \pm 6.10^{-3}$	0,72	329	0,70	714	$2.10^{-4}$
<b>ED NiW15</b>	1h	8,7	$1,8 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	0,91	40	0,65	1,6	$8,6.10^{-5}$
	12h	8,3	$3,8 \pm 0,3$	$6,1 \pm 0,4$	0,91	59	0,60	1,0	$1,7.10^{-4}$
	36h	8,0	$4,1 \pm 0,3$	$7,9 \pm 0,7$	0,91	50	0,62	1,2	$9,4.10^{-5}$
	72h	7,5	$3,3 \pm 0,1$	$12 \pm 0,1$	0,93	43	0,73	120	$5,2.10^{-4}$
<b>PVD NiW4</b>	1h	8,5	$1,9 \pm 0,2$	$22 \pm 12$	0,85	3,0	0,83	1,3	$9,6.10^{-4}$
	12h	8,6	$0,1 \pm 9.10^{-3}$	$40 \pm 3$	0,94	3,1	0,68	0,5	$1,5.10^{-4}$
	36h	8,2	$0,02 \pm 6.10^{-3}$	$9,0 \pm 1$	0,95	8,3	0,71	2,4	$2,2.10^{-4}$
	72h	7,1	$2,3 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,2$	0,84	22	0,68	19	$3,7.10^{-4}$
<b>PVD NiW7</b>	1h	8,2	-	$10,6 \pm 0,2$	0,88	23	-	-	$4.10^{-3}$
	12h	7,8	-	$3,2 \pm 0,5$	0,91	28	-	-	$1,0.10^{-3}$
	36h	7,1	$0,05 \pm 8.10^{-4}$	$1,1 \pm 0,1$	0,75	32	0,72	46	$2,0.10^{-4}$
	72h	6,3	$0,02 \pm 3.10^{-4}$	$1,0 \pm 5.10^{-3}$	0,82	41	0,68	92	$3,9.10^{-5}$
<b>PVD NiW15</b>	1h	6,8	-	$9,7 \pm 0,1$	0,84	8	-	-	$2,7.10^{-3}$
	12h	6,4	-	$1,8 \pm 0,1$	0,89	81	-	-	$5,2.10^{-4}$
	36h	5,9	-	$1,7 \pm 0,2$	0,9	93	-	-	$7,0.10^{-4}$
	72h	5,6	$0,4 \pm 2.10^{-4}$	$0,8 \pm 4.10^{-2}$	0,91	108	0,73	85	$3,8.10^{-4}$

### C.3.4 Suivi du relargage des éléments en solution

Dans un premier temps, la solution saline est prélevée d'un volume de 25 mL à des instants donnés. Cela va nous permettre par la suite de doser les éléments métalliques (Ni, W et Fe) issus de la dégradation du revêtement.

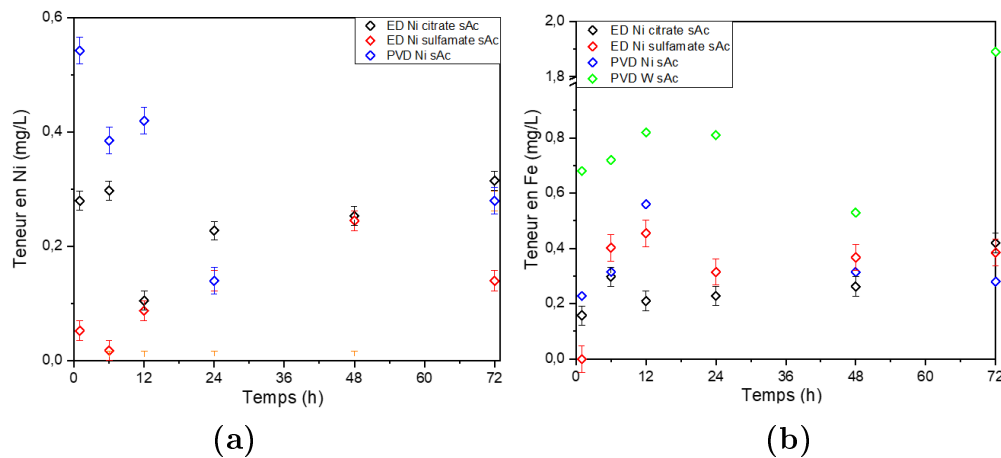


FIGURE V.32 – Teneurs du Ni (a) et du Fe (b) dosés dans la solution saline à différents instants de l'immersion

Le revêtement ED de Ni citrate montre des teneurs en Ni et en Fe relativement comparables. Elles semblent de plus ne pas trop évoluer tout au long de l'immersion (environ 0,3 mg/L). Cela se corrèle assez bien avec la résistance totale qui ne montrait pas d'évolution avec le temps d'immersion (Figure V.28). Quant au revêtement ED de Ni sulfamate, celui-ci montre une tendance similaire sur l'évolution de la teneur en Fe. Celle-ci monte sur les premiers instants pour se stabiliser aux alentours de 0,35 mg/L. A l'inverse, la teneur en Ni augmente drastiquement de 0,05 mg/L à 0,2 mg/L. Toutefois, cela reste une quantité plus faible que pour le Fe. Le Ni est donc consommé plus rapidement sur la durée de l'immersion pour le Ni citrate, suggérant la production de couche passive ou de couche d'oxyde de Ni dès les premiers instants de l'immersion. Le revêtement PVD de Ni montre une teneur en Ni beaucoup moins cohérente que pour les revêtements ED. En effet, celle-ci commence très haut dès les premiers instants pour diminuer drastiquement. A l'inverse, l'évolution de la teneur en Fe reste similaire à celles des revêtements ED. Le revêtement PVD de W montre, quant à lui, un comportement très différent. Dans un premier temps, il ne montre pas de Ni, tout à fait cohérent avec l'élaboration du revêtement. Par ailleurs, sa teneur en Fe est très haute (environ 0,8 mg/L) dès les premiers instants de l'immersion. Celle-ci continue à augmenter jusqu'à une valeur finale de 2 mg/L. Étant donné que cette valeur dépasse celle du substrat à même temps d'immersion, le W devrait montrer des produits de corrosion du fer différent de l'acier.

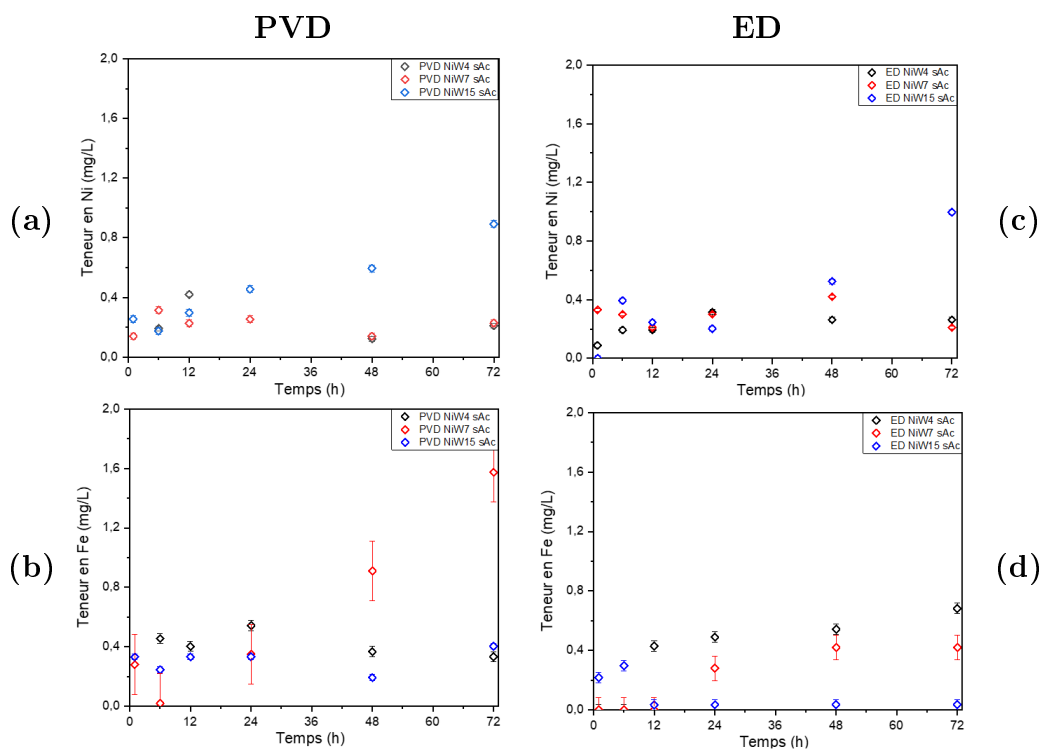


FIGURE V.33 – Teneurs du Ni et du Fe dosés dans la solution saline à différents instants de l’immersion des revêtements PVD (a et b) et ED (c et d)

Les revêtements de NiW4 (points noirs sur la Figure V.33) montrent une dissolution du nickel constante au cours de l’immersion. Elle se stabilise aux alentours de 0,3 mg/L pour le revêtement PVD contre 0,2 mg/L pour le revêtement ED. Au contraire, la dissolution du fer semble bien plus forte que celle du nickel et par rapport aux autres revêtements. Néanmoins, la teneur tend à se stabiliser ou à légèrement augmenter au cours de l’immersion à des valeurs de 0,4 mg/L et 0,2 mg/L respectivement pour le revêtement PVD et pour le revêtement ED. Au vu des micrographies dans les parties précédentes et des essais d’impédance, cela entraîne pour le PVD que les oxydes de fer sont majoritaires et dicte le comportement en corrosion du revêtement. A l’inverse pour le revêtement ED, ce dernier se passive lors de l’immersion. Cela implique que les porosités ouvertes relarguent du fer et que la formation des oxydes de fer se trouvent bloqués par le film passif. Les revêtements de NiW7 (points rouges sur la Figure V.33) montrent une dissolution du nickel constante et se stabilisent à des valeurs identiques aux revêtements de NiW4. Par ailleurs le fer montre un comportement complètement différent. En dessous de 12h, la teneur en fer semble très faible quel que soit le procédé. On peut suggérer à cet instant une très faible activité des porosités ouvertes. Au-delà de 12h d’immersion, la teneur en fer augmente drastiquement jusqu’à une valeur totale de 0,4 mg/L pour

le revêtement ED et 1,6 mg/L pour le revêtement PVD. Un deuxième prélèvement est effectué à 72h en acidifiant la totalité du volume (soit 400 mL), minéralisant ainsi tous les précipités présents dans la solution. Les taux de fer passent ainsi à 1,6 mg/L pour le revêtement ED et à 1,8 mg/L pour le revêtement PVD. Cela s'explique par la forte émergence des produits de corrosion du fer qui sont très pulvérulents et se détache dans la solution pour le revêtement ED. Pour le revêtement, l'écart reste très faible et s'explique juste par le recouvrement total de la surface du revêtement. Ces revêtements sont donc encore dépendants de la porosité ouverte bien qu'un oxyde de NiW soit formé pour le revêtement ED. Les revêtements de NiW15 (points bleus sur la Figure V.33) montrent une dissolution du nickel assez forte durant l'immersion. Elle est notamment maximale à 72h d'immersion et sont de l'ordre de 0,9 mg/L et de 1 mg/L respectivement pour le revêtement PVD et pour le revêtement ED. La teneur en fer se distingue suivant le procédé. Dans le cas du revêtement PVD, cette dernière est constante et faible (0,3 mg/L). Cela provient exclusivement des porosités ouvertes. Pour le revêtement ED, la teneur est de 0,3 mg/L pour des temps d'immersion relativement faibles ( $< 6$ h). Au-delà de 6h, la teneur est très faible et tend vers 0. Cela s'explique par une dépendance des porosités durant les premiers temps d'immersion, ne produisant pas de produits de corrosion du fer. Après 6h, ces porosités sont colmatées par les oxydes de NiW entraînant une protection complète du substrat.

#### **C.4 Discussion : relations états métallurgiques et corrosion naturelle**

Au vu des comportements différents des revêtements en milieu salin, il est nécessaire de relier les paramètres électrochimiques issus des immersions avec les paramètres métallurgiques. Dans un premier temps, la résistance de transfert de charge est évaluée avec la teneur en W et la taille de grains. La teneur en W est un facteur qui reste complémentaire à la densité de porosité. En effet, lors de faibles teneurs en W, la porosité est bien trop importante et devient le facteur dominant dans le comportement à la corrosion. De plus, le W n'étant pas assez présent atomiquement, le comportement des revêtements est comparable à celui d'un nickel massif. Lors de plus fortes incorporations ( $> 7$  at.%), plusieurs paramètres rentrent en compétition. Tout d'abord, la taille de grains diminue entraînant une fraction volumique de joints de grains plus importante. Ceci entraîne notamment une diminution du potentiel d'abandon ( $< 0,40$  V/ECS), site potentiel de formation d'oxydes de W (voir courbes de polarisation cyclique). De par la forte dissolution préférentielle du W,



des oxydes de Ni et de W se forment alors en surface colmatant et limitant l'impact des porosités. Lors du tracé de la résistance de transfert de charge avec la taille de grains (Figure V.34), les revêtements ED montrent globalement une diminution de la résistance lors de fortes tailles de grains quel que soit le temps d'immersion. Cela est due essentiellement à la formation ou non des oxydes de Ni et de W. Les revêtements PVD montrent cette même tendance uniquement pour le temps d'immersion à 72h. Durant les premiers temps d'immersion (jusqu'à 36h), la résistance augmente légèrement pour de fortes tailles de grains. Ceci peut s'expliquer par l'impact des porosités qui est bien plus important dans le cas des revêtements NiW4 et NiW7.

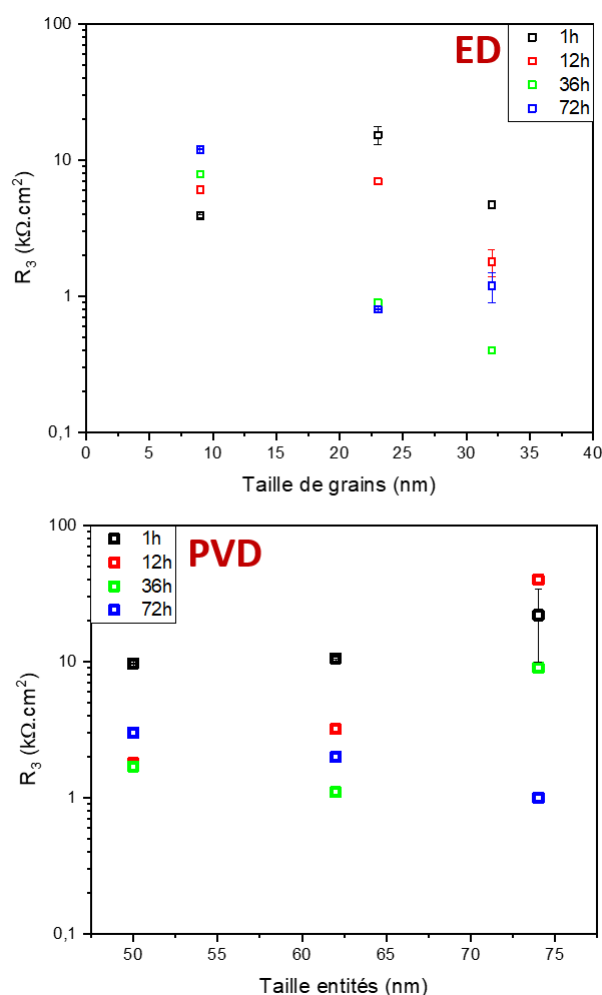


FIGURE V.34 – Évolution de la résistance de transfert de charge en fonction de la taille de grains (ou d'entités)

Dans le chapitre précédent, lors de l'étude des propriétés mécaniques, les revêtements de NiW15 montraient déjà les meilleures propriétés. En effet, pour rappel, ils offrent le plus bas volume d'usure dans le cas de contact tribologique. Lors d'essais de micro-rayure, ils présentent une forte déformation, augmentant ainsi leur résistance à l'abrasion. Bien qu'il reste actif en milieu chloruré, la dissolution du nickel est favorisée et des oxydes de Ni et de W (à tendance majoritaire de W) sont formés en surface dans le cas des revêtements de NiW15. Ceci leur permet de résister sur de longues immersions face à la corrosion. De plus, lors de corrosion forcée, la résistance à la corrosion localisée semble plus importante. En corrosion, à l'inverse du PVD trop sensible aux porosités ouvertes, le revêtement ED NiW15 semble le meilleur candidat en terme de résistance à la corrosion dans un milieu salin neutre. Dans une démarche de tribocorrosion, le revêtement ED NiW 15 montre le meilleur potentiel en terme de compromis mécanique et électrochimique. Les états métallurgiques associés à ce revêtement semblent lui prodiguer les meilleures résistances dans des environnements sévères.

