



**HAL**  
open science

# Relations procédés d'élaboration, état métallurgique, propriétés des alliages nanostructurés de Ni-W

Matthieu Lagarde

► **To cite this version:**

Matthieu Lagarde. Relations procédés d'élaboration, état métallurgique, propriétés des alliages nanostructurés de Ni-W. Autre. Université de La Rochelle, 2017. Français. NNT : 2017LAROS021 . tel-01804940

**HAL Id: tel-01804940**

**<https://theses.hal.science/tel-01804940>**

Submitted on 1 Jun 2018

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

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



Université La Rochelle



Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement



UMR 7356 CNRS

ÉCOLE DOCTORALE  
SI-MMEA

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement

THÈSE

Présentée par :

**Matthieu LAGARDE**

Soutenue le **08 Novembre 2017**

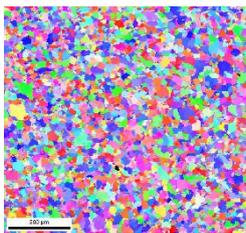
Pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle

Discipline : *Génie des Matériaux*

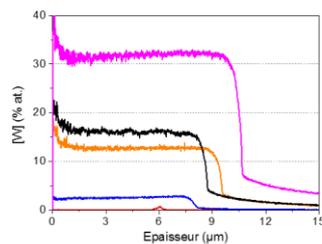
---

## Relations procédés d'élaboration / état métallurgique / propriétés des alliages nanostructurés de Ni-W

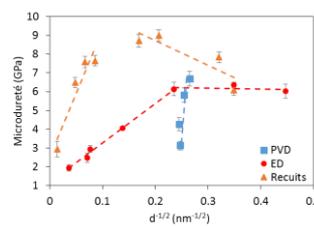
---



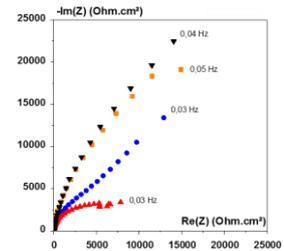
Microstructure



Composition



Propriétés mécaniques et électrochimiques



JURY :

Philippe STEYER  
Jean-Yves HIHN  
Marie TOUZET  
Yannick CHAMPION  
Catherine SAVALL  
Juan CREUS  
Xavier FEAUGAS

MCF-HDR, INSA, Lyon  
Professeur, UTINAM, Besançon  
MCF-HDR, I2M, Université de Bordeaux  
Professeur, SIMaP, Grenoble  
MCF-HDR, LaSIE Université de La Rochelle  
Professeur, LaSIE, Université de La Rochelle  
Professeur, LaSIE, Université de La Rochelle

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



## REMERCIEMENTS

### **Remerciements**

Je souhaiterais tout d'abord remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse : Pr. Jean-Yves HIHN et M. Philippe STEYER d'avoir accepté de rapporter mon manuscrit de thèse, Pr. Yannick CHAMPION d'avoir accepté d'être président du jury et Mme Marie TOUZET d'avoir accepté d'être présente à ma soutenance en tant qu'examinatrice. Merci pour vos questions, vos remarques et la discussion intéressante qui a suivi ma présentation.

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

Je souhaite maintenant remercier toutes les personnes extérieures au LaSIE qui ont pu participer à la réalisation de cette thèse. Je voudrais commencer par Pr. Alain BILLARD pour m'avoir accueilli une semaine à l'institut FEMTO-ST ainsi que pour sa gentillesse et sa disponibilité. Je remercie ensuite toutes les personnes qui m'ont aidé dans la caractérisation de mes échantillons, notamment Mme Julie BOURGON de l'ICMPE pour ses analyses par ACOM-TEM, sa disponibilités et nos discussions, M. Luc PICHON de l'institut Pprime pour les analyses SDL, Mme Teresa HUNGRIA du centre de Micro caractérisation Raimond Castaing pour les analyses SIMS, Mme Christelle LABRUGERE du PLACAMAT pour les analyses XPS et M. Denis MANGIN de l'Université de Lorraine pour les analyses SIMS.

Je tiens à adresser des remerciements tout particuliers à mes trois encadrants de thèse Mme Catherine SAVALL, Pr. Juan CREUS et Pr. Xavier FEAUGAS. Cela a été un grand plaisir de travailler avec vous mais également de discuter de ces travaux de manière plus ou moins vive avec nos accords et nos désaccords. Je vous remercie aussi pour votre encadrement, votre présence et vos conseils. Je vous remercie également de m'avoir permis d'assister aux nombreux congrès nationaux et internationaux et de m'avoir toujours encouragée et soutenue. Je retiendrais notamment le séjour à Strasbourg avec Cathy et à San Diego avec Xavier qui ont été de très bon moment. Désolé Juan, nous n'avons pas eu l'occasion de faire de congrès en commun mais nous nous y croiserons sûrement dans le futur.

Je tiens à remercier M. Jean-Luc GROSSEAU-POUSSARD pour l'aide qu'il m'a apporté dans la partie traitement thermique et sur les analyses de spectroscopie Raman. Je remercie également M. Marc JEANNIN pour les analyses de spectroscopies Raman, Mme Céline REMAZAILLES pour les analyses de spectroscopie IR et M. Fernando PEDRAZA pour les observations MEB et EDX et M. Patrick GIRAULT pour les conseils DRX.

## REMERCIEMENTS

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

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

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

Merci à M. Abdelali OUDRISS et M. Arnaud METSUE pour m'avoir aussi soutenue durant cette thèse et pendant mon bref passage au poste d'ATER. Je remercie aussi Abdelali pour ce très bon couscous dégusté à San Diego.

Merci à tous mes collègues doctorants, post-doctorants et ingénieurs : Esaïe, Loïc, Bachir, Yves, Alaric, Coralie, Felana, Malek, Mathieu, Pierre L, Pierre R, Alexandre, Julien... Un immense merci à mon collègue de bureau Rémy avec qui j'ai passé de très bons moments pendant deux ans et aux doctorants de ma promotion (ou plus ou moins) Claire, Rym, Jiaqi, Ben, Germain et Guillaume avec qui j'ai pu créer des liens particulier et avec qui nous avons pu « subir » ses trois années ensemble.

Un grand merci à ma compagne Alexia pour m'avoir rejoint à La Rochelle et pour m'avoir soutenue pendant ces trois ans. Sans toi ça n'aurait pas été pareille. Je remercie aussi tout particulièrement ma mère pour m'avoir toujours soutenue durant tout ce long et pas toujours facile parcours après le Bac, Maman merci. Je souhaite aussi remercier mais mes beaux-parents qui nous ont toujours soutenue ma compagne et moi et chez qui j'ai pu me ressourcer et notamment bien manger.

A la mémoire de mon père...

## **Introduction générale**

La durabilité des matériaux et des pièces composées de ces derniers représente un enjeu majeur pour l'avenir aussi bien sur le plan économique que sur le plan écologique. En effet, les structures métalliques utilisées dans plusieurs secteurs tels que l'aéronautique, l'automobile, le nucléaire ou l'électronique sont soumises à des sollicitations mécaniques et environnementales de plus en plus sévères. Dans le but de répondre à ces exigences, des traitements de surface et notamment les revêtements métalliques sont largement utilisés. De nombreux travaux rapportent par exemple une amélioration des propriétés mécaniques de surface grâce à l'utilisation de revêtements métalliques nanostructurés qui vont permettre d'augmenter la dureté, la rigidité ou la résistance à l'usure... Cette amélioration est généralement reliée à une diminution de la taille de grains. Cependant, l'influence des autres paramètres métallurgiques (texture cristallographique, contaminations, nature des joints de grains...) reste moins bien définie. De plus, différentes études dans la littérature mettent en avant un effet controversé de la taille de grains sur la résistance à la corrosion avec un rôle important du milieu. Là encore, l'influence des autres paramètres métallurgiques est ainsi mise en avant et doit être évaluée de manière plus précise afin de pouvoir comprendre des différents mécanismes mis en jeux.

De précédents travaux sur les alliages électrodéposés de Ni-W ont permis de mettre en évidence une diminution de la taille de grains avec l'incorporation de W qui s'accompagne de modifications de la texture, de la nature des joints de grains ou encore de la contamination... En ce qui concerne le comportement mécanique, une augmentation de la microdureté lorsque la taille de grains diminue est rapportée. Une saturation et une stabilisation de la microdureté a également été observée à partir d'une certaine valeur de teneur en W et de taille de grains. Ce comportement a été attribué à deux mécanismes de déformation concurrents en fonction de la gamme de composition en W et de la taille de grains. Cependant, les modifications conjointes de plusieurs paramètres métallurgiques avec l'ajout de W rendent difficiles l'évaluation de la contribution de chaque paramètre sur les propriétés. Cela se ressent également avec les résultats obtenus sur le comportement électrochimique. En effet, l'influence de la composition et des paramètres microstructuraux diffère en fonction des processus réactionnels mis en jeux mais aussi du milieu d'étude utilisé. Il devient alors difficile d'étudier de manière distincte l'apport de chaque paramètre.

## INTRODUCTION GENERALE

Dans la littérature, l'élaboration des alliages de Ni-W est principalement réalisée par électrodéposition, mais certaines études proposent néanmoins l'utilisation d'autres procédés comme la pulvérisation cathodique. Les échantillons élaborés avec cette technique présentent habituellement des différences de microstructure par rapport à ceux électrodéposés. Ainsi, l'objectif de cette étude est de synthétiser des alliages nanostructurés de Ni-W à iso-compositions mais avec des microstructures différentes à l'aide de deux procédés : l'électrodéposition (LaSIE) et la pulvérisation cathodique magnétron (FEMTO-ST). L'utilisation de traitements thermiques de type recuit permettra également d'élargir la gamme des états métallurgiques. La comparaison du comportement de ces alliages d'un point de vue mécanique et électrochimique permettra alors de mieux évaluer l'influence des différents paramètres métallurgiques. Les différents revêtements seront caractérisés chimiquement et sur le plan de la microstructure à différentes échelles. Les propriétés mécaniques (microdureté) et électrochimiques sont ensuite étudiées afin de les corrélérer aux différents paramètres métallurgiques.

Ce mémoire de thèse est donc constitué de cinq chapitres : le Chapitre I rassemble la synthèse bibliographique et se compose de quatre parties. La première met en avant les particularités et les paramètres des deux techniques de synthèse utilisées pour obtenir des revêtements de Ni-W : l'électrodéposition et la pulvérisation cathodique magnétron. La seconde synthétise les données bibliographiques sur l'état métallurgique des alliages ainsi élaborés et compare les données en fonction du procédé utilisé. Par la suite, les propriétés mécaniques des alliages nanostructurés sont présentées en particulier pour le Ni-W. La dernière partie s'intéresse aux propriétés électrochimiques et à l'influence des éléments d'alliages et des paramètres microstructuraux sur les différents processus de corrosion avec un intérêt particulier pour les alliages de Ni-W.

La méthodologie expérimentale et les techniques de caractérisation sont présentées dans le Chapitre II. Dans un premier temps, les procédés d'élaboration utilisés dans cette étude sont détaillés. Les techniques de caractérisation microstructurales et chimiques utilisées par la suite afin d'étudier les échantillons à différentes échelles (DRX, MEB, EBSD, EDS,  $\mu$ -Fluo X...) sont ensuite présentés. Enfin, les deux dernières parties vont s'intéresser respectivement aux mesures de microdureté et aux protocoles des différents essais électrochimiques (courbes de polarisation et SIE).

## INTRODUCTION GENERALE

Dans la dernière partie du manuscrit, les résultats expérimentaux sont présentés dans les trois derniers chapitres selon la démarche illustrée en *Figure A*. Concernant le Chapitre III, les caractéristiques chimiques et microstructurales obtenues pour les différents échantillons sont présentées. Une première partie traite de la composition et de l'homogénéité chimique des électrodépôts et des revêtements PVD de Ni-W. Un accent est mis sur la quantification des contaminations. Ensuite, une comparaison à iso-compositions de la microstructure des deux types de dépôts est développée en se basant sur une caractérisation multi-échelles. Enfin, des recuits d'un électrodépôt de Ni-W ont été réalisés et leurs caractéristiques chimiques et microstructurales sont étudiées de façon similaire aux deux parties précédentes.

Par la suite, le Chapitre IV montre les résultats de microdureté obtenus pour les différents alliages de Ni-W (électrodépôts, PVD et recuits). La contribution des différents paramètres métallurgiques est discutée (taille de grains, texture cristallographique, nature des joints de grains, solutés...) afin de pouvoir mettre en avant le ou les mécanismes de durcissement mis en jeux.

Enfin, le dernier Chapitre présente le comportement électrochimique des alliages de Ni-W (électrodépôts, PVD et recuits) en milieu acide. L'influence de l'élément d'alliage et des différents paramètres est alors discutée afin de mettre en évidence le rôle de chacun d'entre eux sur les différents processus réactionnels mis en jeux.

Une conclusion générale est finalement présentée et s'accompagne des perspectives envisagées afin d'approfondir ou de confirmer les mécanismes et les faits marquants qui ont pu être en avant dans les propriétés mécaniques et électrochimiques pour les alliages de Ni-W.

# INTRODUCTION GENERALE

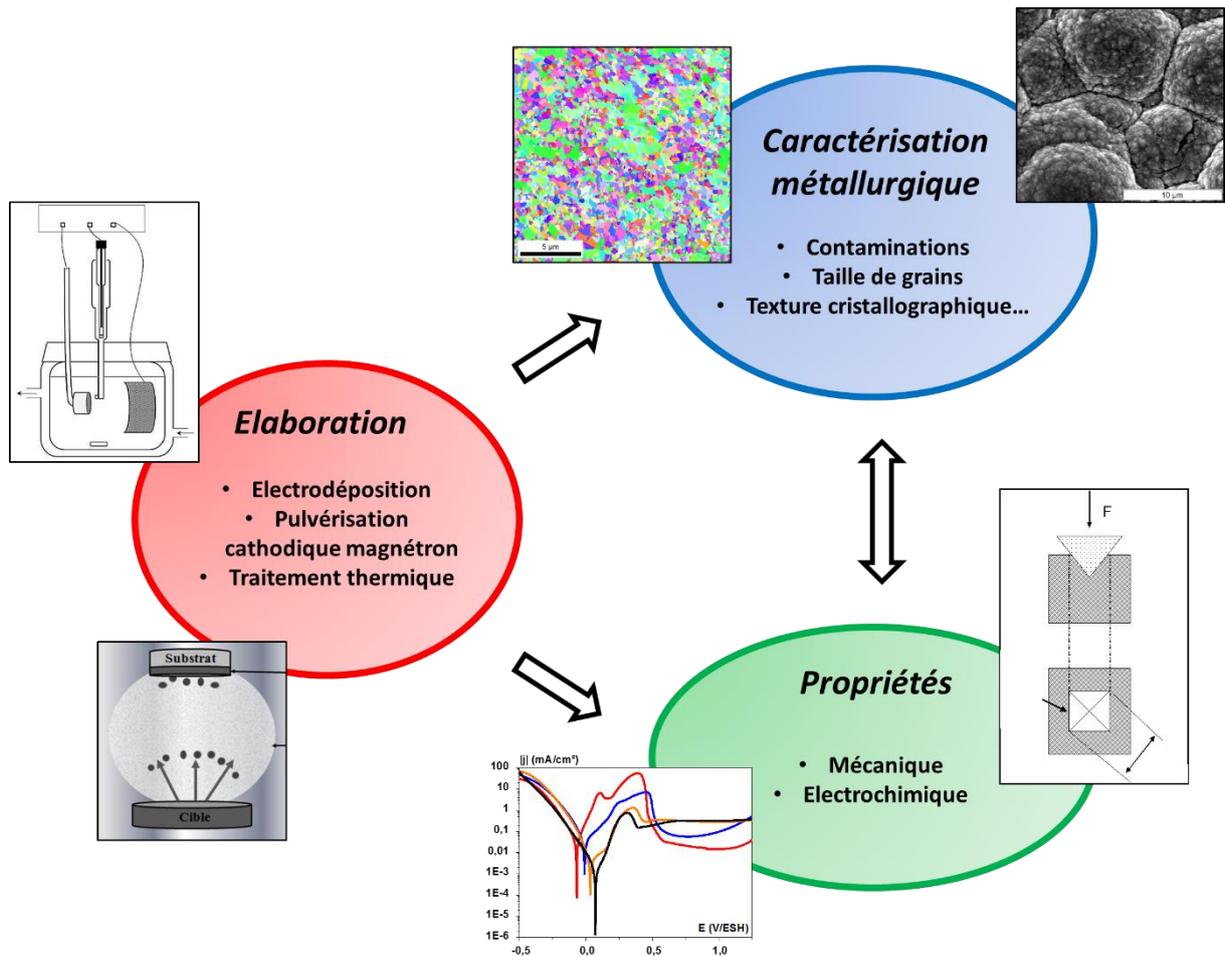


Figure A : Illustration schématique de la méthodologie utilisée dans cette étude

## **Chapitre I : Synthèse bibliographique**

## Introduction

La synthèse et la caractérisation d'alliages de nickel avec d'autres métaux de transitions de type W, Mo ou encore Cr ont fait l'objet de nombreuses études depuis plusieurs années. Ces alliages peuvent être obtenus par différents procédés d'élaboration tels que la métallurgie des poudres, l'électrodéposition (ED), le broyage ou l'attrition mécanique, la fusion de pièces solides au four ou au laser mais également la Déposition Physique ou Chimique en phase Vapeur (PVD ou CVD)... Concernant les alliages de nickel-tungstène, la température de fusion du tungstène étant très élevée (3410°C), l'électrodéposition est la technique qui a été la plus communément utilisée [Jones2010, Schuh2003, Yamasaki1998, Zemanová2012]. Une grande attention a été portée à ces alliages en raison de leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques intéressantes. Ces dernières peuvent être en partie reliées à une évolution microstructurale marquée lors de l'ajout de tungstène. Les essais réalisés en termes de tenue mécanique ont par exemple pu mettre en évidence une augmentation de la dureté avec l'incorporation de tungstène en relation avec une diminution de la taille de grains, permettant ainsi d'envisager l'utilisation d'un tel alliage en substitution du chrome dur [de Lima-Neto2010, Haseeb2008, Sunwang2011]. De multiples domaines d'applications ont également été envisagés comme les systèmes microélectroniques (MEMS) [Slavcheva2005], l'utilisation de ces revêtements comme catalyseurs [Atanassov1997, Navarro-Flores2005a] ou encore comme barrière de diffusion pour des pièces de l'aéronautique [Cavaletti2009, Wang2002, Zhu2002]. D'autres techniques ont été utilisées afin d'élaborer ces alliages, telles que la PVD [Kawashima1997, Metikoš-Huković2006] ou encore le Frittage Flash (Spark Plasma Sintering = SPS) [Genç2013, Sadat2016]. Ces procédés entraînent des variations plus ou moins marquées dans la microstructure des revêtements en comparaison à l'électrodéposition et mènent ainsi à des propriétés différentes.

Cette synthèse bibliographique est constituée de quatre parties : une première partie qui présentera les deux techniques utilisées dans cette étude pour obtenir des alliages de Ni-W nanostructurés (l'électrodéposition et la pulvérisation cathodique magnétron) avec une présentation de l'influence des paramètres d'élaboration. Dans un second temps, les états métallurgiques des dépôts obtenus par électrodéposition et PVD seront développés puis comparés pour le cas du Ni-W. Enfin, les deux dernières parties traiteront respectivement des propriétés mécaniques et électrochimiques des alliages métalliques avec là aussi une comparaison entre les comportements obtenus pour les électrodépôts et les revêtements de Ni-W PVD. Cet état de l'art mettra donc en évidence les différences obtenues entre les deux procédés en termes de structures comme de propriétés et soulignera certaines limites des travaux actuellement réalisés. Ces dernières définiront les objectifs de notre travail.

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>A. Elaboration des alliages métalliques nanostructurés .....</b>	<b>8</b>
A.I. Electrodéposition .....	8
A.I.1. Généralités et principe .....	8
A.I.2. Influence des conditions d'élaboration.....	10
A.I.3. Elaboration des électrodépôts de Ni-W.....	13
A.II. Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD).....	17
A.II.1. Généralité et principe .....	17
A.II.2. Influence des paramètres expérimentaux .....	19
A.II.3. Elaboration des revêtements de Ni-W.....	21
<b>B. Etat métallurgique des alliages élaborés .....</b>	<b>22</b>
B.I. Généralité sur les alliages obtenus par électrodéposition et PVD.....	22
B.II. Cas des alliages de Ni-W obtenus par électrodéposition et PVD.....	25
B.II.1. Morphologie des revêtements.....	25
B.II.2. Etude de la structure cristallographique.....	26
B.II.3. Evolution de la taille de grains .....	29
B.II.4. Modification du paramètre de maille et des contraintes internes.....	30
<b>C. Propriétés mécaniques des alliages métalliques nanostructurés.....</b>	<b>31</b>
C.I. Généralités .....	31
C.II. Evolution de la microdureté dans les alliages de Ni-W électrodéposés et PVD .....	33
C.III. Influence des traitements thermiques.....	37
<b>D. Comportement électrochimique des alliages métalliques.....</b>	<b>38</b>
D.I. Généralités.....	38
D.I.1. Réaction d'Evolution de L'Hydrogène (REH).....	40
D.I.2. Comportement dans le domaine anodique.....	41
D.II. Comportement électrochimique dans les alliages de Ni-W électrodéposés et PVD.....	47

## A. Elaboration des alliages métalliques nanostructurés

Différents procédés peuvent être utilisés afin de synthétiser des nanomatériaux. Le principe et les particularités de l'électrodéposition et de la pulvérisation cathodique magnétron seront ici explicités et le cas du Ni-W sera plus particulièrement développé pour chaque technique d'élaboration.

### A.I. Electrodeposition

#### A.I.1. Généralités et principe

L'électrodéposition est une technique de synthèse qui consiste à réduire les cations métalliques présents en solution dans le but de réaliser un dépôt sur un substrat. Pour cela, un courant ou une tension est appliqué entre deux électrodes : une électrode de travail qui correspond au substrat à revêtir (cathode) et une contre-électrode qui sert à fermer le circuit (anode) (cf. Figure 1.1). Ces électrodes sont plongées dans un électrolyte contenant les ions du métal ou des métaux à déposer. Selon les cas, l'électrolyte peut également contenir différents composés tels que des sels porteurs, un agent tampon, des agents complexant ou encore des additifs...

Dans le cas d'un métal seul et d'un système électrochimique simple, lorsqu'un métal M est plongé dans une solution de l'un de ses sels  $M^{n+}$ , un équilibre s'établit dû à un transfert d'espèces à l'interface métal/solution [Lacourcelle1996, Paunovic1999].

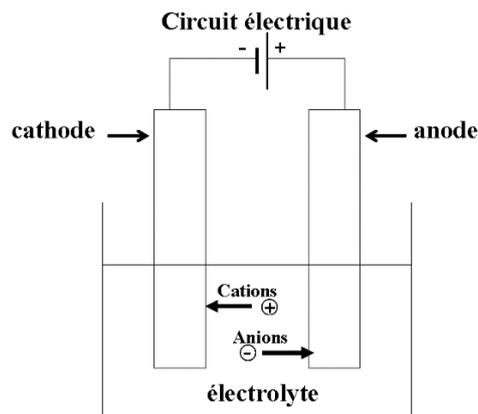


Figure 1.1 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse

## CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

L'électrode prend ainsi un potentiel  $E_{rév}$  défini par l'équation de Nernst qui va dépendre du potentiel d'oxydoréduction du couple  $M^{n+}/M$  et de l'activité des espèces  $M^{n+}$  en solution. Au cours du processus d'électrodéposition, le potentiel de l'électrode de travail est amené à une valeur  $E_d$  inférieure à ce potentiel d'équilibre. La différence entre ces deux potentiels est appelée surtension  $\eta$  :

$$E_d(I) = E_{rév} + \eta \quad (1.1)$$

Un courant  $I$  circule alors entre les deux électrodes, l'électrode de travail étant le siège d'une ou plusieurs réactions de réduction pouvant conduire à la formation d'un dépôt à sa surface. En effet, l'électrodéposition d'un métal est un phénomène complexe qui va mettre en jeu différentes étapes listées ci-dessous [**Paunovic1999**] :

- Le transport des réactifs vers l'interface métal/électrolyte
- La décomplexation de l'ion métallique
- La réduction de l'ion métallique par transfert électronique
- La germination et l'incorporation de l'atome dans le réseau cristallin de la cathode

La formation du revêtement en surface du substrat fait alors intervenir un mécanisme de germination/croissance. La première étape du dépôt consiste en l'adsorption d'adatoms sur la surface qui vont se rassembler en clusters afin d'accroître leur stabilité. Par la suite, ces germes s'organisent sous la forme d'îlots afin de former une couche continue par la coalescence de ces derniers. Cependant, ces deux étapes sont en compétition et peuvent ainsi avoir un impact important sur la cinétique de formation du dépôt mais également sur la structure. Une nucléation favorisée va par exemple entraîner une croissance limitée et une taille de grains plus petite. De plus, les mécanismes de formation du dépôt dépendent aussi du système considéré et des conditions d'élaboration, ce qui peut conduire à différents types de microstructure, comme cela a été expliqué dans les travaux de thèse d'Aurélien Godon [**Godon2010**].

L'électrodéposition des alliages peut être réalisée à partir d'une solution simple de leurs sels métalliques mais seulement lorsque les potentiels des deux métaux sont assez proches [**Gamburg2011**]. Ainsi, plusieurs moyens peuvent alors être utilisés afin de rapprocher le potentiel de chaque métal [**Brenner1963, Gamburg2011**]. Un premier consiste à réduire la concentration des ions du métal le plus noble afin de modifier le rapport de concentration des deux métaux. Néanmoins, cette méthode reste relativement restreinte de par l'existence d'une limite basse de concentration à ne pas dépasser pour ne pas nuire à la qualité du dépôt.

Une seconde méthode est d'utiliser un agent complexant vis-à-vis du métal le plus noble pour conduire à la formation de liaisons plus stables. Son potentiel normal est alors déplacé vers les valeurs négatives et les potentiels de réduction s'en trouvent rapprochés. Cet effet est d'autant plus important que la complexation est forte et est plus particulièrement marqué pour les métaux nobles. Ces considérations s'appliquent à des systèmes de codéposition dits normaux, pour lesquels le métal thermodynamiquement plus noble est déposé en premier [Brenner1963]. En pratique, différents systèmes de codéposition sont rapportés [Brenner1963, Landolt1994], conduisant à différents comportements vis-à-vis des paramètres d'élaboration. Ces éléments ont été développés dans la thèse de Niussha Shakibi Nia [Shakibi Nia2014a].

### A.I.2. Influence des conditions d'élaboration

Lors de l'électrodéposition, différents paramètres vont pouvoir influencer la composition des revêtements, leur épaisseur, leur microstructure et leur morphologie : la température, le pH du bain, la concentration des espèces, l'utilisation d'additifs, la préparation de surface des substrats ou encore le régime de courant appliqué.

La température du bain est l'un des paramètres les plus importants lors de la synthèse d'électrodépôts. En effet, l'augmentation de cette dernière entraîne généralement une augmentation de la solubilité et de la conductivité ionique menant alors à une augmentation du rendement et des épaisseurs de revêtements [Stuart2006]. En outre, l'évolution de la température peut également permettre de favoriser le dépôt d'un élément par rapport à un autre dans le cas des alliages [Lu2013, Pagotto Jr1999], notamment quand la réduction de l'une des deux espèces est sous contrôle diffusionnel. Ainsi, l'influence de la température dépend des éléments à déposer et est corrélée à d'autres paramètres tels que le courant à appliquer ou encore à la concentration des espèces à déposer présentes dans le bain [Gamburg2011].

Concernant le pH, il est généralement choisi dans une gamme correspondant à la stabilité des différentes espèces complexées à déposer afin d'obtenir un dépôt homogène et de meilleurs rendements. Les modifications de pH peuvent également entraîner une évolution de la répartition des espèces en solution [Winiarski2016] qui peuvent s'accompagner de changements de la composition des alliages, de la nature des phases formées et de la microstructure [Lu2013].

## CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

La composition du bain influence fortement les caractéristiques des alliages à synthétiser. Il est notamment possible de jouer sur le rapport des concentrations en éléments à déposer afin de modifier et contrôler la composition de ces alliages [Chai2016, Gamburg2011, Torabinejad2017]. Dans le but de faire évoluer la microstructure, des additifs sont également fréquemment utilisés tels que des agents nivelant, des brillanters, des réducteurs de contraintes internes ou encore des agents inhibiteurs. Ces derniers sont généralement utilisés afin de jouer sur les processus de germination/croissance et ainsi favoriser une diminution de la taille de grains et/ou contrôler la morphologie de grains formés [Torabinejad2017, Wasekar2016, Winand1994]. Néanmoins, l'ajout d'additifs peut favoriser l'incorporation d'impuretés et ainsi affecter les propriétés finales du matériau [Kim2004, Natter1998].

La densité de courant ou le potentiel imposé lors de l'électrodéposition jouent généralement un rôle marqué sur la composition et la microstructure des alliages électrodéposés. Ainsi, un régime de courant continu peut être utilisé et consiste généralement à appliquer une intensité constante entre l'électrode de travail et la contre électrode. Le régime de courant continu est le modèle le plus conventionnel utilisé de par sa simplicité de mise en œuvre. Lors de l'électrodéposition en courant continu, seule la valeur du courant électrique appliqué peut être modifiée. Ce paramètre peut influencer la morphologie et la structure des dépôts [Costovici2016, Wasekar2016] mais également la composition des alliages [Torabinejad2017]. Par exemple pour certains systèmes normaux, une augmentation de la teneur en éléments d'alliage le moins noble est observée avec la surtension cathodique et la densité de courant imposée [Savall2006, Sylla2003].

Néanmoins, des régimes de courant pulsé peuvent également être utilisés et ont pour but un contrôle plus précis de la composition et de la microstructure ainsi qu'un gain de temps de dépôt [Berçot2008, Sassi2012]. Ils vont notamment fournir plusieurs paramètres supplémentaires sur lesquels jouer (forme, amplitude et fréquence du signal) et ainsi permettre d'élargir la gamme d'états métallurgiques pouvant être obtenus [Chandrasekar2008, Lallemand2005, Nasirpouri2017, Pagotto Jr1999, Shakibi Nia2014a, Torabinejad2017]. La *Figure 1.4* montre un régime pulsé simple qui consiste à imposer un courant cathodique pendant un temps d'impulsion ( $t_{\text{cathodique}}$ ) suivie d'un courant nul pendant un temps de relaxation ( $t_{\text{off}}$ ). Un courant anodique peut également être imposé au lieu d'un temps de relaxation ( $t_{\text{anodique}}$ ) afin d'obtenir un régime de courant pulsé inverse [Chandrasekar2008, Nasirpouri2017] (*cf. Figure 1.2*).

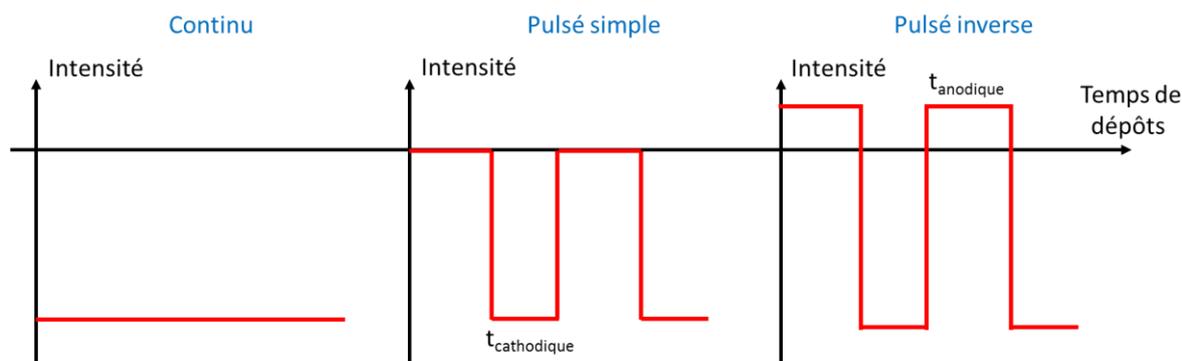


Figure 1.2 : Différents régimes de courant pouvant être utilisé pour l'électrodéposition

Plusieurs paramètres peuvent alors être modifiés tels que la fréquence du signal qui va permettre de contrôler l'adsorption et la désorption de certaines espèces de l'électrolyte sur la surface du substrat et donc influencer la composition des alliages [Pagotto Jr1999, Torabinejad2017] et leur morphologie [Lallemand2005, Pagotto Jr1999]. L'utilisation de courants pulsés peut permettre d'atteindre de très fortes densités de courant impulsionnel et favorise ainsi les processus de germination des grains vis-à-vis de leur croissance, conduisant à des grains ultrafins [Erb2011, Natter2008] et à l'obtention de dépôts plus uniformes avec moins de porosité [Sharma2014]. Le contrôle de la texture cristallographique peut également être réalisé en jouant sur la fréquence et le temps des pulses comme les travaux sur le nickel de Kollia *et al.* ont permis de le montrer [Kollia1990]. En effet, la croissance des dépôts va être gouvernée par l'adsorption en surface de différents inhibiteurs interfaciaux ( $H_2$ ,  $H_{ads}$  ou  $Ni(OH)_2$ ) présent dans l'électrolyte dont la prédominance est contrôlée par les paramètres expérimentaux liés aux courants pulsés.

De manière plus générale, les phénomènes d'inhibition peuvent mettre en jeu différentes espèces telles que des molécules, des atomes ou des ions parmi lesquels il est possible de retrouver les atomes d'hydrogène, des complexes hydroxydes, des anions de l'électrolyte ou des espèces organiques issues des additifs. Le contrôle couplé de différents paramètres expérimentaux va alors permettre de contrôler les espèces adsorbées et les processus de germination/croissance afin de maîtriser la morphologie et la microstructure des échantillons [Winand1994]. Des auteurs ont notamment pu montrer qu'il est possible de contrôler la texture cristallographique en modifiant la température du bain et la densité de courant [Rasmussen2006] ou bien le pH du bain et la densité de courant [Amblard1979]. Un diagramme mettant en avant les différences de microstructure en fonction de deux paramètres a également été développé par Winand *et al.* [Winand1994] et est présenté en Figure 1.3.

Le premier facteur est lié à la surtension ( $\eta$ ) et est égal au rapport entre la densité de courant appliqué ( $j$ ) et la densité de courant limite de diffusion ( $j_{dl}$ ) correspondant au cas extrême où la concentration en ions à la surface de l'électrode s'annule [Godon2010]. Concernant l'intensité d'inhibition, c'est un paramètre empirique qui dépend notamment des espèces qui vont s'adsorber en surface. Ce diagramme prévoit donc la formation de dépôts nanostructurés pour de fortes densités de courant et de forts degrés d'inhibition.

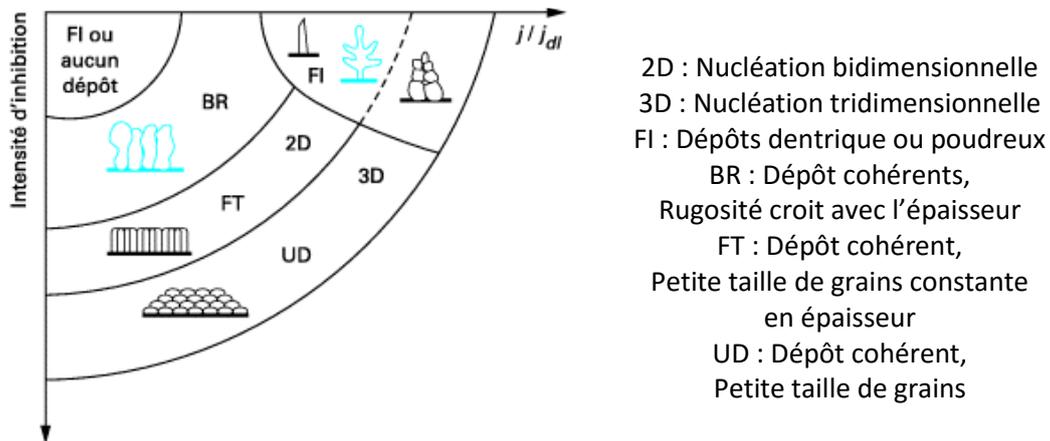


Figure 1.3 : Evolution de la microstructure observée en fonction de l'intensité d'inhibition et de  $j/j_{dl}$  [Winand1994]

### A.1.3. Elaboration des électrodépôts de Ni-W

#### A.1.3.a. Composition du bain d'électrodéposition

Il est maintenant bien connu que les éléments comme le W, le Mo, le Ge ou encore le P ne peuvent pas être électrodéposés purs à partir de solutions aqueuses. En effet, la réduction de ces métaux entraîne la formation d'une couche d'oxyde intermédiaire qu'il est nécessaire de réduire pour permettre la décharge de ces éléments. La réduction de cette couche va être facilitée en présence d'autres éléments du groupe fer (Fe, Ni, Co...) qui vont servir de catalyseur à la réaction [Akiyama1992, Tsyntsarou2012] et nous parlons alors de codéposition induite [Brenner1963].

Ce processus va ainsi nous permettre de réaliser des alliages de Ni-W par électrodéposition. Les différents bains utilisés sont principalement composés d'un sel métallique de nickel, de tungstate de sodium, d'agents complexant ainsi que de différents additifs [Allahyarzadeh2016, Detor2007a, Elias2015, Schuh2003, Sridhar2005, Sriraman2006, Younes2002].

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Pour cette étude, le bain d'électrodéposition utilisé est basé sur celui de Yamasaki *et al.* dont la composition et le rôle de chaque constituant sont présentés par la suite [Brenner1963, Yamasaki2001].

1. Le *sulfate de nickel hexahydraté* ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) est la source de nickel lors de la formation de l'électrodépôt de Ni-W.
2. Le *tungstate de sodium dihydraté* ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) constitue la source de tungstène pour l'alliage de Ni-W électrodéposé.
3. Le *citrate de sodium dihydraté* ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) est un agent complexant qui va servir pour le nickel et le tungstène. La concentration de ce dernier devra être importante dans le bain mais ne pas dépasser une valeur limite afin de ne pas avoir un effet négatif sur la teneur en tungstène et le rendement [Brenner1963].
4. Le *chlorure d'ammonium* ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) est utilisé afin d'augmenter le rendement faradique et donc le taux de codéposition. En effet, différentes études réalisées sur les alliages de Ni-W ont pu montrer une augmentation du rendement faradique ainsi qu'une amélioration de la qualité des dépôts [Holt1948, Younes2002].
5. Le *bromure de sodium* ( $\text{NaBr}$ ) va permettre d'augmenter la conductivité dans le bain et de limiter la formation de fissures [Wang2015].

Il est possible de noter que ce bain a été modifié lors de différentes études afin de jouer sur le rendement faradique et/ou la teneur en tungstène et ainsi sur les propriétés des dépôts obtenus. Par exemple, les teneurs en tungstate de sodium et/ou en sulfate de nickel ont été modifiées dans le but de jouer sur le taux de W dans les alliages [Cesiulis2002, Haseeb2008, Indyka2014, Shakibi Nia2014b].

### *A.1.3.b. pH du bain d'électrodéposition*

Le pH du bain proposé par Yamasaki *et al.* est initialement compris entre 8,5 et 9,2 [Yamasaki1998], ce qui correspond à la gamme de prédominance des complexes du citrate et de l'ammoniac [Cesiulis2002]. Il a été rapporté que les valeurs du pH ont un impact sur la teneur en tungstène dans les revêtements mais aussi le rendement faradique [Allahyarzadeh2016, Arunsunai Kumar2012, Santana2006]. En effet, en fonction du pH du bain, la répartition des complexes de nickel et/ou de tungstène en solution est modifiée, ce qui influence la composition des alliages de Ni-W. Cet aspect est illustré en *Figure 1.4* qui montre la prédominance des ions  $\text{Cit}^{3-}$  dans la gamme de pH correspondant au bain utilisé. Cette espèce étant considérée comme le ligand principal, la teneur en W diminue en dehors d'une gamme de pH comprise entre 7 et 10 [Juškenas2006].

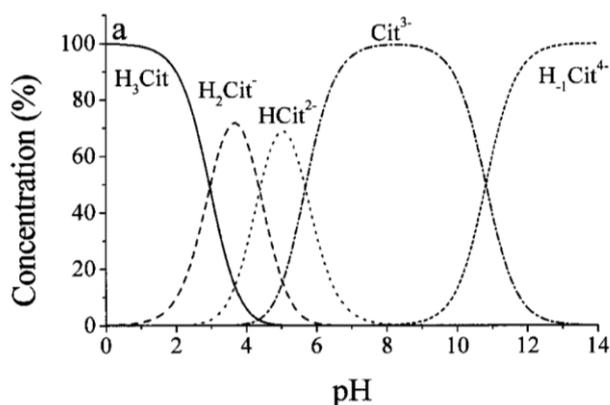


Figure I.4 : Prédominance des espèces citrates en fonction du pH [Younes2002]

#### A.1.3.c. Température du bain d'électrodéposition

La température du bain électrolytique a également une grande influence sur la composition, la morphologie et donc les propriétés des dépôts en affectant la répartition des espèces en solution et les cinétiques de diffusion et de transfert de charge.

De manière générale, plusieurs auteurs mettent en avant une augmentation de la teneur en W lorsque la température du bain augmente [Giga2006, Shakibi Nia2014a, Sridhar2005]. Cette évolution s'accompagne le plus souvent d'un affinement de la taille des grains ainsi que d'une orientation des cristallites plus aléatoire. En outre, une diminution de la densité et du diamètre des piqûres liées au dégagement d'hydrogène a également pu être mise en évidence avec l'augmentation de la température [Shakibi Nia2014a]. Cependant, l'augmentation de la température doit être limitée afin de ne pas provoquer la décomposition chimique du bain et une évolution du pH qui va entraîner des dépôts de qualité moindre. Dans les études les plus récentes, les électrodépôts de Ni-W sont globalement réalisés à des températures entre 65 et 85°C [Detor2007a, Schuh2003, Sriraman2006, Yamasaki2001] avec une amorphisation de la structure avec l'utilisation des températures les plus élevées [Somekawa2004, Yamasaki1998].

#### A.1.3.d. Densité de courant appliquée

Différentes études ont pu montrer une relation entre la densité de courant appliquée, que cette dernière soit continue ou pulsée, et la teneur en tungstène des revêtements. Néanmoins, cet effet est fréquemment relié à d'autres paramètres tels que la température ou la composition du bain. Dans le cas du régime continu, une augmentation du taux de W dans les alliages a été observée lorsque la densité de courant appliquée augmente [Sriraman2006, Yamasaki2001].

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

A l'opposé, d'autres auteurs ont mis en avant un effet inverse avec une diminution du rendement faradique et de la teneur en W lorsque la densité de courant augmente [Indyka2014, Shakibi Nia2014a]. Ces différences de comportement observées reflètent donc bien la forte relation qui peut exister entre le courant appliqué et les paramètres du bain d'électrodéposition (température et pH dans le cas présent) dans le contrôle de la teneur en tungstène incorporé dans les alliages.

Plusieurs travaux montrent que l'application d'un régime de pulsé inverse permet de mieux contrôler la composition sur une plage de composition plus étendue [Detor2007a, Obradović2006, Schuh2003, Shakibi Nia2014a]. De plus, des dépôts de meilleure qualité peuvent également être obtenus en courants pulsés ou pulsés inverses. Ces deux modes permettent de diminuer l'incorporation d'hydrogène dans la structure et de limiter le niveau de contraintes internes résiduelles synonymes de fissurations [Detor2007a, Mizushima2006].

Ainsi, compte tenu des différentes considérations détaillées dans cette partie, il a été choisi de travailler selon les concentrations présentées dans le *Tableau I.1*, à une température de 65°C et à pH 9. La teneur en W sera contrôlée à l'aide de la densité de courant, du régime de courant pulsé et de la composition du bain en se basant sur les travaux de thèse de N. Shakibi Nia [Shakibi Nia2014a]. Nous avons également choisi de travailler sans additifs supplémentaires afin de minimiser l'incorporation d'impuretés.

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

<b>Constituant</b>	<b>Formule chimique</b>	<b>Concentration</b>
Sulfate de nickel hexahydraté	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,06 M
Tungstate de sodium dihydraté	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,14 M
Citrate de sodium dihydraté	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,5 M
Chlorure d'ammonium	$\text{NH}_4\text{Cl}$	0,5 M
Bromure de sodium	$\text{NaBr}$	0,15 M

## A.II. Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD)

### A.II.1. Généralité et principe

Le procédé de Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD) rassemble un grand nombre de techniques permettant la synthèse de films minces métalliques [Mattox2010].

Les étapes communes à ces différents procédés sont la création de vapeurs métalliques à partir d'une source (ou cible), le transport de ces vapeurs au sein d'un réacteur et enfin la condensation de ces vapeurs à la surface du substrat [Billard2005]. Il est ensuite possible de les classer selon trois groupes en fonction du mode d'obtention des vapeurs métalliques : par effet thermique (évaporation), par effet mécanique (pulvérisation) ou par combinaison des deux (arc cathodique). Ici, un intérêt particulier sera porté à une technique de type mécanique utilisant un réacteur assisté-plasma : la pulvérisation cathodique magnétron. En effet, cette dernière est particulièrement utilisée dans le cas de revêtements d'alliages métalliques et notamment lorsque les éléments à déposer présentent des températures de fusion bien différentes comme c'est le cas pour le Ni-W. La partie suivante s'intéresse donc aux principes de la pulvérisation cathodique magnétron (pulvérisation, effet magnétron et transport et condensation) menant au dépôt d'alliages.

#### 1. Pulvérisation

La réalisation d'alliages métalliques nécessite l'utilisation de la pulvérisation cathodique sous atmosphère neutre raréfié d'argon afin d'éviter la formation d'oxydes non désirés. Le système consiste alors à polariser négativement la cible qui correspond au matériau à déposer sous une faible pression (1 à 10 Pa) pour conduire ensuite à l'établissement d'une décharge électrique entre la cible (cathode) et les parois du réacteur (anode). Cette décharge crée alors une ionisation et la production d'ions  $Ar^+$ . La différence de potentiel entre la cible et les parois va ensuite entraîner l'accélération de ces ions qui vont impacter la surface de la cible. Ils transfèrent de cette façon leur énergie aux atomes de la cible qui sont par la suite éjectés afin d'aller se déposer sur les échantillons à revêtir. Ceci s'accompagne également par l'émission d'électrons secondaires qui permettent l'entretien de la décharge. Ce transfert d'énergie cinétique entre les ions  $Ar^+$  et les atomes de la cible constitue le mécanisme principal de la pulvérisation [Bergmann2014].

## 2. Effet magnétron

L'effet magnétron a été mis en place afin de palier deux problèmes principaux : un faible taux d'ionisation lors de la décharge (induisant de faibles vitesses de pulvérisation de la cible) et une forte thermalisation des atomes pulvérisés (perte d'énergie des atomes de la cible par de multiples collisions successives lors du transfert au sein du réacteur). Le dispositif magnétron (schématisé en *Figure 1.5*) se compose d'aimants de polarités inverses qui vont ainsi permettre la création d'un champ magnétique orthogonal au champ électrique de décharge. De cette manière, le champ magnétique va entraîner le piégeage des électrons secondaires réémis lors de la pulvérisation de la cible et accroître leur possibilité de rencontrer un atome d'argon à ioniser afin d'entretenir la décharge. Un plasma dense se forme donc en surface de la cible entraînant une augmentation du courant de décharge et donc de la vitesse de dépôt.

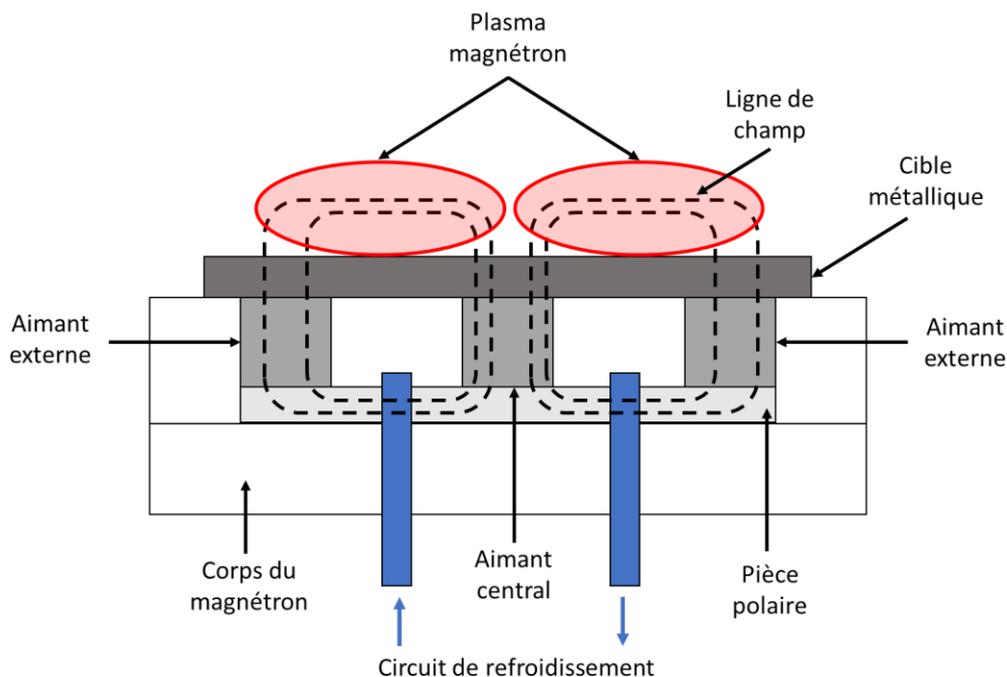


Figure 1.5 : Schéma de principe du dispositif magnétron

## 3. Transport et condensation

Le transport de la matière de la cible au substrat peut avoir un rôle non négligeable sur l'état du dépôt et influencer notamment l'uniformité ou l'épaisseur de ce dernier [Bergmann2014]. En effet, des atomes pulvérisés peuvent par exemple perdre la plupart de leur énergie par de multiples collisions (le nombre de collisions étant proportionnel à la distance parcourue par l'atome). Ils atteignent alors le substrat à l'état thermalisé provoquant ainsi des revêtements poreux et/ou avec des défauts.

Le transport de la matière est donc le plus souvent assisté en jouant sur la distance ou en appliquant un mouvement entre le substrat et la cible afin d'optimiser le transport des atomes pulvérisés vers le substrat et d'obtenir une bonne homogénéité des couches en épaisseur et en composition [Billard2005].

En ce qui concerne la condensation des atomes sur le substrat, un mécanisme de germination/croissance est mis en jeu [Billard2005] très proche de celui mentionné précédemment pour l'électrodéposition. Ce mécanisme fait intervenir l'adsorption des espèces pulvérisées en surface du substrat puis leur migration vers des sites de nucléation pour former des clusters. Ces derniers vont ensuite croître jusqu'à se transformer en îlots qui vont entrer en contact avec des îlots voisins pour coalescer et recouvrir toute la surface du substrat. Les particules nouvellement pulvérisées vont alors trouver leur place sur la couche mince déjà formée et s'arranger de façon à obtenir une structure qui minimise l'énergie de surface (cf. Figure 1.6). De même que pour l'électrodéposition, la prépondérance de l'une des deux étapes par rapport à l'autre (germination sur croissance ou l'inverse) va notamment pouvoir entraîner des différences de microstructures avec par exemple des grains plus ou moins fins.

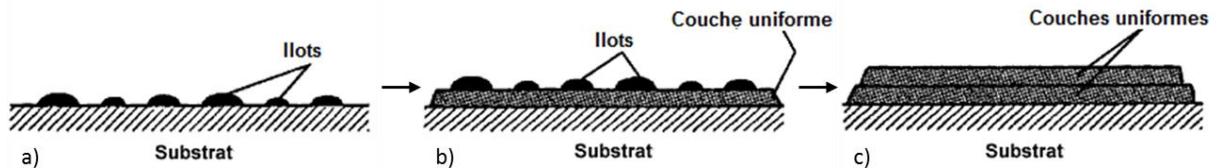


Figure 1.6 : Mécanisme de croissance des couches PVD : a) Formation et coalescence des îlots ; b) Formation d'une première couche uniforme et coalescence des îlots sur cette couche et c) Formation d'une seconde couche uniforme [Billard2005]

### A.II.2. Influence des paramètres expérimentaux

Dans le but de contrôler la morphologie des revêtements, il est nécessaire de jouer sur les processus de germination/croissance. Pour cela, plusieurs méthodes peuvent être utilisées [Nouar2009, Thornton1986]. La première est basée sur la quantité d'énergie fournie aux particules pulvérisées. En effet, l'apport d'énergie va permettre un arrangement optimal des atomes menant à la formation d'un dépôt dense. Au contraire, une structure colonnaire plus poreuse pourra être obtenue avec de plus basses énergies entraînant moins de mobilité des atomes. Le contrôle de l'énergie des atomes incidents peut être réalisé par différents moyens tels que le bombardement ionique, le chauffage ou le refroidissement du substrat ou encore le traitement laser [Billard2005, Nouar2009, Thornton1986].

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Une seconde manière de jouer sur la morphologie consiste à modifier la pression du gaz lors de la pulvérisation afin de contrôler le taux de collisions entre les espèces pulvérisées et les atomes du gaz [Gao2016]. En conséquence, plus la pression du gaz sera basse, moins il y aura de collisions, plus l'énergie cinétique des atomes arrivant sur les substrats sera haute et vice-versa. Ainsi, le revêtement obtenu pourra être plus ou moins dense en fonction de l'énergie des atomes. En outre, l'augmentation de la pression va généralement de pair avec une diminution de la taille des grains [González2001]. Néanmoins, une trop haute énergie peut nuire à la qualité du dépôt et diminuer la vitesse de croissance en re-pulvérisant les atomes déjà déposés.

Pour relier les paramètres de dépôt à la microstructure, des diagrammes de zones comparables à celui présenté en *Figure 1.7* sont utilisés. L'impact de la pression peut par exemple être corrélé avec l'influence de la température du substrat [Thornton1986]. L'augmentation de cette dernière va principalement entraîner l'augmentation de la taille de grains couplée avec une diminution des porosités qui peut s'expliquer par un phénomène de croissance plus important

La composition chimique des alliages peut être modifiée en jouant notamment sur les cibles utilisées. Ainsi, lors de l'utilisation de cibles composites, un rapport de surface entre chaque métal est défini et permet alors d'obtenir la composition souhaitée pour le revêtement [Achache2016]. Si le choix fait est de se servir de plusieurs cibles, le taux de chaque élément peut être contrôlé en jouant sur le courant envoyé sur chaque cible [Fondard2014].

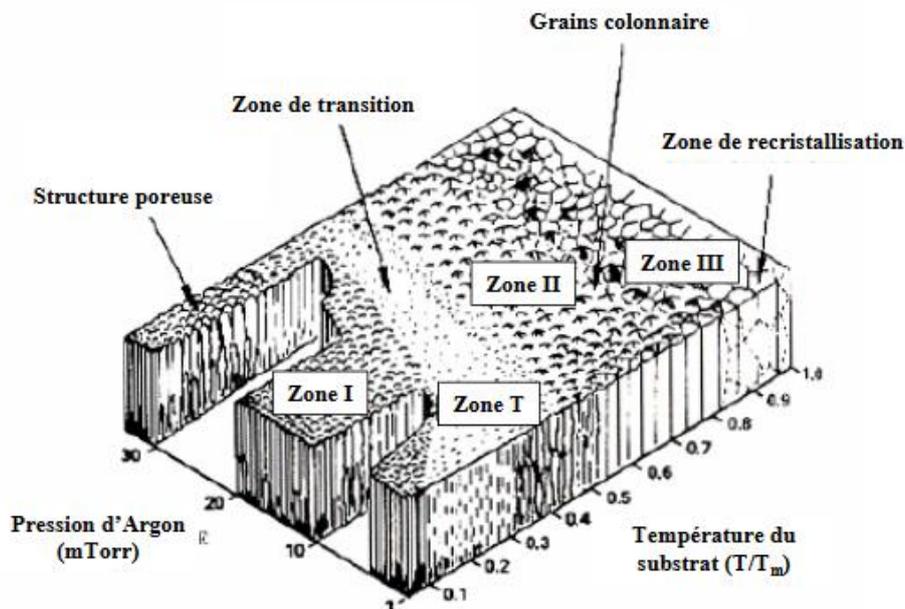


Figure 1.7 : Diagramme de zones de Thornton en fonction de la température du substrat et de la pression d'argon [Thornton1986] : Zone I = Grains colonnaires séparés par des espaces vides ; Zone T = Grains colonnaires plus fins avec moins d'espace entre chaque grains ; Zone II = Grains colonnaires accolés entre eux ; Zone 3 = Grains équi-axiaux

### A.II.3. Elaboration des revêtements de Ni-W

Dans la littérature, la formation de dépôts de Ni-W par PVD est principalement réalisée par pulvérisation cathodique simple [Aljohani2013, Brett1998] ou par pulvérisation cathodique magnétron [Borgia2011, Kawashima1997, Kurz2013, Metikoš-Huković2006]. Au niveau de l'appareillage et comme mentionné dans la partie précédente, deux types de cibles ont été utilisés ce qui entraîne deux manières différentes de gérer la composition finale des dépôts. Les cibles dites « composites » sont constituées d'une proportion de Ni et de W correspondant aux teneurs souhaitées dans les revêtements. Yang *et al.* ont par exemple utilisé une plaque de nickel dans laquelle un certain nombre de « coupons » de tungstène ont été enchâssés en fonction de la teneur souhaitée [Yang2014]. Dans d'autres cas, deux cibles différentes sont utilisées (une de Ni pur et l'autre de W pur) et les teneurs de chaque élément sont contrôlées par les courants ou puissances qui sont appliqués à chaque cible [Borgia2010, Rupert2011]. Dans la plupart des études, la puissance du générateur relié au nickel est fixée à une valeur donnée et seule la puissance envoyée à la cible de tungstène varie en fonction de la teneur en W désirée [Metikoš-Huković2006, Welzel2011]. Les cibles utilisées sont généralement de hautes puretés (supérieures à 99 %) [Kurz2013, Metikoš-Huković2006].

Concernant les substrats utilisés lors des dépôts de Ni-W par PVD, ils sont habituellement en silicium ou en nickel et peuvent être chauffés afin d'améliorer l'adhérence avec le revêtement mais la plupart des études n'en font pas état et mettent seulement en avant une montée en température aux alentours des 70°C à cause de la pulvérisation elle-même [Welzel2011]. Un décapage ionique de la surface peut également être effectué afin d'éliminer les contaminations de surface et d'optimiser l'adhérence du dépôt [Welzel2011]. Cette étape se déroule directement dans l'enceinte sous vide à l'aide d'un flux d'argon. Tous les substrats à déposer sont fixés à égale distance de la cible à pulvériser et ils sont mis en rotation pendant toute la durée de la manipulation [Metikoš-Huković2006, Welzel2011]. Ce dernier mécanisme permet d'assurer une bonne homogénéité en épaisseur et en composition des revêtements. Le procédé s'effectue sous vide poussé avec un faible flux de gaz neutre (généralement sous Ar entre 0,5 et 2 Pa) afin d'éviter toute forme d'oxydation ou de réaction (nitruration par l'azote par exemple) avec les revêtements formés.

Le temps de manipulation est quant à lui déterminé en fonction de l'épaisseur de dépôt souhaitée et va notamment dépendre de la vitesse de pulvérisation de chaque élément [Metikoš-Huković2006, Welzel2011].

Ainsi, grâce aux différentes observations faites dans cette partie, il a été décidé de travailler avec la pulvérisation cathodique magnétron et à l'aide de deux cibles différentes (une de nickel et une de tungstène). La puissance envoyée à la cible de nickel va être fixée et celle liée à la cible de tungstène sera modifiée afin de contrôler la composition de nos alliages. Un mouvement de rotation du porte substrat a également été mis en place afin d'optimiser l'homogénéité des revêtements.

### **B. Etat métallurgique des alliages élaborés**

#### **B.I. Généralité sur les alliages obtenus par électrodéposition et PVD**

Les structures obtenues pour les alliages binaires électrodéposés peuvent alors être séparées en cinq types différents illustrés en *Figure 1.8* [Gamburg2011, Watanabe2004].

##### *1. Solutions solides (substitutionnelle ou interstitielle) :*

Dans le cas d'une solution solide substitutionnelle, les atomes des deux métaux sont généralement de taille similaire et d'une très bonne solubilité mutuelle. Une fraction des atomes de la maille cristalline du métal de base est alors substituée par les atomes du second métal. La déformation de la maille cristalline peut donc être négligée dans ces conditions.

Pour une solution solide interstitielle, les atomes du métal de base sont beaucoup plus gros que ceux du métal à incorporer. Les atomes de ce dernier occupent alors les sites interstitiels accessibles entre les sites de la maille du métal de base. Ces incorporations peuvent ainsi engendrer une déformation du réseau cristallin et des modifications des différentes propriétés.

##### *2. Intermétalliques :*

Les composés intermétalliques sont constitués de l'alternance périodique des atomes des deux métaux formant l'alliage concerné. Leurs stabilités va alors dépendre de différents facteurs tels que la concentration, le rayon atomique ou encore la différence d'électronégativité. Ces composés présentent généralement des propriétés mécaniques intéressantes vis-à-vis de certaines applications avec des duretés élevées et de faibles ductilités. Ces composés peuvent être stables ou instables/métastables selon les conditions de dépôts.

3. *Séparation de phases :*

Les alliages type séparation de phases sont similaires aux alliages métalliques obtenus avec des phases eutectiques et/ou péritectiques ; c'est-à-dire à séparation de phases métalliques. Ainsi, lorsque les liaisons entre les atomes du même métal sont plus fortes que celles impliquant les atomes des deux métaux, un mélange comportant des phases riches en chaque métal est obtenu.

4. *Phases amorphes :*

La formation de phases amorphe peut se produire lorsque la limite du cas concernant la formation de solution solide est atteinte. En effet, ces phases se forment généralement lorsque des différences importantes sont présentes entre les rayons atomiques et le nombre de coordination des deux métaux. Au niveau de la structure, une configuration similaire à un liquide « gelé » est obtenue avec des liaisons fortes entre les atomes des deux métaux par rapport à celles des atomes d'un même métal. À l'inverse des autres structures, cette dernière ne peut pas être caractérisée par la forme et la taille des cristallites ou les joints de ces grains. Les alliages nanocristallins sont considérés comme une étape de transition entre ces phases amorphes et les phases cristallines.

5. *Mélange de phases :*

Ce dernier type d'alliage est constitué par la présence simultanée de plusieurs phases différentes comme une solution solide avec un intermétallique, différents intermétalliques ou encore plusieurs solutions solides... Ces alliages sont souvent appelés multiphasés et sont parfois classifiés dans les séparations de phases.

## CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

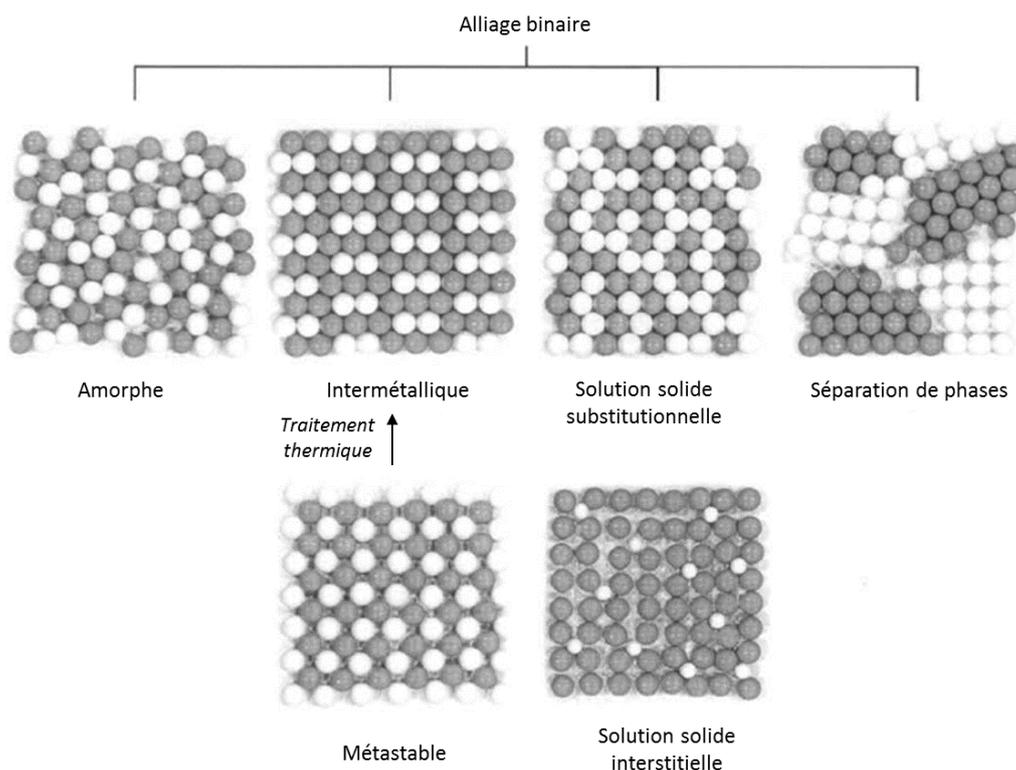


Figure 1.8 : Différentes structures cristallines pouvant être générées lors de l'électrodéposition d'alliages [Watanabe2004]

L'électrodéposition est une technique de dépôt hors équilibre qui va permettre de former des phases différentes de celles obtenues par voie métallothermique et de celles prévues par les diagrammes de phase [Brenner1963]. En effet, des phases hors équilibre, des phases métastables ou des phases amorphes peuvent être obtenues en fonction des différents paramètres de dépôt et des éléments déposés [Gamburg2011, Watanabe2004]. Il est également possible de noter que ces phases peuvent se transformer en phases plus stables sous l'effet d'un traitement thermique.

Par ailleurs, l'utilisation d'électrolyte complexe lors de l'électrodéposition peut entraîner l'incorporation de contaminants au sein du dépôt. En effet, plusieurs intermédiaires réactionnels peuvent être adsorbés en surface de l'électrode de travail et ainsi mener à l'incorporation d'oxygène [Godon2010a, Shakibi Nia2014a]. De même, la présence d'agents complexant, d'additifs et de sels non purs peuvent entraîner la codéposition d'autres espèces et d'impuretés [Juskenas2009, Natter1998, Schuh2003, Shakibi Nia2014b, Yamasaki1998].