## Bilan de l'étude

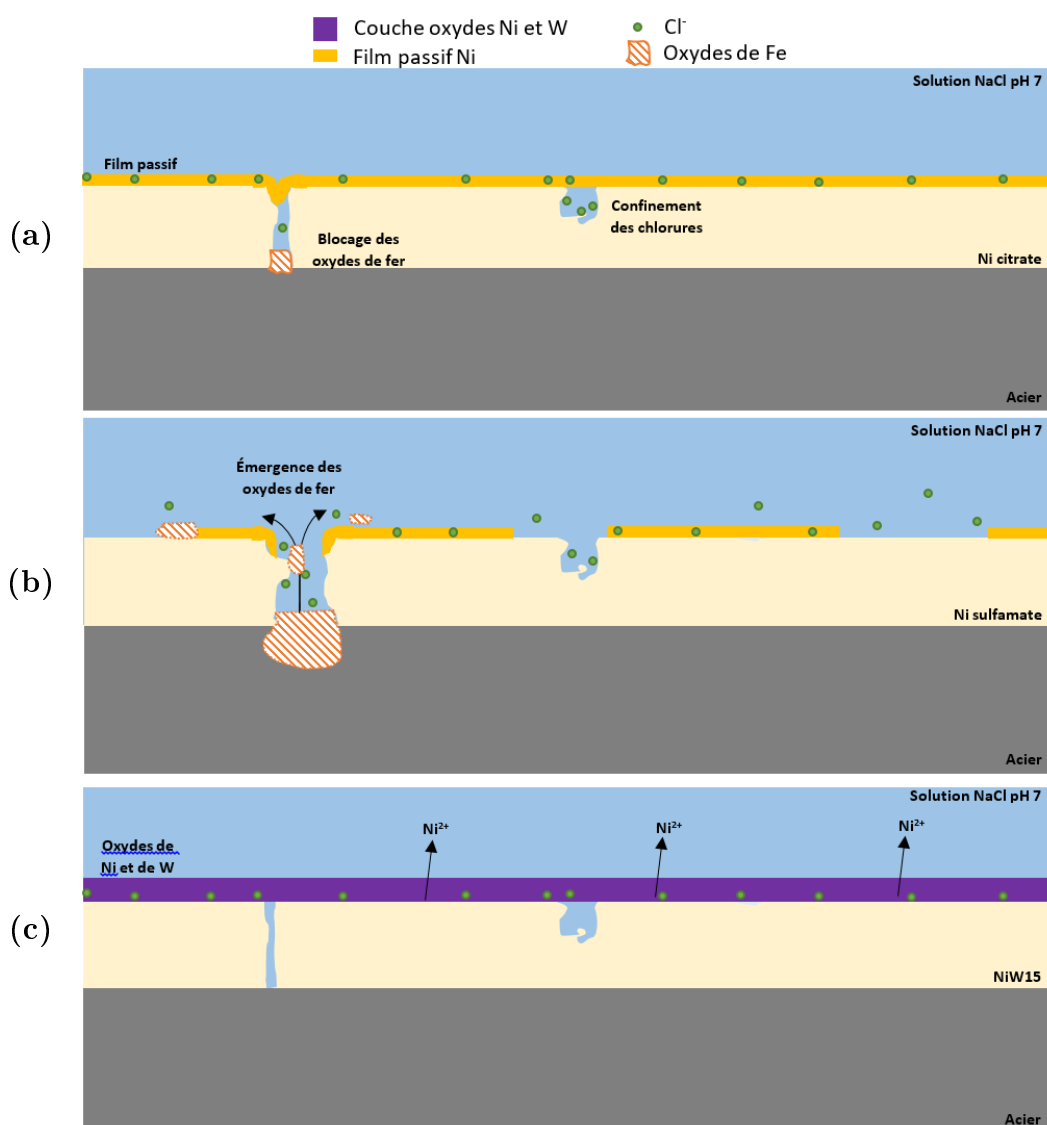


FIGURE V.35 – Schéma récapitulatif dans le cas d'une passivation efficace (a), d'une passivation non efficace (b) ou de la formation d'une couche d'oxydes (c).

Les représentations schématiques ci-dessus permettent d'établir un modèle des modes de corrosion des revêtements Ni(W) sur acier en milieu salin à pH neutre. Dans le premier cas (Figure V.35.a), le schéma est associé au comportement du revêtement ED Ni citrate (et ED NiW4). Pour ces dépôts, la porosité est relativement fine et étroite, ce qui implique que dès les premiers instants d'immersion, les produits de corrosion du substrat colmatent les pores et limitent cet endommagement localisé. Étant donné la taille de grains nanométrique, la passivation du Ni est alors favorisée et le film passif est dense et uniforme et participe au blocage des pores. En effet, Gollapudi attribue à la fine distribution des joints de grains et

des jonctions triples [Gollapudi, 2012]. Ainsi l'incorporation des ions chlorures de la solution est limitée et l'initiation des piqûres est plus décalée en temps. Lors du vieillissement, la compétition entre formation et dissolution du film passif peut être déstabilisée par l'incorporation des ions chlorures conduisant à un amincissement du film et l'initiation de piqûres de petites dimensions.

Le deuxième cas (Figure V.35.b) est associé au comportement du revêtement de Ni sulfamate (ou PVD Ni). Ce dernier présente des macro-porosités importantes larges qui vont concentrer l'endommagement. Étant donné sa taille de grains submicrométrique (750 nm), la passivation n'est pas uniforme et contient plus de défauts à l'inverse du revêtement Ni citrate [Gollapudi2012]. Tel évoqué dans le schéma, les chlorures ont alors accès à certaines porosités et corrodent le substrat bien qu'un film passif soit présent. L'activité dans les porosités augmente, entraînant l'émergence et la propagation de produits ferreux sur la surface du revêtement. Ce modèle peut être utilisé dans le cas des revêtements de PVD NiW4 et NiW7 sans le phénomène de passivation. De ce fait, l'impact des porosités est alors dominant.

Le dernier et troisième cas (Figure V.35.c) concerne les revêtements de NiW15. Dans ces revêtements, les porosités sont en plus faible nombre, diminuant leur impact sur les mécanismes de corrosion. De plus, la forte incorporation en W entraîne une déstabilisation de la passivité du Ni. Cela explique notamment le comportement actif des revêtements de NiW15 par rapport aux revêtements de Ni. Par ailleurs, cette déstabilisation de la passivité du Ni suggère une dissolution importante de ce dernier. La taille de grains nanométrique (entre 10 et 20 nm) ainsi que la dissolution préférentielle du W amène à la formation d'une couche riche en oxydes de W. De par la très forte protection du W face aux chlorures, le revêtement devient protecteur lors de l'immersion.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les travaux exposés dans ce manuscrit de thèse se focalisent sur la mise en relation des états métallurgiques de revêtements de NiW à différents teneurs en W élaborés soit par électrodéposition soit par déposition physique en phase vapeur, avec leurs propriétés fonctionnelles de surface : frottement, usure et corrosion. A partir de ces différents procédés et grâce à l'incorporation de W, il a été possible d'atteindre des tailles de grains dans des gammes nanométriques. Dans un premier temps, une analyse des états métallurgiques des revêtements de NiW a été faite. Elle a permis d'apporter des informations sur la composition chimique, la morphologie, la rugosité, la structure cristallographie et sur la dureté et la rigidité des revêtements. Dans un deuxième temps, l'adhérence et la résistance à l'abrasion et à l'usure de toutes les configurations de revêtements ont été étudiées dans des conditions d'essais identiques. Enfin, le comportement électrochimique des revêtements sur substrat acier a été investigué dans un milieu salin neutre aéré.

Dans des précédentes études au laboratoire il avait été établi une relation claire entre la teneur en W et les conditions d'élaboration par électrodéposition telles que la densité de courant cathodique et anodique, la température, ou encore la concentration en ions tungstate [Shakibi Nia, 2014]. Dans le présent travail, l'utilisation des courants pulsés inverses a été le moteur pour l'élaboration de nouvelles teneurs intermédiaires (4 at.% et 7 at.% en W). Etant donné que par électrodéposition, la gamme de composition en W s'étend de 4 à 15 at.%, nous avons restreint la gamme de composition des dépôts PVD à la même plage. Des revêtements dits « référence » ont également été élaborés dans le but de bien faire apparaître par comparaison les effets du W. Ainsi, un revêtement de Ni nanométrique et un de Ni micrométrique ont été faits par électrodéposition de même qu'un revêtement de Ni et de W ont été obtenus par PVD.

Les revêtements ED ont montré une évolution de la morphologie avec la teneur en W, passant de pyramidale à nodulaire pour une teneur de 4 at.% à 7 at.%. A l'inverse, les revêtements PVD sont exclusivement nodulaires. La rugosité pour les ED a notamment été corrélée avec la taille d'amas, de nodules et d'entités, ce qui

n'est pas le cas pour les revêtements PVD ; cette rugosité dépend donc fortement du procédé d'élaboration. De plus, des analyses SIMS ont montré une faible contamination par les éléments légers (C, H, O) que ce soit pour les revêtements ED ou PVD. Pour de faibles teneurs en W, la ségrégation de ces derniers aux joints de grains pourrait expliquer une plus forte taille de grains. Les travaux de Lagarde avaient mis en avant une contamination en O très forte (10 fois supérieure aux revêtements ED) pour les revêtements PVD pour une taille de grains de l'ordre de 20 nm. Dans l'étude présente, le fait d'avoir réussi à diminuer cette contamination par l'O a entraîné un grossissement de la taille de grains, supérieure à 50 nm. Une contamination plus forte en Ar et Fe a été également mise en évidence pour ces revêtements PVD. Enfin, l'incorporation de W dans tous les cas pour tous les types de revêtements a permis de retrouver un affinement de la structure et ainsi une diminution de la taille de grains, cependant moins marquée pour les PVD. Les natures et niveaux de contamination chimique et la composition en soluté semblent ainsi être les deux effets principaux qui sont vecteurs de l'évolution de la taille de grains. Dans une démarche similaire, les duretés des revêtements ED et PVD ont été investiguées et les résultats montrent une même tendance. A savoir, les duretés augmentent avec la présence de W pour se stabiliser par la suite pour des teneurs en W supérieures à environ 10-12 at.%, valeur proche de la limite de solubilité du W dans la maille de nickel. Toutefois, les duretés des revêtements PVD sont plus élevées que celles des revêtements ED, ceci pour une même teneur en W. Ces différents comportements sont dus à la complémentarité des effets de soluté, taille de grains et contaminations chimiques. Il a ainsi été montré que le bombardement énergétique par les atomes d'argon durant la croissance des revêtements PVD de NiW tend à augmenter leur dureté. Par ailleurs, l'effet de taille de grains sur la dureté est bien connu, notamment décrit par la relation de Hall & Petch. Les revêtements ED dans ce travail montrent un comportement classique qui suit cette relation jusqu'à une taille de grains critique d'environ 20 nm. En-dessous, la dureté tend à se stabiliser et entre dans un domaine où les joints de grains jouent un rôle privilégié. Parallèlement à cela, la texture cristallographique a aussi un rôle marqué sur l'évolution de la dureté, conduisant à une dureté croissante selon  $\langle NT \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$ . Le module d'Young est dépendant également de plusieurs facteurs (composition en W, taille de grains et impuretés). L'incorporation de W entraîne une diminution du module élastique sans doute en raison d'une modification importante de la force de liaison de l'alliage de NiW. Étant donné un comportement sensiblement différent pour les revêtements PVD, il est considéré que le module élastique a d'autres dépendances, en particulier on retrouverait un rôle de la taille de grains. Lorsque celle-ci diminue,

une compétition entre module de grains et module de joints de grains serait présente.

Les résistances à l'abrasion et à l'usure ont été étudiées de manière à discuter de l'impact de l'état métallurgique sur ces comportements. Tout d'abord, des essais de micro-rayure ont été effectués. Il apparaît que plusieurs paramètres (coefficient de frottement, profondeur de pénétration sous charge et résiduelle, ...) sont influencés par la teneur en W. Des analyses morphologiques ont aussi été mises en place. Quelle que soit la teneur en W, aucun arrachement n'a été constaté, évoquant une bonne adhérence pour l'ensemble des revêtements. Cependant, une forte incorporation de W apporte une certaine fragilité pour les dépôts PVD de NiW, sans doute en lien avec les duretés plus élevées. Les revêtements ED semblent moins fragiles que les PVD. L'observation des coupes transverses au travers des rayures permet d'établir une réelle tendance à l'abrasion pour les revêtements de Ni. L'ajout de W permet alors une nette diminution de cette abrasion en relation avec l'augmentation de la dureté. De même cela entraîne une réduction des déplacements de matière et de ce fait, des volumes de matière manquants. Bien que les revêtements de NiW15 soient les plus résistants à l'abrasion, celui élaboré par PVD montre quand même une matière sensiblement déformée à l'interface affectant ainsi l'adhérence.

Les comportements en frottement et usure ont été investigués par l'intermédiaire d'essais tribologiques. Comparés aux essais de rayure, les pressions de contact sont bien plus faibles. L'évolution du coefficient de frottement a permis d'observer pour certains revêtements deux régimes de frottement : un bas frottement et un haut frottement. Ces deux régimes consécutifs ne sont clairement visibles que pour les teneurs les plus fortes en W. Les distributions de contraintes dans les zones de contact ont pu être mises en évidence lors de ces deux régimes de frottement. Lors d'un bas frottement, le champ de contraintes se localise en profondeur, autour d'une profondeur de 10-12  $\mu\text{m}$  pour le revêtement ED NiW15 par exemple. Lors de l'augmentation du coefficient de frottement, la contrainte associée tend à remonter en surface. Par ailleurs, les volumes d'usure des différents revêtements et de leurs frotteurs respectifs ont été quantifiées en même temps que les produits issus de l'usure ont été analysés. Ces volumes diminuent avec la teneur en W. Dans le cas où la dureté du frotteur reste bien supérieure à celle des revêtements de NiW, les volumes d'usure des deux corps antagonistes sont élevés. Cela correspond en même temps à une bonne compatibilité chimique du frotteur et du revêtement, ce qui au final a pour conséquence d'entraîner un mécanisme abrasif. Au contraire, lorsque la dureté du revêtement tend à se rapprocher (voir dépasser) celle du frotteur, les volumes d'usure se réduisent fortement et pratiquement aucun signe d'abrasion n'est plus observé. C'est le cas pour les plus fortes teneurs en W. La dernière propriété fonc-

tionnelle étudiée des alliages de NiW est la résistance à la corrosion. Cette dernière est étudiée dans des conditions neutres salines à l'aide de polarisation cyclique et dans le cadre d'une corrosion naturelle lors d'immersion longue durée. Il a été mis en évidence que les revêtements PVD avaient plus tendance à se corroder de manière localisée et ce comportement reste extrêmement dépendant des porosités ouvertes. A l'inverse, les revêtements ED de Ni et de NiW avec de faibles teneurs en W ont montré une passivation du Ni à la surface, entraînant une bonne résistance à la corrosion. Pour de plus fortes teneurs en W (15 at.%), une couche d'oxyde de Ni et de W se forment à la surface, colmatant les porosités ouvertes et améliorant la résistance à la corrosion. Des essais d'impédance électrochimique ont notamment montré que le revêtement ED de NiW15 était le seul capable de promouvoir une amélioration de la résistance à la corrosion sur le long terme.