Concernant la pulvérisation cathodique magnétron, cette dernière va permettre de synthétiser des dépôts métalliques d'une variété de composition quasiment illimitée ce qui est plus difficile par électrodéposition. Les revêtements présentent le plus souvent une structure de type colonnaire plus ou moins dense en fonction des paramètres d'élaboration [**Dobrzański2010, Thornton1986**]. De plus, le refroidissement rapide associé à la condensation des vapeurs métalliques va permettre d'obtenir des microstructures particulièrement fines avec la formation de solution solide sursaturée et de phases métastables (*cf. Figure 1.8*) qui pourront être plus ou moins contrôlées à l'aide de la température du substrat [**Billard1990, Foos1987, Priyadarshini2016, Sanchette1995**]. Cependant, la présence d'hétérogénéités localisées et de tailles importantes (5-10  $\mu\text{m}$ ) a également été rapportée dans la littérature et peut s'expliquer par plusieurs phénomènes. L'existence d'impureté et de défauts en surface du substrat peuvent par exemple mener à des défauts de croissance [**Panjan2013**]. Les conditions d'élaboration sont aussi mises en jeu avec l'éjection de « micro-gouttelettes » lors d'instabilités électriques au niveau de la cible ou par des phénomènes de re-nucléation hétérogène [**Fenker2004**].

Certaines études mettent en évidence la contamination des dépôts PVD par des impuretés résiduelles (notamment l'oxygène) qui vont alors ségréger aux joints de grains et permettre la nanostructuration des revêtements [**Mühlbacher2013, Tang2012**]. L'amorphisation des couches est aussi courante en pulvérisation cathodique magnétron et intervient d'autant plus probablement que le nombre d'éléments mélangés est important, que leurs teneurs relatives se rapprochent et que leurs rayons atomiques diffèrent [**Sanchette1998**].

## B.II. Cas des alliages de Ni-W obtenus par électrodéposition et PVD

### B.II.1. Morphologie des revêtements

Plusieurs études rapportent une morphologie de type nodulaire pour les électrodépôts de Ni-W [**Argañaraz2011, Ruan2008, Shakibi Nia2014a, Younes2001**] avec de grandes entités formées d'un ensemble de grains de tailles nanométriques qui se regroupent sous forme de « colonies » (*cf. Figure 1.9 a*). Cela a notamment pu être observé à l'aide d'analyses MEB réalisés en coupes transverses par Ruan *et al.* [**Ruan2008**]. Ce type de structure se retrouve fréquemment lors de l'électrodéposition de revêtements nanocristallins et différentes explications peuvent alors être mises en avant. Il est notamment suggéré que ces rassemblements de grains se réalisent par affinité en fonction de la texture cristallographique [**Bastos2006**] ou bien que les jonctions intercolonies correspondent à des hétérogénéités de composition avec la présence d'éléments légers [**Paunovic1999**] ou d'un enrichissement en tungstène [**Ruan2008**].

La ségrégation dans les alliages de Ni-W a plus particulièrement été étudiée par Detor *et al.* qui ont mis en évidence une faible tendance du tungstène à ségréger aux joints de grains grâce à des expériences par sonde atomique tomographique [Detor2006, Detor2007c].

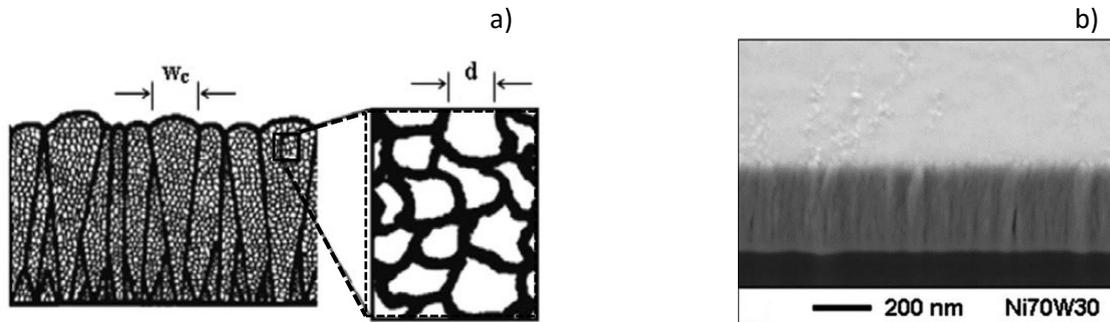


Figure 1.9 : a) Dépôt électrodéposé et nanostructuré avec  $W_c$  la taille de colonie et  $d$  la taille de grains [Ruan2008] et b) Morphologie colonnaire d'un revêtement PVD de Ni-W (30 % wt. en W) obtenue par FIB [Borgia2011]

Une morphologie différente a pu être observée pour les alliages de Ni-W obtenus par PVD. D'une façon générale, les différents travaux de la littérature montrent des revêtements avec une morphologie nodulaire en surface et colonnaire en coupe transverse (*cf.* Figure 1.9 b)) [Borgia2011, Kurz2013, Metikoš-Huković2006, Rupert2011, Welzel2011, Yang2014]. Cette dernière est le plus souvent nanostructurée voire amorphe comme attendu avec ce type de technique d'élaboration. Ainsi, ces dépôts mettent en avant un aspect de surface beaucoup plus lisse que pour les électrodépôts avec une influence marquée de la préparation de surface des substrats sur l'état de surface final des revêtements.

### B.II.2. Etude de la structure cristallographique

Les revêtements de Ni-W électrodéposés présentent habituellement une phase prédominante correspondant à une solution solide cubique face centrée (cfc) de nickel sursaturée en tungstène [Brenner1963]. En effet, d'après le diagramme de phase présenté en Figure 1.10, la limite de solubilité du W dans le Ni à une température de 25°C est obtenue pour une teneur d'environ 31 % wt. en W (soit 12,5 % at.) [Gabriel1985, Obradović2006]. Différentes études ont pu mettre en avant la formation d'une solution solide métastable de Ni-W pour des taux supérieurs à cette valeur limite de 12,5 % at. en W [Indyka2014, Schuh2003, Watanabe2004]. Sridhar *et al.* ont également rapporté la possible formation d'une phase tétragonale centrée de  $Ni_4W$  pour des dépôts réalisés à faibles courants et à hautes températures [Sridhar2005].

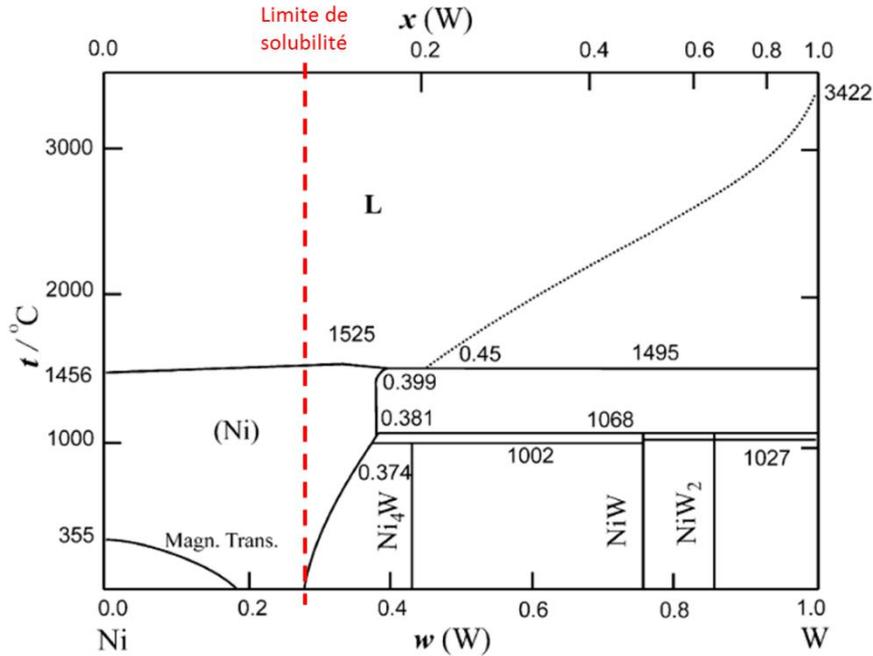


Figure I.10 : Diagramme de phase thermodynamique du Ni-W [Obradovic2006]

Concernant les composés formés lors des dépôts PVD, ils dépendent de la teneur en tungstène de l'échantillon. En effet, pour une gamme comprise entre 0 et 20 - 25 % at. en W, une solution solide de Ni(W) de structure cfc est souvent rapportée [Borgia2011, Kurz2013, Metikoš-Huković2006, Welzel2011]. La limite de solubilité du tungstène dans le nickel présente donc une valeur bien plus haute que celle prévue par le diagramme de phases comme pour l'électrodéposition. Rupert *et al.* expliquent notamment cela par la présence d'une nanostructuration importante entraînant des effets de relaxation et de ségrégation aux joints de grains [Rupert2011]. Une fois cette limite dépassée ( $\approx 25$  % at. en W), les dépôts riches en W sont habituellement composés d'une seule phase amorphe [Borgia2011, Kawashima1997, Rupert2011]. Certains auteurs mettent néanmoins en avant une « zone de transition » entre ces deux domaines avec la formation du composé  $\text{Ni}_4\text{W}$  aux alentours des 22 – 26 % at. en W [Aljohani2013, Borgia2011, Welzel2011].

En outre, des phases cristallines sont à nouveau observées pour des teneurs supérieures à 75 % at. en W avec une phase cristalline  $\beta$ -W composé de grains de 15 - 20 nm [Borgia2011]. Les revêtements de Ni-W électrodéposés et PVD se présentent donc le plus souvent sous forme de solution solide cfc avec la possible présence d'intermétalliques ou de phases riches en W pour certaines conditions de dépôts et teneurs en W.

Plusieurs résultats obtenus notamment par DRX ont permis de mettre en avant une corrélation entre la texture cristallographique et le taux de tungstène pour les électrodépôts de Ni-W (cf. Figure I.11) [Argañaraz2012, Schuh2003, Shakibi Nia2016a]. En effet, les alliages de plus faibles teneurs en tungstène (inférieures à 10 % at. en W) ne montrent généralement pas d'orientation préférentielle alors qu'une orientation (111) est habituellement observée pour les dépôts plus riches en W. Ce phénomène peut être relié aux processus d'inhibition de surface qui ont été décrit précédemment dans ce chapitre (cf. Partie A.I.2.).

Concernant les revêtements PVD, l'étude de texture cristallographique concerne un nombre de travaux beaucoup moins important même si une orientation préférentielle (111) semble pouvoir être mise en évidence à partir d'analyses DRX dans certains travaux [Kurz2013, Welzel2011].

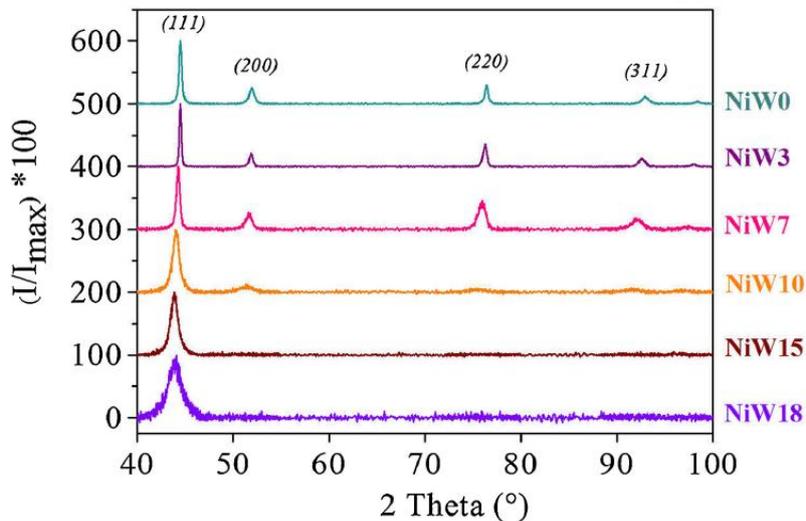


Figure I.11 : Diffractogrammes obtenus pour différents alliages de Ni-W électrodéposés (de 0 à 18 % at. en W) [Shakibi Nia2016a]

B.II.3. Evolution de la taille de grains

D'une façon générale, les différentes études menées sur les alliages de Ni-W électrodéposés ont mis en évidence une forte corrélation entre la teneur en W incorporée et la microstructure obtenue. La taille de grains diminue de manière importante avec l'incorporation de W (*Figure I.12*) [Detor2007a, Oue2009, Schuh2003, Shakibi Nia2014b]. Pour les plus fortes teneurs en tungstène (supérieures ou égales à 20 % at. en W), un élargissement important des pics de diffraction et la formation d'halos de diffraction en Microscopie Electronique en Transmission suggèrent que les structures formées sont amorphes [Królikowski2009, Pisarek2008, Zhu2002].

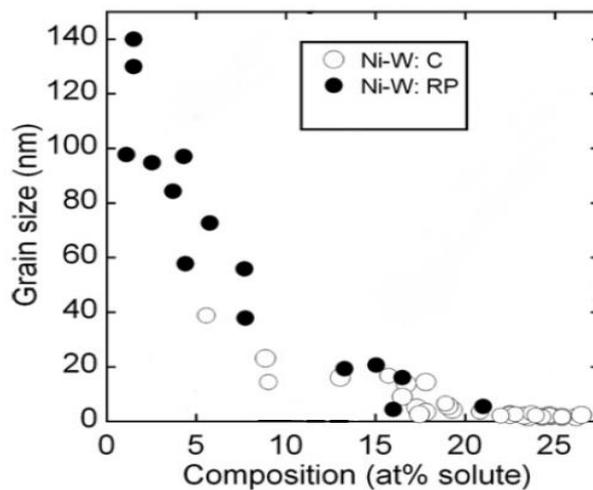


Figure I.12 : Relation entre la taille de grains et la teneur en tungstène dans des alliages de Ni-W électrodéposés : C = Continue et RP = Pulsé Inverse [Detor2007a]

Pour les revêtements PVD, ces derniers présentent généralement des valeurs de tailles de grains inférieures à ce qui a pu être observé dans la littérature pour les électrodépôts. Comme il a été montré dans la partie précédente, la structure cristalline va pouvoir être influencé par la teneur en W. Concernant la gamme de composition correspondant à une solution solide de Ni(W) (entre 0 et 20 – 25 % at. en W), les grains forment une nanostructure avec la présence de deux comportements différents en fonction des études [Borgia2011, Kurz2013, Metikoš-Huković2006, Welzel2011]. En utilisant la méthode de Scherrer sur le pic (111), certains auteurs proposent une diminution de la taille des grains de 15 à 1 nm lorsque la teneur en W passe de 0 à 20 % at. (*cf. Figure I.13*) [Aljohani2013, Borgia2011].

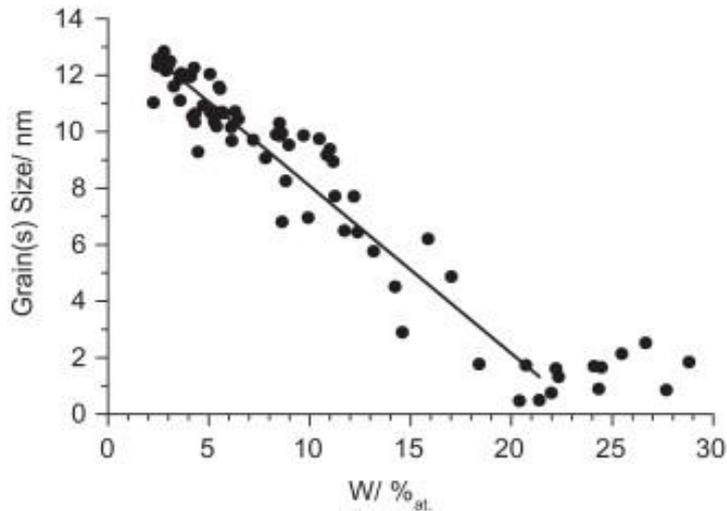


Figure I.13 : Evolution de la taille de grains en fonction de la teneur en W dans des revêtements de Ni-W obtenus par PVD [Aljohani2013]

A l’opposé, plusieurs études ne montrent aucune corrélation entre la taille de grains et la teneur en W. En effet, dans la plupart des cas, une taille de grains de l’ordre de la dizaine de nanomètres est obtenue et varie peu quelle que soit la quantité de tungstène incorporée [Metikoš-Huković2006, Rupert2011, Welzel2011]. De plus, une structure de transition a également pu être observée entre 20 et 30 % at. de W par Rupert *et al.* et se traduit par une croissance anormale des grains (présence de larges grains d’environ 70 nm) [Rupert2011].

#### B.II.4. Modification du paramètre de maille et des contraintes internes

Différents auteurs ont pu montrer que l’ajout de tungstène dans la matrice de nickel entraîne une augmentation de la distance interatomique et du paramètre de maille que ce soient pour les électrodépôts [Juškenas2009, Nasu2002, Shakibi Nia2016a] ou pour les revêtements PVD [Kong2002, Rupert2011, Welzel2011]. Une augmentation linéaire de ce paramètre en fonction de la teneur en W (*cf.* Figure I.14) est notamment obtenue selon la formule suivante [Kong2002, Rupert2011, Welzel2011] :

$$a_0 = a_{Ni} + kX_w \quad (1.2)$$

Avec  $a_0$  le paramètre de maille de l’alliage de Ni-W donné,  $a_{Ni}$  le paramètre du nickel pur,  $k$  une constante et  $X_w$  la concentration atomique en W. Plusieurs travaux rapportent également une augmentation des contraintes internes résiduelles avec l’incorporation du W au Ni [Borgia2011, Metikoš-Huković2006, Shakibi Nia2016b, Welzel2011].

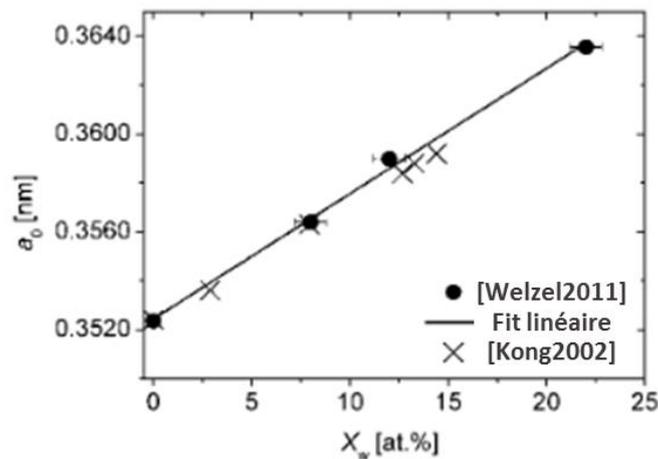


Figure 1.14 : Evolution du paramètre de maille en fonction de la concentration en tungstène dans les alliages de Ni-W PVD [Welzel2011]

## C. Propriétés mécaniques des alliages métalliques nanostructurés

### C.I. Généralités

Il est de nos jours bien connu que les nanomatériaux présentent généralement une amélioration des propriétés mécaniques par rapport à un matériau massif. Dans la littérature, de nombreux auteurs ont notamment pu montrer que la diminution de la taille de grains pouvait engendrer une augmentation de la résistance mécanique. Il est possible de distinguer plusieurs modèles afin d'expliquer cet effet de la taille de grains [Sansal2007]. Le plus couramment utilisé se base sur un phénomène d'empilement des dislocations émises lors d'une déformation plastique et qui vont être stoppées au niveau d'un joint de grains « infranchissable » [Li1970, Meyers2006]. L'existence de ce phénomène d'empilement est cependant controversée. En effet, un second modèle fait appel à la notion de stockage des dislocations aux joints de grains. Les dislocations stockées sur les joints de grains vont alors durcir le cristal par les contraintes internes qu'elles induisent à l'intérieur du grain [Balakrishna Bhat1980, Kocks2003]. Enfin, le dernier modèle proposé par Ashby *et al.* explique la loi de Hall-Petch par un effet d'accommodation des désorientations induites lors d'une déformation plastique [Ashby1970]. La cohésion du matériau est ainsi maintenue en introduisant sur les joints de grains des « murs » de dislocations qui vont accommoder ces désorientations.

Ainsi, en accord avec ces différents modèles, l'évolution du comportement mécanique en fonction de la taille de grains peut être évaluée à l'aide de la loi de Hall-Petch [Hahn2015, Meyers2006] :

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (1.3)$$

Avec  $\sigma$  la résistance mécanique,  $\sigma_0$  et  $k$  des constantes dépendant du matériau et  $d$  la taille de grains. Cependant, lorsque de très petites tailles de grains (typiquement  $d < 10$  nm) sont atteintes, un changement de comportement est souvent rapporté avec des valeurs de la constante de matériau  $k$  très basses voire négatives (cf. Figure I.15) [Hahn2015, Kumar2003]. Nous parlons alors d'effet Hall-Petch anormal ou inverse. Dans le cas du nickel pur et des alliages de nickel cet effet a principalement été attribué aux glissements et rotations des joints de grains [Tjong2004, Zhang2010, Zheng2011]. En outre, il ressort de différents travaux que la constante  $k$  est reliée à de nombreux facteurs comme la ségrégation des solutés [Shen2007], la texture cristallographique [Godon2010b], les défauts [Chang2007], des phénomènes de transformation de phase [Zhang2008], l'ordre atomique à proximité des joints de grains et des jonctions triples [Hasnaoui2002] ou encore la formation de macles [Torrents2010].

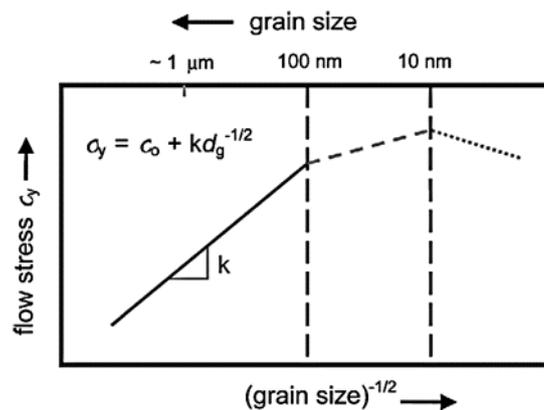


Figure I.15 : Evolution de la contrainte en fonction de la taille de grains [Kumar2003]

Dans le cas des alliages métalliques, la résistance face aux sollicitations mécaniques peut également être améliorée par la diminution de la taille de grains qui peut être reliée à l'incorporation d'un nouvel élément [Bigos2017, Schuh2003, Wang2005] mais aussi par l'effet de solution solide en lui-même [Cáceres2001, Matsui2013, Rupert2011]. En effet, les champs de contraintes créés par la présence d'atomes étrangers (solutés) au sein d'une matrice peuvent freiner le déplacement des dislocations et donc entraîner un durcissement [Schmitt2016]. Plus précisément, l'incorporation de solutés va créer une dilatation ou une contraction locale du réseau cristallin de par la différence de taille entre les atomes. Ces distorsions au niveau des solutés vont alors interagir avec les dislocations et ainsi compenser partiellement les champs de distorsion de ces dislocations. Ce phénomène mène finalement à un abaissement de l'énergie des dislocations et à un durcissement.

Les solutés peuvent également modifier localement les constantes d'élasticité de la matrice et conduire de nouveau à une interaction entre les dislocations et les solutés et à une diminution de l'énergie des dislocations. Une expression de la contrainte attribuée aux solutés est proposée par Schwartz *et al.* selon la forme suivante [Schwartz1978] :

$$\sigma_{sol} = A \times \varepsilon_m^{4/3} \times x^{2/3} \quad (1.4)$$

Avec  $\varepsilon_m$  la déformation hydrostatique,  $x$  la concentration en soluté et  $A$  une constante. Cette dernière dépend de la position des solutés avec un potentiel durcissant plus important pour les atomes en substitution que pour les atomes interstitiels. Pour le nickel pur, Matsui *et al.* rapportent les valeurs suivantes :  $A = 1,44.10^4$  pour les solutés en site interstitiel et  $A = 5,76.10^4$  pour les soluté en site substitutionnel qui pourront notamment être utilisées dans cette étude [Matsui2013].

Ainsi, différents mécanismes de déformation peuvent être mis en jeu dans les alliages métalliques en fonction du ou des paramètres métallurgiques qui vont être prépondérants sur les propriétés mécaniques. Les différentes études de la littérature s'attachent généralement à étudier la contribution de ces différents paramètres afin de pouvoir mettre en avant un mécanisme de déformation prédominant. C'est le cas du Ni-W qui va être traité dans la partie suivante.

## C.II. Evolution de la microdureté dans les alliages de Ni-W électrodéposés et PVD

De nombreux travaux ont été consacrés aux propriétés mécaniques des alliages de Ni-W et notamment à leur dureté afin de tester la résistance des échantillons face à la déformation plastique. Comme il a été montré précédemment, l'affinement de la taille de grains se traduit par une augmentation de la contrainte d'écoulement (relation (1.3)). Cette relation peut alors être transposée à la microdureté et s'illustre par un durcissement corrélé à une diminution de la taille de grains [Hahn2015, Kotan2012]. La loi de Hall-Petch peut alors s'écrire [Meyers2006, Tjong2004] :

$$H_v = H_{v0} + kd^{-1/2} \quad (1.5)$$

Où  $H_v$  est la microdureté et  $H_{v0}$  et  $k$  sont des constantes dépendant du matériau et  $d$  la taille de grains.

Concernant les électrodépôts de Ni-W, l'augmentation de la dureté avec l'incorporation du tungstène et donc la diminution de la taille de grains a été observée dans différentes études [Schuh2003, Shakibi Nia2016b, Sriraman2007a]. La Figure 1.16 synthétise les évolutions de microdureté en fonction de la taille de grains rapportées par différents auteurs.

Jusqu'à environ 15nm, une augmentation de microdureté est observée lorsque la taille de grain diminue, en bon accord avec la relation de Hall-Petch. En dessous de 15nm, la microdureté n'augmente plus, voire diminue légèrement d'après certains travaux [Schuh2003, Shakibi Nia2016b, Sriraman2006, Yamasaki1998]. Cette saturation de la dureté a pu être reliée à la prédominance du mécanisme de glissement au joints de grains pour les plus faibles tailles de grains en alternative au processus impliquant la mobilité des dislocations [Schuh2003, Shakibi Nia2016b, Wu2003]. Ce phénomène a notamment été expliqué par la forte diminution de la taille de grains liée à un changement important de la nature des joints de grains et finalement à une augmentation de l'excès de volume libre entre les grains [Shakibi Nia2016b]. L'effet de durcissement lié à la solution solide a été considéré comme négligeable devant l'effet de la taille de grains par certains auteurs [Schuh2003, Wu2003]. Matsui *et al.* ont néanmoins pu montrer une influence de l'incorporation des impuretés lors de l'électrodéposition (C et S) qui vont pouvoir augmenter la dureté via un effet de solution solide. L'impact des contraintes internes a également été étudié et constitue une contribution non négligeable à la microdureté totale mesurée [Shakibi Nia2016b].

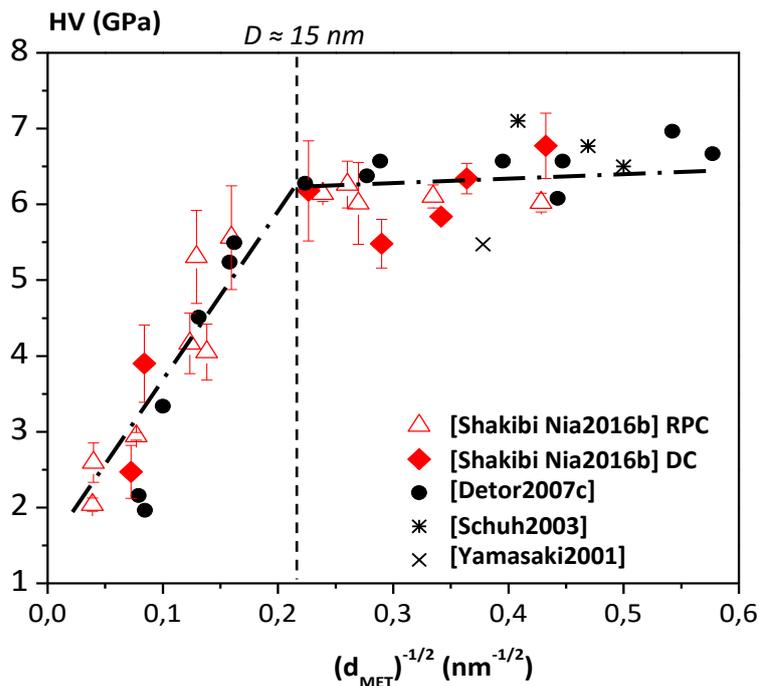


Figure 1.16 : Evolution de la dureté en fonction de la taille de grains dans les électrodépôts de Ni-W : Représentation de Hall-Petch avec présence de deux régimes [Shakibi Nia2016b]

Parmi les différentes études citées jusque-là et concernant les alliages de Ni-W élaborés par PVD, seulement deux d'entre elles se sont intéressées à l'évolution de la dureté avec l'incorporation de W [Borgia2011, Rupert2011]. Les résultats obtenus sont en bon accord et montrent une augmentation de la dureté des revêtements de Ni-W lorsque la teneur en W augmente.

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Néanmoins, les alliages obtenus dans ces deux articles présentent des différences microstructurales et les mécanismes proposés diffèrent pour justifier ce phénomène de durcissement.

Pour Borgia *et al.*, une diminution de la taille de grains est observée avec l'augmentation de la teneur en W jusqu'à atteindre un état amorphe pour les teneurs supérieures à 25 % at. Le comportement mécanique est alors séparé en deux zones distinctes [Borgia2011] :

1. Pour les teneurs en W inférieures à 25 % at. et comme pour les alliages électrodéposés, l'augmentation de la dureté est majoritairement attribuée à la diminution de la taille de grains qui se produit lors de l'ajout de W. Ce comportement peut alors être relié à un effet Hall-Petch dominant (*cf. Figure I.17*) par rapport à l'effet de durcissement par solution solide.
2. Pour les teneurs supérieures à 25 % at. et pour des alliages amorphes de Ni-W, une augmentation de la dureté est encore observée mais avec un changement de pente par rapport à la première zone. L'effet de durcissement est alors attribué à une augmentation de la fraction de la phase la plus dure lié à l'incorporation de W. Comme précisé dans la partie précédente, cette seconde zone présente également une recristallisation après 75 % at. en W et le durcissement s'explique alors par l'augmentation de la phase cristalline  $\beta$ -W.

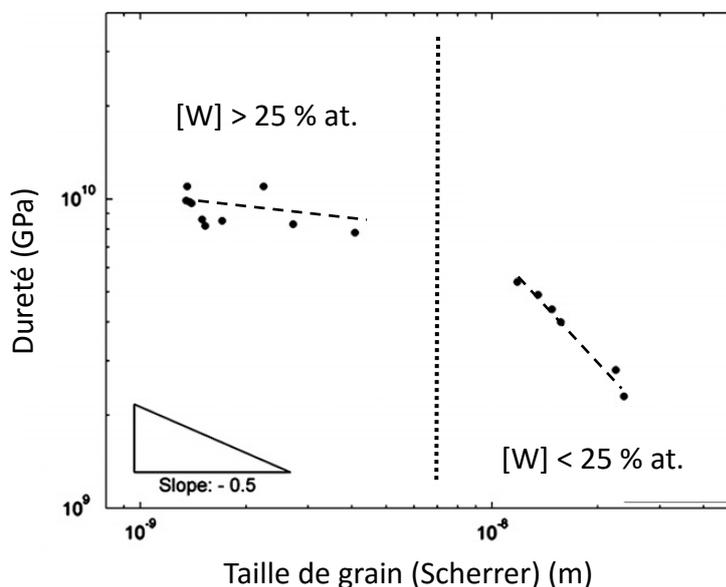


Figure I.17 : Evolution de la dureté en fonction de la taille de grains dans les revêtements de Ni-W obtenus par PVD [Borgia2011]

A l'inverse, les résultats obtenus par Rupert *et al.* montrent une taille de grains indépendante de la teneur en W aux alentours de 10 nm et pour des teneurs inférieures à 20 % at. [Rupert2011]. Un durcissement des alliages de Ni-W est néanmoins observé avec l'incorporation de tungstène (Figure 1.18) et ne peut donc pas être relié à un effet Hall-Petch comme c'était le cas précédemment. Un effet de durcissement par solution solide dans les alliages nanocristallins est alors mis en évidence.

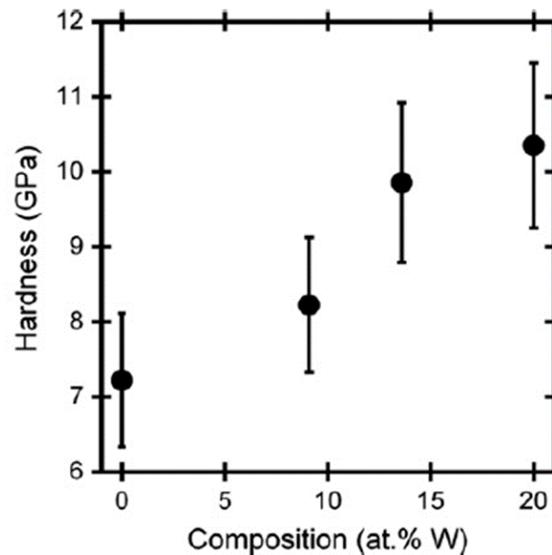


Figure 1.18 : Evolution de la dureté en fonction de la teneur en W dans les revêtements de Ni-W obtenus par PVD à taille de grains similaire (10 nm) [Rupert2011]

Ainsi, les alliages de Ni-W semblent mettre en évidence différents mécanismes de durcissement en fonction de la méthode d'élaboration et de la teneur en W. Pour les électrodépôts, l'influence de la taille des grains semble être présente avec une possible saturation de la dureté pour les tailles de grains les plus fines qui peut être expliquée par la prédominance du mécanisme de glissement aux joints de grains. Ce phénomène se retrouve également pour les revêtements PVD mais le changement de pente pour les teneurs en W les plus élevées a été attribué à une amorphisation de la structure et à une augmentation de la fraction de la phase la plus dure liée à l'incorporation de W. Cependant, un mécanisme de durcissement par solution solide a aussi été démontré pour les échantillons PVD avec l'augmentation du taux de W de 0 à 20 % at. L'influence du tungstène sur les propriétés mécaniques dans les alliages de Ni-W et plus particulièrement la façon dont ce dernier va pouvoir impacter la microdureté reste donc à étudier plus précisément afin d'évaluer la contribution de chaque paramètres métallurgiques.