En ce qui concerne les perspectives à ce travail et afin d'aller plus loin en terme de compréhension des phénomènes impliqués, des essais complémentaires pourraient être abordés lors de prochains travaux. Tout d'abord, il serait important de vérifier la taille de grains cristallin des revêtements PVD par des analyses de microscopie (MET, EBSD). Ces analyses permettraient d'affiner les relations entre métallurgie et propriétés fonctionnelles et de confirmer certaines tendances. De plus, certains paramètres liés aux revêtements n'ont pas été considérés dans ce travail malgré leur rôle connu sur les propriétés de surface. Par exemple, bien qu'établi pour le comportement en corrosion, les porosités sont un facteur pouvant influencer également sur les propriétés mécaniques. Par exemple, étant partie intégrante du volume du revêtement, elles peuvent tendre à la diminution de la dureté et de la rigidité. Ce point reste à étudier. De même, l'élaboration des dépôts sur un substrat entraînent le plus souvent l'apparition de contraintes résiduelles. Et ces dernières sont corrélées au niveau d'adhérence ; elles peuvent aussi jouer un rôle dans le résultat des essais de dureté ou de micro-rayure. Il serait donc important de pouvoir les prendre en considération.

Concernant les propriétés de résistance à l'usure et à l'abrasion, des résultats et certaines tendances ont pu être mises en avant dans ces travaux. Cependant, quelques-unes restent à être confirmées. Par exemple, lors d'essais de micro-rayure et de tribologie, des distributions de contraintes particulières sont générées. Ceci est susceptible de produire des changements microstructuraux en sous-couche de la zone frottée. Il serait sans doute important d'analyser ces changements de microstructure par des essais EBSD et/ou des coupes par FIB. Cela permettrait de corréler l'influence de la taille de grains en sous-couche aux régimes de bas et haut frottement. De plus, il est nécessaire de considérer les durcissements éventuels qui ont pu se



produire dans les zones frottées au moins pour certains des revêtements ce que permettrait de comprendre le non-respect apparent de la loi de Archard. D'ailleurs, durcissement et transformation structurale dans les zones frottées et en sous couche sont liés.

Dans le cas des propriétés électrochimiques, il serait intéressant de qualifier la couche d'oxydes de Ni et de W qu'elle se soit formée par corrosion forcée ou par corrosion naturelle. Des techniques de caractérisation de produits de corrosion (XPS, nano-SIMS, ...) pourraient aborder la réelle nature de l'oxyde et notamment apporter des éléments de compréhension sur le rôle du W dans la protection assurée par le revêtement. De plus, afin de compléter cette étude sur la formation et l'identification des produits de corrosion, des mesures électrochimiques locales par microscopie électrochimique (SECM) accompagnées de mesures locales de pH pourraient être exploitées pour identifier des possibles micro-couplage combinés à des variations locales de pH favorisant certains produits de corrosion. Enfin, un suivi rigoureux de l'épaisseur pourrait amener à une réelle plus-value de la vitesse de corrosion par l'intermédiaire de décapage de produits de corrosion ou de mesures d'épaisseurs plus fines. L'ensemble des propriétés fonctionnelles explorées dans ce travail permettent d'élargir nos connaissances des revêtements de NiW. De par leur faible usure et leur bonne protection vis-à-vis d'un milieu agressif, les revêtements de NiW15 montrent de bons espoirs quant au remplacement du chrome dur. Toutefois, dans le but d'envisager un environnement encore plus sévère et plus représentatif des conditions réelles de sollicitation, il serait intéressant de mettre en place des essais de tribocorrosion pour les revêtements de NiW15. Cela permettrait par exemple d'appréhender les mécanismes de corrosion des revêtements de NiW15 lors de la création de défauts au travers de la couche d'oxydes formée.

- [Ahmadi and Guinel, 2013] Ahmadi, M. and Guinel, M. J.-F. (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.
- [Ahn et al., 2003] Ahn, Y., Cho, N.-G., Lee, S.-H., and Lee, D. (2003). Lateral crack in abrasive wear of brittle materials. *JSME International Journal Series A*, 46(2).
- [Aljohani, 2013] Aljohani, Talal A. et Hayden, B. E. e. e. (2013). A simultaneous screening of the corrosion resistance of Ni–W thin film alloys. *Electrochimica Acta*, 111 :930–936.
- [Allahyarzadeh et al., 2020] Allahyarzadeh, M., Aliofkhazraei, M., Rouhaghdam, A. S., Alimadadi, H., and Torabinejad, V. (2020). Mechanical properties and load bearing capability of nanocrystalline nickel-tungsten multilayered coatings. *Surface and Coatings Technology*, 386 :125472.
- [Allahyarzadeh et al., 2016] Allahyarzadeh, M., Aliofkhazraei, M., Rouhaghdam, A. S., and Torabinejad, V. (2016). Structure and wettability of pulsed electrodeposited Ni-W-Cu-( $\alpha$ -alumina) nanocomposite. *Surface and Coatings Technology*, 307 :525–533.
- [Amblard et al., 1979] Amblard, J., Epelboin, E., Froment, M., and Maurin, G. (1979). Inhibition and nickel electrocrystallization. *Journal of Applied Electrochemistry*, 9 :233–242.
- [Amblard et al., 1981] Amblard, J., Maurin, G., and Trevisan-Pikacz, E. (1981). Importance Des Premiers Stades De L’Electrocristallisation Sur L’Adhesion D’Un Depot a Son Substrat. In *Tribology Series*, volume 7, pages 167–175. Elsevier.
- [Antikhovich et al., 2017] Antikhovich, I. V., Kharitonov, D. S., Chernik, A. A., and Dobryden’, I. B. (2017). Corrosion resistance of nickel coatings deposited from low-

- temperature nickel-plating electrolytes. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 90(4) :566–573.
- [Archard, 1974] Archard, J. (1974). Surface topography and tribology. *Tribology*, 7 :213–220.
- [Arghavanian, 2012] Arghavanian, R. (2012). Investigations on corrosion proceeding path and eis of ni-zro2 composite coating. *Surface Engineering*, 28.
- [Argibay et al., 2017] Argibay, N., Chandross, M., Cheng, S., and Michael, J. R. (2017). Linking microstructural evolution and macro-scale friction behavior in metals. *Journal of Materials Science*, 52(5) :2780–2799.
- [Argibay et al., 2016] Argibay, N., Furnish, T., Boyce, B., Clark, B., and Chandross, M. (2016). Stress-dependent grain size evolution of nanocrystalline Ni-W and its impact on friction behavior. *Scripta Materialia*, 123 :26–29.
- [Arun et al., 2014] Arun, I., Duraiselvam, M., Senthilkumar, V., Narayanasamy, R., and Anandakrishnan, V. (2014). Synthesis of electric discharge alloyed nickel-tungsten coating on tool steel and its tribological studies. *Materials & Design*, 63 :257–262.
- [Barbillat et al., 1999] Barbillat, J., Bougeard, D., Buntinx, G., Delhaye, M., Dhameleincourt, P., and Fillaux, F. (1999). Spectrométrie Raman. page 34.
- [Basker, 2003] Basker, V. (2003). Corrosion protection of steel using nonanomalous Ni-Zn-P coatings. *Journal of the Electrochemical Society*, 150 :2451–2462.
- [Bastos et al., 2006] Bastos, A., Zaefferer, S., Raabe, D., and Schuh, C. (2006). Characterization of the microstructure and texture of nanostructured electrodeposited NiCo using electron backscatter diffraction (EBSD). *Acta Materialia*, 54(9) :2451–2462.
- [Benayoun and Hantzpergue, 2004] Benayoun, S. and Hantzpergue, J.-J. (2004). Les tests d'adhérence appliqués aux revêtements minces : une synthèse bibliographique. *Matériaux & Techniques*, 92(10-11-12) :23–32.
- [Bergmann, 2014] Bergmann, E. (2014). Dépôts sous vide par procédés plasma - Principes. page 25.
- [Berthier, 2005] Berthier, Y. (2005). *Third-Body Reality - Consequences and use of the Third-Body concept to solve friction and wear problems*.
- [Bigos et al., 2013] Bigos, A., Bełtowska-Lehman, E., Indyka, P., Szczerba, M. J., Kot, M., and Grobelny, M. (2013). Electrodeposition and Properties of Nanocrystalline Ni-Based Alloys with Refractory Metal from Citrate Baths. *Archives of Metallurgy and Materials*, 58(1) :247–253.

- [Bigos et al., 2021] Bigos, A., Wolowicz, M., Janusz-Skuza, M., Starowicz, Z., Szczerba, M. J., Bogucki, R., and Beltowska-Lehman, E. (2021). Citrate-based baths for electrodeposition of nanocrystalline nickel coatings with enhanced hardness. *Journal of Alloys and Compounds*, 850 :156857.
- [Billard et al., 2018] Billard, A., Maury, F., Aubry, P., Balbaud-Célérier, F., Bernard, B., Lomello, F., Maskrot, H., Meillot, E., Michau, A., and Schuster, F. (2018). Emerging processes for metallurgical coatings and thin films. *Comptes Rendus Physique*, 19(8) :755–768.
- [Billard and Perry, 2005] Billard, A. and Perry, F. (2005). Pulvérisation cathodique magnétron. page 23.
- [Blau, 2005] Blau, P. J. (2005). On the nature of running-in. *Tribology International*, 38(11-12) :1007–1012.
- [Borgia et al., 2011] Borgia, C., Scharowsky, T., Furrer, A., Solenthaler, C., and Spolenak, R. (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.
- [Brett and Nimigean, 1997] Brett, C. M. and Nimigean, C.-M. (1997). Corrosion of sputtered W–Ni–N hard coatings in chloride media. *Thin Solid Films*, 311(1-2) :1–6.
- [Brug, 1984] Brug, G. J. (1984). The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. page 21.
- [Bückle, 1965] Bückle, H. (1965). Les possibilités et les limites d’application des essais de microdureté pour le revêtement métallique. *La machine outil française*, page 125.
- [Bull, 1991] Bull, S. (1991). Failure modes in scratch adhesion testing. *Surface and Coatings Technology*, 50(1) :25–32.
- [Bundschuh and Gahr, 1991] Bundschuh, W. and Gahr, K.-H. (1991). Influence of porosity on friction and sliding wear of tetragonal zirconia polycrystal. *Wear*, 151(1) :175–191.
- [Burnett and Rickerby, 1988] Burnett, P. and Rickerby, D. (1988). The scratch adhesion test : An elastic-plastic indentation analysis. *Thin Solid Films*, 157(2) :233–254.
- [Burnett and Rickerby, 1987] Burnett, P. J. and Rickerby, D. S. (1987). The relationship between hardness and scratch adhesion. *Thin Solid Films*, 154 :403–416.

- [Cai et al., 2009] Cai, W., Mabon, J., and Bellon, P. (2009). Crystallographic textures and texture transitions induced by sliding wear in bronze and nickel. *Wear*, 267(1-4) :485–494.
- [Cao et al., 2017] Cao, H., Zhou, X., Li, X., and Lu, K. (2017). Friction mechanism in the running-in stage of copper : From plastic deformation to delamination and oxidation. *Tribology International*, 115 :3–7.
- [Cesiulis et al., 2002] Cesiulis, H., Baltutiene, A., Donten, M., Donten, M., and Stojek, Z. (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.
- [Chamani et al., 2017] Chamani, M., Farrahi, G., and Movahhedy, M. (2017). Friction behavior of nanocrystalline nickel near the Hall-Petch breakdown. *Tribology International*, 107 :18–24.
- [Chandross et al., 2018] Chandross, M., Curry, J. F., Babuska, T. F., Lu, P., Furnish, T. A., Kustas, A. B., Nation, B. L., Staats, W. L., and Argibay, N. (2018). Shear-induced softening of nanocrystalline metal interfaces at cryogenic temperatures. *Scripta Materialia*, 143 :54–58.
- [Chassaing, 1978] Chassaing, E. (1978). Influence of codeposited impurities on hydrogen permeation and properties of nimo and como electrodeposited alloys. *Surface Technology*, 7.
- [Chen, 2017] Chen, J. (2017). Effect of passivation potential on passive behavior and corrosion resistance of Ni-Cu-P amorphous coating in alkaline solution. *International Journal of Electrochemical science*, 12 :1348–1361.
- [Chianpairot et al., 2011] Chianpairot, A., Lothongkum, G., Schuh, C. A., and Boonyongmaneerat, Y. (2011). Corrosion of nanocrystalline Ni-W alloys in alkaline and acidic 3.5wt.% NaCl solutions. *Corrosion Science*, 53(3) :1066–1071.
- [Chicot, 1995] Chicot, D. et Lesage, J. (1995). Absolute hardness of films and coatings. *Thin Solid Films*, 254(1-2) :123–130.
- [Colomban et al., 2008] Colomban, P., Cherifi, S., and Despert, G. (2008). Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets. *Journal of Raman Spectroscopy*.
- [Creus et al., 2012] Creus, J., Berziou, C., Cohendoz, S., Perez, A., Rébéré, C., Refass, M., Touzain, S., Allely, C., Gachon, Y., Héau, C., Sanchette, F., and Billard, A. (2012). Reactivity classification in saline solution of magnetron sputtered or EBPVD pure metallic, nitride and Al-based alloy coatings. *Corrosion Science*, 57.

- [Curry et al., 2018] Curry, J. F., Babuska, T. F., Furnish, T. A., Lu, P., Adams, D. P., Kustas, A. B., Nation, B. L., Dugger, M. T., Chandross, M., Clark, B. G., Boyce, B. L., Schuh, C. A., and Argibay, N. (2018). Achieving Ultralow Wear with Stable Nanocrystalline Metals. *Advanced Materials*, 30(32) :1802026.
- [Das et al., 2017] Das, M. K., Qin, J., Zhang, X., Li, R., Thueploy, A., Limpanart, S., Boonyongmaneerat, Y., Ma, M., and Liu, R. (2017). Effect of Sodium Dodecyl Sulphate and Sodium Bromide Additives on Ni–W Nanocoatings. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(2) :1217–1224.
- [Demidova et al., 2012] Demidova, N. V., Wu, X. J., and Liu, R. (2012). A fracture toughness model for brittle coating on ductile substrate under indentation loading. *Engineering Fracture Mechanics*, 82 :17–28.
- [Detor and Schuh, 2007] Detor, A. and Schuh, C. (2007). Tailoring and patterning the grain size of nanocrystalline alloys. *Acta Materialia*, 55(1) :371–379.
- [Detor et al., 2006] Detor, A. J., Miller, M. K., and Schuh, C. A. (2006). Solute distribution in nanocrystalline Ni–W alloys examined through atom probe tomography. *Philosophical Magazine*, 86(28) :4459–4475.
- [Dhaiveegan et al., 2016] Dhaiveegan, P., Elangovan, N., Nishimura, T., and Rajendran, N. (2016). Weathering Steel in Industrial-Marine-Urban Environment : Field Study. *Materials Transactions*, 57(2) :148–155.
- [Do, 2019] Do, Q. (2019). Low-valence ion addition induced more compact passive films on nickel-copper nano-coatings. *Journal of Materials Science & Technology*, pages 2144–2155.
- [Dobrzanski et al., 2010] Dobrzanski, L., Sliwa, A., Zulowska, L. W., Mikula, J., and Golombek, K. (2010). Structure and mechanical properties of PVD coatings for tool materials. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 42 :33–41.
- [Doi et al., 2004] Doi, T., Mizumoto, K., Tanaka, S., and Yamashita, T. (2004). Effect of bath pH on Nickel Citrate electroplating bath. *Metal Finishing*, 102(6) :104–111.
- [Duboscq et al., 2018] Duboscq, J., Sabot, R., Jeannin, M., and Refait, P. (2018). Localized corrosion of carbon steel in seawater : Processes occurring in cathodic zones. *Materials and Corrosion*.
- [Dyrda and Sayer, 1999] Dyrda, K. and Sayer, M. (1999). Critical loads and effective frictional force measurements in the industrial scratch testing of TiN on M2 tool steel. *Thin Solid Films*, 355-356 :277–283.

- [El-Sherik et al., 1992] El-Sherik, A., Erb, U., Palumbo, G., and Aust, K. (1992). Deviations from Hall-Petch behaviour in as-prepared nanocrystalline nickel. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 27(9) :1185–1188.
- [Elias and Chitharanjan Hegde, 2015] Elias, L. and Chitharanjan Hegde, A. (2015). Electrodeposition of laminar coatings of Ni–W alloy and their corrosion behaviour. *Surface and Coatings Technology*, 283 :61–69.
- [Ernst, 1995] Ernst, P. (1995). Evaluation of tests for porosity and defects in PVD and electroless coatings.
- [Esmailzadeh et al., 2018] Esmailzadeh, S., Aliofkhazraei, M., and Sarlak, H. (2018). Interpretation of Cyclic Potentiodynamic Polarization Test Results for Study of Corrosion Behavior of Metals : A Review. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 54(5) :976–989.
- [Etcheverry, 2006] Etcheverry, B. (2006). Adhérence, mécanique et tribologie des revêtements composites NiP-talc multifonctionnels à empreinte écologique réduite.
- [Eyre, 1978] Eyre, T. (1978). The mechanisms of wear. 11 :91–96.
- [F. Alesary et al., 2019] F. Alesary, H., F. Khudhair, A., Y. Rfaish, S., and K. Ismail, H. (2019). Effect of Sodium Bromide on the Electrodeposition of Sn, Cu, Ag and Ni from a Deep Eutectic Solvent-Based Ionic Liquid. *International Journal of Electrochemical Science*, pages 7116–7132.
- [Falaise, 2014] Falaise, N. (2014). An improved vickers indentation fracture toughness model to assess the quality of thermally sprayed coatings. *Engineering Fracture Mechanics*, pages 189–204.
- [Fanner and Hammond, 1959] Fanner, D. A. and Hammond, R. A. F. (1959). The Properties of Nickel Electrodeposited from a Sulphamate Bath. *Transactions of the IMF*, 36(1) :32–42.
- [Fauchais, 2013] Fauchais, P. (2013). Dépôts céramiques par PVD ou CVD assistées ou par projection plasma. page 20.
- [Favache et al., 2015] Favache, A., Sacré, C.-H., Coulombier, M., Libralesso, L., Guaino, P., Raskin, J.-P., Bailly, P., Nysten, B., and Pardoën, T. (2015). Fracture mechanics based analysis of the scratch resistance of thin brittle coatings on a soft interlayer. *Wear*, 330–331 :461–468.
- [Fontana et al., 2017] Fontana, M. D., Chapron, D., Kauffmann, T. H., and Bourson, P. (2017). Spectroscopie Raman des défauts dans les matériaux. page 29.
- [Gabriel et al., 1965] Gabriel, A., Lukas, H. L., Allibert, C. H., and Ansara, I. (1965). Experimental and calculated phase diagrams of the Ni-W, Co-W and Co-Ni-W system. *Materials Research and Advanced Techniques*, 76(9) :589–595.

- [Ghosh et al., 2017] Ghosh, P., Van Petegem, S., Van Swygenhoven, H., and Chokshi, A. H. (2017). An in-situ synchrotron study on microplastic flow of electrodeposited nanocrystalline nickel. *Materials Science and Engineering : A*, 701 :101–110.
- [Giga et al., 2006] Giga, A., Kimoto, Y., Takigawa, Y., and Higashi, K. (2006). Demonstration of an inverse Hall–Petch relationship in electrodeposited nanocrystalline Ni–W alloys through tensile testing. *Scripta Materialia*, 55(2) :143–146.
- [Godon et al., 2010] Godon, A., Creus, J., Cohendoz, S., Conforto, E., Feaugas, X., Girault, P., and Savall, C. (2010). Effects of grain orientation on the Hall–Petch relationship in electrodeposited nickel with nanocrystalline grains. *Scripta Materialia*, 62(6) :403–406.
- [Godon et al., 2011] Godon, A., Creus, J., Feaugas, X., Conforto, E., Pichon, L., Armand, C., and Savall, C. (2011). Characterization of electrodeposited nickel coatings from sulphamate electrolyte without additive. *Materials Characterization*, 62(2) :164–173.
- [Gollapudi, 2012] Gollapudi, S. (2012). Grain size distribution effects on the corrosion behaviour of materials. *Corrosion Science*, 62 :90–94.
- [Green et al., 2011] Green, S., Kuzmin, A., Purans, J., Granqvist, C., and Niklasson, G. (2011). Structure and composition of sputter-deposited nickel-tungsten oxide films. *Thin Solid Films*, 519(7) :2062–2066.
- [Guo and Kwok, 2020] Guo, D. and Kwok, C. T. (2020). A corrosion study on W-Cu alloys in sodium chloride solution at different pH. *Journal of Materials Science & Technology*.
- [Gyawali et al., 2016] Gyawali, G., Joshi, B., Tripathi, K., and Lee, S. W. (2016). Preparation of Ni–W–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite coatings and evaluation of their scratch resistance properties. *Ceramics International*, 42(2) :3497–3503.
- [Gyawali et al., 2017] Gyawali, G., Tripathi, K., Joshi, B., and Lee, S. W. (2017). Mechanical and tribological properties of Ni-W-TiB<sub>2</sub> composite coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 721 :757–763.
- [Hamilton, 1966] Hamilton, G. M. (1966). The stress field created by a circular sliding contact. *Journal of Appl. Mech.*, 89.
- [Hamilton, 1983] Hamilton, G. M. (1983). Explicit Equations for the Stresses beneath a Sliding Spherical Contact. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C : Journal of Mechanical Engineering Science*, 197(1) :53–59.
- [Han et al., 2017] Han, B., Zhang, L., and Ou, J. (2017). *Smart and multifunctional concrete toward sustainable infrastructures*.



- [Hargreaves, 2016] Hargreaves, J. (2016). Some considerations related to the use of the scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts. *Catalysis, Structure & Reactivity*, 2.
- [Haseeb et al., 2008] Haseeb, A., Albers, U., and Bade, K. (2008). Friction and wear characteristics of electrodeposited nanocrystalline nickel–tungsten alloy films. *Wear*, 264(1-2) :106–112.
- [He and Wang, 2016] He, F. and Wang, S. (2016). Self-lubricating Ni-P-MoS<sub>2</sub> composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 307 :926–934.
- [He et al., 2018] He, K., Chen, N., Wang, C., Wei, L., and Chen, J. (2018). Method for determining crystal grain size by X-ray diffraction. *Crystal Research Technology*, 53.
- [Hertz, 1881] Hertz, H. (1881). On the contact of elastic solids. *Miscellaneous Papers*, 28.
- [Hurley et al., 2005] Hurley, D., Geiss, R., Kopycinska-Müller, M., Müller, J., Read, D., Wright, J., Jennett, N., and Maxwell, A. (2005). Anisotropic elastic properties of nanocrystalline nickel thin films. *Journal of Materials Research*, 20(5) :1186–1193.
- [Indyka et al., 2014] Indyka, P., Beltowska-Lehman, E., Tarkowski, L., Bigos, A., and García-Lecina, E. (2014). Structure characterization of nanocrystalline Ni–W alloys obtained by electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 590 :75–79.
- [Inglebert et al., 2011] Inglebert, G., Da Silva Botelho, T., and Lemaire Caron, I. (2011). Théorie du contact de Hertz - Contacts ponctuels ou linéiques. page 17.
- [Iost et al., 2017] Iost, A., Guillemot, G., Rudermann, Y., and Bigerelle, M. (2017). A comparison of models for predicting the true hardness of thin films. *Thin Solid Films*, 524 :229–237.
- [Jacobsson and Kruse, 1973] Jacobsson, R. and Kruse, B. (1973). Measurement of adhesion of thin evaporated films on glass substrates by means of the direct pull method. *Thin Solid Films*, 15(1) :71–77.
- [Jeong et al., 2001] Jeong, D., Gonzalez, F., Palumbo, G., Aust, K., and Erb, U. (2001). The effect of grain size on the wear properties of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings. *Scripta Materialia*, 44(3) :493–499.
- [Jönsson, 1984] Jönsson, B. et Hogmark, S. (1984). Hardness measurements of thin films. *Thin Solid Films*, 114(3) :257–269.

- [Jorcin et al., 2006] Jorcin, J.-B., Orazem, M. E., Pébère, N., and Tribollet, B. (2006). CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51(8-9) :1473–1479.
- [Jung et al., 2004] Jung, Y.-G., Lawn, B. R., Martyniuk, M., Huang, H., and Hu, X. Z. (2004). Evaluation of elastic modulus and hardness of thin films by nanoindentation. *Journal of Materials Research*, 19(10) :3076–3080.
- [Juškėnas et al., 2009] Juškėnas, R., Valsiūnas, I., Pakštis, V., and Giraitis, R. (2009). On the state of W in electrodeposited Ni–W alloys. *Electrochimica Acta*, 54(9) :2616–2620.
- [Kabi et al., 2009] Kabi, S., Raeissi, K., and Saatchi, A. (2009). Effect of polarization type on properties of Ni–W nanocrystalline electrodeposits. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39(8) :1279–1285.
- [Kakaei et al., 2018] Kakaei, M. N., Neshati, J., and Rezaierod, A. R. (2018). On the extraction of the effective capacitance from constant phase element parameters. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 54(3) :548–556.
- [Kathavate et al., 2020] Kathavate, V., Pawar, D., Bagal, N., and Deshpande, P. (2020). Role of nano ZnO particles in the electrodeposition and growth mechanism of phosphate coatings for enhancing the anti-corrosive performance of low carbon steel in 3.5% NaCl aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 823 :153812.
- [Khojier et al., 2013] Khojier, K., Savaloni, H., Shokrai, E., Dehghani, Z., and Dehnavi, N. (2013). Influence of argon gas flow on mechanical and electrical properties of sputtered titanium nitride thin films. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 7(1) :37.
- [Kim and Oriani, 1988] Kim, Y. and Oriani, R. (1988). Localized corrosion of pure and sulfur-doped nickel in neutral sodium sulfate solution. *Corrosion Science*.
- [Kolle et al., 2020] Kolle, M. K., Shajahan, S., and Basu, A. (2020). Effect of electrodeposition current and pulse parameter on surface mechanical and electrochemical behavior of Ni-W alloy coatings. *Metallurgical and materials transactions A*.
- [Kravchenko et al., 2019] Kravchenko, A., Dyachenko, D., Polikarpov, D., and Fomichev, V. (2019). Corrosion protection of steel using nonanomalous Ni-Zn-P coatings. *Corrosion in the Oil & Gas Industry 2019*, 121.
- [Krishnaveni et al., 2005] Krishnaveni, K., Sankara Narayanan, T., and Seshadri, S. (2005). Electroless Ni–B coatings : Preparation and evaluation of hardness and wear resistance. *Surface and Coatings Technology*, 190(1) :115–121.

- [Królikowski et al., 2009] Królikowski, A., Płońska, E., Ostrowski, A., Donten, M., and Stojek, Z. (2009). Effects of compositional and structural features on corrosion behavior of nickel–tungsten alloys. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13(2) :263–275.
- [Lagarde, 2017] Lagarde, M. (2017). Relations procédés d’élaboration, état métallurgique, propriétés des alliages nanostructurés de Ni-W. page 260.
- [Lagarde et al., 2018] Lagarde, M., Billard, A., Creus, J., Feaugas, X., Grosseau-Poussard, J., Touzain, S., and Savall, C. (2018). Electrochemical behavior of Ni W alloys obtained by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 352 :581–590.
- [Landon et al., 2012] Landon, J., Demeter, E., İnoğlu, N., Keturakis, C., Wachs, I. E., Vasić, R., Frenkel, A. I., and Kitchin, J. R. (2012). Spectroscopic Characterization of Mixed Fe–Ni Oxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Electrolytes. *ACS Catalysis*, 2(8) :1793–1801.
- [Langhammer, 2015] Langhammer, D. (2015). On the chromogenic behaviour of tungsten oxide films.
- [Lee, 2013] Lee, H. B. (2013). Synergy Between Corrosion and Wear of Electrodeposited Ni–W Coating. *Tribology Letters*, 50(3) :407–419.
- [Lee et al., 2001] Lee, S.-H., Cheong, H. M., Park, N.-G., Tracy, C. E., Mascarenhas, A., Benson, D. K., and Deb, S. K. (2001). Raman spectroscopic studies of Ni–W oxide thin films. *Solid State Ionics*, 140 :135–139.
- [Leszczynska-Madej et al., 2019] Leszczynska-Madej, B., Madej, M., and Hrabia-Wisnios, J. (2019). Nickel electrodeposition from novel citrate bath. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 28 :4065–4073.
- [Li and Szlufarska, 2015] Li, A. and Szlufarska, I. (2015). How grain size controls friction and wear in nanocrystalline metals. *Physical Review B*, 92(7) :075418.
- [Li, 2007] Li, C.-q., L. X.-h. W. Z.-x. G. H.-j. (2007). Nickel electrodeposition from novel citrate bath. *Trans. Nonferrous Met.Soc. China*, 17 :1300–1306.
- [Li and Farhat, 2020] Li, Z. and Farhat, Z. (2020). Effects of Ti Content and Annealing on Fracture Toughness and Scratch Resistance of Electroless Ni-P-Ti Coatings. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29(9) :5807–5821.
- [Lillard et al., 1998] Lillard, R. S., Kanner, G. S., and Butt, D. P. (1998). The nature of oxide films on tungsten in acidic and alkaline solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(8) :2718–2725.

- [Liu et al., 2010] Liu, F., Li, L., Mo, F., Chen, J., Deng, S., and Xu, N. (2010). A catalyzed-growth route to directly form micropatterned  $\text{wo}_2$  and  $\text{WO}_3$  nanowire arrays with excellent field emission behaviors at low temperature. *Crystal Growth & Design*, 10(12) :5193–5199.
- [Liu et al., 2013] Liu, Z., Dong, Y., Chu, Z., Yang, Y., Li, Y., and Yan, D. (2013). Corrosion behavior of plasma sprayed ceramic and metallic coatings on carbon steel in simulated seawater. *Materials & Design (1980-2015)*, 52 :630–637.
- [Lloyd et al., 2004] Lloyd, A. C., Noël, J. J., McIntyre, S., and Shoesmith, D. W. (2004). Cr, Mo and W alloying additions in Ni and their effect on passivity. *Electrochimica Acta*, 49(17-18) :3015–3027.
- [López et al., 2012] López, J. R., Stremstoerfer, G., Trejo, G., Ortega, R., Pérez, J. J., and Meas, Y. (2012). Corrosion Resistance of Nickel Coatings Obtained by Electrodeposition in a Sulfamate Bath in the Presence of Samarium (III). *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 :10.
- [Loubna, 2013] Loubna, M. (2013). Effets des additifs organiques sur les propriétés de films minces granulaires de Co-Cu, université de Setif 1, Algérie.
- [Luyckx and Love, 2004] Luyckx, S. and Love, A. (2004). The relationship between the abrasion resistance and the hardness of WC-Co alloys. page 4.
- [Lychagin et al., 2017] Lychagin, D. V., Filippov, A. V., Novitskaya, O. S., Kolu-baev, A. V., and Sizova, O. V. (2017). Deformation relief induced by scratch testing on the surface of Hadfield steel. In *Proceedings of the international conference on advanced materials with hierarchical structure for new technologies and reliable structures*, Tomsk, Russia.
- [Ma et al., 2013] Ma, C., Wang, S. C., Wood, R. J. K., Zekonyte, J., Luo, Q., and Walsh, F. C. (2013). Hardness of porous nanocrystalline Co-Ni electrodeposits. *Metals and Materials International*, 19(6) :1187–1192.
- [Ma et al., 2020] Ma, H., Ding, X., Zhang, L., Sun, Y., Liu, T., Ren, Q., and Liao, Y. (2020). Evaluation of abradable seal coating mechanical properties. *Materials Today Communications*, 25.
- [Ma and Matthews, 2017] Ma, X. and Matthews, A. (2017). Evaluation of abradable seal coating mechanical properties. *Wear*, 267 :1501–1510.
- [Magana-Zavala et al., 2010] Magana-Zavala, R., Angeles-San Martin, M. E., Rodriguez-Gomez, F. J., Acosta, D. R., Avila-Godoy, R., and Hidalgo-Prada, B. (2010). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) modelling of different behaviours of Ni and Ni oxide thin films for corrosion prevention in sour media. *Anti-corrosion Methods and Materials*, 57 :118–125.