### C.III. Influence des traitements thermiques

Les effets des traitements thermiques sur la microstructure (croissance des grains, texture cristallographique, nature des joints de grains) et sur les propriétés mécaniques des nanomatériaux ont récemment été étudiés et publiés dans la littérature [**Chauhan2006, Klement2007b, Kotan2012, Shen2015**]. En effet, il a été rapporté que la microdureté et plus précisément la valeur de la constante  $k$  issus de la loi de Hall-Petch (relation (I.4)) peut aussi être influencée par les traitements thermiques [**Detor2007b, Shen2007**].

De précédents travaux sur le nickel nanostructuré ont permis de mettre en évidence une stabilité thermique pour les températures inférieures à 150°C. Pour les températures plus élevées, une croissance des grains est observée avec une distribution de taille de grains qui peut être bimodale ou multimodale [**Klement1995, Prasad2009, Torrents2010**]. Ce comportement peut être accompagné par des changements de la texture cristallographique [**Prasad2009**]. Ces différents phénomènes ont principalement été reliés à une redistribution des impuretés aux joints de grains (particulièrement le soufre dans les électrodépôts de nickel) [**Prasad2009**]. En effet, cette ségrégation va pouvoir inhiber la croissance des grains et entraîner une distribution de taille de grains multimodale [**Chauhan2006, Hibbard2006b, Koch2008**]. En plus de ce comportement microstructural, une augmentation de la microdureté a également été observée pour le nickel nanocristallisé et recuit au-dessous de 200°C [**Torrents2010, Zhang2010**].

Dans le cas des alliages de nickel nanocristallisés (Ni-P, Ni-Fe, Ni-Co, Ni-Cu...), une amélioration de la stabilité thermique a pu être mise en avant et est principalement liée à la ségrégation des solutés aux joints de grains qui peut inhiber la croissance des grains. [**Hibbard2006b, Mehta1995**]. Le rôle des impuretés et spécialement du soufre a aussi pu être démontré [**Hibbard2006b**]. Concernant les alliages de Ni-W après traitement thermique, une amélioration de stabilité thermique de la microstructure jusqu'à 500°C a également été rapportée et est accompagnée par un durcissement significatif pour les alliages avec une teneur en W autour de 20 % at. (cf. *Figure I.19*) [**Detor2007b**]. Des analyses réalisées par sonde atomique tomographique ont alors pu démontrer une très faible tendance du W à ségréger après traitement à 600°C. La stabilité de la taille de grains et le durcissement ont ainsi été attribués à une structure des joints de grains hors équilibre et à la relaxation des joints de grains [**Detor2007b, Rupert2012**]. Cette augmentation de la dureté dans les alliages de Ni-W après traitement thermique a aussi été observée par d'autres auteurs pour des alliages avec des taux de W de 18 % at. et plus et a été reliée à différents mécanismes : la ségrégation du tungstène aux joints de grains, la précipitation d'intermétallique NiW ou encore à la formation de composés Ni<sub>4</sub>W et W pur [**Borgia2011, Hayata2015**].

Néanmoins, l'influence de la nature des joints de grains et des impuretés sur le durcissement des alliages de Ni-W après traitement thermique n'a pas réellement été étudiée. Le rôle des solutés et la façon dont ces derniers peuvent entraîner l'augmentation de la dureté reste également à développer.

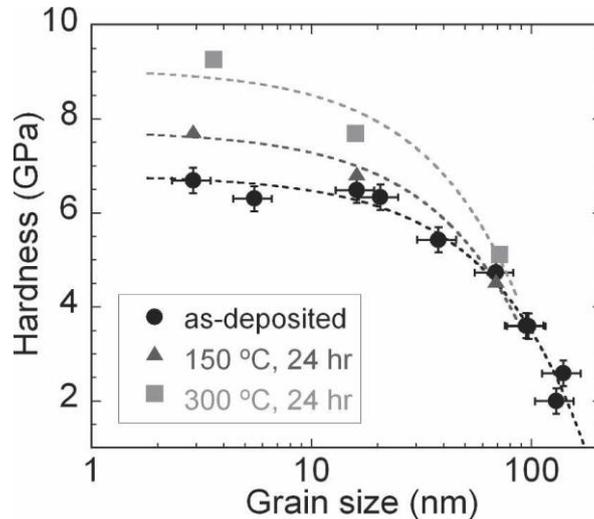


Figure I.19 : Evolution de la microdureté en fonction de la taille de grains pour des alliages de Ni-W recuits à de faibles températures et avec une croissance de grains négligeable [Detor2007b]

## D. Comportement électrochimique des alliages métalliques

### D.1. Généralités

Comme il a été montré dans les parties précédentes, les alliages métalliques nanostructurés proposent généralement une amélioration des propriétés mécaniques. A l'inverse, le comportement électrochimique des nanomatériaux a également été étudié mais aucune tendance générale vis-à-vis de la taille de grains n'a été établie pour l'instant [Lu2016]. En effet, le comportement en corrosion d'un même matériau peut varier sensiblement en fonction du milieu d'étude [Chianpairot2011, Shakibi Nia2014a]. De plus, l'influence d'autres paramètres métallurgiques tels que la texture cristallographique, les contraintes internes, l'état de surface, la nature des joints de grains ou la présence de défauts chimiques ou physiques ne doivent pas être négligés.

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Assez récemment, Birbilis et Ralston *et al.* ont proposé une relation entre la densité de courant de corrosion et la taille de grains en compilant différents travaux de la littérature [Ralston2010]. Les évolutions obtenues pour différents matériaux nanostructurés sont illustrées en *Figure 1.20*. Deux types de milieux ont été considérés en fonction du comportement du matériau face au milieu d'étude. Un milieu est dit actif quand l'échantillon se dissout rapidement en solution et un milieu est dit passif quand une couche passive se forme en surface. Ainsi, en milieu actif, la diminution de la taille de grains va mener à une augmentation de la densité de courant de corrosion et donc à une diminution de la résistance à la corrosion. Au contraire, une diminution de la densité de courant de corrosion est observée en milieu passif avec la diminution de la taille de grains et traduit une amélioration de la résistance à la corrosion. Cependant, il est possible de noter que des comportements différents (pentes de même signe mais de valeurs différentes) sont obtenus en fonction de la composition de l'échantillon. De plus, certaines limitations de cette étude sont également mises en avant telles que l'incorporation d'impuretés ou de contraintes internes lors des procédés d'affinements des grains qui ne sont pas prises en compte. En effet, les processus électrochimiques mis en jeu lors de la corrosion sont des phénomènes complexes faisant intervenir différentes étapes (adsorption ou transfert de charge par exemple) qui peuvent être affectées différemment par les modifications de paramètres métallurgiques. Ainsi, la partie suivante va s'attacher à développer de manière plus importante le comportement électrochimique des alliages métalliques en fonction de la composition, de la microstructure et des paramètres expérimentaux tels que le milieu et la gamme de potentiel appliqué (liée à différents processus électrochimiques). Parmi les processus électrochimiques, la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH) a fait l'objet de nombreux travaux et modélisations en raison de son apparente simplicité et de son implication dans de nombreux domaines (fragilisation par l'hydrogène, énergie...).

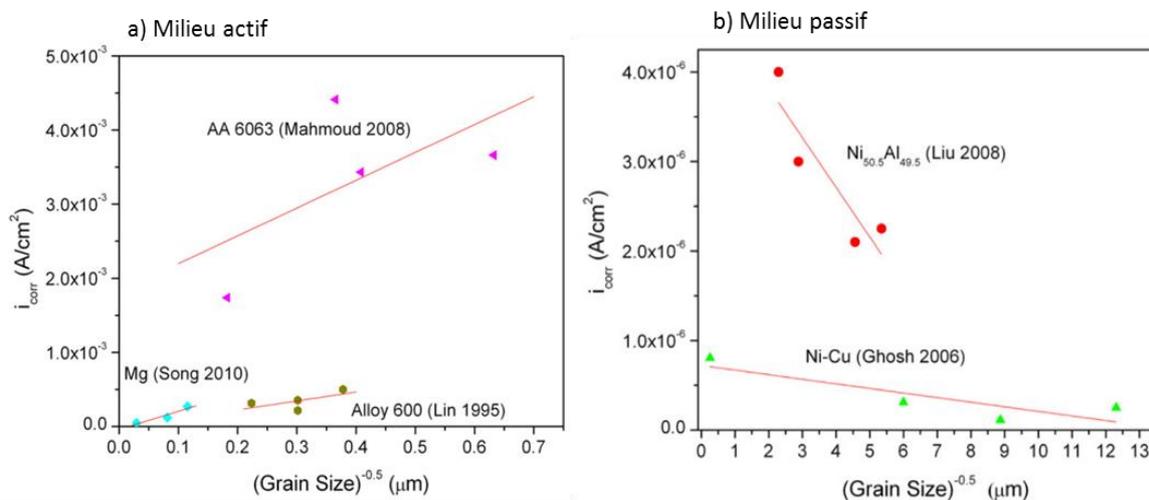


Figure 1.20 : Evolution de la densité de courant de corrosion en fonction de la taille de grains pour deux types de milieux différents et plusieurs alliages de nickel [Ralston2010]

### D.1.1. Réaction d'Evolution de l'hydrogène (REH)

En milieu acide, la réaction d'évolution de l'hydrogène se déroule selon deux mécanismes concurrents [Navarro-Flores2005b]. Une première étape commune à ces deux mécanismes va permettre la formation d'un hydrogène adsorbé (réaction de Volmer). Par la suite, deux étapes concurrentes sont observées et sont décrites ci-dessous afin de mener à un mécanisme de Volmer-Heyrovsky ou Volmer-Tafel.



Il est de nos jours bien connu que la vitesse de réaction de la REH est principalement déterminée par la force d'adsorption de l'hydrogène qui peut être reliée à la structure électronique du métal M [Jakšić1987, Lu2003, Trasatti1972]. En fonction de la configuration électronique, les différentes étapes peuvent être plus ou moins faciles. En particulier, l'adsorption des protons semble être contrôlée par le nombre d'électrons d. Pour les métaux de transitions présentant des orbitales d presque pleines (ou une forte densité d'électrons au niveau de Fermi), très peu de sites sont disponibles pour l'adsorption. Au contraire, pour les métaux de transition présentant des orbitales d presque vides (faible densité d'électrons au niveau de Fermi), des hydrures stables sont généralement formés [Jakšić1987, Lu2003]. Dans les deux cas, l'activité électrocatalytique est donc faible. Finalement, les métaux purs qui présentent les meilleures propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la REH sont les métaux de transition dont la configuration électronique est de type  $nd^8$ . En effet, cette structure présente deux électrons d non appariés (nécessaires à l'adsorption de deux atomes d'hydrogène et leur recombinaison) et le plus possible d'électrons d appariés pour favoriser le transfert de charge (étape préliminaire de l'adsorption). Ainsi, la densité de courant d'échange de la REH varie périodiquement avec le numéro atomique de l'atome, les maxima correspondant aux configurations électroniques de type  $nd^8$  comme le platine [Jakšić1987].

Il est néanmoins possible d'augmenter l'activité catalytique des métaux purs en réalisant des alliages qui combinent un élément de la partie gauche de la série des métaux de transition qui possède des électrons d non appariés et un élément de la partie droite qui possède des électrons d appariés non liants [Lu2003].

La théorie de Brewer-Engel propose, à partir de la configuration électronique des atomes, de prévoir la structure et la gamme de composition des différentes phases intervenant dans la formation d'alliages métalliques [Brewer1968]. Cette théorie suppose que si l'on associe deux métaux éloignés l'un de l'autre dans la classification périodique, un transfert d'électrons s'opère entre les deux. Le transfert d'électron d'un élément contenant des électrons d en excès vers un élément présentant un déficit d'électrons d conduit à une augmentation de la stabilité, la structure optimale correspondant à la configuration  $nd^8$  et au maximum d'activité pour la REH. Ces concepts ont été largement repris pour expliquer les bonnes propriétés catalytiques d'alliages de Ni (notamment les Ni-Mo et les Ni-W) [Grubač2013, Jakšić1987, Lu2003, Metikoš-Huković2006, Navarro-Flores2005a]. Cependant cette théorie ne fait pas l'unanimité et d'autres mécanismes ont été proposés pour expliquer cet effet de synergie obtenu dans les alliages de nickel par exemple [Lu2003, Metikoš-Huković2006]. Par exemple, des études théoriques et expérimentales basées sur des calculs DFT et des mesures magnétiques suggèrent que l'élément d'alliage modifie la densité d'état électronique au voisinage du niveau de Fermi du métal hôte [Jakšić1987, Lu2003, Metikoš-Huković2006].

Certaines études ont également pu mettre en évidence l'influence de l'état de surface et de la rugosité qui vont pouvoir jouer un rôle important sur la REH. En effet, des essais réalisés sur différentes structures de nickel pur ont permis de montrer une activité électrocatalytique plus forte pour l'échantillon nanocristallisé en raison de la fraction volumique de joints de grains importante [Grubač2013]. Navarro-Flores *et al.* ont aussi pu corrélérer un effet de rugosité de surface sur la REH avec une réactivité plus importante lorsque la rugosité de surface augmente [Navarro-Flores2005a].

### D.1.2. Comportement dans le domaine anodique

L'étude du comportement électrochimique dans le domaine anodique et en milieu acide pour le nickel et ses alliages peut généralement être séparée en trois domaines (*cf. Figure 1.21*) :

1. La dissolution qui peut être reliée à des densités de courant importante et va être décrite par la suite.
2. La passivité qui se traduit par une stabilité de la densité de courant à de faibles valeurs et sera développée dans une partie suivante.
3. La transpassivité qui s'illustre par une importante augmentation de la densité de courant pour les plus hauts potentiels et apparaît une fois la passivité dépassée. Cette dernière n'a pas été étudiée dans ces travaux et elle ne fera donc pas l'objet d'une analyse bibliographique plus poussée.

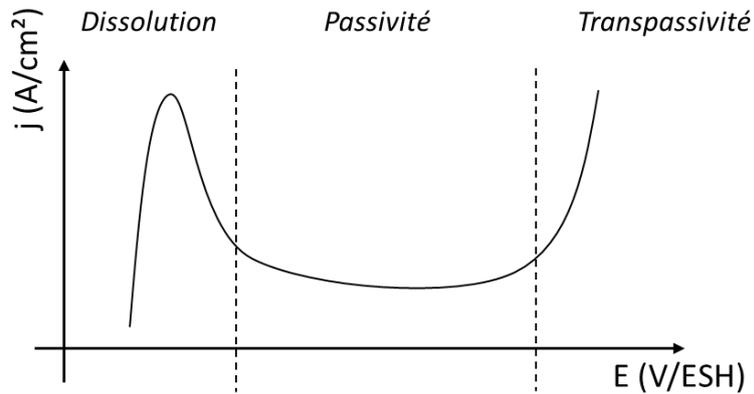
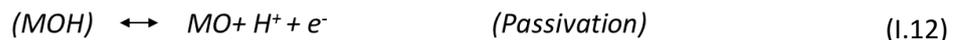
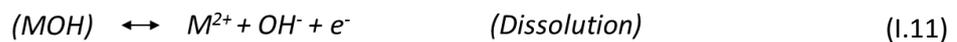


Figure I.21 : Courbe Intensité - Potentielle obtenue dans le cas d'un métal passivable

L'étude du comportement électrochimique dans le domaine anodique fait apparaître deux mécanismes concurrents qui vont soit conduire à la dissolution, soit à la passivation. Ces processus sont illustrés ci-dessous de manière simplifiée en considérant le comportement d'un métal divalent dans l'eau <sup>2</sup>. Une première étape commune correspond à l'adsorption de l'eau en surface du métal (M) puis à sa décomposition par déprotonation. Les complexes adsorbés (MOH) va alors soit se dissoudre pour former des ions en solutions ( $M^{2+}$ ), soit former un oxyde (MO) par une nouvelle déprotonation. La prépondérance de l'un ou de l'autre va dépendre de différents paramètres tels que le pH ou encore le potentiel... Le milieu va également pouvoir influencer et complexifier ces différents mécanismes grâce à l'adsorption d'espèces autres que l'eau ( $HSO_4^-$  pour le milieu acide sulfurique par exemple) et ainsi mettre en jeux de nouvelles réactions concurrentes [Godon2010a].



### *D.1.2.a. Dissolution*

L'étape de dissolution peut être définie comme une oxydation électrochimique des atomes de surface d'un métal entraînant au final une libération dans la solution des cations correspondant. Dans les alliages métalliques (considérés ici binaires A-B et homogènes), il est possible de distinguer deux comportements [**Rambert1986a, b**] :

1. La *dissolution sélective* où le métal le moins noble B est dissous préférentiellement par rapport à A. Ce phénomène entraîne généralement la formation d'une couche de surface superficielle poreuse et enrichie en élément A [**Kaiser1993, Marshakov2002**]. Par la suite, la formation de défauts en surface va notamment faciliter la diffusion des atomes B vers la surface [**Marshakov2002**] mais aussi autoriser la solution à s'infiltrer [**Kaiser1993**] et ainsi permettre à la dissolution sélective de l'élément B de continuer.
2. La *dissolution simultanée* pour laquelle les deux éléments A et B sont dissous en solution de manière stœchiométrique en fonction de leurs teneurs respectives dans l'alliage. Cette dernière a fait l'objet d'un nombre d'études moins important mais certains auteurs ont pu mettre en évidence une étape de dissolution qui va fortement être affectée en fonction de la composition des alliages [**Bockris1972, Steigerwald1962**].

Le type de dissolution dans un alliage donné A-B va dépendre de plusieurs paramètres comme le potentiel appliqué [**Pickering1969**], les éléments A et B qui le composent, le comportement de chaque composé face au milieu d'étude mais également la composition de l'alliage [**Rambert1986a, b**].

En effet, un changement du type de dissolution (de sélective vers simultanée) peut être observé pour les taux les plus importants en métal le plus noble A. Ce changement s'explique par une augmentation de la surtension nécessaire pour la dissolution préférentielle du composé le moins noble B et qui est due à une présence majoritaire de l'élément le plus noble A aux sites de dissolution actifs. Ce phénomène a également pu être observé dans certaines conditions lors de l'étape de dissolution sélective avec la déplétion de surface du métal le moins noble B qui conduit alors à un état stationnaire de dissolution simultanée [**Marshakov2002, Rambert1986a**].

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Ainsi, plusieurs facteurs comme l'état de surface et la composition des échantillons vont pouvoir varier durant la dissolution mais aussi avoir un rôle important sur le comportement face à cette dernière. Des études menées sur un acier austénitique ont par exemple montré une diminution de la dissolution lors de l'ajout de Mo (cf. Figure I.22). Ils interprètent cette évolution par la formation d'une phase intermétallique en surface et plus particulièrement par la présence de liaisons intermétalliques entre Ni et Mo [Olefjord1991, Olefjord1997]. La formation de ce type de liaisons peut être expliqué par la théorie des liaisons de valences de Engel-Brewer [Brewer1968] qui prévoit la formation de liaisons intermétalliques entre deux métaux de transitions avec respectivement des couches d'électrons d remplies et vides à plus de la moitié. Ces fortes liaisons ainsi créées vont entraîner une diminution du taux de dissolution par une augmentation de l'énergie d'activation pour la dissolution anodique.

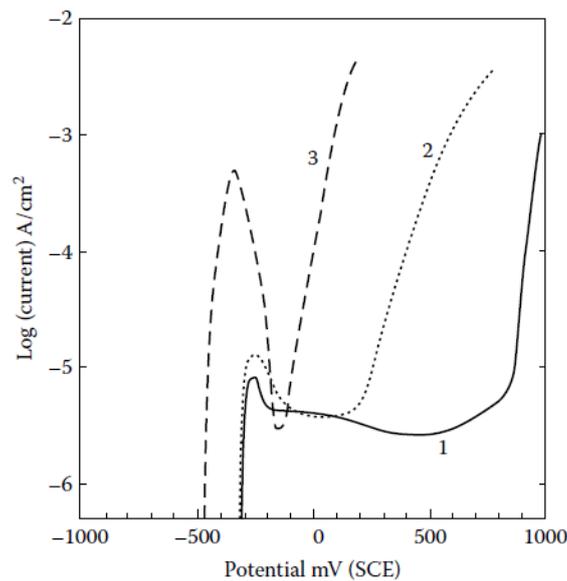


Figure I.22 : Courbes Intensité - Potentiel obtenues sur des aciers Austénitiques de différentes compositions dans une solution de 0,1 M HCl + 0,4 M NaCl : 1) Fe-200Cr-18Ni-6,1Mo-0,2N ; 2) Fe-18Cr-13Ni-2,7Mo et 3) Fe-18Cr-9Ni [Olefjord1991]

L'influence des éléments d'alliages a également pu être observé pour le Zn-Ni [El-Sayed2015] et le Sn-In [Mohran2009] pour lesquels l'ajout de Ni et de In va entraîner une augmentation de l'énergie d'activation et donc une diminution du phénomène de dissolution. Ce comportement est notamment interprété dans le cas du Sn-In avec la formation de phases de différentes structures ( $\beta$ -In<sub>3</sub>Sn hexagonale et  $\gamma$ -InSn<sub>4</sub> tétragonale) avec plus ou moins de sites actifs pour la dissolution. L'impact des impuretés se retrouve aussi dans la littérature avec notamment une augmentation de la dissolution du Ni lié à un affaiblissement de la liaison Métal-Métal à cause de contaminations par le soufre ou le carbone [Marcus2002, Palumbo1988].

## CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Le rôle des paramètres microstructuraux sur la dissolution peut être questionnable mais semble être considéré comme secondaire comparé à la composition et aux phases présentes. Des essais menés par Lu *et al.* sur des recuits d'un alliage de Fe-Ni à iso-composition ont néanmoins permis de suggérer une relation entre la taille de grains et la dissolution dans certaines conditions [Lu2016]. L'augmentation de la dissolution avec la diminution de la taille de grains est alors expliquée par une augmentation de la surface spécifique et donc de la réactivité chimique et de la dissolution. Dans les alliages de Co-Cr nanostructurés pour lesquels une importante densité de joints de grains est obtenue, l'accélération de la dissolution a été associée à l'attaque préférentielle au niveau de ces joints de grains [Aledresse2004]. L'impact de la texture cristallographique et des joints de grains a également été observée dans le cas de l'aluminium avec une dissolution ralentie dans le cas de grains orientés selon la direction  $\langle 100 \rangle$  par rapport à la direction  $\langle 111 \rangle$  et pour des joints de grains de faibles désorientations [Kim2002].

### *D.1.2.b. Passivation*

La passivation d'un métal peut se définir comme la formation d'un film d'oxyde adhérent et peu perméable (MO en relation (I.12)) sur la surface d'un échantillon. Ce dernier va ainsi permettre de freiner le processus de corrosion par le ralentissement du transfert des ions. Le plus souvent, la formation d'un film d'oxyde nécessite de se trouver dans certaines conditions de pH et de potentiel afin d'être dans une zone de stabilité de cet oxyde. Ces conditions sont néanmoins données pour des oxydes massifs et peuvent différer dans le cas de films minces.

Il est bien connu que pour les alliages, le ratio entre les éléments d'alliage dans les films d'oxydes diffère souvent de ceux des métaux présents initialement. En effet, pour un alliage donné et en fonction du type de dissolution, les oxydes obtenus peuvent être majoritairement issus d'un ou plusieurs des éléments composants cet alliage. Des études menées sur le Ni-Fe ont par exemple permis de montrer une dissolution sélective du fer entraînant alors un enrichissement en nickel de la surface et donc la formation d'un film d'oxyde principalement composé d'oxydes et d'hydroxydes de Ni [Marcus1986]. Ce phénomène a aussi pu être observé pour les alliages de Ni-Mo et Ni-Cr avec un enrichissement par le Mo et le Cr en surface de ces alliages et donc dans les oxydes formés [Jabs1997, Mitrovic-Scepanovic1984]. La présence d'impuretés dans les échantillons va également pouvoir influencer la passivation. Toujours pour le Ni-Fe, Marcus *et al.* ont pu mettre en évidence un enrichissement de surface par le soufre durant l'étape de dissolution sélective [Marcus1984, Marcus1986].

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

La formation de la couche passive va alors être entravée par la présence des atomes de soufre qui vont rester adsorbés sur la surface. Ce phénomène est appelé « ségrégation anodique ». En outre, la formation de films passifs complexes a pu être observée dans les alliages de Cu-Ni avec la présence d'oxydes et d'hydroxydes de Ni et de Cu qui vont évoluer en fonction du potentiel [Druska1996a, Druska1996b]. Les oxydes liés au nickel vont notamment être présents pour les plus faibles potentiels et vont évoluer avec la variation de ce dernier. L'augmentation plus importante du potentiel va ensuite entraîner la dissolution sélective du Ni et mener à la formation préférentielle d'oxydes de Cu. Ainsi, la formation d'un film passif dans les alliages métalliques va dépendre de plusieurs paramètres tels que le potentiel, la composition, les contaminations ou encore le milieu. Ces facteurs vont notamment jouer un rôle important dans la compétition entre la dissolution et la passivation du métal en favorisant l'un ou l'autre des processus.

Concernant la microstructure, elle semble là aussi intervenir de manière secondaire dans la plupart des études sur le sujet. Des études sur les alliages de Ni-Co nanocristallins ont néanmoins montré que la présence de revêtements denses et avec de petites tailles grains pouvait mener à la création d'un film passif plus dense et plus stable [Tury2006]. L'effet de la taille de grains a également été étudiée par différents auteurs mais avec des résultats controversés en fonction du milieu d'analyse et pour un type de métal ou d'alliage donné [Ralston2010]. En effet, la réduction de la taille de grains et donc l'augmentation de la fraction volumique de joints de grains permet d'accélérer la diffusion et la formation d'une couche d'oxyde dans les alliages de nickel et de cobalt [Cheng2001, Liu2008, Roy2008] ce qui se traduit alors par la diminution de la densité de courant anodique dans le domaine de passivité (cf. Figure 1.23). A l'opposé, d'autres auteurs ont pu mettre en avant la formation d'un film d'oxyde moins stable avec l'affinement de la taille de grains dans le cas du nickel [Mishra2004, Rofagha1991] et des alliages de fer [Di Schino2002, Di Schino2003].

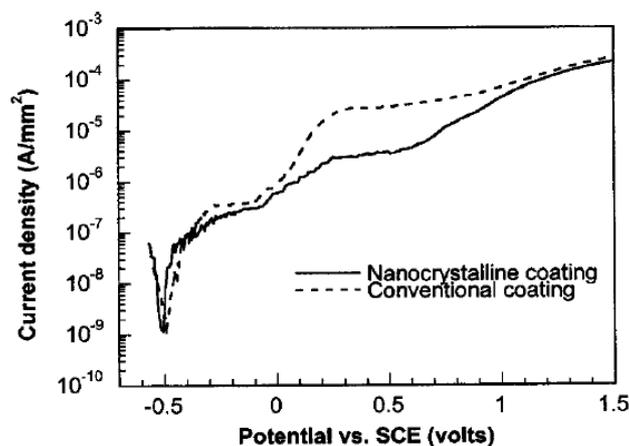


Figure 1.23 : Comparaison des courbes de polarisation obtenues sur des revêtements de Co-Cr nanocristallin ou non [Cheng2011]

## D.II. Comportement électrochimique dans les alliages de Ni-W électrodéposés et PVD

Les propriétés électrochimiques des électrodépôts de Ni-W ont généralement été étudiées en milieu alcalin à l'aide d'essais de polarisation et/ou de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Il est néanmoins possible de retrouver quelques études en milieu acide qui seront développées par la suite. Il en est de même pour les revêtements PVD de Ni-W mais un nombre beaucoup plus faible de travaux sont disponibles dans la littérature. Cette partie traitera donc des résultats obtenus quel que soit le milieu d'étude mais avec un intérêt plus particulier pour les analyses en milieu acide.

Les travaux menés sur le comportement du Ni-W dans le domaine cathodique montrent généralement une augmentation de la cinétique de la REH avec l'incorporation de W en accord avec les précédents résultats obtenus au laboratoire [Shakibi Nia2014a]. En effet, les études réalisées en milieu alcalin (NaOH) et pour les électrodépôts ont pu mettre en évidence une amélioration des propriétés électrocatalytique avec l'augmentation du W jusqu'à 52,9 % at. [Sürme2013]. Toujours en milieu alcalin (NaCl) Benaïcha *et al.* ont pu montrer un comportement similaire mais avec un effet maximum pour l'alliage électrodéposé comprenant 14 % at. de W [Benaïcha2016]. Cette évolution a été reliée à un effet de synergie entre le Ni et le W en accord avec la théorie de Brewer-Engel (*cf. D.I.1.*) qui serait corrélé à un transfert d'électrons du tungstène vers le nickel afin de se rapprocher le plus possible de la configuration de type  $nd^8$ . L'impact de la taille de grains et de la rugosité de surface associé à des effets de diffusion et de tension de surface a aussi été démontré dans la littérature en milieu alcalin [Grubač2013, Tasić2013]. Une influence prépondérante de la rugosité a notamment été suggérée par Tasić *et al.* [Tasić2013].

Des études ont également été réalisées en milieu alcalin (NaOH) sur les alliages de Ni-W PVD et ont mis en avant un comportement similaire [Kawashima1997, Metikoš-Huković2006]. Les analyses réalisées par polarisation cathodique et par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) montrent une augmentation de l'activité électrocatalytique pour la REH avec une valeur maximale de densité de courant aux environs des 10 % at. en W (*cf. Figure I.24*). Les auteurs relient alors ce phénomène à une modification de la structure électronique du nickel lors de l'ajout de tungstène avec une modification de la densité de lacunes de la bande d de Ni. Une augmentation de cette densité de lacunes favoriserait alors l'adsorption des ions  $H^+$  et la REH.

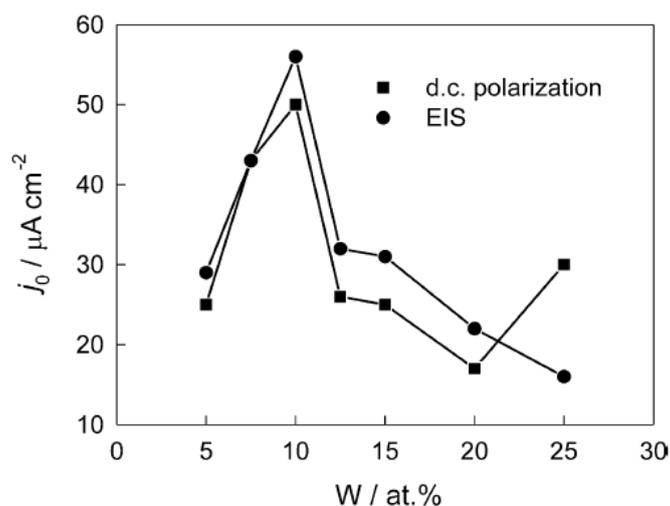


Figure 1.24 : Evolution de la densité de courant d'échange ( $j_0$ ) en fonction du taux de W obtenus par polarisation et SIE en milieu NaCl pour des alliages de Ni-W PVD [Metikos-Hukovic2006]

Les résultats en milieu acide sont beaucoup moins développés dans la littérature mais un comportement analogue est rapporté avec une augmentation de l'activité électrocatalytique pour une teneur en W de 23 % at. en W [Navarro-Flores2005a]. La modification de la densité électronique sur la bande d du nickel est là aussi principalement avancée afin d'expliquer ce comportement. L'impact de la cristallinité est également suggéré avec une augmentation de la cinétique de réaction de réduction des protons qui semble être liée à une diminution de la taille de grains et une augmentation de la surface spécifique.

Concernant la résistance à la corrosion, les résultats de la littérature sur les alliages de Ni-W se rapportent principalement aux électrodépôts. Les nombreux travaux relatifs à des milieux alcalins ou NaCl ne sont pas développés ici, car les mécanismes mis en jeu sont très différents. Nous décrivons ici majoritairement les travaux en milieu acide.

Pour Sriraman *et al.*, l'augmentation de la teneur en W faciliterait la passivation dans le domaine anodique et en milieu acide sulfurique avec une diminution de la densité de courant comme illustré en Figure 1.25 [Sriraman2007b]. Ce comportement est expliqué par une dissolution préférentielle du nickel et la formation d'une couche passive riche en W, sans que cette dissolution préférentielle n'ait été démontrée. Dans le même sens, des essais menés sur des films de Ni-Fe-W-P dans un milieu identique ont pu montrer une augmentation de la résistance à la corrosion comparée à celle obtenue pour des films de nickel [Hui1994]. Dans ce cas également, l'amélioration de la tenue à la corrosion est attribuée à une dissolution préférentielle du Ni entraînant une migration du W vers la surface et la formation d'oxydes de tungstène qui ont été détectées à l'aide d'analyses XPS.

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

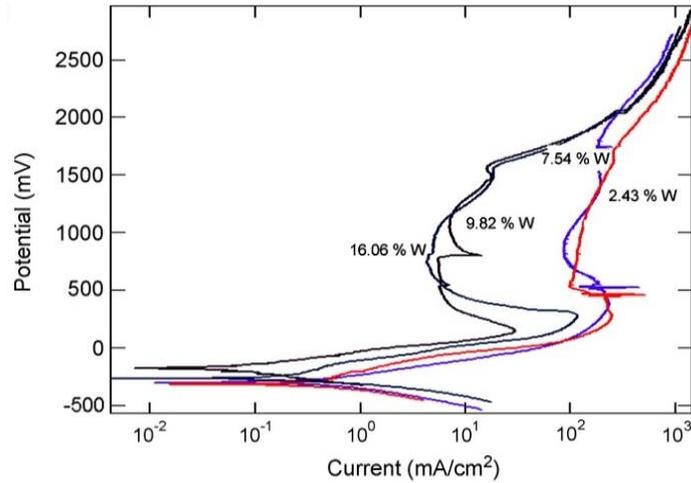


Figure 1.25 : Courbes de polarisation obtenues en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M [Sriraman2007b]

A l'opposé, des études menées par Obradovic *et al.* dans un milieu similaire ont rapporté une passivation beaucoup moins efficace avec l'incorporation du W qui se traduit par une augmentation importante de la densité de courant dans le domaine passif [Obradovic2001]. Ces derniers résultats sont en accord avec ceux obtenus par Shakibi Nia *et al.* en milieu  $H_2SO_4$  1M à pH 3 qui rapporte une augmentation de la réactivité anodique avec l'augmentation de la teneur en W (cf. Figure 1.26) [Shakibi Nia2016a].

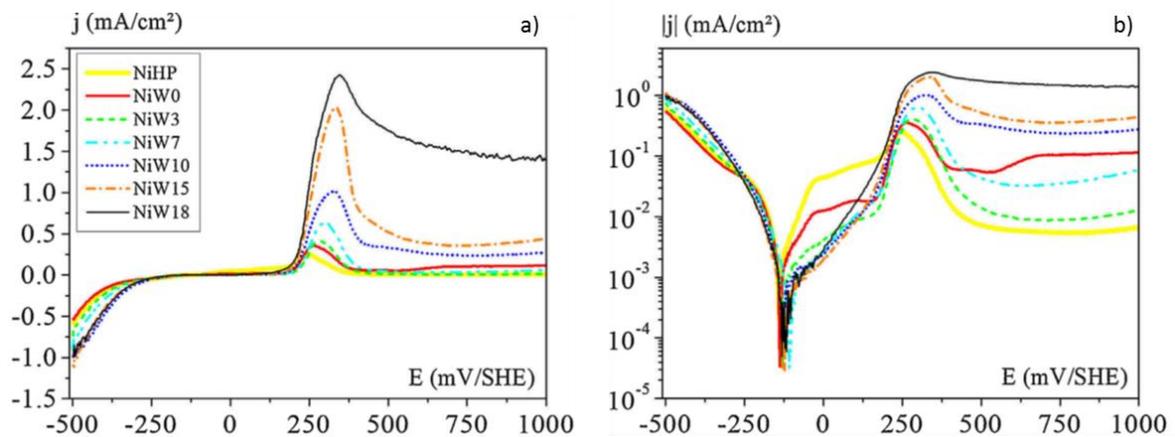


Figure 1.26 : Courbes de polarisation obtenues pour des électrodépôts de Ni et Ni-W en milieu acide sulfurique 1M à pH3 désaéré : a) Représentation linéaire et b) Représentation semi-log [Shakibi Nia2016a]

## CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Farzaneh *et al.* ont également pu mettre en avant le rôle prépondérant de la texture cristallographique et de la morphologie de surface comparé à celui de la taille de grains et de l'élément d'alliage dans l'étude des alliages de Ni-Co et Ni-W en milieu NaCl [Farzaneh2011]. De plus, un effet concurrentiel entre la taille de grains et l'influence du taux de W a pu être mis en évidence dans la résistance à la corrosion des alliages de Ni-W en milieu NaCl à pH 3 [Chianpairot2011]. En effet, dans ce milieu, l'incorporation de tungstène semble promouvoir la formation d'un film passif résistant et ainsi augmenter la résistance à la corrosion. À l'inverse, l'augmentation du volume de joints de grains entraînerait une dissolution plus élevée de par la présence plus importante de sites actifs.

De façon générale, l'amélioration de la tenue à la corrosion dans les échantillons PVD est généralement attribuée à une meilleure homogénéité chimique (voire à une amorphisation) des couches par rapport à des techniques de métallurgie des poudres classiques [Berziou2007, Billard1991]. Concernant les alliages PVD de Ni-W, très peu d'études sont présentes dans la littérature. Cependant, les analyses menées par Aljohani *et al.* en milieu acide phosphorique à pH 3 ont notamment permis de mettre en évidence une corrélation entre la résistance à la corrosion et l'état métallurgique du matériau avec la présence de deux comportements [Aljohani2013]. Pour une gamme de composition de tungstène inférieure à 24 % at., une diminution de la taille de grains est observée avec l'ajout de W et est corrélée à une légère diminution de la résistance à la corrosion. À l'inverse, pour des teneurs en W supérieures à 24 % at., une importante augmentation de la résistance à la corrosion est obtenue et est attribuée à la structure amorphe des alliages et à la formation d'oxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>) qui semble jouer un rôle prépondérant dans le comportement électrochimique. Ces deux comportements ont été identifiés à partir de l'évolution de la résistance de polarisation en fonction du taux de W présentée en *Figure 1.25*. Cette dernière montre une légère diminution jusqu'à 24 % at. puis une importante augmentation après cette valeur [Aljohani2013].

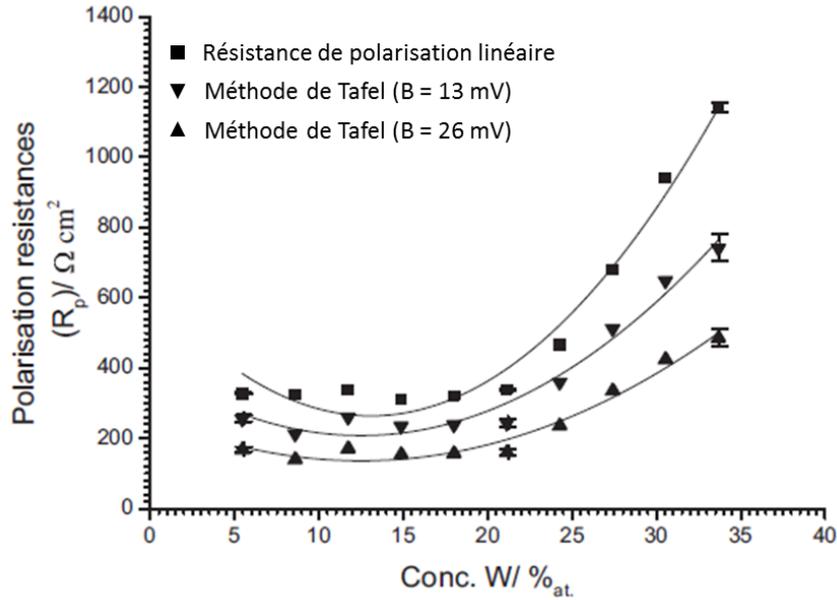


Figure 1.25 : Evolution de la résistance de polarisation obtenue par différentes méthodes en fonction de la teneur en W et pour des revêtements de Ni-W PVD ( $B =$  constante de Tafel) [Aljohani2013].

Ces différentes études en milieu acide montrent donc des résultats controversés concernant le comportement électrochimique des électrodépôts et des revêtements PVD de Ni-W. Ainsi, l'incorporation du tungstène à lui seul ne suffit pas à expliquer les évolutions observées et l'influence des paramètres microstructuraux comme la texture cristallographique, la contamination ou encore la morphologie de surface paraient jouer un rôle sur la résistance à la corrosion [Eliaz2005, Obradovic2001, Shakibi Nia2016a, Yamasaki1998].

Les différents résultats présentés dans cette partie montrent donc qu'il est nécessaire de réaliser des études supplémentaires sur le comportement électrochimique des alliages de Ni-W et plus particulièrement en milieu acide et pour les revêtements PVD. L'impact du tungstène sur l'activité électrocatalytique et sur la tenue à la corrosion doit être investigué plus précisément tout en évaluant dans quelle mesure les autres paramètres métallurgiques vont pouvoir contribuer à ces processus électrochimiques.

## **Bilan et stratégie de l'étude**

Cette synthèse bibliographique nous a permis de faire le bilan sur les caractéristiques et les propriétés mécaniques et électrochimiques des alliages de Ni-W. Différents mécanismes de durcissement et processus de corrosion interviennent et se trouvent être fortement influencés par les paramètres métallurgiques tels que la taille de grains, la texture cristallographique, la nature des joints de grains, la composition... En effet, une augmentation de la microdureté a généralement été observée lors de l'incorporation de W et a pu être attribuée à plusieurs mécanismes. Des comportements différents ont cependant été remarqués en lien avec des teneurs en W et des paramètres microstructuraux spécifiques. Pour le comportement électrochimique, une influence marquée et controversée du tungstène a pu être observée avec un rôle non négligeable des autres paramètres métallurgiques (rugosité de surface, taille de grains, contamination...) et du milieu d'étude sur les processus de corrosion.

Ainsi, le but de cette étude est de mieux comprendre l'influence des différents paramètres métallurgiques sur les propriétés mécaniques et électrochimiques dans les alliages de Ni-W nanocristallisés. Pour cela, il a été décidé d'élaborer des alliages de Ni-W avec des microstructures différentes mais des compositions identiques en utilisant deux techniques d'élaboration différentes : l'électrodéposition et la pulvérisation cathodique magnétron. La comparaison de ces alliages permettra alors d'étudier l'influence des paramètres microstructuraux sur les différentes propriétés. Pour les électrodépôts, l'incorporation du W mène à une diminution de la taille de grains et à un changement de la texture cristallographique. Concernant les dépôts obtenus par pulvérisation cathodique, le lien entre la taille de grains et la teneur en W est moins bien établi. Ces deux techniques d'élaboration devraient donc permettre de réaliser des alliages de Ni-W à iso-composition mais avec des microstructures différentes afin d'étudier le rôle de chaque paramètre métallurgique sur les propriétés mécaniques et électrochimiques. Pour élargir la gamme des états métallurgiques, des recuits thermiques seront également utilisés. Le chapitre suivant présente les différents protocoles utilisés lors de l'élaboration des revêtements, de leurs caractérisations métallurgiques et de leurs propriétés (microdureté et réactivité électrochimique).

## **Chapitre II : Méthodes expérimentales et techniques de caractérisation**

## **Introduction**

Dans ce chapitre, les différentes techniques utilisées et les méthodologies qui y sont associées vont être décrites. Ainsi, une première partie s'intéressera aux principes et aux paramètres des deux techniques de déposition utilisées que sont l'électrodéposition et la pulvérisation cathodique magnétron. Par la suite, une caractérisation multi-échelle de nos revêtements de nickel et de Ni-W est réalisée et plusieurs techniques de caractérisation microstructurales sont alors décrites en seconde partie. Ces dernières vont notamment permettre d'obtenir des informations sur la taille de grains, la texture ou encore les joints de grains dans le but d'observer l'influence de la teneur en W mais aussi l'effet de la technique de synthèse utilisée. En outre, les possibles contaminations présentes dans nos échantillons peuvent également avoir de fortes influences sur les différentes propriétés et une troisième partie traitera donc des techniques utilisées pour déterminer et quantifier ces contaminations. Pour finir ce chapitre, les techniques et protocole permettant d'évaluer la microdureté et la réactivité électrochimique seront présentées dans les deux parties restantes.

<b>A. Synthèse des revêtements de nickel et Ni-W.....</b>	<b>57</b>
A.I. Electrodeposition : Principe et caractéristiques .....	57
A.I.1. Caractéristiques des substrats .....	58
A.I.2. Propriétés du bain d'électrodeposition .....	58
A.I.3. Protocoles d'électrodeposition utilisés.....	59
A.II. Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD) : Pulvérisation cathodique magnétron .....	62
A.II.1. Caractéristiques des substrats revêtus .....	62
A.II.2. Appareillage et protocole.....	63
A.II.3. Détermination des conditions nécessaires à la synthèse des différents alliages .....	64
A.III. Recuit des alliages de Ni-W .....	65
<b>B. Techniques de caractérisation de l'état métallurgique des revêtements .....</b>	<b>66</b>
B.I. Caractérisation microstructurale .....	67
B.I.1. Diffraction des Rayons X (DRX).....	67
B.I.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	71
B.I.3. Diffraction des Electrons Rétrodiffusés (EBSD).....	72
B.I.4. Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	73
B.I.5. Microscopie à Force Atomique (AFM) .....	76
B.II. Techniques de caractérisation chimique .....	77
B.II.1. Spectrométrie de $\mu$ -Fluorescence X ( $\mu$ -Fluo X) .....	78
B.II.2. Spectrométrie d'émission de décharge lumineuse radiofréquence (SDL).....	78
B.II.3. Spectrométrie de Masse des Ions Secondaire (SIMS).....	79
B.II.4. Micro-Spectroscopie Raman .....	80
B.II.5. Spectrométrie Photoélectronique X (XPS) .....	81

CHAPITRE II – METHODES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

<b>C. Mesure de la microdureté .....</b>	<b>82</b>
<b>D. Techniques d'analyses électrochimiques.....</b>	<b>83</b>
D.I. Essais potentiodynamiques .....	83
D.II. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) au potentiel d'abandon.....	86
D.IV. Préparation de surface .....	88

## A. Synthèse des revêtements de nickel et Ni-W

### A.I. Electrodeposition : Principe et caractéristiques

Dans cette première partie, le principe d'électrodeposition et le montage adopté afin de réaliser les alliages de Ni-W vont être présentés. La technique d'électrodépôt consiste à faire circuler un courant entre deux électrodes, l'une étant le substrat à revêtir (électrode de travail) et l'autre jouant le rôle de contre électrode. Ce dispositif est plongé dans un bain contenant des sels métalliques du ou des métaux à déposer qui vont ainsi se former par réduction des cations métalliques en solution. Le montage expérimental à trois électrodes utilisé est illustré en *Figure II.1*. Il se compose d'une électrode de travail sur lequel le dépôt est synthétisé, d'une électrode référence avec une allonge de Lugin (Electrode au Calomel Saturé, ECS, au potentiel de 241 mV/ESH à 25°C) et d'une grille de platine jouant le rôle de contre électrode. L'ensemble est fixé à l'aide d'un couvercle en verre et se place dans une cellule en verre thermostatée à double paroi relié à un cryostat/thermostat permettant de contrôler la température du bain. Le couvercle en verre va permettre de contrôler la distance entre les différentes électrodes (environ 3 cm entre l'électrode de travail et la contre électrode et 3 mm entre l'électrode de référence et celle de travail). Les trois électrodes sont reliés à un potentiostat VSP Biologic équipé d'un amplificateur Booster en courant de 10 A.

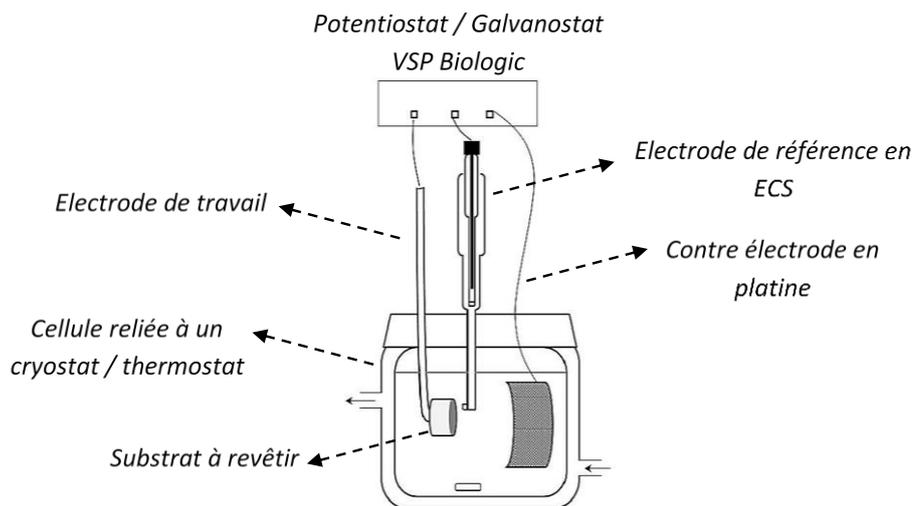


Figure II.1 : Montage d'électrodeposition utilisé dans notre étude.

### A.1.1. Caractéristiques des substrats

Les substrats utilisés au cours des expériences d'électrodépositions sont des barreaux cylindriques de nickel polycristallins fournis par la société Good Fellow, d'une pureté de 99%, de diamètre 12 ou 30 mm et seront appelés « Ni-M » dans la suite de cette étude. Ils sont découpés à l'aide d'une micro tronçonneuse afin d'obtenir des cylindres de 2 mm d'épaisseur environ. Une vis est ensuite soudée sur une plaque de cuivre et le tout est fixé sur la face arrière des substrats à l'aide de laque d'argent afin d'assurer une bonne conductivité. Les échantillons sont alors enrobés dans une résine transparente de type époxy (MECAPREX MA2) et vernis sur les bords avant enrobage pour garantir une bonne étanchéité entre le substrat et la résine (voir *Figure II.2*).

La préparation de surface effectuée par la suite consiste en un polissage mécanique avec des papiers abrasifs aux grains de carbure de silicium allant du grade 320 et 4000 (46 à 5  $\mu\text{m}$ ) qui est suivi d'un polissage final à la pâte diamantée 1  $\mu\text{m}$  pendant 1 à 2 minutes. L'échantillon est ensuite nettoyé à l'éthanol dans un bain à ultrasons, rincé à l'eau Milli-Q et séché avec un gaz dépoussiérant pur (SOUFFL'SEC). Le substrat enrobé est alors monté sur une canne et le contact électrique est testé entre l'extrémité haute de la canne et le substrat (la résistance mesurée doit être inférieure à 0,1  $\Omega$ ). Enfin, les différentes électrodes sont mises en place à l'aide du couvercle et sont immergées dans la cellule contenant le bain. Un essai d'impédance est réalisé afin de contrôler la résistance d'électrolyte (limité au domaine de hautes fréquences) et les connections électriques avant chaque dépôt.

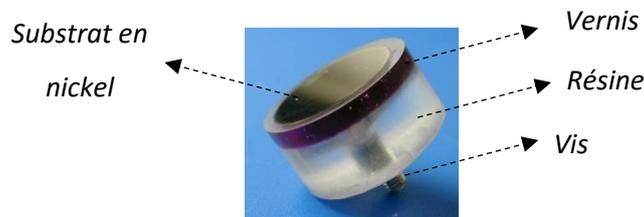


Figure II.2 : Echantillon enrobé dans une résine transparente époxy.

### A.1.2. Propriétés du bain d'électrodéposition

Le bain d'électrodéposition utilisé dans notre étude a été choisi d'après les travaux de Yamasaki et al. [Yamasaki1998]. Les différents composants et leurs caractéristiques sont récapitulés dans le tableau ci-dessous (*cf. Tableau II.1*). Ce bain sera nommé « a » dans la suite de cette étude (d'autres lettres correspondront à différentes concentrations des composés). Lors de l'électrodéposition, la solution est mise sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté et chauffée à 65°C.

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

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

La valeur de pH initiale du bain est aux environs de 9 – 9,2 et une diminution systématique du pH jusqu'à 7 – 7,5 est observée après la phase de déposition. Le bain d'électrodéposition est renouvelé à chaque dépôt afin de garantir la qualité des alliages synthétisés et la bonne reproductibilité des essais. Le volume du bain varie de 250 à 400 mL selon les dimensions du substrat à revêtir (1,13 ou 7,1 cm<sup>2</sup>).

Le bain « a » pourra aussi être utilisé sans tungstène afin de réaliser des dépôts de nickel pur. Dans ce cas présent, la valeur du pH est réajusté à 9 avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH à 3M). Un bain au sulfamate de nickel basé sur la thèse de Godon [Godon2010] sera également utilisé pour obtenir des dépôts de nickel pur. Un autre bain nommé « e » a également été utilisé dans notre étude et est composé d'une concentration en Tungstate de sodium dihydraté deux fois plus importante que celle du bain « a ». La valeur de pH est alors ajustée à 9 à l'aide d'acide sulfurique à 2M. Il permet notamment de réaliser des revêtements avec des plus hautes teneurs en tungstène.

### A.1.3. Protocoles d'électrodéposition utilisés

Dans cette étude, différents protocoles de déposition ont été utilisés en fonction de la teneur en tungstène de l'alliage de Ni-W désirée. Le choix des différents protocoles se base sur des études antérieures réalisées par Niusha Shakibi Nia durant sa thèse [Shakibi Nia2014a] qui a étudié l'influence des différents paramètres de manipulation tels que la température, les densités de courants ou encore la concentration des composés. Les protocoles menant à des dépôts de meilleure qualité ont été retenus (meilleur uniformité, moins de piqûration, moins de contamination...).

Les alliages élaborés et présentés par la suite ont été réalisés par une méthode chronopotentiométrique, c'est-à-dire à courant imposé en régime continu ou pulsé inverse. En régime continu, une intensité de courant constante est appliquée entre l'électrode de travail et la contre électrode et la variation de potentiel de l'électrode est enregistrée en fonction du temps. En régime pulsé inverse (où l'électrode change de polarité), un courant cathodique est imposé pendant un temps cathodique ( $t_c$ ) suivie d'un courant anodique imposé pendant un temps anodique ( $t_a$ ) [Nguyen1998]. Ces deux régimes sont présentés en *Figure II.3*.

Dans la littérature, il est souvent rapporté que l'électrodéposition en régime pulsé permet d'améliorer la distribution de courant et ainsi de diminuer les effets importants de bord observés en courant continu mais aussi de contrôler la morphologie, la microstructure et la composition des alliages [Landolt2003, Detor2007, Ruan2008, Arganaraz2012, Sassi2012]. Dans le cas des alliages de Ni-W élaborés en courant pulsé inverse, les ions nickel et les complexes de nickel tungstate sont réduits et codéposés pendant le pulse direct, alors que pendant le pulse inverse les atomes de tungstène sont préférentiellement consommés [Detor2007]. Par conséquent, les paramètres choisis avec ce régime vont jouer un rôle important quant à la composition des alliages élaborés.

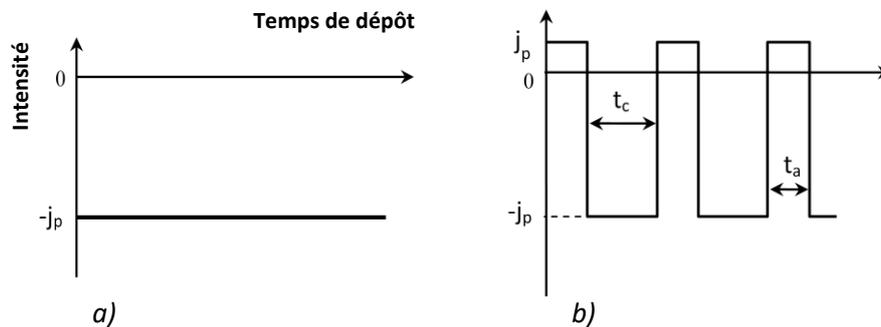


Figure II.3 : Représentation des deux régimes de courant utilisés : a) Régime continu et b) Régime pulsé inverse.

Une densité de courant moyenne ( $j_m$  en mA/cm<sup>2</sup>) en régime pulsé inverse est déterminée à partir des densités de courant imposées anodique et cathodique et des temps d'application de ces courants :

$$j_m = \frac{(j_c \times t_c) - (j_a \times t_a)}{t_c + t_a} \quad (II.1)$$

## CHAPITRE II – METHODES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Le temps de l'élaboration de chaque dépôt est calculé à l'aide de la loi de Faraday pour déposer des couches de 50 µm selon l'équation suivant :

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

Avec F la constante de Faraday (96485 C/mol), e l'épaisseur de dépôt, j la densité de courant (ou densité de courant moyenne en régime pulsé inverse),  $M_x$  la masse atomique du composé X,  $\rho_x$  la masse volumique du composé X et x et y les fractions atomiques en nickel et tungstène. A noter que cette relation ne prend pas en compte les réactions cathodiques parasites telles que la réduction des protons qui diminuent alors le rendement d'électrodéposition. Le temps de dépôt a donc été réajusté à l'aide de premiers essais réalisés durant la thèse de Niusha Shakibi Nia pour lesquels l'épaisseur a pu être déterminée à l'aide de prises de masse de l'échantillon avant et après dépôt et permettant ainsi de recalculer le temps de dépôt réel pour chaque condition d'élaboration [Shakibi Nia2014a]. Les différents paramètres d'électrodéposition utilisés et correspondant à un alliage donné sont regroupés dans le *Tableau II.2*.

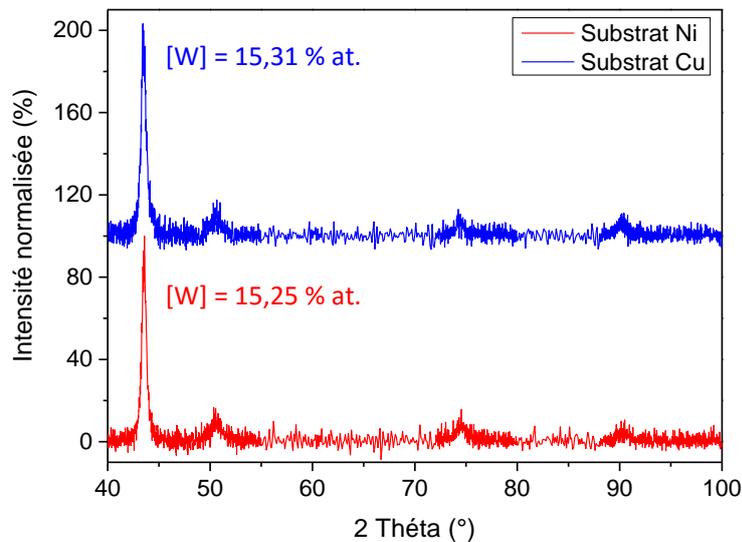
*Tableau II.2 : Récapitulatif des différentes conditions d'électrodéposition.*

<b>Nom du dépôt</b>	<b>% at. en W</b>	<b>Régime</b>	<b>Bain</b>	<b><math>j_c</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>j_a</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>j_m</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>t_c</math> (ms)</b>	<b><math>t_a</math> (ms)</b>
C50	0	Continu	Nickel sulfamate	-	-	50	-	-
Ni50c65a	0	Continu	a sans Tungstate	-	-	50	-	-
NiW74p65a	3	Pulsé inverse	a	100	100	74	20	3
NiW50c65a	15	Continu	a	-	-	50	-	-
NiW84p65a	18	Pulsé inverse	e	100	25	84	20	3

## A.II. Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD) : Pulvérisation cathodique magnétron

### A.II.1. Caractéristiques des substrats revêtus

Des barreaux de nickel identiques à ceux utilisés pour l'électrodéposition de diamètre de 12 mm provenant de l'entreprise Good Fellow (Ni-M) ont été principalement utilisés. Néanmoins, des dépôts ont également été réalisés sur des substrats de cuivre de pureté 99,9% et de diamètre 15 mm. Ces alliages déposés sur cuivre ont notamment permis de déconvoluer les signaux du revêtement de ceux issus du substrat lors des caractérisations réalisées par DRX et  $\mu$ -Fluo X pour lesquelles la profondeur d'analyse dépasse l'épaisseur du dépôt. Les résultats obtenus pour chaque alliage déposé sur les deux types de substrats ont ensuite été comparés et n'ont pas montré de différence en termes de structure et de composition. Les spectres DRX des alliages de Ni-W 15 % réalisés sur les substrats de cuivre et de nickel avec les compositions correspondantes déterminées par  $\mu$ -Fluo X sont présentés en *Figure II.4* à titre d'exemple.



*Figure II.4 : Diffractogrammes obtenus en mode incidence rasante pour les alliages PVD de Ni-W 15 % déposés sur un substrat de nickel (en rouge) et de cuivre (en bleu) avec le pourcentage atomique en W déterminés par  $\mu$ -Fluo X correspondant.*

Les substrats sont découpés à la micro tronçonneuse afin d'obtenir des pions de 2 mm d'épaisseur qui sont ensuite polie mécaniquement selon le même protocole que ceux utilisés pour l'électrodéposition. Ils sont alors scotchés au porte échantillon tournant situé dans la partie supérieure de l'enceinte de pulvérisation.

A.II.2. Appareillage et protocole

Les dépôts PVD de nickel et de Ni-W ont été réalisés à l’Institut Franche-Comté Electronique, Mécanique, Thermique et Optique - Sciences et Technologies (FEMTO-ST) de l’Université de Belfort-Montbéliard en collaboration avec le professeur Alain Billard. Le dispositif utilisé afin de réaliser les revêtements est composé d’une enceinte ALCATEL 450 en acier, de forme cylindrique et avec un volume d’environ 45L. Un système de pompage est relié à cette dernière et comprend une pompe à palette (vide primaire) ainsi qu’une pompe turbo-moléculaire (vide secondaire) permettant d’atteindre des valeurs de l’ordre de  $9 \cdot 10^{-5}$  Pa.

Des cibles de nickel et de tungstène de hautes puretés (99,9%) et d’un diamètre de 15 cm chacune sont utilisées durant les manipulations et sont fixées sur le plateau inférieur de l’enceinte. La distance entre les substrats et les cibles reste fixe et est d’environ 7 cm. Deux générateurs continus ont été utilisés et sont reliés chacun à la cible correspondante afin de pouvoir contrôler les compositions d’alliage souhaitées [Welzel2011]. L’ensemble des éléments du bâti de pulvérisation est présenté en Figure II.5.

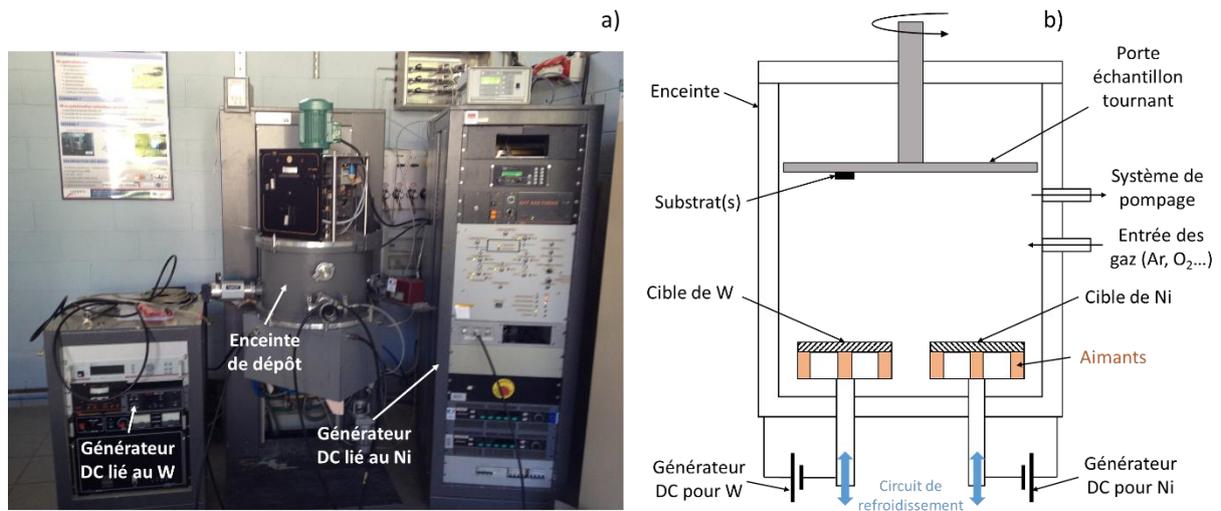


Figure II.5 : Appareillage de dépôt PVD Magnétron : a) Photographie de l’ensemble du montage et b) Schéma de l’enceinte de dépôt.

Avant chaque dépôt, les substrats subissent un décapage ionique *in-situ* dans l’enceinte afin d’améliorer la liaison entre substrat et revêtement. Les compositions de nickel et de tungstène souhaitées (en pourcentage atomique) sont déterminées par la puissance envoyée par chaque générateur sur la cible correspondante.

Ici, il a été choisi de fixer la puissance du générateur correspondant au nickel et de faire varier la puissance du générateur relié à la cible de tungstène en fonction de la composition désirée. Les dépôts se déroulent en deux étapes une fois le vide secondaire atteint ( $\approx 10^{-4}$  Pa). La première partie se déroule sous flux d'argon et de dioxygène (Ar à 50 sccm et O<sub>2</sub> à 30 sccm) pendant 15 secondes et avec seulement le générateur du nickel allumé et réglé à 1 A ( $\approx 265$  Watt) afin d'obtenir une très fine couche d'accroche d'oxyde de nickel. Pour la seconde étape, l'oxygène est coupé et le générateur associé à la cible de tungstène est mis en route et réglé à la puissance voulue. Un dépôt de Ni-W d'environ 10  $\mu\text{m}$  et de composition souhaitée est alors réalisé pendant 8h et sous flux d'Argon pur. Les réglages nécessaires pour une composition souhaitée et la détermination de la vitesse de dépôt seront discutés dans la partie suivante.

### A.II.3. Détermination des conditions nécessaires à la synthèse des différents alliages

Afin de déterminer la puissance à appliquer par le générateur correspondant à la cible de tungstène, l'équation suivante est utilisée [Metikoš-Huković2006, Welzel2011] (l'intensité du générateur relatif au nickel est fixée à 1 A soit 265 Watts) :

$$\% \text{ at. } W = \frac{\text{Flux de Pulvérisation } (W)}{\text{Flux de Pulvérisation total}} = \frac{P(W) \times TP(W)}{P(W) \times TP(W) + P(Ni) \times TP(Ni)} \quad (\text{II.3})$$

Avec P(X) la puissance du générateur correspondant à l'élément X et TP(X) le taux de pulvérisation de l'élément X. Le but est maintenant d'exprimer le taux de pulvérisation du nickel (TP(Ni)) en fonction de celui du tungstène (TP(W)).

$$TP(Ni) = \frac{P(W)}{P(Ni)} \times \frac{(1 - \% \text{ at. } W)}{\% \text{ at. } W} \times TP(W) = A \times TP(W) \quad (\text{II.4})$$

En insérant (II.4) dans (II.3) puis en isolant P(W) en fonction du % at. W, il est obtenu :

$$P(W) = \frac{\% \text{ at. } W}{(1 - \% \text{ at. } W)} \times A \times P(Ni) \quad (\text{II.5})$$

Le coefficient A reste maintenant à déterminer. Pour cela, un premier test de 3 h a été réalisé sur un wafer de silicium avec une intensité pour la cible nickel toujours fixée à 1 A (265 Watts) et une intensité pour la cible de tungstène fixée arbitrairement à 0,3 A (109 Watts). Cet essai a ainsi permis de faire une première correspondance entre P(W) et le pourcentage atomique en W déterminée ultérieurement par EDX mais aussi d'obtenir une vitesse de dépôt (en  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) à l'aide d'un Profilomètre 3D.