- [Mai, 2003] Mai, T. T. (2003). Direct Galvanic Metallization of insulating Substrates : Mechanism and Applications for Microstructuring. page 115.
- [Matsui et al., 2017] Matsui, I., Kanetake, M., Mori, H., Takigawa, Y., and Higashi, K. (2017). Relationship between grain boundary relaxation strengthening and orientation in electrodeposited bulk nanocrystalline Ni alloys. *Materials Letters*, 205 :211–214.
- [Mattox, 1996] Mattox, D. (1996). Surface effects on the growth, adhesion and properties of reactively deposited hard coatings. *Surface and Coatings Technology*, 81(1) :8–16.
- [Mattox, 2010] Mattox, D. M. (2010). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier, Amsterdam, 2nd edition.
- [Menčík et al., 1997] Menčík, J., Munz, D., Quandt, E., Weppelmann, E. R., and Swain, M. V. (1997). Determination of elastic modulus of thin layers using nanoindentation. *Journal of Materials Research*, 12(9) :2475–2484.
- [Merz et al., 2015] Merz, R., Brodyanski, A., and Kopnarski, M. (2015). On the Role of Oxidation in Tribological Contacts under Environmental Conditions. *Conference Papers in Science*, 2015 :1–11.
- [Metikoš-Huković et al., 2006] Metikoš-Huković, M., Grubač, Z., Radić, N., and Tonejc, A. (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.
- [Meymian et al., 2020] Meymian, M., Ghaffarinejad, A., Fazli, R., and Mehr, A. (2020). Fabrication and characterization of bimetallic nickel-molybdenum nano coatings for mild steel corrosion protection in 3.5% NaCl solution. *Colloids and Surfaces A*, 593.
- [Mironova-Ulmane et al., 2019] Mironova-Ulmane, N., Kuzmin, A., Sildos, I., Grabis, J., Sildos, I., and Puust, L. (2019). Magnon and phonon excitations in nano-sized NiO. *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 56(2).
- [Mishra et al., 2004] Mishra, R., Basu, B., and Balasubramaniam, R. (2004). Effect of grain size on the tribological behavior of nanocrystalline nickel. *Materials Science and Engineering : A*, 373(1-2) :370–373.
- [Mitchell and Maddison, 1971] Mitchell, I. V. and Maddison, R. C. (1971). Gas incorporation in sputtered and evaporated gold films. *Vacuum*, 21(12) :591–595.
- [Morcillo, 2016] Morcillo, M. (2016). SEM/Micro-Raman characterization of the morphologies of marine atmospheric corrosion products formed on mild steel. *Journal of the Electrochemical Society*.

- [Mosayebi et al., 2020] Mosayebi, S., Rezaei, M., and Mahidashti, Z. (2020). Comparing corrosion behavior of Ni and Ni-Mo electroplated coatings in chloride mediums. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 594 :124654.
- [Mousavi et al., 2020] Mousavi, R., Deflorian, F., and Bahrololoom, M. E. (2020). Morphology, Hardness, and Wear Properties of Ni-Base Composite Coating Containing Al Particle. *Coatings*, 10(4) :346.
- [Mu et al., 2003] Mu, H., Seok, J., and Lin, R. Y. (2003). Nickel Thin Film Coatings on Steels with Electroless Plating and Sputter Deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(2) :C67.
- [Mulukutla, 2008] Mulukutla, M. (2008). Pulse electrodeposition of Co-W and its composite coatings for hard chrome replacements.
- [Murariu, 2016] Murariu, A. (2016). Detection of adherence imperfections at the interface of substrate-coating layer by using infrared thermography. *Metalurgija*, pages 769–771.
- [Nissan et al., 2007] Nissan, A., Eiselstein, L. E., Steffey, D., and Corlett, N. (2007). Effect of long-term immersion on the pitting corrosion resistance of nitinol. pages 271–277.
- [Obradović et al., 2006] Obradović, M., Bošnjakov, G., Stevanović, R., Maksimović, M., and Despić, A. (2006). Pulse and direct current plating of Ni-W alloys from ammonia-citrate electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 200(14-15) :4201–4207.
- [Obradović et al., 2001] Obradović, M., Stevanovic, J., Despic, A., Stevanovic, R., and Stoch, J. (2001). Characterization and corrosion properties of electrodeposited Ni-W alloys. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 66(11-12) :899–912.
- [Okamoto, 2000] Okamoto, H. (2000). *Desk Handbook : Phase diagrams for binary alloys - Second edition*.
- [Oliver and Pharr, 1992] Oliver, W. and Pharr, G. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7(6) :1564–1583.
- [Ong et al., 2019] Ong, C. Y. A., Blackwood, D. J., and Li, Y. (2019). The effects of W content on solid-solution strengthening and the critical Hall-Petch grain size in Ni-W alloy. *Surface and Coatings Technology*, 357 :23–27.
- [Onyeachu et al., 2017] Onyeachu, B. I., Oguzie, E. E., Ukaga, I. C., Njoku, D. I., and Peng, X. (2017). Ni Corrosion Product Layer During Immersion in a 3.5%

- NaCl Solution : Electrochemical and XPS Characterization. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 35(3) :127–127.
- [Padilla et al., 2013] Padilla, H. A., Boyce, B. L., Battaile, C. C., and Prasad, S. V. (2013). Frictional performance and near-surface evolution of nanocrystalline Ni–Fe as governed by contact stress and sliding velocity. *Wear*, 297(1-2) :860–871.
- [Palaniappa and Seshadri, 2008] Palaniappa, M. and Seshadri, S. (2008). Friction and wear behavior of electroless Ni–P and Ni–W–P alloy coatings. *Wear*, 265(5-6) :735–740.
- [Panagopoulos et al., 2016] Panagopoulos, C. N., Georgiou, E., Lagaris, D., and Antonakaki, V. (2016). The effect of nanocrystalline Ni–W coating on the tensile properties of copper. *AIMS Materials Science*, 3 :324–338.
- [Panagopoulos et al., 2017] Panagopoulos, C. N., Plainakis, G. D., and Giannakopoulos, K. I. (2017). Adhesion of electrodeposited nanocrystalline Ni–W coatings on Cu. *Transactions of the IMF*, 96(1) :46–51.
- [Panagopoulos et al., 2018] Panagopoulos, C. N., Plainakis, G. D., and Giannakopoulos, K. I. (2018). Adhesion of electrodeposited nanocrystalline ni-w coatings on cu. *Transactions of the IMF*, 96(1) :46–51.
- [Pande and Cooper, 2009] Pande, C. S. and Cooper, K. P. (2009). Nanomechanics of Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*, 54 :689–706.
- [Panzarino and Rupert, 2018] Panzarino, J. F. and Rupert, T. J. (2018). Concurrent transitions in wear rate and surface microstructure in nanocrystalline Ni–W. *Materialia*, 4 :38–46.
- [Papachristos et al., 2001] Papachristos, V., Panagopoulos, C., Christoffersen, L., and Markaki, A. (2001). Young’s modulus, hardness and scratch adhesion of Ni–P–W multilayered alloy coatings produced by pulse plating. *Thin Solid Films*, 396(1-2) :174–183.
- [Paturaud et al., 1999] Paturaud, C., Farges, G., Catherine, M. C. S., and Machet, J. (1999). Correlation between hardness and embedded argon content of magnetron sputtered chromium films. *Thin Solid Films*, pages 46–55.
- [Paturaud et al., 1998] Paturaud, C., Farges, G., Sainte Catherine, M., and Machet, J. (1998). Influence of particle energies on the properties of magnetron sputtered tungsten films.
- [Paunovic et al., 1999] Paunovic, M., Schlesinger, M., , and (1999). *Fundamentals of electrochemical deposition*.

- [Pertuz, 2003] Pertuz, A. (2003). L'indentation Vickers et Knoop des matériaux massifs ou revêtus : dureté, ténacité et adhérence, Université des sciences et technologies de lille.
- [Pöhl et al., 2016] Pöhl, F., Harges, C., and Theisen, W. (2016). Scratch behavior of soft metallic materials. *AIMS Materials Science*, 3(2) :390–403.
- [Popov et al., 1980] Popov, K., Maksimović, M., Očokoljić, B., and Lazarević, B. (1980). Fundamental aspects of pulsating current metal electrodeposition I : The effect of the pulsating current on the surface roughness and the porosity of metal deposits. *Surface Technology*, 11(2) :99–109.
- [Prasad et al., 2011] Prasad, S., Battaile, C., and Kotula, P. (2011). Friction transitions in nanocrystalline nickel. *Scripta Materialia*, 64(8) :729–732.
- [Priyadarshini et al., 2011] Priyadarshini, B.G. et Aich, S., , and (2011). Structural and morphological investigations on DC-magnetron-sputtered nickel films deposited on si (100). *J. Mater. Sciences*, 46 :2860–2873.
- [Qin et al., 2010] Qin, L.-y., Lian, J.-s., and Jiang, Q. (2010). Effect of grain size on corrosion behavior of electrodeposited bulk nanocrystalline Ni. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(1) :82–89.
- [Quiroga Argañaraz et al., 2012] Quiroga Argañaraz, M. P., Ribotta, S. B., Folquer, M. E., Zelaya, E., Llorente, C., Ramallo-Lopez, J., Benítez, G., Rubert, A., Gassa, L. M., Vela, M. E., and Salvarezza, R. C. (2012). The chemistry and structure of nickel-tungsten coatings obtained by pulse galvanostatic electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 72 :87–93.
- [Ralston and Birbilis, 2010] Ralston, K. D. and Birbilis, N. (2010). Effect of grain size on corrosion : A review. *Corrosion*, 66(7).
- [Rane et al., 2018] Rane, A. V., Kanny, K., Abitha, V., and Thomas, S. (2018). Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites. In *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, pages 121–139. Elsevier.
- [Rane et al., 2013] Rane, G. K., Welzel, U., Meka, S. R., and Mittemeijer, E. J. (2013). Non-monotonic lattice parameter variation with crystallite size in nanocrystalline solids. *Acta Materialia*, 61 :4524–4533.
- [Rasmussen et al., 2006] Rasmussen, A. A., Møller, P., and Somers, M. A. (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.



- [Refait and Genin, 1997] Refait, P. and Genin, J.-M. R. (1997). Mechanisms of oxidation of Ni(II)-Fe(II) hydroxides in chloride-containing aqueous media : Role of the pyroaurite-type Ni-Fe hydroxychlorides. *Clay Minerals*, 32(4) :597–613.
- [Rofagha et al., 1991] Rofagha, R., Langer, R., El-Sherik, A., Erb, U., Palumbo, G., and Aust, K. (1991). The corrosion behaviour of nanocrystalline nickel. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25(12) :2867–2872.
- [Rossi, 1996] Rossi, F. (1996). Fundamentals in-ion assisted deposition of thin films. *European Commission, Joint Research Centre*, page 33.
- [Ruan et al., 2008] Ruan, S., Schuh, C. A., , and (2008). Mesoscale structure and segregation in electrodeposited nanocrystalline alloys. *Scripta Materialia*, 59(11) :1218–1221.
- [Rupert et al., 2013] Rupert, T. J., Cai, W., and Schuh, C. A. (2013). Abrasive wear response of nanocrystalline Ni–W alloys across the Hall–Petch breakdown. *Wear*, 298-299 :120–126.
- [Rupert and Schuh, 2010] Rupert, T. J. and Schuh, C. A. (2010). Sliding wear of nanocrystalline Ni–W : Structural evolution and the apparent breakdown of Archard scaling. *Acta Materialia*, 58(12) :4137–4148.
- [Rupert et al., 2011] Rupert, T. J., Trenkle, J. C., and Schuh, C. A. (2011). Enhanced solid solution effects on the strength of nanocrystalline alloys. *Acta Materialia*, 59(4) :1619–1631.
- [Sakai et al., 2005] Sakai, M., Zhang, J., and Matsuda, A. (2005). Elastic Deformation of Coating/substrate Composites in Axisymmetric Indentation. *Journal of Materials Research*, 20(8) :2173–2183.
- [Sassi et al., 2012] Sassi, W., Dhouibi, L., Berçot, P., Rezrazi, M., and Triki, E. (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.
- [Sauvage, 2016] Sauvage, J.-B. (2016). Caractérisation et modélisation de l’adhérence dans les assemblages collés, université de haute alsace.
- [Savall et al., 2012] Savall, C., Godon, A., Creus, J., and Feaugas, X. (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.
- [Scharf and Prasad, 2013] Scharf, T. W. and Prasad, S. V. (2013). Solid lubricants : A review. *Journal of Materials Science*, 48(2) :511–531.

- [Schelcher, 2012] Schelcher, G. (2012). Le transfert de films : vers une intégration hétérogène des micro et nanosystèmes, Université Paris-sud.
- [Shafiei and Alpas, 2007] Shafiei, M. and Alpas, A. T. (2007). Friction and Wear Mechanisms of Nanocrystalline Nickel in Ambient and Inert Atmospheres. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38(7) :1621–1631.
- [Shafiei and Alpas, 2008] Shafiei, M. and Alpas, A. T. (2008). Effect of sliding speed on friction and wear behaviour of nanocrystalline nickel tested in an argon atmosphere. *Wear*, 265(265) :429–438.
- [Shakibi Nia, 2014] Shakibi Nia, N. (2014). Relations état métallurgique-propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructurés, Université de La Rochelle.
- [Shakibi Nia et al., 2014] Shakibi Nia, N., Creus, J., Feaugas, X., and Savall, C. (2014). The effect of tungsten addition on metallurgical state and solute content in nanocrystalline electrodeposited nickel. *Journal of Alloys and Compounds*, 609 :296–301.
- [Shakibi Nia et al., 2016a] Shakibi Nia, N., Creus, J., Feaugas, X., and Savall, C. (2016a). Influence of metallurgical parameters on the electrochemical behavior of electrodeposited Ni and Ni-W nanocrystalline alloys. *Applied Surface Science*, 370 :149–159.
- [Shakibi Nia et al., 2016b] Shakibi Nia, N., Savall, C., Creus, J., Bourgon, J., Girault, P., Metsue, A., Cohendoz, S., and Feaugas, X. (2016b). On the implication of solute contents and grain boundaries on the Hall-Petch relationship of nanocrystalline Ni-W alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 678 :204–214.
- [Shen et al., 2007] Shen, T., Schwarz, R., Feng, S., Swadener, J., Huang, J., Tang, M., Zhang, J., Vogel, S., and Zhao, Y. (2007). Effect of solute segregation on the strength of nanocrystalline alloys : Inverse Hall-Petch relation. *Acta Materialia*, 55(15) :5007–5013.
- [Shreeram et al., 2017] Shreeram, D. D., Li, S., Bedekar, V., Cong, H., and Doll, G. (2017). Effect of reverse pulse time on electrodeposited Ni-W coatings. *Surface and Coatings Technology*, 325 :386–396.
- [Singh et al., 2016] Singh, S., Sribalaji, M., Wasekar, N. P., Joshi, S., Sundararajan, G., Singh, R., and Keshri, A. K. (2016). Microstructural, phase evolution and corrosion properties of silicon carbide reinforced pulse electrodeposited nickel-tungsten composite coatings. *Applied Surface Science*, 364 :264–272.

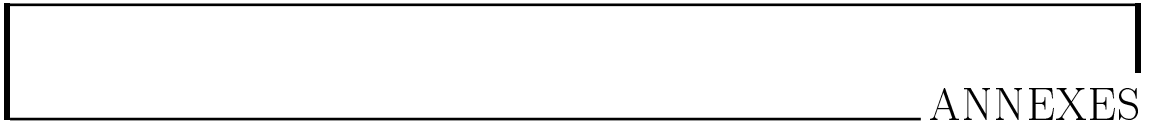
- [So et al., 2002] So, H., Yu, D., and Chuang, C. (2002). Formation and wear mechanism of tribo-oxides and the regime of oxidational wear of steel. *Wear*, 253(9-10) :1004–1015.
- [Sriraman et al., 2006] Sriraman, K., Ganesh Sundara Raman, S., and Seshadri, S. (2006). Synthesis and evaluation of hardness and sliding wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni–W alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 418(1-2) :303–311.
- [Sriraman et al., 2007] Sriraman, K., Ganesh Sundara Raman, S., and Seshadri, S. (2007). Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni–W and Ni–Fe–W alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 460-461 :39–45.
- [Subramanian et al., 2007] Subramanian, B., Mohan, S., Jayakrishnan, S., and Jayachandran, M. (2007). Structural and electrochemical characterization of Ni nanostructure films on steels with brush plating and sputter deposition. *Current Applied Physics*, 7(3) :305–313.
- [Sunhurov and Finkel, 2018] Sunhurov, M. S. and Finkel, V. A. (2018). Texturing in a Ni–W/TiN Thin-Film System. *Technical Physics*, 63(8) :1182–1188.
- [Suvorov et al., 2018] Suvorov, D., Gololobov, G., Tarabrin, D., Slivkin, E., Karabanov, S., and Tolstoguzov, A. (2018). Electrochemical Deposition of Ni–W Crack-Free Coatings. *Coatings*, 8(7) :233.
- [Takadoum, 2008] Takadoum, J. (2008). *Nanomatériaux, Traitement et Fonctionnalisation Des Surfaces*. Hermes Science Publications.
- [Thornton, 1977] Thornton, J. A. (1977). High Rate Thick Film Growth. *Annual Review of Materials Science*, 7(1) :239–260.
- [Thornton, 1986] Thornton, J. A. (1986). The microstructure of sputter deposited coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 4 :1–88.
- [Tjong and Chen, 2004] Tjong, S. and Chen, H. (2004). Nanocrystalline materials and coatings. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 45(1-2) :1–88.
- [Tlili et al., 2009] Tlili, B., Nouveau, C., Benlatreche, Y., Mustapha, N., and Lambertin, M. (2009). Hardness and scratch response of PVD multilayer coatings. page 9.
- [Toloei et al., 2013] Toloei, A., Stoilov, V., and Northwood, D. (2013). The Relationship Between Surface Roughness and Corrosion. In *Volume 2B : Advanced Manufacturing*, San Diego, California, USA. American Society of Mechanical Engineers.

- [Tomastik and Ctvrtlik, 2013] Tomastik, J. and Ctvrtlik, R. (2013). Nanoscratch test — A tool for evaluation of cohesive and adhesive properties of thin films and coatings. *EPJ Web of Conferences*, 48.
- [Ul-Hamid et al., 2015] Ul-Hamid, A., Quddus, A., Saricimen, H., and Dafalla, H. (2015). Corrosion behavior of coarse- and fine-grain Ni coatings incorporating  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  inhibitor treated substrates. *Materials Research*, 18(1) :20–26.
- [Valat-Villain et al., 2017] Valat-Villain, P., Durinck, J., and Renault, P. O. (2017). Grain Size Dependence of Elastic Moduli in Nanocrystalline Tungsten. *Journal of Nanomaterials*, 2017 :1–6.
- [Vamsi et al., 2017] Vamsi, M., Wasekar, N. P., and Sundararajan, G. (2017). Influence of heat treatment on microstructure and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni-W alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*, 319 :403–414.
- [Vencl et al., 2010] Vencl, A., Manić, N., Popovic, V., and Mrdak, M. (2010). Possibility of the abrasive wear resistance determination with scratch tester. *Tribology Letters*, 37(3) :591–604.
- [Vergé et al., 2004] Vergé, M.-G., Olsson, C.-O., and Landolt, D. (2004). Anodic oxide growth on tungsten studied by EQCM, EIS and AES. *Corrosion Science*, 46(10) :2583–2600.
- [Vernickaite et al., 2019] Vernickaite, E., Tsyntsaru, N., Sobczak, K., and Cesiulis, H. (2019). Electrodeposited tungsten-rich Ni-W, Co-W and Fe-W cathodes for efficient hydrogen evolution in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 318 :597–606.
- [Vitry and Bonin, 2017] Vitry, V. and Bonin, L. (2017). Increase of boron content in electroless nickel-boron coating by modification of plating conditions. *Surface and Coatings Technology*, 311 :164–171.
- [Vitry et al., 2014] Vitry, V., Sens, A., and Delaunois, F. (2014). Comparison of Various Electroless Nickel Coatings on Steel : Structure, Hardness and Abrasion Resistance. *Materials Science Forum*, 783-786 :1405–1413.
- [Walsh, 2008] Walsh, F. C. (2008). Electrochemical characterisation of the porosity and corrosion resistance of electrochemically deposited metal coatings. *Surface and coatings Technology*, pages 5092–5102.
- [Wang et al., 2006] Wang, L., Zhang, J., Gao, Y., Xue, Q., Hu, L., and Xu, T. (2006). Grain size effect in corrosion behavior of electrodeposited nanocrystalline Ni coatings in alkaline solution. *Scripta Materialia*, 55(7) :657–660.

- [Wang et al., 2015] Wang, Z., Yan, Y., and Qiao, L. (2015). Tribocorrosion behavior of nanocrystalline metals : a review. *Materials Transactions*, 56(11) :1759–1763.
- [Wasekar et al., 2012] Wasekar, N. P., Haridoss, P., Seshadri, S., and Sundararajan, G. (2012). Sliding wear behavior of nanocrystalline nickel coatings : Influence of grain size. *Wear*, 296(1-2) :536–546.
- [Wasekar et al., 2020] Wasekar, N. P., Hebalkar, N., Jyothirmayi, A., Lavakumar, B., Ramakrishna, M., and Sundararajan, G. (2020). Influence of pulse parameters on the mechanical properties and electrochemical corrosion behavior of electrodeposited Ni-W alloy coatings with high tungsten content. *Corrosion Science*, 165 :108409.
- [Wasekar et al., 2019] Wasekar, N. P., O’Mullane, A. P., and Sundararajan, G. (2019). A new model for predicting the grain size of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings containing sulphur, phosphorus or boron based on typical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 833 :198–204.
- [Welzel et al., 2011] Welzel, U., Kümmel, J., Bischoff, E., Kurz, S., and Mittemeijer, E. J. (2011). Nanoscale planar faulting in nanocrystalline Ni–W thin films : Grain growth, segregation, and residual stress. *Journal of Materials Research*, 26(19) :2558–2573.
- [Weston et al., 2010] Weston, D., Harris, S., Shipway, P., Weston, N., and Yap, G. (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.
- [Weston et al., 2009] Weston, D., Shipway, P., Harris, S., and Cheng, M. (2009). Friction and sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt and cobalt–tungsten alloy coatings for replacement of electrodeposited chromium. *Wear*, 267(5-8) :934–943.
- [Wojciechowski et al., 2017] Wojciechowski, J., Baraniak, M., and Pernak, J., and Lota, G. (2017). Nickel coatings electrodeposited from watts type baths containing quaternary ammonium sulphate salts. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12.
- [Wu et al., 2003] Wu, Y., Chang, D., Kim, D., and Kwon, S.-C. (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.
- [Yamakov, 2004] Yamakov, V. (2004). Deformation mechanism map for nanocrystalline metals by molecular dynamics simulation. *Nat. Mater.*

- [Yamasaki, 2001] Yamasaki, T. (2001). High-strength nanocrystalline Ni-W alloys produced by electrodeposition and their embrittlement behaviors during grain growth. *Scripta Materialia*, 44(8-9) :1497–1502.
- [Yamasaki et al., 1998] Yamasaki, T., Schloßmacher, P., Ehrlich, K., and Ogino, Y. (1998). Formation of amorphous electrodeposited Ni-W alloys and their nanocrystallization. *Nanostructured Materials*, 10(3) :375–388.
- [Yang et al., 2014] Yang, J., Jiang, Y., Yang, R., Gao, Y., Wang, X., and Fang, Q. (2014). Microstructure and mechanical properties of W–Ni–N coatings prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 570 :249–255.
- [Ye and Li, 2020] Ye, K. and Li, Z. (2020). Toward ceramic anticorrosion coatings : a review. *Corrosion journal*, 76.
- [Yi et al., 2018] Yi, Y., Zhang, P., Qin, Z., Yu, C., Li, W., Qin, Q., Li, B., Fan, M., Liang, X., and Dong, L. (2018). Low temperature CO oxidation catalysed by flower-like Ni–Co–O : How physicochemical properties influence catalytic performance. *RSC Advances*, 8(13) :7110–7122.
- [You and Song, 2012] You, L. and Song, X. (2012). A study of low Young’s modulus Ti–Nb–Zr alloys using d electrons alloy theory. *Scripta Materialia*, 67(1) :57–60.
- [Younes and Gileadi, 2000] Younes, O. and Gileadi, E. (2000). Electroplating of High Tungsten Content Ni/W Alloys. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3(12) :543–545.
- [Younes and Gileadi, 2002] Younes, O. and Gileadi, E. (2002). Electroplating of Ni /W Alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(2) :C100.
- [Yu et al., 2018] Yu, J., Song, B., and Liu, Y. (2018). Microstructure and wear behaviour of Ni-based alloy coated onto grey cast iron using a multi-step induction cladding process. *Results in Physics*, 10 :339–345.
- [Zagula-Yavorska et al., 2016] Zagula-Yavorska, M., Krupa, K., and Sieniawski, J. (2016). Adhesion investigation of rhodium electroplated layers on nickel substrate. *Advances in manufacturing science and technology*, 40(2) :11.
- [Zamanzad-Ghavidel et al., 2009] Zamanzad-Ghavidel, M., Raeissi, K., and Saatchi, A. (2009). The effect of surface morphology on pitting corrosion resistance of Ni nanocrystalline coatings. *Materials Letters*, 63(21) :1807–1809.
- [Zecca, 2013] Zecca, R. (2013). Structural characterization of Ni-W electroplated films, Università degli studi di trento.
- [Zhai and Huang, 2004] Zhai, H. and Huang, Z. (2004). Instabilities of sliding friction governed by asperity interference mechanisms. *Wear*, 257(3-4) :414–422.

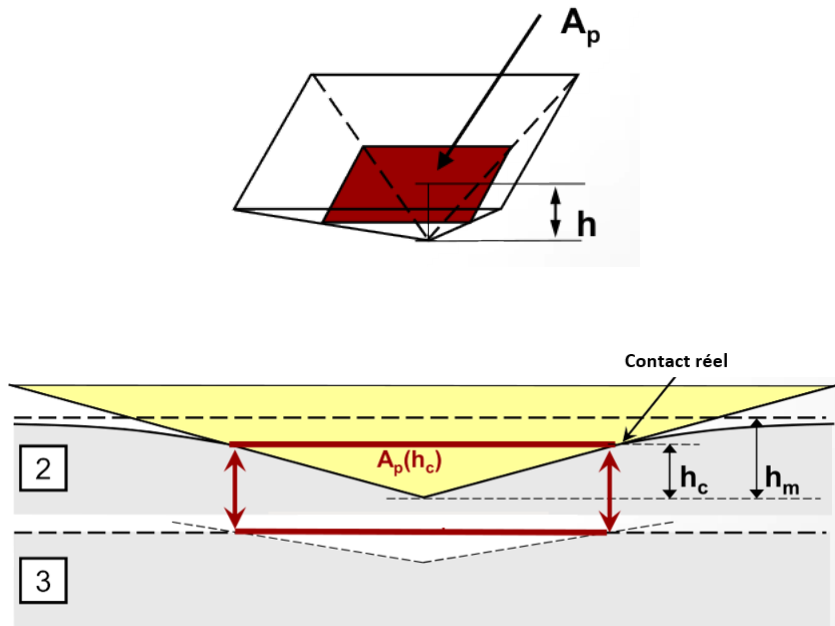
- [Zhou et al., 2008] Zhou, L., Liu, G., Han, Z., and Lu, K. (2008). Grain size effect on wear resistance of a nanostructured AISI52100 steel. *Scripta Materialia*, 58(6) :445–448.
- [Zhou et al., 2003] Zhou, Y., Erb, U., Aust, K. T., and Palumbo, G. (2003). The effects of triple junctions and grain boundaries on hardness and Young modulus in nanostructured Ni–P. *Scripta Materialia*, page 6.
- [Zou et al., 2012] Zou, Y., Wang, J., Bai, Q., Zhang, L., Peng, X., and Kong, X. (2012). Potential distribution characteristics of mild steel in seawater. *Corrosion Science*, 57 :202–208.





## Annexe I : Formules liées à l'indentation

Dans un modèle instrumenté, l'aire projetée  $A_p$  est utilisé dans le remplacement de l'aire de contact  $A_c$ . Pour une pyramide (empreinte d'indentation) parfaite,  $A_p = C_0 \cdot h^2$  où  $C_0$  est une constante dépendant de l'indenteur (24,5 pour Vickers) et  $h$  la hauteur de l'empreinte. Ces paramètres sont représentés dans la figure ci-dessous.



L'aire projetée  $A_p$  est en général une bonne approximation de la surface de l'empreinte résiduelle lorsque cette dernière est calculée par la profondeur de contact  $h_c$  telle  $A_p = C_0 \cdot h_c^2$ . De même, la profondeur de contact est établie par la relation de Sneddon :  $h_c = h_m - \epsilon \cdot \frac{F_m}{S}$  où  $S$  est la raideur de contact et  $\epsilon$  une constante géométrique qui dépend fortement de la valeur de  $m$  et la fonction  $\Gamma$ . Il est ainsi très important de conserver  $m$  entre 1 et 2 afin de ne pas fausser la valeur de  $h_c$ .

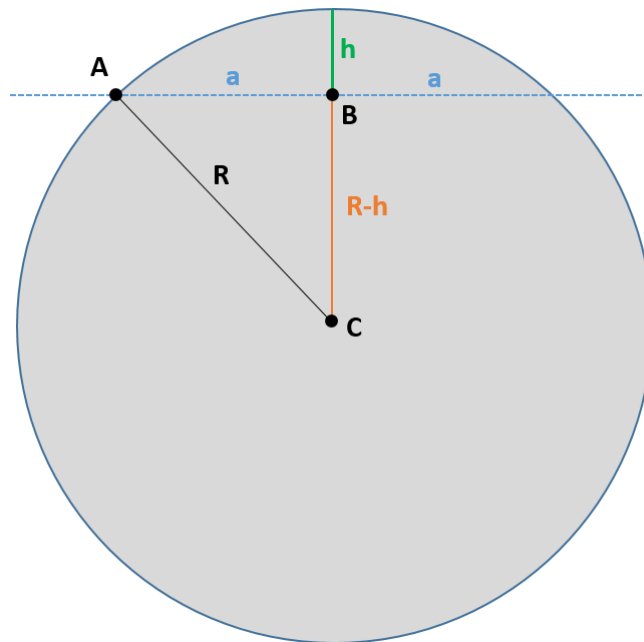
$$\epsilon = m \cdot \left[ 1 - \frac{2 \cdot (m-1)}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{m}{2(m-1)}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2(m-1)}\right)} \right]$$

$$S = \left( \frac{dF}{dh} \right)_{h=h_m} = m \cdot F_m \cdot (h_m - h_p)^{-1}$$

L'aire projetée intervient aussi bien dans la dureté par le biais de la profondeur de contact que dans le module d'Young par le biais du module réduit  $E_r$ . Ce dernier se calcule par la relation  $E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_p}}$

## Annexe II : Détails des volumes de tribologie

Le volume des revêtements est calculé à l'aide des profils établis après essais de tribologie. La surface est intégrée sur la largeur totale de la piste. Le volume final est donc  $V_{revetement} = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot S_{integree}$  avec R le rayon de faisabilité de la piste. Dans le cas du frotteur, le volume est calculé à partir de la mesure du cercle d'usure établi lors du frottement sur une micrographie après essai de tribologie. Ainsi le volume est équivalent à celui d'une calotte sphérique, en supposant que la surface usée de contact est circulaire. La relation est donc  $V_{frotteur} = \frac{\pi \cdot h^2}{3} \cdot (3r - h)$ . Dans ce cas, r représente le rayon de la bille (frotteur) et h la hauteur usée de la bille, tel évoqué dans la figure suivante.