## CHAPITRE II – METHODES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Les résultats obtenus donnent alors taux de nickel de 83,46 % at., un taux de tungstène de 16,54 % at. et une vitesse de dépôt d'environ 0,0208  $\mu\text{m}/\text{min}$  qui sera supposée similaire quel que soit la composition des alliages synthétisés. Ces éléments permettent donc de déduire un coefficient A de 2,075 et les valeurs de puissances suivantes pour les compositions souhaitées :

Tableau II.3 : Récapitulatif des puissances à appliquer à la cible de tungstène selon la teneur en tungstène souhaité et celle obtenue en Micro Fluorescence X.

<b>% at. en W souhaitée</b>	<b>Puissance à appliquer à la cible de W (Watt)</b>
0	0
3	17,01
15	97,06
18	120,73
35	296,15
100	265 (1 A)

### A.III. Recuit des alliages de Ni-W

La Thermogravimétrie (ATG) est une technique qui permet le suivi des variations de masse des échantillons traités thermiquement et a été utilisé dans cette étude afin de réaliser des recuits sous argon d'un alliage de Ni-W obtenu par électrodéposition. L'appareil est un analyseur SETSYS Evolution et sa représentation schématique est donnée en *Figure II.6 a)*.

Les essais de recuits ont été réalisés dans une atmosphère inerte en gaz d'Argon pur et un contrôle du taux d'oxydation des dépôts a pu être effectué à partir de la variation de masse mesurée. L'échantillon d'une dimension de 10 × 10 mm est maintenu dans le four à l'aide d'une balance en suspension. Selon le protocole établi, un vide et une purge sous Argon pur sont d'abord réalisés. Une fois que le vide est considéré comme conforme (72-74 mbar), le gaz porteur (Argon pur) est introduit et la pression dans la chambre est réglée aux alentours de 1000 mbar. Par la suite, l'échantillon subit une montée en température de 20°C/min jusqu'à la valeur désirée qui est fixée pour une durée de 1h. A la fin de cette procédure, l'alliage est laissé dans la chambre jusqu'au refroidissement à température ambiante avec une descente aux alentours de 15°C/min.

Un exemple des courbes obtenues à 1000°C sur un alliage Ni-W à 15 % at. en W est donné en *Figure II.6 b*). Une faible variation de masse est détectée (0,01 mg pour un dépôt de 80 mg) et un léger changement de couleur a été observé pour les échantillons après traitement thermique. Un polissage de surface mécanique au grade 4000 est alors systématiquement réalisé afin d'éliminer cette couche en surface.

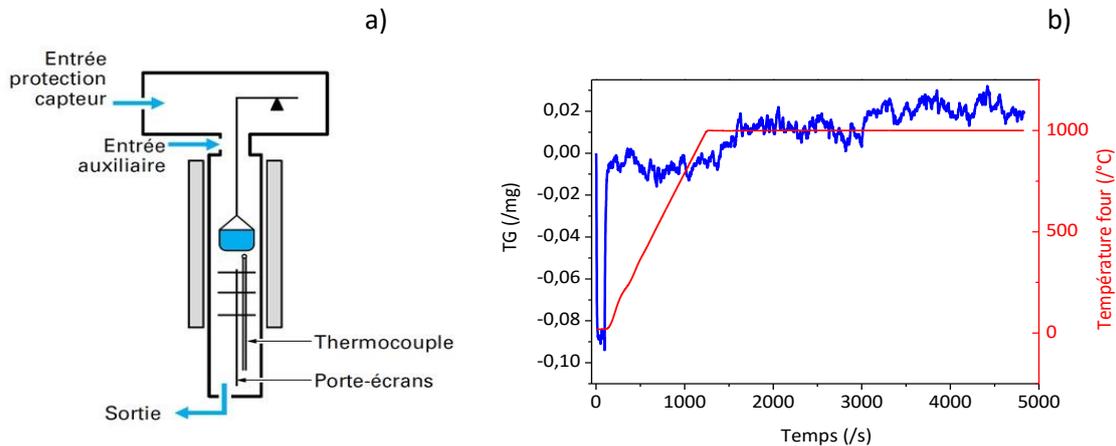


Figure II.6 : a) : Schéma représentatif d'une ATG (pas de gaz auxiliaire dans notre cas) et b) : Exemple des courbes obtenues pour un recuit à 1000°C.

## B. Techniques de caractérisation de l'état métallurgique des revêtements

Afin de pouvoir évaluer l'impact des différentes techniques de synthèse utilisées mais aussi l'influence de la teneur en tungstène sur la microstructure des alliages de Ni-W, différentes techniques de caractérisation ont été exploitées et présentées dans la partie qui suit. La teneur en tungstène a notamment pu être déterminée par Micro Fluorescence X alors que des analyses de structure et de morphologies ont été réalisées par Diffraction des Rayons X (DRX) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ou Optique (MO). Des études complémentaires ont également été effectuées au Microscope Electronique en Transmission (MET), en Diffraction des Electrons Rétrodiffusés (EBSD) ou encore en Microscopie à Force Atomique (AFM)...

## B.I. Caractérisation microstructurale

### B.I.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

Cette technique de diffraction a pour but de remonter à différentes informations concernant la structure et la nature des revêtements obtenus (texture cristallographique, taille de grains, phases en présence...). L'appareil utilisé durant cette étude est un diffractomètre Bruker Advance AXS modèle D8 qui équipé d'une anticathode de Cu permettant de générer un faisceau de rayons X provenant de la raie  $K_{\alpha}$  de cette dernière ( $\lambda_{K_{\alpha}} = 0,154 \text{ nm}$ ). La largeur du faisceau et la résolution des essais sont contrôlées à l'aide de la taille des fentes utilisées de part et d'autre de l'échantillon (après la source et avant le détecteur). Un schéma de principe est présenté en *Figure II.6*.

Dans notre cas, la largeur des fentes avant et après l'échantillon est de 0,6 mm et une fente de 1 mm est placée juste avant le détecteur.

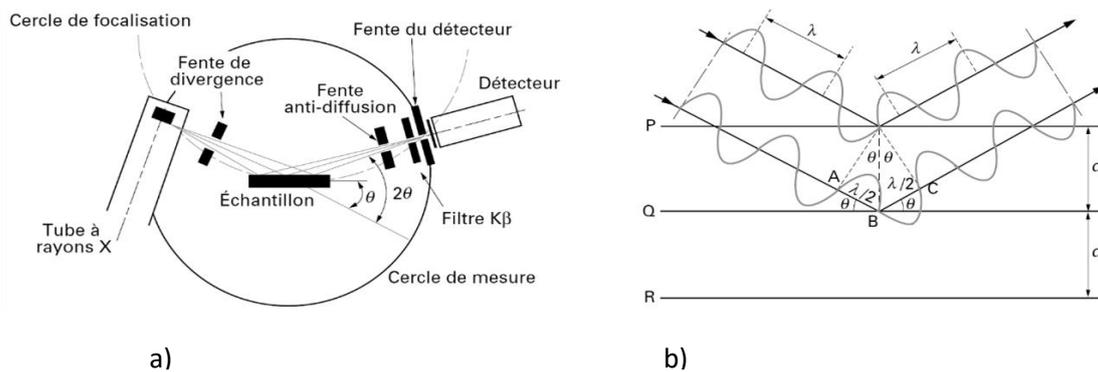


Figure II.7 : a) : Schéma d'un diffractomètre et b) : Représentation de la Loi de Bragg dans le cas d'échantillon en poudres de cristaux non texturés d'après [Broll1996].

Pour l'étude des revêtements de Ni-W présentés dans ces travaux, la méthode symétrique ( $\theta - 2\theta$ ) a été utilisée. Cette dernière permet de détecter les plans cristallins parallèles à la surface des alliages en déplaçant la source et le détecteur de façon à se placer dans des conditions dites de Bragg (cf. *Figure II.7 b*). Ces conditions s'expriment par le fait que les interférences entre deux faisceaux réfléchis par des plans réticulaires  $\{hkl\}$  ( $h, k$  et  $l$  indices de Miller) successifs sont considérés comme constructives si et seulement si la différence de marche est multiple de la longueur d'onde et peuvent ainsi se traduire par la loi suivante :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (II.6)$$

## CHAPITRE II – METHODES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Avec  $d$  la distance interréticulaire des plans de famille  $\{hkl\}$ ,  $\theta$  l'angle de Bragg,  $n$  l'ordre de diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau diffracté. Lorsque ces conditions de diffractions sont respectées, il est notamment possible de remonter aux dimensions du réseau cristallin de l'échantillon étudié. Pour un système cubique, par exemple, la distance interréticulaire s'exprime de la façon suivante :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (II.7)$$

Les valeurs du paramètre de maille dans un système cubique sont ainsi déterminées par :

$$a = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (II.8)$$

Concernant les revêtements PVD et en raison de leur faible épaisseur ( $\approx 10 \mu\text{m}$ ), la contribution du substrat se retrouve généralement sur les diffractogrammes et peut être très proche voire même superposée avec celle du revêtement. Ainsi, l'exploitation des résultats a été réalisée à partir des échantillons déposés soit sur substrat cuivre, soit sur substrat nickel en fonction de la position des pics du dépôt de Ni-W et afin d'éviter toute contribution parasite du substrat (cf. *Figure II.8*). A noter que ces revêtements ont également été analysés avec le mode en incidence rasante ( $\theta = 5^\circ - 2\theta$ ) afin de pénétrer le moins possible dans l'échantillon et de présenter des spectres sans la contribution du substrat. L'angle d'incidence de la source est alors fixé à une valeur  $\theta = 5^\circ$  et seul le bras apparenté au détecteur et l'échantillon vont se trouver en mouvement afin de pouvoir vérifier les conditions de diffraction de Bragg.

Les résultats obtenus pour ce mode d'analyse montrent une bonne corrélation avec ceux du mode symétrique en terme de positions des pics et des rapports d'intensité entre chaque pic. La *Figure II.8* montre par exemple la comparaison des diffractogrammes obtenus pour un revêtement PVD de Ni-W 2,2 % déposé sur un substrat de cuivre et passé avec les deux modes d'analyse. Les contributions du substrat cuivre et du revêtement de Ni-W se retrouvent pour les résultats en mode symétrique alors que seuls les pics du revêtement sont présents en mode rasant. Cependant, il a été choisi de se concentrer principalement sur les résultats obtenus en mode symétrique afin de sonder une même famille de plan pour les deux types de revêtements (les plans parallèles à la surface).

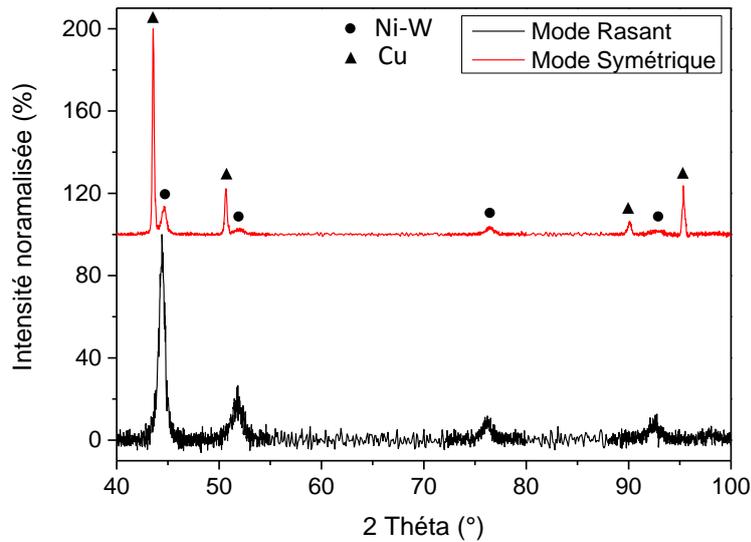


Figure II.8 : Diffractogrammes obtenus pour le revêtement PVD de Ni-W 2,2 % déposé sur un substrat cuivre en mode symétrique (rond = Ni-W et triangle = Cu) et rasant (uniquement Ni-W)

Le protocole d'analyse de nos revêtements de Ni-W pour les deux modes d'analyse consiste en un balayage dans un domaine d'angle allant de 40° à 100° en 2θ, avec un pas de 0,02° et un temps de 5s. Les diffractogrammes alors obtenus sont tracés de manière à avoir l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction (2θ). Le bruit de fond et la raie Kα<sub>2</sub> du Cuivre sont systématiquement supprimés des courbes. A noter également que la largeur des raies des spectres a été corrigée par l'élargissement expérimental estimé en utilisant un cristal standard de LaB<sub>6</sub>. Les positions des raies obtenues sont ensuite comparées à celles référencées dans les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) correspondantes afin d'indexer les différents pics.

L'analyse des résultats peut alors permettre de mettre en évidence une orientation préférentielle des grains. Un indice de texture ( $N_{hkl}$ ) peut notamment être déterminé à partir des données expérimentales comparées à celles référencées dans la fiche JCPDS du nickel et ce afin de déterminer une texture préférentielle des différents dépôts de Ni-W [Watanabe2004]. Pour cela, l'intensité relative de chaque pic (IF) est d'abord calculée selon la relation (II.9) et les valeurs ainsi obtenues sont ensuite divisées par l'intensité relative des raies théoriques. Ces dernières correspondent à un échantillon non texturé (IFR) déterminée à partir des valeurs données dans la fiche JCPDS (relation (II.10)). Pour une famille hkl donnée, cela donne donc :

$$IF(hkl) = \frac{I(hkl)}{I(111) + I(200) + I(220) + I(311) + I(222)} \quad (II.9)$$

Et pour l'indice de texture correspondant :

$$N(hkl) = \frac{IF(hkl)}{IFR(hkl)} \quad (II.10)$$

La texture préférentielle ainsi déterminée n'est alors qu'indicative et il est nécessaire de recouper les résultats avec des analyses complémentaires telles que l'EBSA ou encore le MET-ASATR en fonction de l'échelle de la taille de grains étudiée.

La DRX permet également d'estimer différents facteurs tels que la taille de grains ou les contraintes internes en se basant notamment sur l'élargissement des raies de diffraction. En effet, ce paramètre va pouvoir être influencé par divers facteurs comme la structure de l'échantillon (taille de grains, macles, lacunes, défauts d'empilements...), les contraintes ou encore l'appareillage [Kerber2011, Zhang2003]. Concernant la taille de grains, l'équation de Scherrer est souvent utilisée dans le cas des nanomatériaux et en particulier pour les dépôts de Ni-W [Watanabe2004, Detor2007b, Borgia2011]. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$B = \frac{k \times \lambda}{L \times \cos\theta} \quad (II.11)$$

Avec B la largeur à mi-hauteur, L la taille de grains et k la constante de Scherrer prise à 0,9 [Mishra2004]. Dans le cas des alliages de Ni-W, la raie (111) est généralement utilisée afin d'estimer la largeur à mi-hauteur et donc la taille de grains. Pour cela, le pic est modélisé par une fonction de Pearson VII [Alqahtani2017] à l'aide d'une macro Excel développée au laboratoire.

La largeur à mi-hauteur des raies de diffraction obtenues peut aussi être interprétée en termes de microdéformation à l'intérieur des grains. Pour cela, la relation proposée par Riemann *et al.* est utilisée :

$$\beta \cos\theta \approx \frac{\lambda}{d} + \frac{2(2\pi \langle \sigma^2 \rangle)^{1/2} \sin\theta}{E_{hkl}} \quad (II.12)$$

Avec  $\beta$  la largeur intégrale des raies, d la taille moyenne des régions de diffusion cohérente,  $E_{hkl}$  l'anisotropie élastique et  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$  la moyenne quadratique des contraintes.

La première partie de l'équation correspond alors à la formule de Scherrer (avec  $k = 1$ ) et est donc liée à la taille de grains tandis que le second terme permet l'estimation des contraintes internes liées aux microdéformations associées aux jonctions entre grains.

Ainsi, l'analyse des profils de raies de DRX sera principalement qualitative dans la suite de cette étude et permettra de comparer de manière générale l'effet de l'ajout de tungstène au nickel pour les différents échantillons. En effet, les valeurs obtenues dépendent fortement de la méthode utilisée pour estimer l'élargissement (largeur à mi-hauteur, largeur intégrale, forme de raie...) et des valeurs des constantes utilisées. Différents ajustements ont été effectués en prenant la largeur à mi-hauteur ou la largeur intégrale, ou encore en considérant un profil Lorentzien, Gaussien ou de Pearson. Dans tous les cas, même si les valeurs trouvées étaient différentes, les tendances observées entre les échantillons étaient similaires.

### **B.1.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

Le Microscope Electronique à Balayage utilisé est un MEB FEI Phillips FEG/ESEM quanta 200 fonctionnant avec une tension 20 kV, un vide de  $10^{-6}$  mbar et une résolution de 3 nm. Il va notamment permettre d'obtenir des images de morphologie de surface de nos échantillons à l'aide des signaux issus de l'interaction entre le faisceau d'électrons incident et l'échantillon. Deux types de signaux sont à distinguer : les électrons secondaires qui seront principalement lié à une observation topographique de la surface des échantillons et les électrons rétrodiffusés qui possèdent une énergie cinétique plus élevée permettant ainsi d'obtenir des informations liées à la chimie de surface du matériau.

Le MEB est également équipé d'un système d'analyse en énergie (EDS) qui va permettre de déterminer la composition chimique de nos alliages de Ni-W ainsi que d'obtenir une première estimation des contaminations possibles.

Des coupes transverses des revêtements sont également analysées et un protocole de préparation de surface a été mis en place à cet effet. Ce dernier consiste à couper délicatement le dépôt avec une micro tronçonneuse puis à l'enrober à l'aide de la résine transparente type époxy MECAPREX MA2. Le côté à observer est alors poli mécaniquement jusqu'au grade 4000 puis à la pâte diamantée 1  $\mu\text{m}$  parallèlement au substrat afin de ne pas générer d'artefacts sur l'échantillon. Un polissage de finition avec une suspension de silice OPS est ensuite effectué pendant une minute afin de révéler la structure du matériau.

### B.1.3. Diffraction des Electrons Rétrodiffusés (EBSD)

Cette technique est couplée au MEB FEI présenté précédemment et permet d'obtenir différentes caractéristiques de l'échantillon étudié tel que la taille de grains, l'orientation des grains ainsi que la nature des joints de grains.

Pour cela, l'échantillon est placé dans la chambre d'analyse du MEB et est incliné de 70° par rapport à la lentille du microscope afin de favoriser une émission maximale des électrons rétrodiffusés. Le faisceau incident est focalisé sur l'échantillon avec une taille de spot adéquat (3,6) et une tension d'accélération de 20 kV qui pourront être plus ou moins ajustées en fonction de l'état de surface et de l'alliage étudié. Les cartographies d'orientation de grains obtenues à l'aide de cette technique sont basées sur les diagrammes de Kikuchi obtenus à partir de la diffraction sur la surface de l'échantillon de certains électrons incidents respectant les conditions de Bragg (*cf. Figure II.9*). En effet, un diagramme d'électrons rétrodiffusés se forme lorsque plusieurs plans différents diffractent les électrons pour former les lignes de Kikuchi qui correspondent à chacun des plans de diffraction du réseau. Si la géométrie du système est bien décrite, il est possible de relier les bandes présentes à la phase et à l'orientation cristalline du matériau situé à l'intérieur du volume d'interaction électronique. La résolution des cartographies dépend principalement du pas qui est utilisé lors des analyses. Ce dernier déterminera aussi le temps d'acquisition.

L'analyse des échantillons est réalisée sur une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres et une préparation de surface minutieuse sans écaillage de surface est donc nécessaire pour l'obtention de résultats satisfaisants. Pour cela, deux techniques différentes sont utilisées : la première est basée sur le système de préparation de lame mince et sera explicitée dans une prochaine partie. La seconde méthode consiste à réaliser un polissage mécanique de la surface de l'échantillon jusqu'au grade 4000 puis un polissage de finition à la polisseuse vibrante avec une suspension de silice de 0,03  $\mu\text{m}$ .

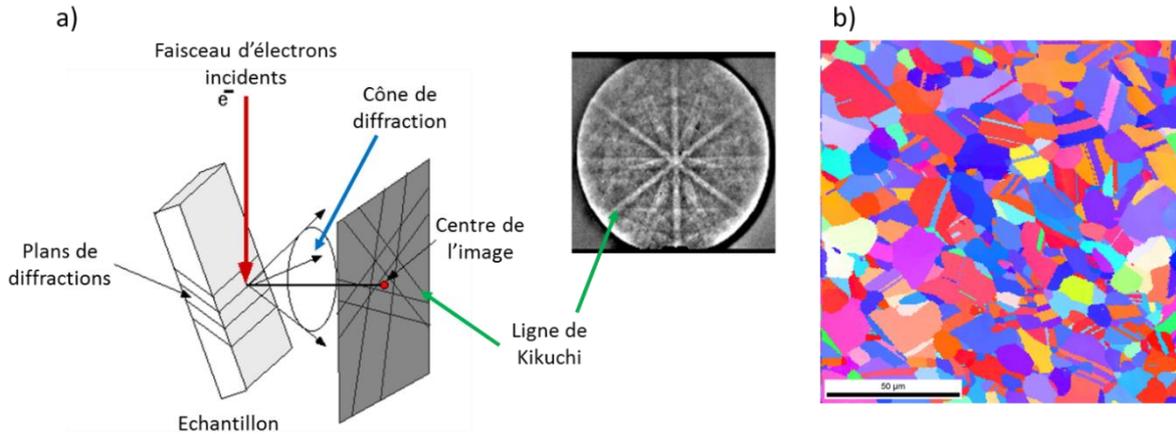


Figure II.9 : a) Schéma de principe de formation des lignes de Kikuchi et b) Cartographie EBSD d'un alliage Ni-W 15 % at. en W recuit à 1000°C pendant 1h

Les cartographies d'orientation cristallographique alors obtenues (cf. Figure II.9) sont analysées avec le logiciel TSL OIM Analysis 5 Software afin de déterminer les différents paramètres cités précédemment. La texture cristallographique des échantillons sera notamment étudiée à l'aide de figures de pôle (FP) et de figures de pôles inverses (IPF) (cf. Figure II.10). Une figure de pôle est une projection stéréographique sur le plan de l'échantillon de la distribution de la densité de pôles d'une famille de plans  $\{hkl\}$ . Une figure de pôle inverse correspond quant à elle à la distribution de la normale à l'échantillon rapporté à un système cristallin de référence (CFC pour le nickel et Ni-W).

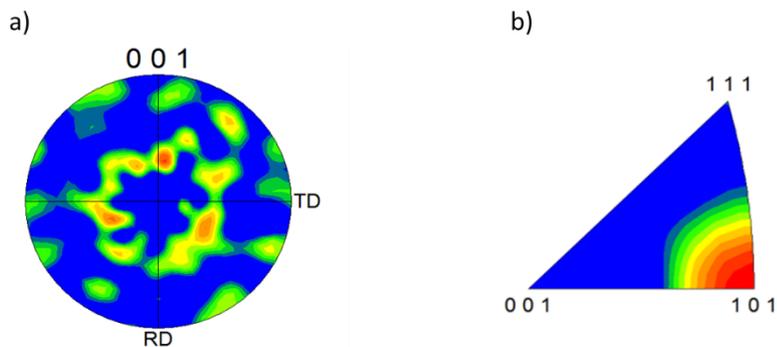


Figure II.10 : a) Exemple d'une figure de pôle et b) Exemple d'une figure de pôle inverse

#### B.I.4. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La Microscopie Electronique en Transmission est utilisée afin d'analyser la microstructure des échantillons à une échelle beaucoup plus fine par rapport à celles présentées jusque-ici (de l'ordre du nanomètre). Pour cela, l'échantillon est observé en transparence à l'aide d'un faisceau d'électrons qui va traverser la matière et permettre ainsi d'obtenir une image de la microstructure. L'appareillage utilisé est de type JEOL JEM 2011.

Le faisceau d'électrons utilisé lors des manipulations est issu du chauffage d'une pointe de tungstène jusqu'à 2600°C. Par la suite, les électrons ainsi libérés sont accélérés à l'aide d'une différence de potentiel de 200 kV et se propagent dans la colonne du microscope tenue sous un vide de  $10^{-7}$  à  $10^{-10}$  mbar. Différents systèmes de lentilles magnétiques permettent alors de focaliser correctement le faisceau d'électrons sur l'échantillon mais aussi d'accéder à plusieurs modes d'imagerie (champ clair, champ sombre, diffraction) (cf. Figure II.11). Des exemples d'images obtenues en champ clair et en mode de diffraction sont présentés en Figure II.12.

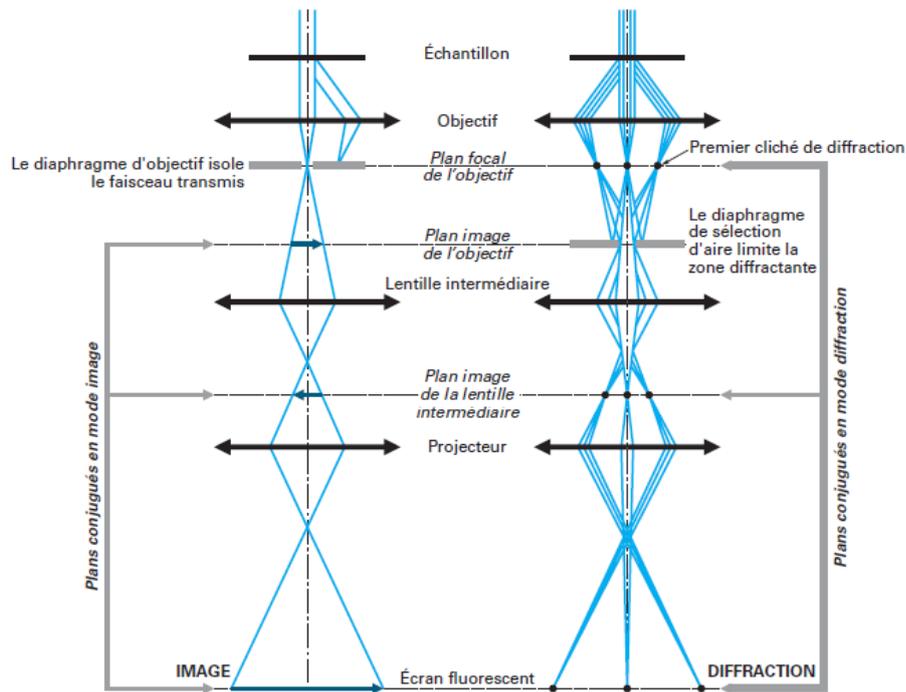


Figure II.11 : Parcours des électrons au sein de la colonne et formation des images et clichés de diffractions

Pour pouvoir réaliser des observations en transmission, il est donc nécessaire de disposer d'échantillons très minces. Pour cela, une lame mince va être préparée en partant d'un morceau d'échantillon carré de 4 x 4 mm qui est arrondi puis désépaissi mécaniquement avec du papier de grade 2000 et 4000 du côté du substrat.

Une lame de 3 mm de diamètre et d'une épaisseur d'environ 100  $\mu\text{m}$  est alors obtenue (cf. Figure II.13). Une cuvette est par la suite creusée au centre de la lame et du côté substrat à l'aide d'un plot muni d'une vis micrométrique (Dimple Grinder) et de pâte diamantée  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ . Cette cuvette servira de point d'amorçage pour l'amincissement final qui va suivre.

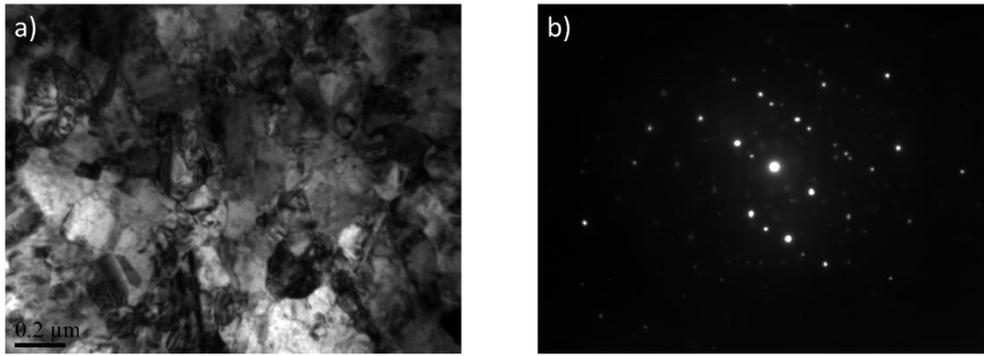


Figure II.12 : a) Exemple d'image obtenue en champ clair et b) en mode diffraction (alliage de Ni-W 15 % at. en W électrodéposé et recuit à 650°C 1h)

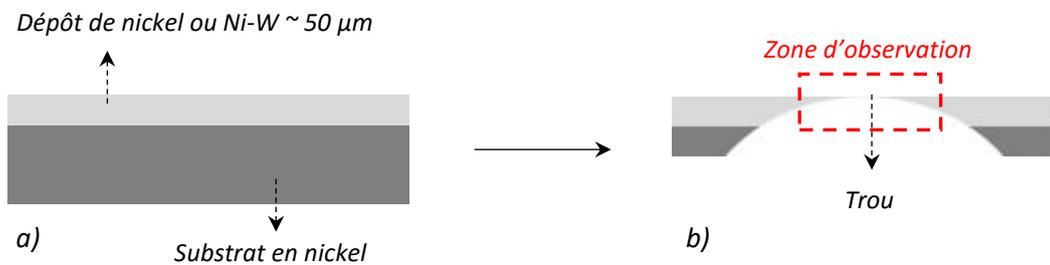


Figure II.13 : a) Carré d'un échantillon découpé et b) lame mince après amincissement complet

La dernière étape consiste à réaliser un polissage électrochimique à l'aide d'un appareillage Tenupol-5. Avec cette technique, la surface de l'échantillon est dissoute grâce à l'action hydrodynamique d'un double jet de la solution dissolvante et permet alors d'obtenir une surface brillante sans écrouissage. La lame mince après cuvetage est placée dans le porte échantillon comme illustrée en *Figure II.14* et est attaquée par une solution de 25 % d'acide nitrique dilué dans du méthanol et refroidie à -20°C. Le polissage est réalisé uniquement sur le côté du substrat avec l'utilisation d'un film de paraffine qui va protéger le côté revêtement du jet d'électrolyte. Les conditions utilisées sont une tension de 13 V, une intensité de 80 à 90 mA et le polissage s'arrête automatiquement une fois l'échantillon percé. Une technique identique est également utilisée pour la préparation des échantillons pour les analyses EBSD. Néanmoins, les dimensions initiales des échantillons sont alors conservées, le cuvetage n'est pas réalisée et le temps de polissage électrochimique n'est que de 5 à 6 secondes.

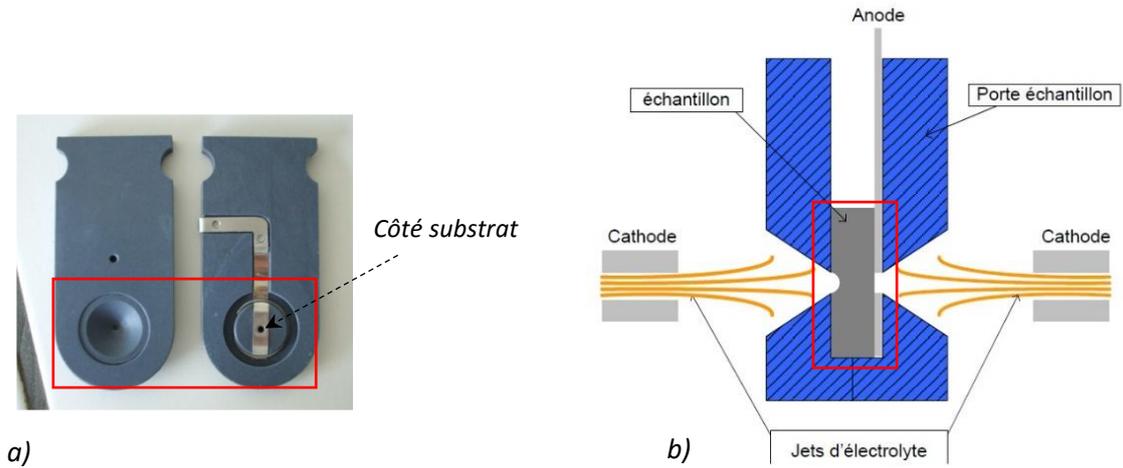


Figure II.14 : a) Photographie du porte échantillon du Tenupol-5 et b) Schéma de l'amincissement électrochimique

Des manipulations de précession des électrons ont également été réalisées à l'aide de la Microscopie Electronique en Transmission (Automated Crystal Orientation Mapping on TEM : ACOM-TEM) et de l'outil de précession pour MET DigiStar. Ce type de technique est notamment utilisée dans le but d'améliorer la qualité des diagrammes de diffraction en axe de zone obtenus par MET. En effet, en faisant précesser le faisceau d'électrons de quelques degrés autour d'un axe de zone, il est possible de s'affranchir d'une grande partie des effets dynamiques présents sur les clichés de diffraction.

Dans notre cas, ces manipulations ont été faites dans le but d'obtenir des cartographies d'orientations cristallographiques sur des échantillons avec une taille de grains nanométriques pour lesquelles les analyses EBSD n'étaient pas possibles de par les limitations de la résolution. Les expériences ont été réalisées en collaboration avec l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est (ICMPE) par Mme. Julie BOURGON et l'appareillage utilisé est un MET Tecnai F20 opérant à 200 kV.

### B.I.5. Microscopie à Force Atomique (AFM)

Cette technique de caractérisation va permettre d'accéder à la morphologie de surface des revêtements en balayant la surface de ces derniers à l'aide d'une pointe très fine. L'appareil utilisé est un AutoProbe CP – Research – VECCO en mode contact. La surface du dépôt est donc balayée suivant les directions X et Y avec la pointe placée sur un levier qui par déflexion va permettre de caractériser la topographie 3D de l'échantillon (cf. Figure II.15).

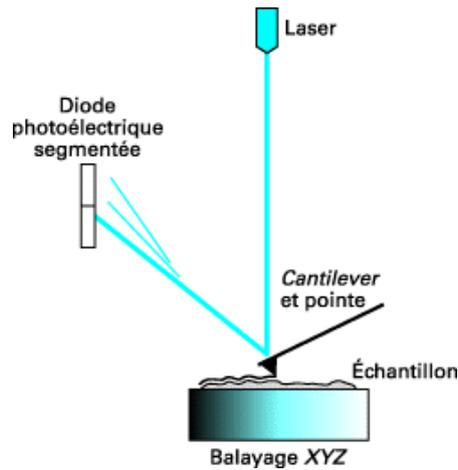


Figure II.15 : Schéma de principe du fonctionnement du microscope à force atomique

Différents paramètres géométriques peuvent alors être déduits des analyses AFM tel que la rugosité moyenne, la surface active et la surface géométrique. La rugosité moyenne ( $R_a$  en nm) est donnée comme la déviation moyenne des hauteurs sur une surface contenant N points tel que :

$$R_a = \sum_{n=1}^N \frac{|z_n - z_{moy}|}{N} \quad (II.13)$$

Avec  $z_n$  la hauteur en un point N en nm et  $z_{moy}$  la hauteur moyenne en nm.

La surface active ( $S_a$ ) correspond à la surface réelle de l'échantillon et est apparentée à la surface spécifique. Au contraire, la surface géométrique ( $S_g$ ) ne prend en compte que les dimensions de l'objet (cf. Figure II.16).

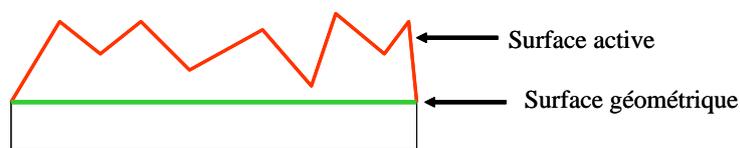


Figure II.16 : Différence entre surface active et surface géométrique

## B.II. Techniques de caractérisation chimique

Plusieurs techniques de caractérisations chimique ont été utilisée afin notamment de déterminer les teneurs en W des alliages de Ni-W synthétisés mais aussi dans le but d'évaluer les différentes contaminations (éléments légers...) et leur répartition au sein des échantillons.

### B.II.1. Spectrométrie de $\mu$ -Fluorescence X ( $\mu$ -Fluo X)

Cette technique d'analyse chimique élémentaire va principalement permettre de déterminer les teneurs en W des alliages de Ni-W mais aussi d'avoir une première vision des contaminants possiblement présents dans les dépôts. L'appareillage utilisé est un Bruker M4 Tornado qui est équipé d'un tube à rayon X avec un filament de Rhodium. Les analyses sont réalisées sous vide à une pression de 20 mbar avec une tension d'accélération de 35 kV et une intensité de 300  $\mu$ 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 (20  $\mu$ m pour le Ni) et des conditions de manipulations (courant et tension fixées dans notre cas). Un ou plusieurs échantillons peuvent être positionnés sur une platine mobile et la mise au point est réalisée pour chaque échantillon à l'aide de deux caméras optiques (x10 et x100). Le temps de comptage est ensuite choisi afin d'obtenir un signal suffisamment bien résolu et une bonne déconvolution des pics.

Le principe de la  $\mu$ -Fluo X consiste en l'émission d'un rayonnement électromagnétique par fluorescence lorsqu'un atome est excité sous l'effet d'un rayonnement d'énergie suffisant (cf. Figure II.17). Le spectre de rayons ainsi émis par la matière est caractéristique de la composition chimique de l'échantillon et il est alors possible d'en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments. Les raies les plus souvent détectées pour chaque élément sont celles des séries K et L comme la  $K_{\alpha 1}$  ou la  $L_{\alpha 1}$ .

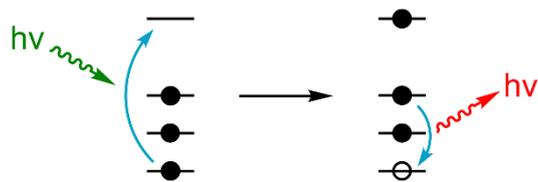


Figure II.17 : Principe de la fluorescence X pour un atome donné

### B.II.2. Spectrométrie d'émission de décharge lumineuse radiofréquence (SDL)

Cette méthode de caractérisation destructive est aussi appelé Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (GDOES) et permet d'analyser la composition chimique d'un matériau conducteur en fonction de sa profondeur. Ces manipulations ont été réalisées en collaboration avec l'Institut Pprime de l'Université de Poitiers et par M. Luc PICHON.

L'appareillage utilisé est un GD profiler™ (Jobin Yvon, Horiba) et sa représentation schématique est présentée en *Figure II.18*. Le procédé consiste à plaquer le revêtement à analyser sur une anode en cuivre de diamètre 2 mm. L'étanchéité est assurée par un joint dont le diamètre extérieur est compris entre 9 et 10 mm (*cf. Figure II.18*). Un vide secondaire est ensuite établi dans l'enceinte et l'échantillon se trouve ainsi en contact avec le flux d'argon passant dans l'enceinte. Le gaz est alors ionisé par la polarisation radiofréquence et vient pulvériser la surface de l'échantillon en contact avec ce dernier. Les atomes de surface sont par conséquent arrachés et s'ionisent à leur tour afin de créer un plasma dans l'enceinte d'analyse. La désexcitation des ions émet par la suite des raies de longueurs d'ondes caractéristiques qui vont permettre d'identifier les différents éléments du matériau.

Dans le but de réaliser des analyses quantitatives en profondeur, une série d'échantillons de compositions connues et différentes ont préalablement été analysés afin d'établir des droites d'étalonnage pour chaque élément à analyser.

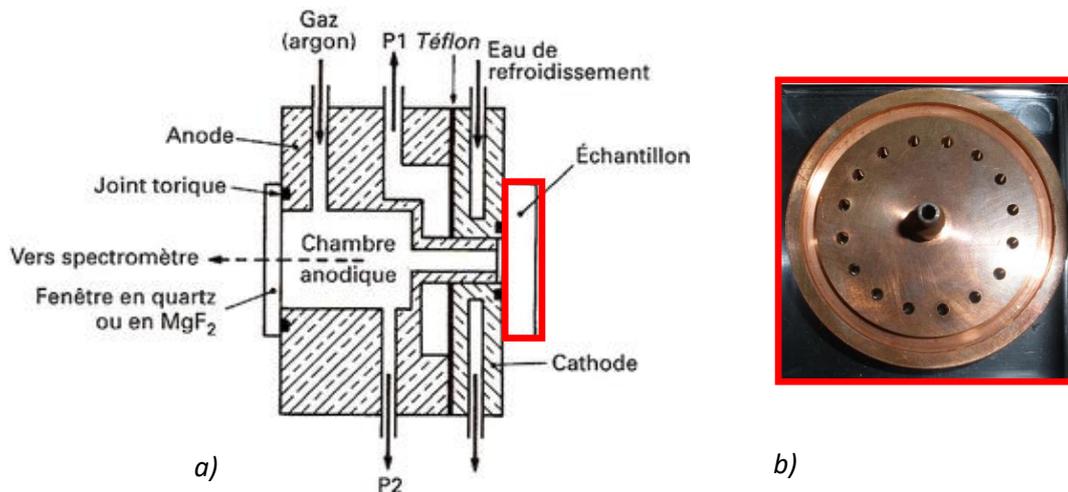


Figure II.18 : a) Schéma d'un Spectromètre d'Emission de Décharge Luminescente Radiofréquence et b) Anode en cuivre de diamètre de 2 mm

### B.II.3. Spectrométrie de Masse des Ions Secondaire (SIMS)

L'analyse chimique par SIMS est une méthode de caractérisation locale et également destructive qui permet d'obtenir des cartographies et des profils de concentration des différents éléments composants un matériau. Les manipulations ont été réalisées en collaboration avec le Centre de Micro caractérisation Raimond Castaing à Toulouse par Mme Teresa HUNGRIA et sur un analyseur ionique IMS 4FE6 de CAMECA.

Durant cette technique, l'échantillon est bombardé avec un faisceau d'ions  $\text{Cs}^+$  ou  $\text{O}_2^+$  avec une énergie respectivement de 14,5 keV et 5,5 keV en fonction des éléments recherchés. En effet, le bombardement par  $\text{Cs}^+$  va favoriser l'émission des ions négatifs au contraire d' $\text{O}_2^+$  qui va lui favoriser l'émission des ions positifs.

Ainsi, la source  $\text{Cs}^+$  permet la détection des éléments électronégatifs et est donc principalement utilisé pour la quantification des éléments légers dans nos échantillons. Pour la source  $\text{O}_2^+$ , les éléments électronégatifs comme les métaux sont le mieux détectés et cette dernière est donc utilisé pour le Ni et le W dans nos alliages. Le bombardement des échantillons est réalisé sous ultraviolette et conduit à la pulvérisation locale de l'échantillon afin d'extraire les ions secondaires de l'échantillon qui seront par la suite détectés et séparés à l'aide d'un spectromètre de masse. Une représentation schématique du SIMS est présentée en *Figure II.19*.

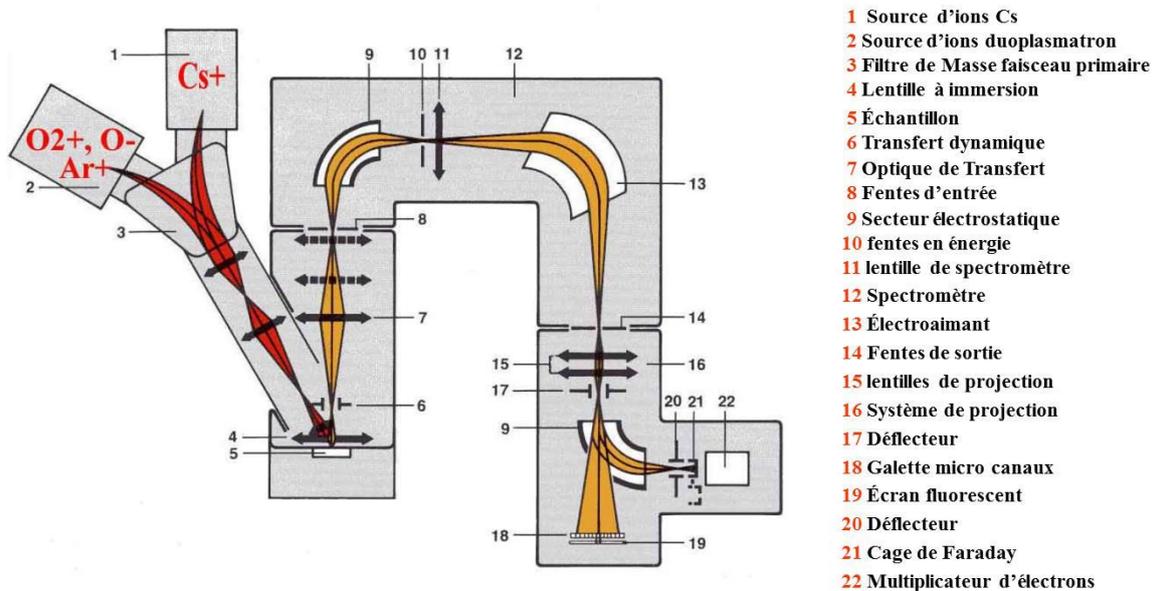


Figure II.19 : Représentation schématique d'un Spectromètre de Masse des Ions Secondaires

#### B.II.4. Micro-Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode locale non destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. Cette dernière a été utilisée pour détecter et caractériser les produits de corrosion. La diffusion Raman résulte de l'interaction lumière-matière et permet d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines. Cette technique consiste à focaliser un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée.

Cette diffusion est un processus non-linéaire (NL) dans lequel un photon incident crée ou annihile une ou plusieurs quasi-particules (phonons) et est diffusé avec une énergie différente. L'interaction entre la matière et une radiation lumineuse monochromatique d'excitation (laser) conduit à une diffusion élastique appelée diffusion Rayleigh, et une diffusion inélastique, avec donc échange d'énergie et modification de la fréquence. Cette diffusion inélastique est appelée diffusion Raman.

L'appareillage utilisé dans notre cas est un spectroscope Jobin Yvon Horibat LabRam HR équipé avec une source monochromatique (laser) He-Ne de 633 nm de longueur d'onde. La puissance du faisceau peut être choisie à l'aide d'un filtre permettant le passage plus ou moins important du laser. Le domaine d'acquisition est compris entre 200 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  et le temps d'acquisition dépend de la réponse de l'échantillon (entre 60 et 200 s) afin d'optimiser le rapport signal sur bruit. Un microscope Olympus, possédant plusieurs (x10, x50 et x100), permet de rechercher les zones à analyser et de focaliser le laser. Certains échantillons pouvant présenter une fluorescence importante, un second laser de longueur d'onde 532 nm a également été utilisé.

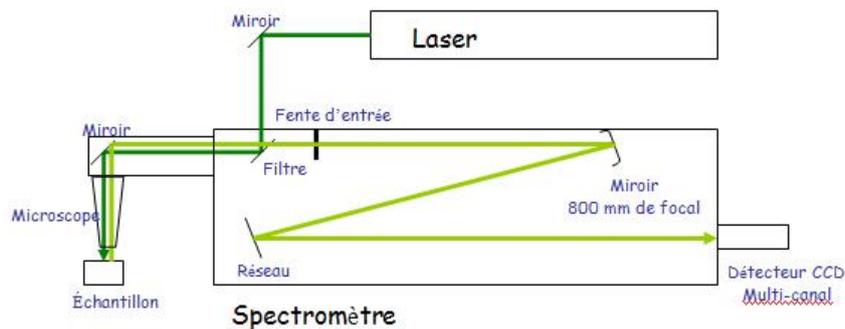


Figure II.20 : Schéma d'un Micro-Spectromètre Raman

### B.II.5. Spectrométrie Photoélectronique X (XPS)

La spectrométrie photoélectronique X est une méthode d'analyse d'extrême surface qui implique la mesure des spectres de photoélectrons induits par des photons de rayon X. Les analyses ont été réalisées en collaboration avec le PLACAMAT de Bordeaux. Cette technique a également été utilisée pour étudier les produits de corrosion et est basée sur l'irradiation d'une surface par un faisceau de rayons X ou UV d'énergie connue dans une enceinte sous vide. Les électrons de cœur des atomes irradiés vont ensuite être éjectés avec une énergie cinétique  $E_c$  qui va permettre de remonter l'énergie de liaison  $E_l$  de ces électrons tel que :

$$h\nu = E_c + E_l + \phi_{Spectro} \quad (II.14)$$

Avec  $\phi_{\text{Spectro}}$  le travail de sortie des électrons du spectromètre constant et propre à chaque appareillage. L'énergie de liaison ainsi déterminée est donc caractéristique de l'élément dont les photoélectrons sont issus. Il en ressort un ou plusieurs pics XPS aux énergies de liaison de cet élément qui vont permettre l'identification des composés de surface. Le spectre du nickel métallique est présenté en *Figure II.21* à titre d'exemple. Ces raies caractéristiques se retrouvent à 869 eV pour la Ni 2p<sub>1/2</sub> avec un satellite à 859 eV et à 852,6 eV pour la Ni 2p<sub>3/2</sub> avec un satellite à 874 eV. Concernant le tungstène métallique, les signaux ressortent pour des énergies de liaisons plus basses avec une raie à 31,6 eV pour la 4f<sub>7/2</sub> et à 33,8 eV pour la 4f<sub>5/2</sub>. A noter que les raies caractéristiques à chaque élément sont décalées dans le cas d'oxyde ou d'hydroxyde.

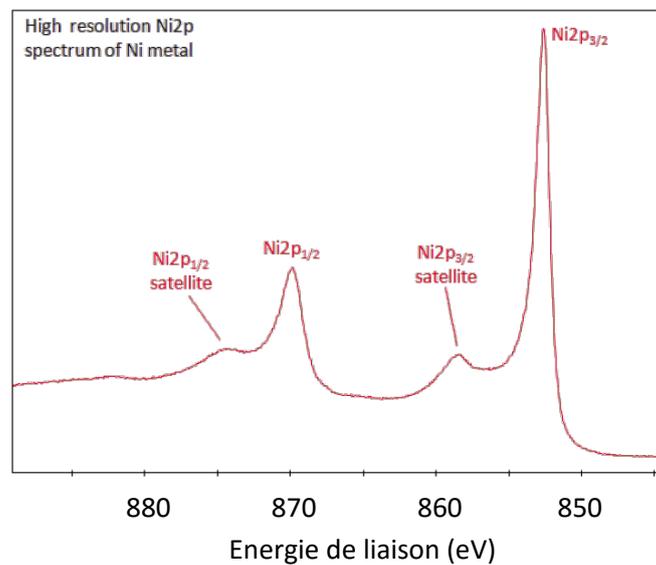


Figure II.21 : Spectres XPS correspondants au nickel métallique et issu de la banque de donnée Thermo Scientific XPS

### C. Mesure de la microdureté

La microdureté Vickers est obtenue pour chaque échantillon à l'aide d'un microindenteur de type Shimatzu sous une charge de 0,2 kg. Le pénétrateur est une pyramide à base carrée et d'angle au sommet de 148° qui est appliqué pendant une durée de 20 s à la surface du matériau (cf. *Figure II.22*). La microdureté  $H_v$  est alors calculée à l'aide de la taille de l'empreinte réalisée telle que :

$$H_v = \frac{1}{g} \times \frac{2 \times F \times \sin(74)}{d^2} \quad (\text{II.15})$$

Avec  $g$  la constante de gravitation,  $F$  la force appliquée et  $d$  la moyenne des deux diagonales (m). Douze mesures de microdureté sont réalisées par échantillon afin de pouvoir évaluer la répétabilité des mesures. Les deux valeurs extrêmes sont éliminées et une valeur moyenne est donc obtenue sur dix mesures. Cette moyenne est obtenue en Vickers et est convertie en GPa selon la formule suivante :

$$H_v(GPa) = H_v(Vickers) \times 9,81 \times 10^3 \quad (II.16)$$

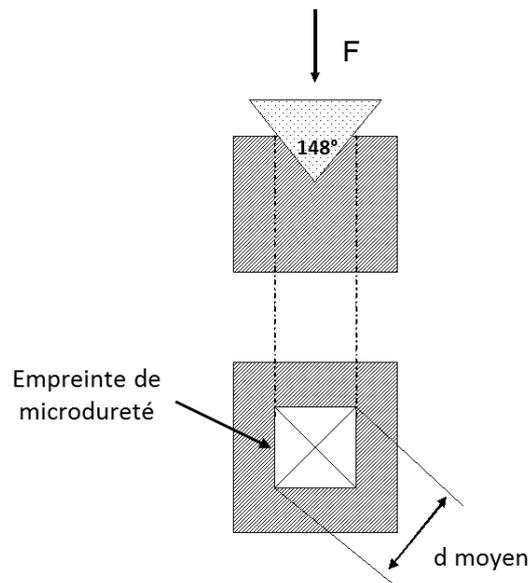


Figure II.22 : Représentation d'un essai de microdureté Vickers

## D. Techniques d'analyses électrochimiques

### D.I. Essais potentiodynamiques

Les différents essais potentiodynamiques ont été réalisés en milieu acide sulfurique molaire ( $H_2SO_4$ ) dont le pH a pu être ajusté à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium 1,6 M (NaOH). Une représentation schématique du montage à trois électrodes utilisé est représentée en Figure II.23.

L'échantillon est placé à l'électrode de travail et la contre électrode est une grille en platine de grande surface. L'électrode de référence est une électrode au sulfate saturé (ESS) avec un potentiel de 0,655 V/ESH. Ces trois électrodes sont reliées à un potentiostat Bio-Logic SP 300.

## CHAPITRE II – METHODES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Avant chaque essai de polarisation, la solution sous agitation magnétique est portée à une température de 20°C à l'aide d'un thermostat/cryostat et est désaérée pendant 1h par barbotage d'argon. Par la suite, le protocole utilisé est divisé en deux étapes. Dans un premier temps, un prétraitement cathodique est réalisé dès immersion du revêtement en partant d'un potentiel de -40 mV/E<sub>ab</sub> jusqu'à -500 mV/ESH avec une vitesse de balayage de 5 mV/s afin d'éliminer la couche d'oxyde possiblement formée et la contamination de surface. La deuxième étape comprend l'enregistrement des courbes de polarisation de -500 mV/ESH à 2 V/ESH et une vitesse de balayage de 0,5 mV/s. Chaque essai est répété deux fois afin de s'assurer de la bonne reproductibilité des résultats.

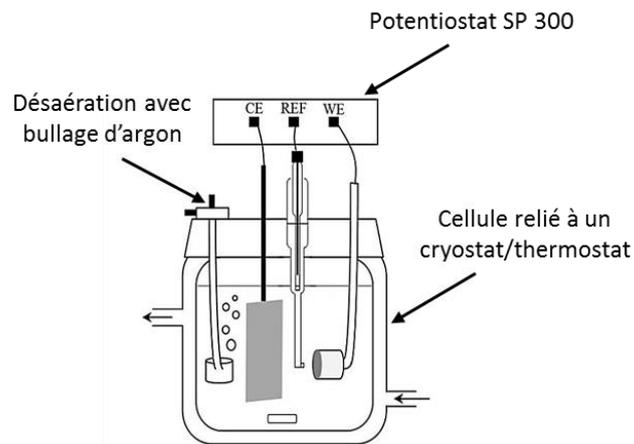


Figure II.23 : Schéma du montage utilisé pour les essais de corrosion en milieu acide désaéré

Différents paramètres peuvent alors être déduits des courbes de polarisation et sont illustrés en Figure II.24 avec un exemple de courbe de polarisation obtenue sur le substrat nickel dans le milieu acide sulfurique molaire ajusté à pH 3. La détermination de la densité de courant de corrosion ( $j_{corr}$ ) et du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) à partir de la méthode de Tafel est illustrée sur la Figure II.24 b). Les différents paramètres caractérisant le comportement en corrosion dans le domaine anodique sont détaillés sur la Figure II.24. La densité de courant critique ( $j_{crit}$ ) et le potentiel critique ( $E_{crit}$ ) sont définis sur le pic de dissolution anodique. Le potentiel de passivité ( $E_{pass}$ ) correspond au potentiel auquel la transition entre les domaines de passivation et passivité prend lieu et la densité de courant passive ( $j_{pass}$ ) est définie à partir du palier formé dans le domaine de passivité.

Afin de traduire le comportement dans le domaine cathodique, la densité de courant en fonction des différentes situations d'étude sera évaluée à un potentiel intermédiaire de référence de -0,35 V/ESH. Ce potentiel a été choisi de façon à être suffisamment décalé par rapport au potentiel de corrosion, sans aller trop loin dans le domaine cathodique pour éviter que le dégagement de dihydrogène perturbe les valeurs de courant mesurées.

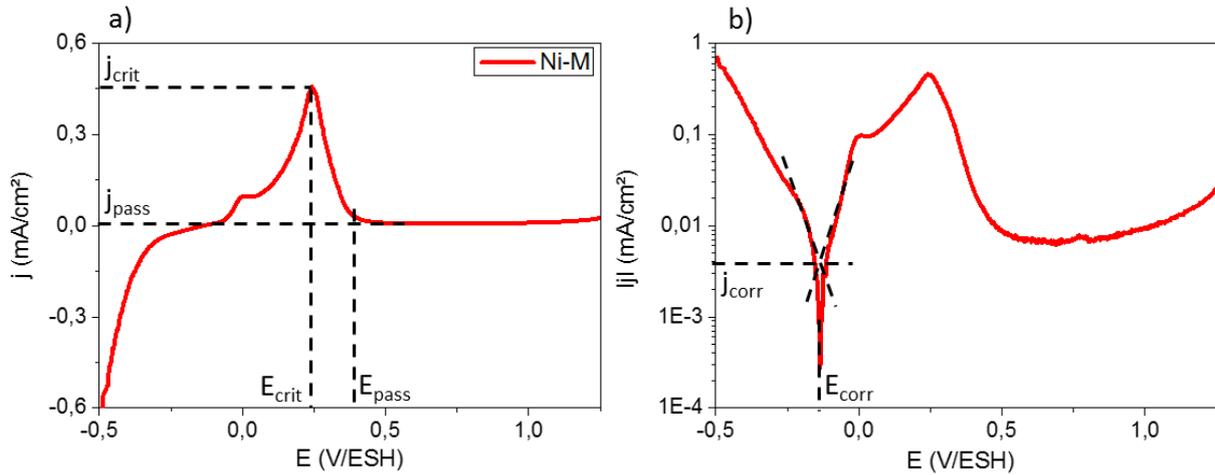


Figure II.24 : Courbes de polarisation obtenues sur le substrat Ni-M après polissage 4000 et en milieu acide sulfurique molaire à pH 3 : a) Représentation linéaire et b) Représentation semi-log

Les courbes de polarisations obtenues pour tous les revêtements peuvent également permettre d'obtenir la valeur des épaisseurs de revêtement qui sont retirés lors de la dissolution anodique. Pour cela, l'aire sous le pic anodique est calculée à partir de l'intégration de ce dernier à l'aide du logiciel *Origin* pour les courbes  $j = f(t)$  correspondant à chaque dépôt sous l'hypothèse de l'absence de dissolution sélective. Une densité de charge électrique ( $Q$  en  $C/cm^2$ ) est alors obtenue et relié à l'épaisseur ( $e$  en cm) par la formule suivante :

$$e = \frac{Q \times \left( \frac{x}{2} \times \frac{M(Ni)}{\rho(Ni)} + \frac{y}{6} \times \frac{M(W)}{\rho(W)} \right)}{F} \quad (II.17)$$

Avec  $x$  la fraction atomique de Ni,  $y$  la fraction atomique de W,  $M(X)$  la masse molaire de X,  $\rho(X)$  la masse volumique de X et  $F$  la constante de Faraday prise à 94485 C/mol.

## D.II. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) au potentiel d'abandon

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique est une technique de caractérisation électrochimique dite dynamique qui va faire intervenir le facteur temps et qui va donc permettre de décomposer les différents mécanismes de corrosion mis en jeu (transfert de charges, transport de matière...).

Les différents échantillons étudiés lors des essais potentiodynamiques ont également été testés en SIE au potentiel d'abandon et dans un milieu similaire. Le type de montage utilisé reste classique et s'apparente à celui décrit dans la partie précédente (*cf. Figure II.23*). L'échantillon est polarisé autour du potentiel d'abandon par un signal de type sinusoïdal (+/- 10 mV) à différentes fréquences. Les valeurs d'impédance sont par la suite calculées à ces différentes fréquences à partir des réponses en courant et permettent de retrouver des informations sur les différents phénomènes mis en jeu et sur la vitesse de corrosion.

Les données obtenues se présentent le plus souvent sous la forme de deux diagrammes différents appelés diagrammes de Bode et de Nyquist (*cf. Figure II.25*). Les diagrammes de Bode correspondent au tracé des valeurs de modules d'impédances ( $Z(\omega)$ ) et de déphasage tension/courant obtenues en fonction des fréquences ( $f$ ). Pour les diagrammes de Nyquist, les parties réelles ( $Re(Z)$ ) et imaginaires ( $Im(Z)$ ) des impédances mesurées sont distinguées afin de pouvoir tracer l'une en fonction de l'autre ( $-Im(Z) = f(Re(Z))$ ). Les graphiques se retrouvent alors sous la forme de boucles capacitives et/ou inductives qui peuvent être reliées à des processus se déroulant à l'interface électrolyte/électrode. Différents paramètres caractéristiques peuvent ainsi être déduits de ces courbes tels que les résistances de l'électrolyte et de polarisation ( $R_e$  et  $R_p$  aux hautes fréquences) ou encore celle de transfert de charges ( $R_t$  aux basses fréquences) et pourront, par exemple, permettre d'estimer la vitesse de corrosion du système.

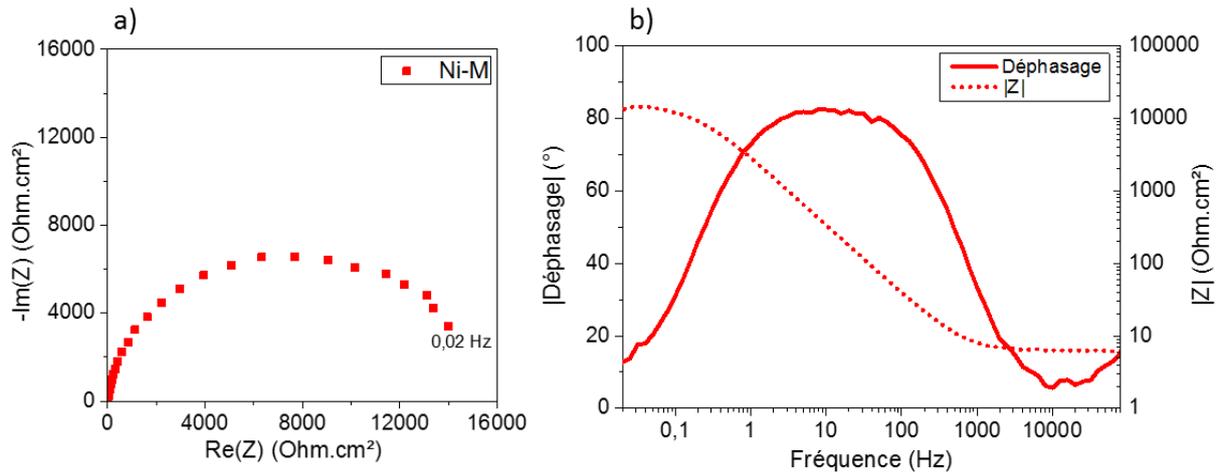


Figure II.25 : Courbes obtenues pour les essais d'impédance réalisés au potentiel d'abandon sur le substrat Ni-M en milieu acide sulfurique molaire à pH 3 : a) Représentation en diagramme de Nyquist et b) Représentation en diagramme de Bode

Des essais potentiodynamiques réalisés précédemment sur les revêtements de Ni-W électrodéposés [Shakibi Nia2014] ont permis de mettre en avant une difficulté dans l'évaluation du comportement aux environs du potentiel de corrosion. En effet, les pics de corrosion de certaines courbes présentent une forme qui rend l'utilisation de la méthode de Tafel difficile. Ainsi, il a été décidé de réaliser des études par SIE au potentiel d'abandon afin d'observer l'évolution du comportement en corrosion pour les différents alliages de Ni-W aux environs du potentiel de corrosion. Pour cela, un protocole « classique » a été mis en place avec l'immersion de l'échantillon jusqu'à stabilisation du potentiel qui est suivie par l'essai d'impédance entre 80 kHz et 0,01 Hz. Le temps de stabilisation a été pris égal à 2h en accords avec les courbes de suivi du potentiel en fonction du temps présentées ci-dessous (cf. Figure II.26).

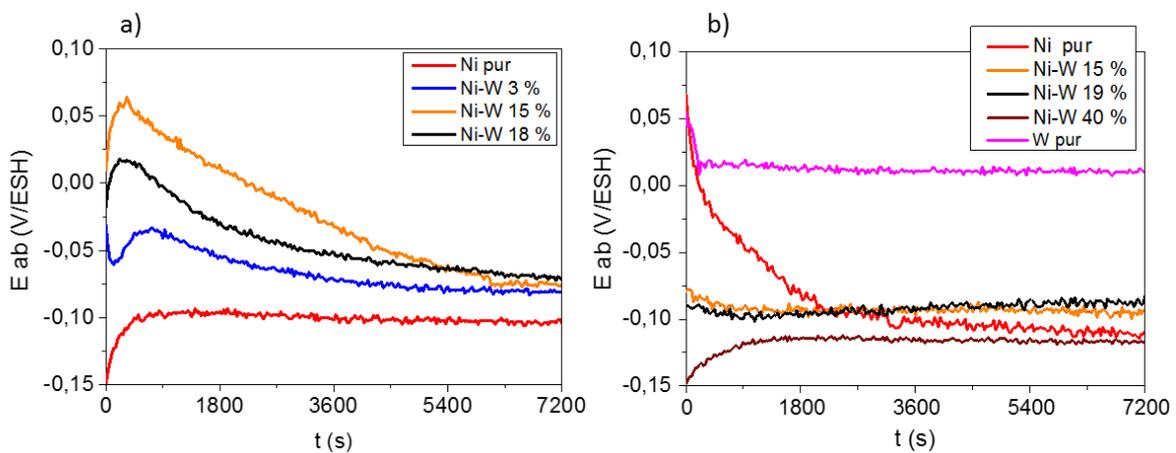


Figure II.26 : Suivi du potentiel d'abandon pour des dépôts de Ni-W a) électrodéposés poli 4000 et b) PVD

Le potentiostat utilisé est un VSP de chez Biologic et les différents paramètres du protocole sont fixés comme précisé après : « Single Sine » ;  $N_d = 10$  ;  $V_a = 10$  mV et  $N_a = 30$ .