De plus, la hauteur h se calcule par le théorème de Pythagore sur le triangle ABC et donne le système suivant :  $h^2 - 2 \cdot R \cdot h + a^2 = 0$ . Ainsi la solution respectant le système sera réinjectée dans la formule du volume.

## Annexe III : Pénétration des rayons X

De manière théorique, la base de la diffraction des rayons X repose sur le fait que la pénétration (et donc l'intensité) peut atteindre des valeurs différentes suivant le matériau étudié. Ainsi l'intensité est reliée au coefficient d'absorption linéaire par la relation suivante  $I(x) = I_0.e^{-\mu \cdot x}$ . La pénétration est également calculée par la relation  $p = \frac{1}{\mu} \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \cdot \frac{\sin(\omega) \cdot \sin(2\theta - \omega)}{\sin(\omega) + \sin(2\theta - \omega)}$  avec  $\omega$  l'angle d'incidence et  $2\theta$  la position expérimentale du pic considéré.

Dans notre étude, le montage est symétrique, entraînant  $\omega = \theta$ . La dernière relation est donc simplifiée à  $p = \frac{1}{\mu} \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \cdot \frac{\sin(\theta)}{2}$ .

On considère que seuls les plans cristallographiques situés à une profondeur  $p$  telle que le parcours total des rayons X dans l'échantillon vérifie  $\frac{I_0}{I} = \frac{1}{10}$  participent de façon notable au pic  $2\theta$  considéré. Ainsi  $\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \ln(10) = 2,3$ .

Soit  $\mu_m = \frac{\mu}{\rho}$  avec  $\mu_m$  le coefficient d'absorption massique et  $\rho$  la masse volumique du revêtement. Étant donné que  $\mu$  et  $\mu_m$  dépendent de l'énergie des photons, il est nécessaire de tenir compte de l'énergie associée à la longueur d'onde des rayons X. Dans notre cas, c'est la longueur du cuivre, entraînant une énergie autour de 8 keV. Dans ces conditions, des bases de données apportent que  $\mu_m = 49,52 \text{ cm}^2/\text{g}$  et  $\rho = 8,902 \text{ g/cm}^3$  pour le nickel et  $\mu_m = 170,5 \text{ cm}^2/\text{g}$  et  $\rho = 19,35 \text{ g/cm}^3$  pour le tungstène. Ainsi pour un composé de  $\text{Ni}_x\text{W}_y$ , le coefficient d'absorption massique se calcule par la relation  $\mu_m(x, y) = \left[ x \cdot M(\text{Ni}) \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Ni}} + y \cdot M(\text{W}) \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{W}} \right] \cdot \frac{1}{M_{\text{Ni}_x\text{W}_y}}$ . Le tableau suivant résume les différents exposés ici.

Dépôts	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$\mu(\text{cm}^{-1})$	$\mu_m(\text{cm}^2/\text{g})$
Ni	8,902	440,8	49,52
NiW4	9,318	787,4	84,50
NiW7	9,631	970,1	100,7
NiW15	10,468	1318,1	125,9
W	19,35	3290,7	170,5

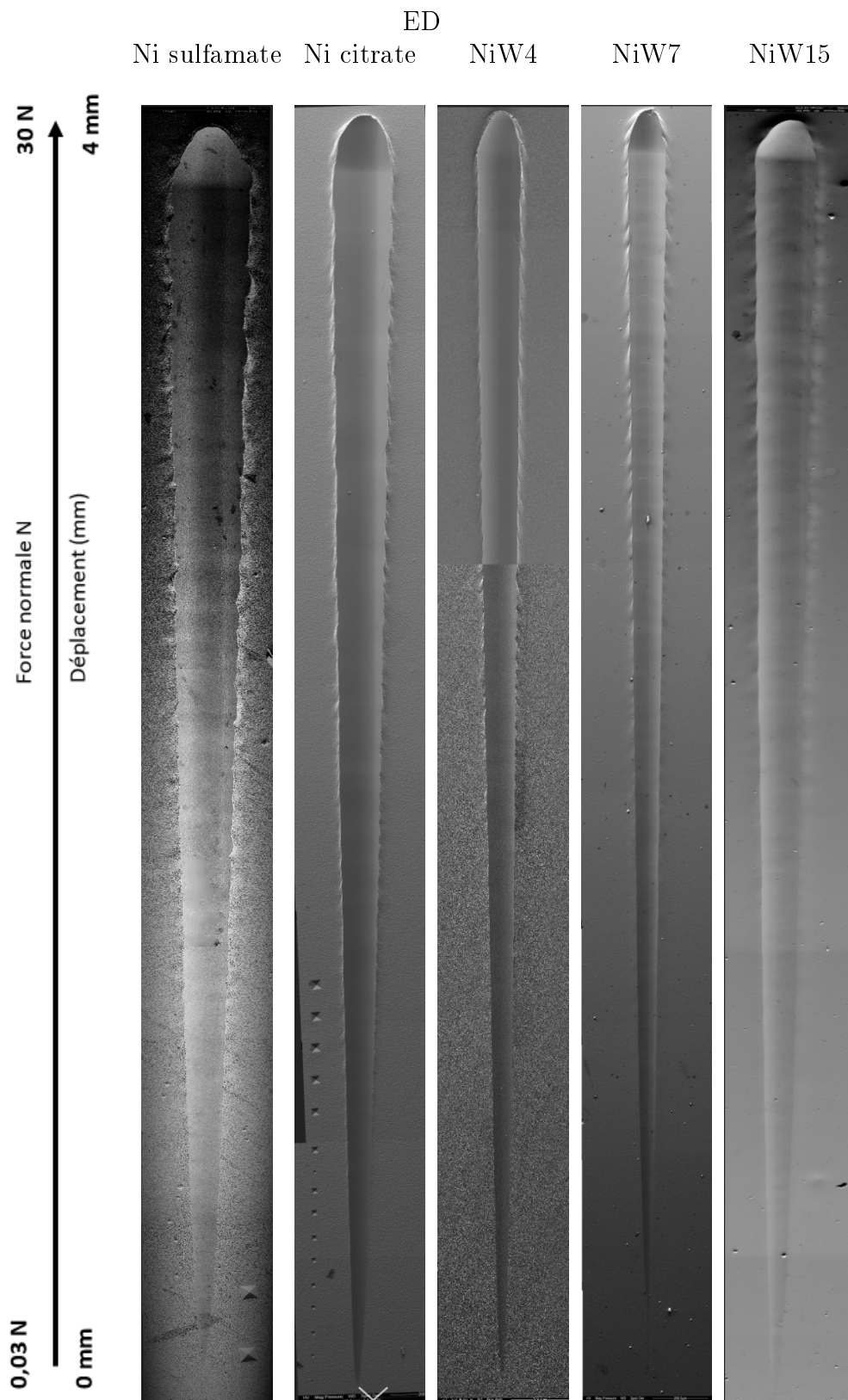
## Annexe IV : Fiche JCPDS n° 03-065-2865 du Ni et calcul du W

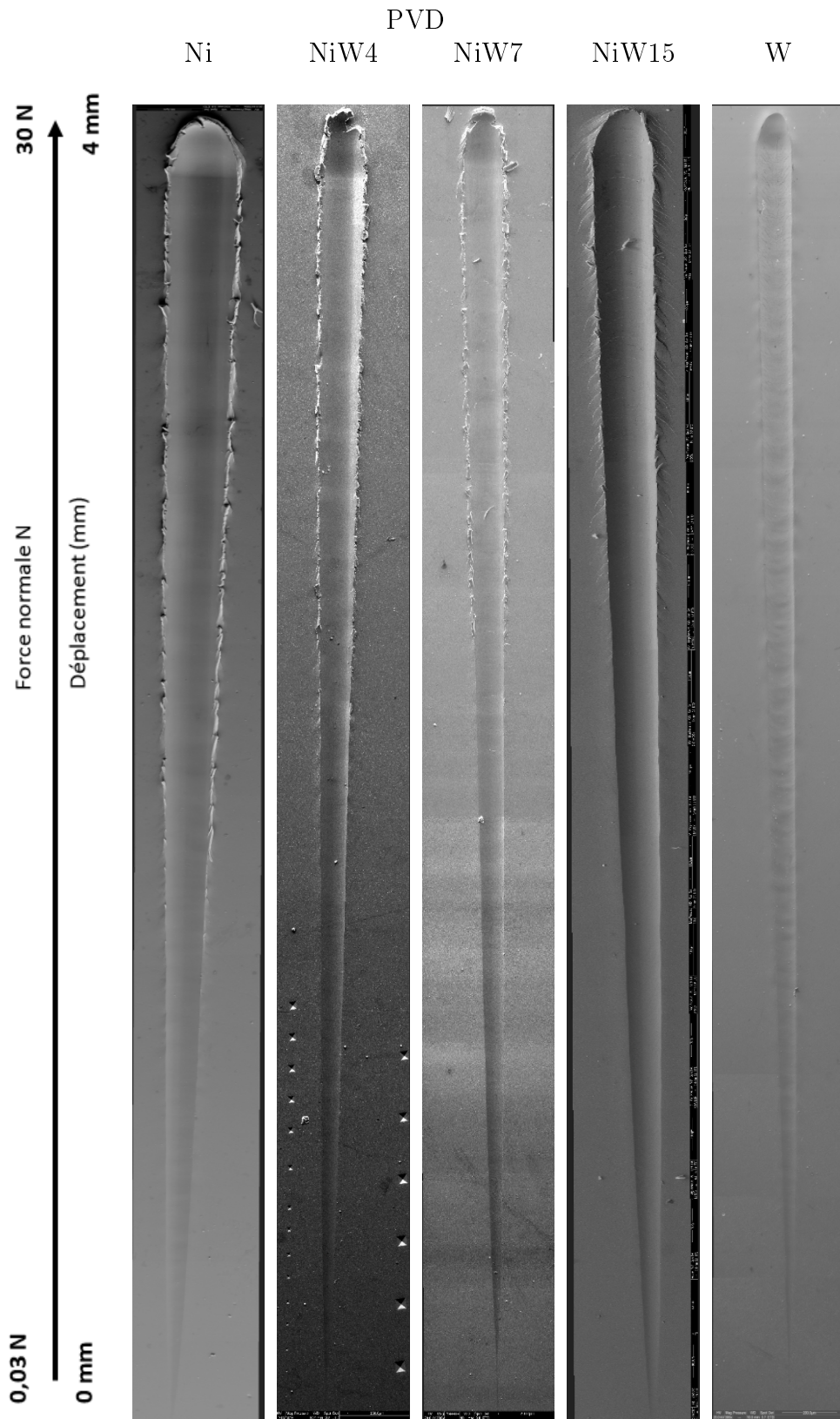
NICKEL			
Maille :	$2\theta$ (°)	Intensité	(hkl)
Cubique face centrée	44,494	999	111
<b>Groupe de symétrie :</b>	51,847	427	200
Fm-3m (225)	76,378	185	220
<b>Paramètre de maille :</b>	92,932	173	311
3,524 Å	98,437	49	222

Pour le W, étant donné que les fiches JCPDS ne semblaient pas conformes aux pics expérimentaux. Il a été nécessaire de calculer les différents plans cristallographiques issus de ces mêmes pics. Dans un premier temps, la littérature confirme que les revêtements de W ont une maille cubique centrée. Il en découle ainsi que  $h^2 + k^2 + l^2$  est obligatoirement pair. Grâce à la position des pics expérimentaux, et la loi de Bragg, on peut en déduire la distance  $d$  entre chaque plan cristallographique. Cette dernière est fortement relié aux indices hkl par la relation  $d = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ . Le tableau suivant résume ces différents résultats.

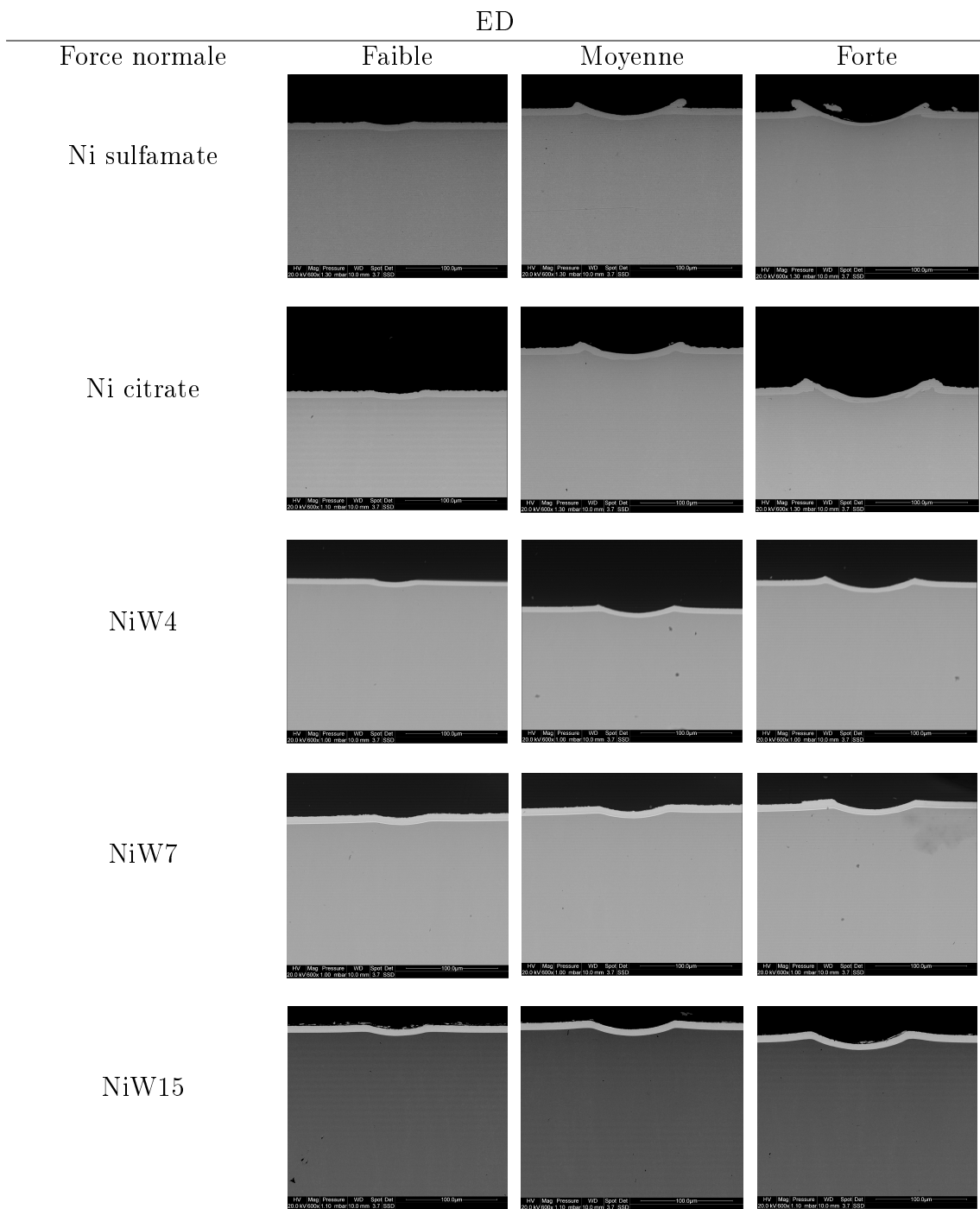
TUNGSTÈNE				
Maille :	$2\theta$ (°)	$\theta$ (radians)	$d$ (Å)	(hkl)
Cubique	39,776	0,347	2,26	110
<b>Longueur d'onde DRX (Cu)</b>	58,013	0,506	1,59	200
$\lambda = 1,5406$ Å	72,399	0,632	1,30	211
	85,706	0,748	1,13	220
	98,372	0,858	1,02	310

# Annexe V : Rayures complètes des rayures



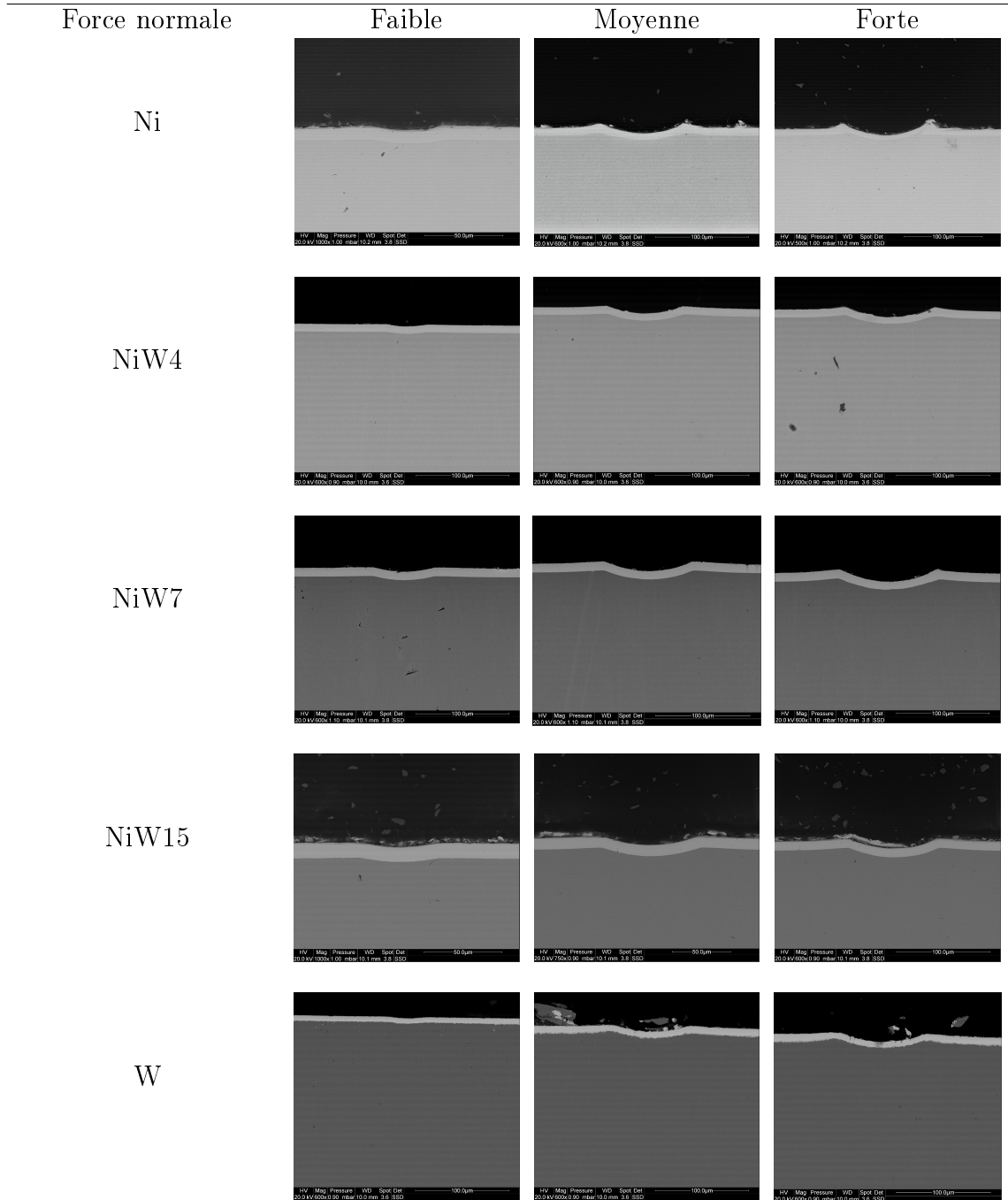


## Annexe VI : Coupes transverses des rayures



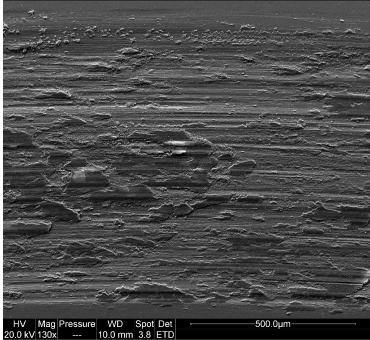
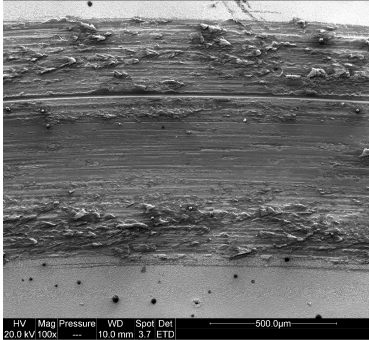
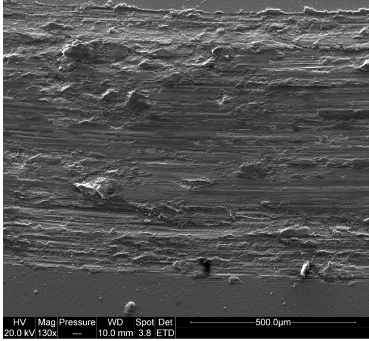
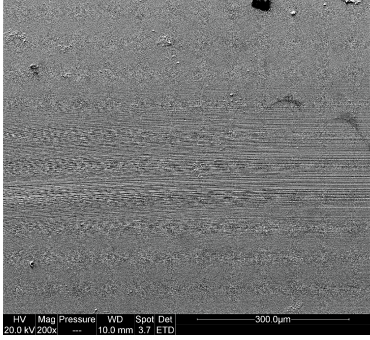


PVD





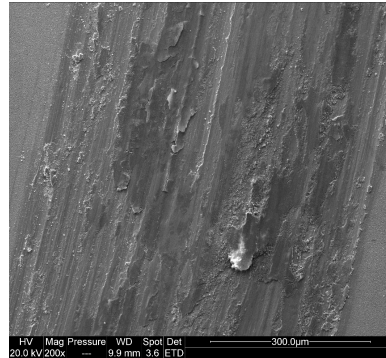
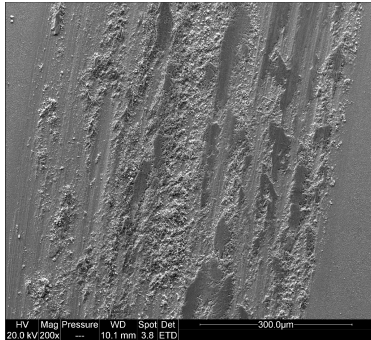
## Annexe VII : Micrographies en mode SE des pistes d'usure

	PVD		ED	
PVD Ni		Ni	 	ED Ni citrate  ED Ni sulfamate
PVD W		W	---	

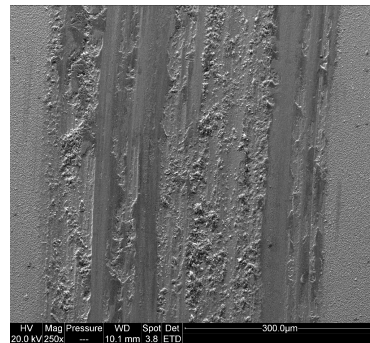
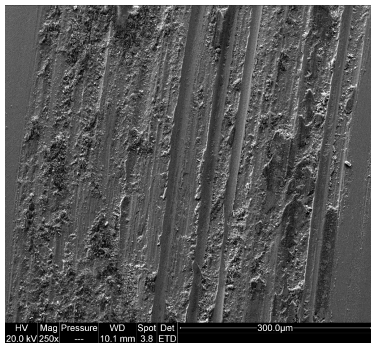
PVD

ED

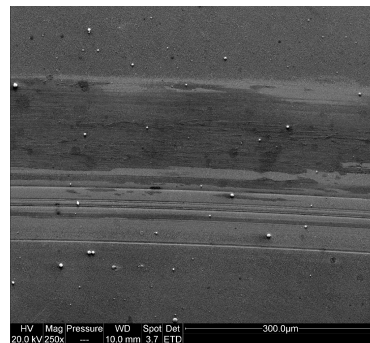
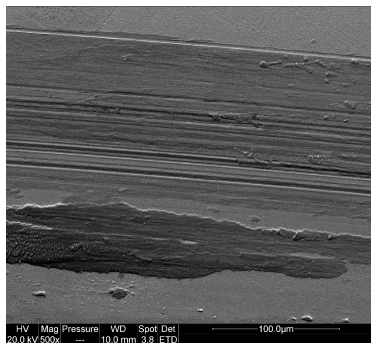
NiW4



NiW7

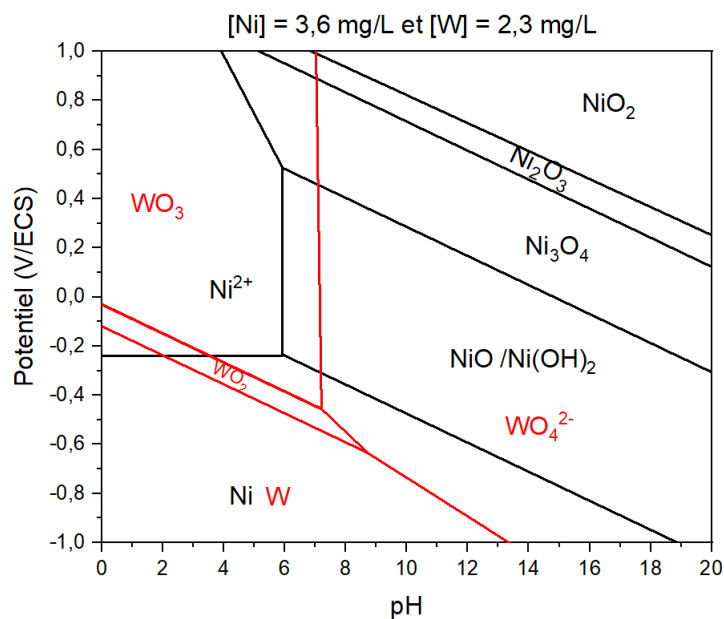
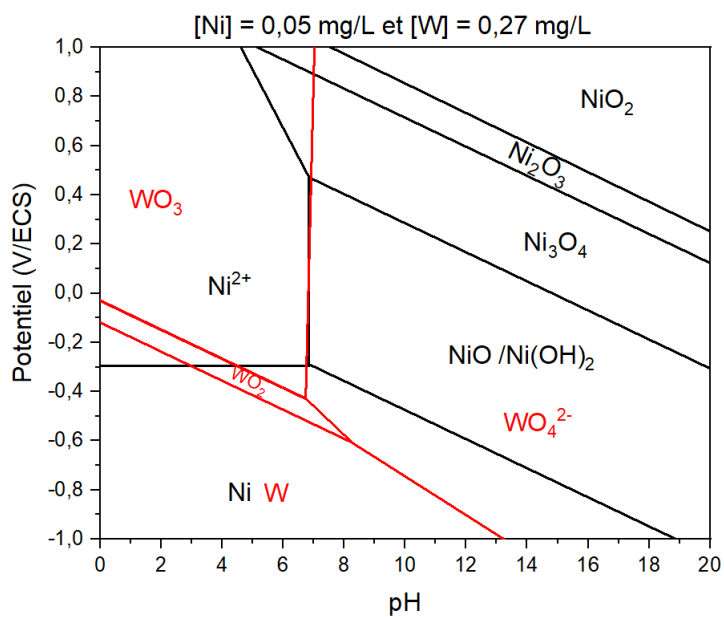


NiW15



## Annexe VIII : Diagrammes de Pourbaix

Les diagrammes de Pourbaix sont tracés en fonction des deux extrêmes concentrations de Ni et de W (trouvées en ICP) dans la solution saline d'immersion.



## **Relations entre structures, comportements à la corrosion et propriétés tribologiques des revêtements de NiW**

### **Résumé :**

Ces travaux de recherche s'inscrivent dans la continuité des travaux menés au LaSIE sur l'élaboration d'alliages de NiW avec pour objectif de comprendre les relations entre paramètres métallurgiques et propriétés fonctionnelles. L'électrodéposition permet d'obtenir des alliages de NiW de composition variant de 0 à 20 at.% constitués d'une solution solide Ni (W). L'addition de W conduit à un affinement notable de la taille de grains mais plusieurs autres caractéristiques microstructurales sont également modifiées. Deux techniques de dépôts sont utilisées afin d'obtenir des alliages à iso-teneur en W et de pouvoir ainsi discuter des paramètres de synthèse en regard des propriétés de surface : usure et résistance à la corrosion en milieu salin. Les analyses structurales des alliages NiW sur substrat acier montrent globalement des états métallurgiques comparables aux revêtements des études précédentes déposés sur substrat nickel. Néanmoins, les revêtements PVD présentent une plus faible contamination en éléments légers. Les essais de tribologie et de micro-rayure ont pu mettre en évidence une corrélation entre la résistance à l'usure et les paramètres métallurgiques. Par exemple, une forte teneur en W (15 at. %) conduit à un faible volume d'usure et peu d'abrasion. Ainsi, le mécanisme d'usure est différent de celui des revêtements de Ni pur de référence. Ce mécanisme est pour partie relié à la taille de grains. Les revêtements élaborés par PVD montrent aussi de la fissuration, qui pourrait affecter l'adhérence. Concernant les essais de corrosion en milieu salin, la dégradation des aciers revêtus est fortement liée à la présence de défauts débouchants. La formation d'oxyde a été détectée sur les revêtements de Ni et de NiW suggérant des contributions anodiques sur ces dépôts. L'augmentation de la teneur en W conduit à une densification du dépôt, probablement corrélée avec leurs états métallurgiques et notamment à la diminution de la taille de grains. L'apport du W entraîne ainsi le passage d'une corrosion localisée au niveau des défauts à une corrosion uniforme du revêtement. Au final, le revêtement NiW 15 at.% est un très bon candidat à l'alternative au chrome dur de par ses bonnes propriétés de résistance à la corrosion et de résistance à l'usure.

**Mots clés : électrodéposition, PVD, revêtements de NiW, abrasion, usure, milieu NaCl**

## **Relations between structures, corrosion behaviours and tribological properties of NiW coatings**

### **Abstract :**

Our research work is a continuation of projects undertaken over the past few years at LaSIE on the development of NiW electrodeposited alloys with the aim of understanding the relationships between metallurgical parameters and functional properties. Electroplating makes possible to obtain NiW alloys with a composition varying from 0 to 20 at. % consisting of a solid Ni (W) solution. The incorporation of W leads to a notable refinement of the grain size but several metallurgical parameters are also modified. Two deposition techniques are used in order to obtain alloys with similar tungsten content and thus to be able to discuss metallurgical parameters comparable to surface properties: wear and corrosion resistance in a saline environment. Metallurgical analyses of NiW alloys on steel substrate show metallurgical states similar to coatings from previous studies deposited on nickel substrate. Nevertheless, the PVD coatings have shown a lower contamination in light elements. Tribology and micro-scratch tests were able to demonstrate a correlation between wear and metallurgical parameters. A high tungsten content (15 at. %) leads to the lowest wear volume and fewer abrasion. Thus, the wear mechanism is not similar to coatings of pure Ni. The latter is much related to the grain size. PVD coatings nevertheless show cracking, which could affect adhesion. Regarding corrosion tests in a saline environment, the degradation of coated steels is strongly linked to the presence of emerging defects. Oxide formation has been detected on Ni and NiW coatings suggesting anodic contributions on the coatings. The increase in the W content leads to a densification of the deposit probably linked to metallurgical parameters and in particular the reduction in grain size. Thus, the addition of tungsten brings about the transition from localized corrosion closed to the defects to uniform corrosion of the coating. Therefore, NiW 15 at. % coating is a very good candidate for the hard chrome alternative due to its good corrosion resistance and wear resistance properties.

**Mots clés : electrodeposition, PVD, NiW coatings, abrasion, wear, NaCl environment**