#### D.IV. Préparation de surface

En plus de l'étape de prétraitement cathodique, un protocole de préparation de surface a notamment été réalisé sur les électrodépôts avant les différents tests électrochimiques. En effet, les revêtements électrodéposés proposent des rugosités de surface importantes et bien différentes en fonction de la teneur en W (cf. Figure II.27). Ainsi, dans le but de comparer les comportements électrochimiques des différents électrodépôts avec une rugosité de surface similaire, les échantillons ont été analysés brut de dépôt et après un polissage mécanique de surface au grade 4000.

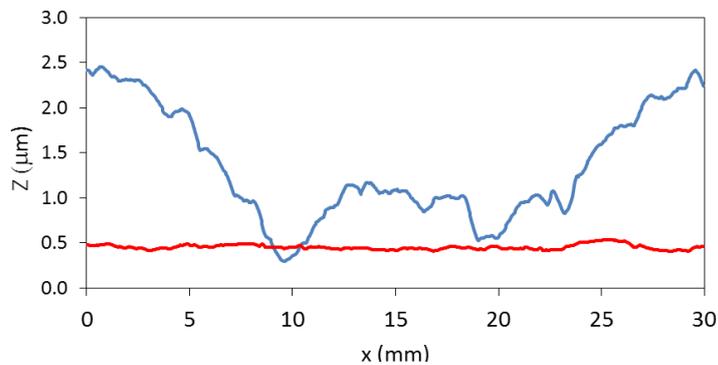


Figure II.27 : Profils de rugosités de surfaces obtenus sur les électrodépôts bruts de Ni pur et de Ni-W 15 % at. en W avec des analyses AFM [Shakibi Nia 2014]

Il est possible de préciser que de précédents tests de préparation de surface basés sur le polissage électrolytique ont été réalisés afin d'éviter un écrouissage de surface des échantillons [Shakibi Nia 2014]. Néanmoins, les différents essais n'ont pas été concluants vraisemblablement liés à la passivation du W dans le milieu utilisé (aide sulfurique + méthanol). Dans cette étude, un autre type de préparation de surface basé sur le polissage vibratoire a également été testé mais les résultats obtenus et les problèmes rencontrés n'ont pas permis d'aboutir à son utilisation.

Concernant les revêtements PVD, leurs faibles épaisseurs d'environ 10  $\mu\text{m}$  n'ont pas permis de réaliser un polissage de surface et ces derniers ont donc été étudiés brut de dépôt. De plus, ces échantillons présentent une rugosité de surface faible et beaucoup moins disparate que les électrodépôts. Ceci entraîne alors une influence moindre de la rugosité de surface lors de la comparaison des comportements électrochimiques pour les différentes teneurs en W.

## **Synthèse**

Deux techniques de dépôt sont utilisés afin d'élaborer les alliages de Ni-W : l'électrodéposition et la pulvérisation cathodique magnétron. Différents paramètres (composition de la solution ou paramètres électriques) sont utilisés pour faire varier la teneur en W dans les dépôts. Concernant la pulvérisation cathodique magnétron, deux cibles pures de nickel et tungstène sont utilisées et reliées chacune à un générateur. Le taux de W inséré dans les alliages est fonction de la puissance du générateur relié au tungstène avec une puissance fixée pour celui relié à la cible de nickel.

Une fois ces revêtements obtenus, ces derniers sont caractérisés par plusieurs techniques microstructurales et chimiques afin de déterminer différents paramètres comme la composition, la texture cristallographique, la taille de grains, la nature des joints de grains, la rugosité de surface ou encore la nature et la quantité des éléments contaminants.

Par la suite, l'influence de l'incorporation du W et de l'état métallurgique qui en découle sur les propriétés mécaniques et électrochimiques est étudiée. Des essais de microdureté Vickers sont réalisés pour analyser les propriétés mécaniques alors que des essais potentiodynamiques et d'impédances sont utilisés pour caractériser le comportement électrochimique.

**Chapitre III : Influence du procédé d'élaboration sur  
l'état métallurgique des alliages de Ni-W**

## Introduction

Durant l'étude bibliographique réalisée en Chapitre I, il a été possible de voir que l'électrodéposition et la pulvérisation cathodique magnétron sont deux techniques qui permettent d'élaborer des alliages nanostructurés et plus particulièrement des revêtements de Ni-W. La microstructure et la composition des dépôts obtenus peuvent alors varier en fonction des paramètres imposés et de la technique utilisée. En effet, l'ajout de W dans les électrodépôts va permettre de diminuer fortement la taille de grains en passant d'une échelle micrométrique à une taille nanométrique [Schuh2003, Shakibi Nia2014a]. Au contraire, les revêtements réalisés par PVD vont présenter une nanostructuration dès le Ni pur qui va moins évoluer avec l'ajout de W [Aljohani2013, Borgia2011]. Malgré cela, certains aspects restent moins bien définis et il est nécessaire de caractériser plus en détail ces deux types d'alliages afin d'obtenir des informations supplémentaires sur la texture cristallographique, la nature des joints de grains ou les contaminations...

Dans ce chapitre, nous allons donc comparer l'état métallurgique d'alliages de Ni-W de compositions similaires élaborés par électrodéposition et par pulvérisation cathodique magnétron. Une étude menée au laboratoire a montré que le taux maximum de W accessible par électrodéposition était de 18 % at. avec la méthode et le bain utilisé [Shakibi Nia2014a]. Pour la pulvérisation cathodique, une gamme de composition plus large a pu être explorée allant du Ni pur au W pur. Plusieurs techniques d'analyse et de caractérisation ( $\mu$ Fluo-X, SIMS, SDL, TDS et EDX) ont été utilisées afin d'évaluer l'impact des deux procédés d'élaboration sur la composition et la contamination dans les différents alliages. Une étude microstructurale et multi-échelle a été réalisée en partant d'analyses globales comme la DRX jusqu'à des techniques plus locales comme le MEB, le MET ou bien l'EBS. Ces différentes analyses ont permis de remonter à différents paramètres métallurgiques tels que la taille de grains, la texture cristallographique, la nature des joints de grains, le paramètre de maille mais également de mettre en évidence des défauts structuraux.

Des recuits thermiques ont également été effectués à différentes températures sur un électrodépôt de Ni-W afin d'élargir la gamme des états métallurgiques. Une démarche expérimentale identique à celle décrite précédemment a alors été utilisée afin de les caractériser chimiquement et aux différents échelles microstructurales.

<b>A. Composition des alliages de Ni-W obtenus par électrodéposition et pulvérisation cathodique magnétron .....</b>	<b>93</b>
A.I. Relation entre paramètres d'élaboration et teneur en tungstène .....	93
A.I.1. Cas des électrodépôts de Ni-W .....	93
A.I.2. Cas des revêtements de Ni-W PVD .....	95
A.II. Evaluation des contaminations dans les alliages de Ni-W .....	96
<b>B. Caractérisation microstructurale et comparaison à iso-composition des revêtements de Ni-W</b>	<b>100</b>
B.I. Morphologie de surface et homogénéité des dépôts.....	100
B.II. Analyse de la structure cristallographique.....	106
B.III. Analyse de la taille de grains .....	111
B.IV. Nature des joints de grains .....	116
B.V. Effet du tungstène sur le paramètre de maille .....	120
B.VI. Synthèse.....	121
<b>C. Impact des traitements thermiques sur les alliages électrodéposés de Ni-W 15 % .....</b>	<b>122</b>
C.I. Analyse de la structure cristallographique.....	122
C.II. Analyse de la taille de grains .....	125
C.III. Homogénéité des dépôts .....	129
C.IV. Nature des joints de grains .....	133
C.V. Evaluation du paramètre de maille.....	141

## A. Composition des alliages de Ni-W obtenus par électrodéposition et pulvérisation cathodique magnétron

### A.I. Relation entre paramètres d'élaboration et teneur en tungstène

#### A.I.1. Cas des électrodépôts de Ni-W

Comme précisé dans le Chapitre II, différentes teneurs en W ont été sélectionnées pour les alliages de Ni-W électrodéposés (Ni-W ED) en fonction des propriétés qui ont été évaluées lors de la thèse de Niusha Shakibi Nia [Shakibi Nia2014a]. Ainsi, les teneurs 0, 3, 15 et 18 % at. en W ont été retenues et ce principalement en raison de la bonne homogénéité et de la faible contamination par les éléments légers (essentiellement H et O) des dépôts obtenus. Les paramètres de dépôt pour ces échantillons ont été rappelés dans le chapitre précédent (*cf. A.I.3 ; Tableau II.2*). La teneur en tungstène dans chaque dépôt a été évaluée par micro-Fluorescence X et les résultats sont regroupés dans le *Tableau III.1* avec les différentes conditions d'élaboration.

*Tableau III.1 : Evolution de la teneur en tungstène (Fluorescence X) dans les alliages de Ni-W électrodéposés*

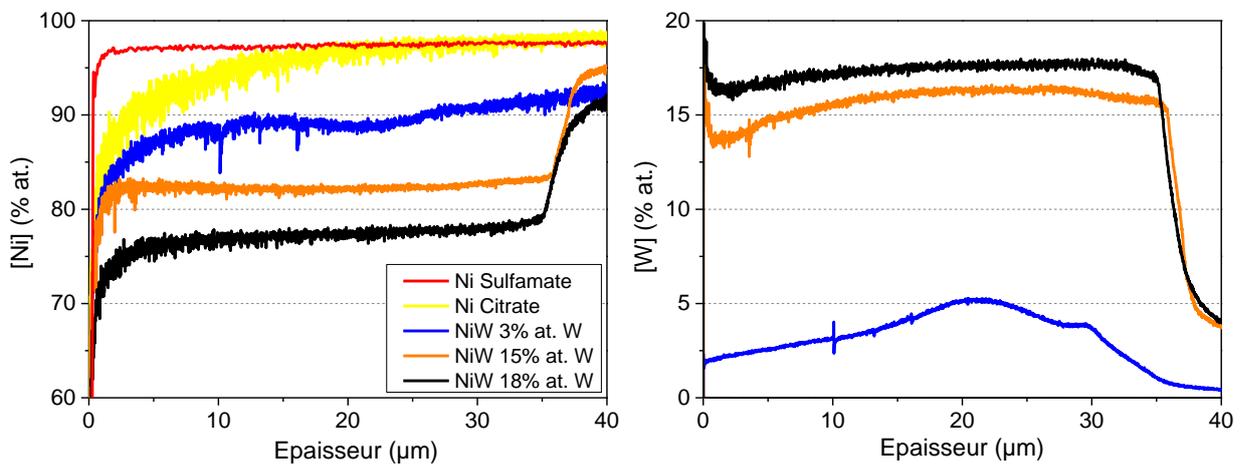
<b>Nom du dépôt</b>	<b>[W] (% at.) <math>\mu</math>-Fluo X</b>	<b>Régime</b>	<b>Bain</b>	<b><math>j_c</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>j_a</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>j_m</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>t_c</math> (ms)</b>	<b><math>t_a</math> (ms)</b>
C50 (Sulfamate)	0	Continu	Nickel sulfamate	-	-	50	-	-
Ni50c65a (Citrate)	0	Continu	a sans Tungstate	-	-	50	-	-
NiW74p65a	3 +/- 1	Pulsé inverse	a	100	100	74	20	3
NiW50c65a	15 +/- 2	Continu	a	-	-	50	-	-
NiW84p65a	18 +/- 1	Pulsé inverse	e	100	25	84	20	3

Il est possible de noter que deux dépôts de nickel différents ont été synthétisés. En effet, le nickel pur provenant du bain Citrate montre une contamination élevée par le carbone (*cf. Partie A.II.*) et le nickel au bain Sulfamate servira donc de référence en tant que dépôt pur moins contaminé.

CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCEDE D'ELABORATION SUR L'ETAT METALLURGIQUE DES ALLIAGES DE NI-W

L'homogénéité des dépôts en fonction de l'épaisseur a été étudiée par SDL. La *Figure III.1* montre la répartition du nickel et du tungstène en épaisseur pour différentes compositions d'alliage en comparaison avec les deux dépôts de nickel pur. Les teneurs estimées après étalonnage (*cf. Chapitre II*) sont en accord avec celles déterminées par  $\mu$ -Fluo X. A noter que les signaux obtenus sur les tous premiers microns ne sont réellement significatifs en raison d'effets liés à la rugosité et à la contamination de surface qui vont entraîner une surestimation de la contamination.

Le dépôt de nickel pur réalisé en bain sulfamate montre une parfaite uniformité de la teneur en nickel sur toute l'épaisseur, suggérant une faible contamination de ces dépôts. Au contraire, le dépôt de nickel obtenu avec le bain citrate présente une répartition moins homogène notamment dans les premiers microns. Concernant les alliages de Ni-W, les différents dépôts montrent une répartition en nickel homogène même si le revêtement à 3 % at. en W semble être légèrement moins uniforme que les autres. En effet, la moins bonne homogénéité de l'électrodépôt de Ni-W 3 % se confirme avec la présence d'un enrichissement en W dans les premiers stades de formation du dépôt. Pour les autres alliages, la teneur en W est homogène dans l'épaisseur du film à l'exception des premiers microns. Ces résultats nous ont notamment poussés à réaliser un polissage mécanique de surface afin de retirer les premiers microns des revêtements afin de travailler sur la partie plus homogène en composition des dépôts.



*Figure III.1 : Analyse des éléments d'alliage par SDL pour les dépôts de Ni-W électrodéposés*

### A.1.2. Cas des revêtements de Ni-W PVD

Le choix des paramètres de pulvérisation afin de contrôler la composition en W a été explicité en Chapitre II. Ceux-ci sont rappelés dans le *Tableau III.2* avec les compositions souhaitées et celles obtenues par  $\mu$ -Fluo X.

Les valeurs mesurées sont assez proches de celles attendues et vont ainsi permettre la comparaison à iso-composition avec les électrodépôts, conformément à notre objectif. De plus, une très faible dispersion de composition est obtenue pour une composition donnée avec des teneurs en W identiques à 0,1 % at. près.

*Tableau III.2 : Evolution de la teneur en tungstène dans les alliages de Ni-W PVD*

<b>Nom du dépôt</b>	<b>% at. en W attendu</b>	<b>Puissance à appliquer à la cible de W (Watt)</b>	<b>[W] (% at.) mesuré par <math>\mu</math>-Fluo X</b>	<b>[W] (% at.) mesuré par SDL</b>
Ni0Ni2	0	0	0	0
NiW3Ni1	3	17,01	2,2 +/- 0,1	2,4
NiW15Ni1	15	97,06	15,3 +/- 0,1	12,7
NiW18Ni1	18	120,73	19,4 +/- 0,1	16,2
NiW40Ni1	35	296,15	40,9 +/- 0,2	32
W100Ni2	100	1 A	98,13 +/- 0,1	/

Des analyses SDL ont également été réalisées sur les revêtements PVD de Ni-W. Les résultats pour le nickel et le tungstène sont présentés en *Figure III.2*. Ces derniers montrent une bonne homogénéité de la composition sur l'ensemble de l'épaisseur des revêtements avec une uniformité qui semble meilleure que pour les électrodépôts. De plus, une augmentation de l'épaisseur des dépôts de Ni-W est observée avec l'incorporation de tungstène pour une durée de dépôt donnée. Ce phénomène peut notamment s'expliquer par une élévation du taux de pulvérisation avec l'augmentation de la teneur en W [Kurz2013, Welzel2011] menant ainsi à l'accroissement de la vitesse de déposition et donc à des revêtements plus épais. Pour le nickel pur, l'épaisseur observée n'étant que de 6  $\mu$ m, une nouvelle série de dépôts plus longue a été effectuée dans le but d'obtenir des échantillons d'une épaisseur aux alentours de 10  $\mu$ m et donc de pouvoir travailler à iso-épaisseur pour les dépôts PVD.

De plus, et contrairement aux électrodépôts, il semble que les teneurs en W déterminées par SDL soient inférieures aux valeurs qui ont pu être déterminées en  $\mu$ -Fluo X et que l'écart augmente de plus en plus avec la teneur en W (de 3 à 8 % at.). Les analyses des dépôts PVD ayant été effectuées plusieurs mois après celles des électrodépôts, des différences dans l'étalonnage ont pu aboutir à une droite d'étalonnage différente de celle obtenue pour les électrodépôts et donc à ce type de désaccords pour la série d'analyse des échantillons PVD.

La SDL nous a donc permis de vérifier l'homogénéité de la composition dans l'épaisseur des différents revêtements de Ni-W. Par la suite, les teneurs en W prises en compte seront basées sur les mesures réalisés par  $\mu$ -Fluo X.

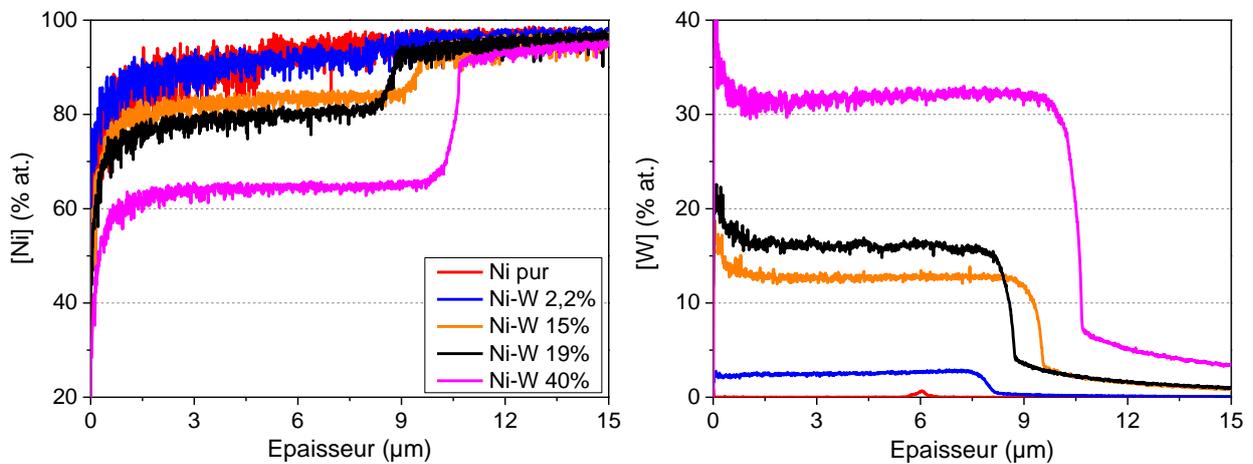


Figure III.2 : Analyse des éléments d'alliage par SDL pour les dépôts de Ni-W PVD

## A.II. Evaluation des contaminations dans les alliages de Ni-W

La contamination dans les alliages de Ni-W a tout d'abord été évaluée par  $\mu$ -Fluo X et SDL. Pour les électrodépôts, ces analyses n'ont pas montré de contamination significative par des éléments métalliques. Cependant, la présence d'intermédiaires réactionnels et de complexes contenant de l'hydrogène, du carbone, de l'azote ou de l'oxygène et intervenant dans les processus d'électrodéposition peut conduire à l'incorporation d'éléments légers. Les profils SDL des éléments précédemment cités sont donnés en *Annexe III.1* et mettent en évidence une surestimation de la contamination de surface qui fausse la quantification sur les premiers microns comme évoqué précédemment. La présence de micro-fuites, liées à la rugosité des échantillons, peut notamment expliquer les signaux élevés de l'azote et l'oxygène.

CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCEDE D'ELABORATION SUR L'ETAT METALLURGIQUE DES ALLIAGES DE NI-W

Par la suite, les profils obtenus pour le carbone mettent en avant une contamination plus importante pour les dépôts obtenus avec un bain Citrate en comparaison du bain Sulfamate. En particulier, la contamination déterminée pour le Ni pur Citrate est bien supérieure à celle pour le Ni pur Sulfamate. Néanmoins, dans la mesure où nous ne disposons pas d'étalons suffisamment riches en ces éléments légers, ces derniers ne peuvent pas être quantifiés et les valeurs sont uniquement données à titre comparatif.

Concernant les revêtements PVD, une première évaluation de la contamination a été réalisée par  $\mu$ -Fluo X et a pu mettre en avant la présence de fer et d'argon. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le *Tableau III.3* et illustrés en *Figure III.3*.

*Tableau III.3 : Résultats des contaminations par le fer et l'argon obtenues par  $\mu$ -Fluo X dans les alliages de Ni-W PVD*

<b>Nom du dépôt</b>	<b>[W] (% at.)</b>	<b>[Fe] (% at.)</b>	<b>[Ar] (% at.)</b>
NiONi2	0	0,09 +/- 0,01	0,05 +/- 0,02
NiW3Ni1	2,2	0,11 +/- 0,01	0,09 +/- 0,03
NiW15Ni1	15,3	0,15 +/- 0,05	0,17 +/- 0,01
NiW18Ni1	19,4	0,23 +/- 0,02	0,47 +/- 0,02
NiW40Ni1	40,9	0,16 +/- 0,01	1,93 +/- 0,2
W100Ni2	98,13	0,17 +/- 0,01	1,70 +/- 0,2

La *Figure III.3 a)* montre que l'ajout de W semble entraîner une augmentation de la teneur en contaminants avec un effet beaucoup plus marqué pour l'argon et des valeurs qui restent assez faibles pour le fer (< 0,25 % at.). Les profils SDL obtenus pour le fer sont données en *Figure III.3 b)* et sont en bon accord avec les valeurs obtenues par  $\mu$ -Fluo X. La présence du Fe dans les revêtements PVD peut vraisemblablement s'expliquer par la pulvérisation collatérale de l'enceinte de dépôt sous vide lors du procédé d'élaboration. Pour l'argon, l'utilisation de ce dernier en tant que gaz porteur et pour pulvériser la cible va permettre l'incorporation de ces ions au sein de la couche de manière plus ou moins importante. Des études menées par Winters *et al.* sur le nickel ont notamment pu mettre en évidence un mécanisme de physisorption de l'argon lors du procédé de pulvérisation entraînant ainsi le piégeage de ce dernier dans les films [Winters1967]. L'application d'une polarisation négative au substrat peut permettre de contrôler la teneur en Ar. En effet, une activation de la désorption des atomes d'argon adsorbés en extrême surface du substrat peut alors être réalisée par les ions incidents [Leamy1978, Winters1967].

Concernant l'augmentation générale de la contamination avec l'ajout de W, elle semble pouvoir être reliée au taux de pulvérisation qui est plus élevé dans ces conditions. Ainsi, une pulvérisation plus importante des atomes de fer de l'enceinte et un piégeage plus nombreux des ions  $Ar^+$  pourront être observés.

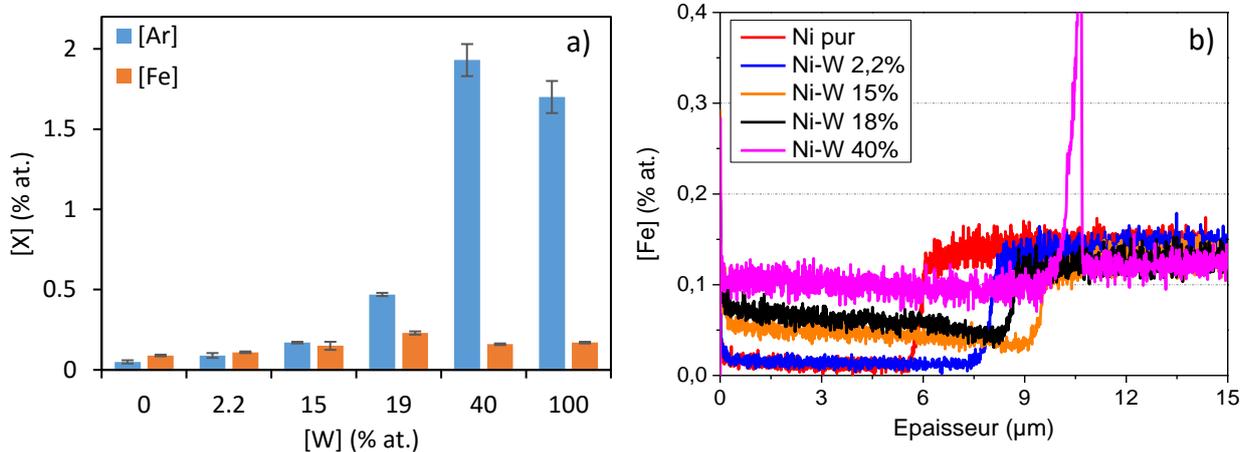


Figure III.3 : a) Evolution de la contamination par l'argon et le fer en  $\mu$ -Fluo X et b) Analyse de la contamination par le fer en SDL au sein des revêtements de Ni-W réalisés par PVD

Pour les films réalisés par PVD, la contamination par l'oxygène se retrouve également dans la littérature et est généralement issue de la présence d'une atmosphère résiduelle dans l'enceinte de dépôt ou de la contamination des cibles à pulvériser [Jin2011, Mühlbacher2012, Tang2012]. Dans cette étude, les problèmes de micro-fuites rencontrés en SDL n'ont pas permis d'évaluer quantitativement la pollution par cet élément. Néanmoins, une comparaison avec les résultats obtenus pour les électrodépôts (cf. Annexe III.2) semble indiquer une contamination plus importante en O pour les revêtements PVD.

Ce phénomène a été étudié plus précisément à l'aide d'analyses SIMS en mode profil sur les Ni-W 15 % ED et PVD. Ces dernières ont été réalisées par M. Denis Mangin de l'Université de Lorraine. Les résultats obtenus seront exploités uniquement de manière qualitative afin de comparer les deux échantillons testés. Les spectres pour l'argon et l'oxygène sont présentés en Figure III.4. Concernant l'argon, le signal détecté pour l'électrodépôt correspond au bruit de l'appareillage et indique donc une absence de cet élément. Au contraire, une contamination environ cent fois plus importante est observée pour le revêtement PVD. Un comportement similaire est également observé pour l'oxygène avec des valeurs huit à dix fois plus importante pour le revêtement PVD par rapport à l'électrodépôt. De plus, les contaminations par l'oxygène dans les deux revêtements semblent être nettement supérieures à ce qui a été détecté pour l'argon.

Ainsi, une contamination par ces deux éléments est confirmée pour les échantillons PVD avec des teneurs nettement plus importantes comparés aux électrodépôts. Des analyses complémentaires sont cependant nécessaires afin de quantifier cette pollution.

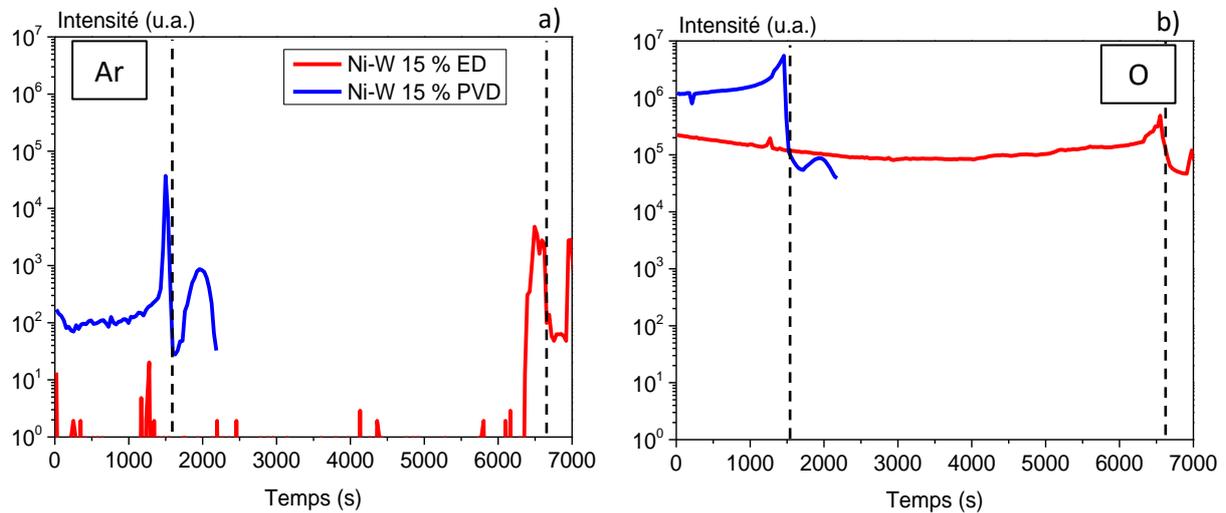


Figure III.4 : Profils SIMS obtenus pour a) l'argon et b) l'oxygène sur des alliages de Ni-W 15 % ED et PVD

La contamination des électrodépôts de Ni-W par les éléments légers présents dans le bain a été évaluée par différentes techniques lors de précédents travaux réalisés au laboratoire [Shakibi Nia2014a]. Des études par SIMS en mode profil sur les dépôts de Ni et Ni-W élaborés avec le bain citrate ont notamment permis de mettre en évidence une contamination homogène par l'oxygène et l'hydrogène et une pollution plus marquée en surface pour le carbone. Concernant le nickel Sulfamate, une contamination très faible et homogène a pu être mise en évidence [Godon2010]. Des analyses par extraction à chaud (TDS) ont également été réalisées sur les électrodépôts afin de quantifier plus précisément l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le carbone. Cependant, cette technique n'a pas pu être utilisée pour doser le taux d'oxygène dans les revêtements PVD en raison de leur trop faible épaisseur et donc quantité de matière à analyser. Les résultats obtenus pour les électrodépôts sont présentés dans le Tableau III.4 et confirment que l'utilisation d'un bain Citrate mène à une contamination plus importante avec la comparaison entre les deux revêtements nickel purs issus de deux bains différents. De plus, les résultats montrent que les niveaux de contamination dépendent largement des conditions d'élaboration [Shakibi Nia2014a]. En particulier, un pic de contamination par H, N et O a été observé pour l'alliage de Ni-W 10 % ce qui nous a conduit à ne pas sélectionner cette composition et celles autour pour cette étude.

## CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCÉDE D'ÉLABORATION SUR L'ÉTAT METALLURGIQUE DES ALLIAGES DE NI-W

*Tableau III.4 : Contaminations par H, O et N dans les électrodépôts de Ni et Ni-W élaborés avec le bain citrate et obtenues par extraction à chaud*

<b>Nom de dépôt</b>	<b>[W] (% at.)</b>	<b>[H] (wt. ppm)</b>	<b>[O] (wt. ppm)</b>	<b>[N] (wt. ppm)</b>	<b>[C] (wt. ppm)</b>
C50	0	1	25	/	5
Ni50c65a	0	43,5	64,5	46,5	225
NiW74p65a	3	33,5 +/- 1	336 +/- 38,2	49 +/- 5,6	27
NiW50c65a	15	83 +/- 3,6	381 +/- 33,6	151,5 +/- 11,23	43
NiW84p65e	18	51 +/- 3,2	382,5 +/- 20,2	27 +/- 15,6	5

Les résultats confirment que la contamination des électrodépôts de Ni et Ni-W dépend fortement de la composition du bain et/ou de la présence d'additifs comme cela a déjà pu être observé lors de précédentes études [Juskenas2009, Natter1998, Schuh2003, Shakibi Nia2014b, Yamasaki1998]. L'augmentation des teneurs en oxygène et carbone suggère une contamination principalement liée à l'utilisation du tungstate de sodium et du citrate de sodium respectivement. De plus, la présence d'autres espèces comme l'ammoniac va également permettre l'incorporation des éléments légers comme l'azote ou l'hydrogène.

Ainsi, les résultats présentés dans cette partie ont permis de montrer la présence principale d'argon, de fer et d'oxygène au sein des revêtements PVD de Ni-W. Concernant les électrodépôts, de faibles teneurs en éléments légers C, H, N et O ont principalement été détectées. Une forte corrélation entre le procédé d'élaboration et le type de contaminations peut donc être mise en avant dans les alliages de Ni-W.

### **B. Caractérisation microstructurale et comparaison à iso-composition des revêtements de Ni-W**

#### **B.I. Morphologie de surface et homogénéité des dépôts**

L'influence du procédé d'élaboration sur la morphologie des alliages de Ni-W a tout d'abord été étudiée à l'aide d'observations de surface puis en coupe transverse par différents types de microscopie (optique (MO), électronique à balayage (MEB) et à force atomique (AFM)).

La Figure III.5 rassemble les micrographies MEB de surface des différents échantillons obtenus par électrodéposition et PVD. Les dépôts de nickel Sulfamate et Citrate présentent une morphologie de type pyramidal avec des entités plus fine pour le Sulfamate. Concernant les alliages de Ni-W, ils sont formés d'entités nodulaires de formes arrondies quelle que soit la technique de synthèse utilisée (cf. *Figure III.5*). Ce type de morphologie a été rapporté dans plusieurs autres travaux sur le Ni-W électrodéposé [Detor2007a, Ruan2008, Younes2001] ou bien déposé par PVD [Borgia2011, Welzel2011, Yang2014]. Ces nodules sont rassemblés en agglomérats de plusieurs micromètres et qui sont désignés par le terme « colonies » [Ruan2008].

Dans la littérature, il a été suggéré que ces rassemblements de grains se réalisent par affinité en fonction de la texture cristallographique [Bastos2006] ou bien que les jonctions intercolonies correspondent à des hétérogénéités de composition avec la présence d'éléments légers [Paunovic1999] ou d'un enrichissement en tungstène [Ruan2008]. Ce changement de la forme des entités avec l'incorporation de W peut vraisemblablement être relié à l'affinement de la structure en accord avec les travaux précédent de Godon *et al.* sur le nickel pur dont cette étude fait notamment suite [Godon2010].

**CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCEDE D'ELABORATION SUR L'ETAT METALLURGIQUE DES ALLIAGES DE NI-W**

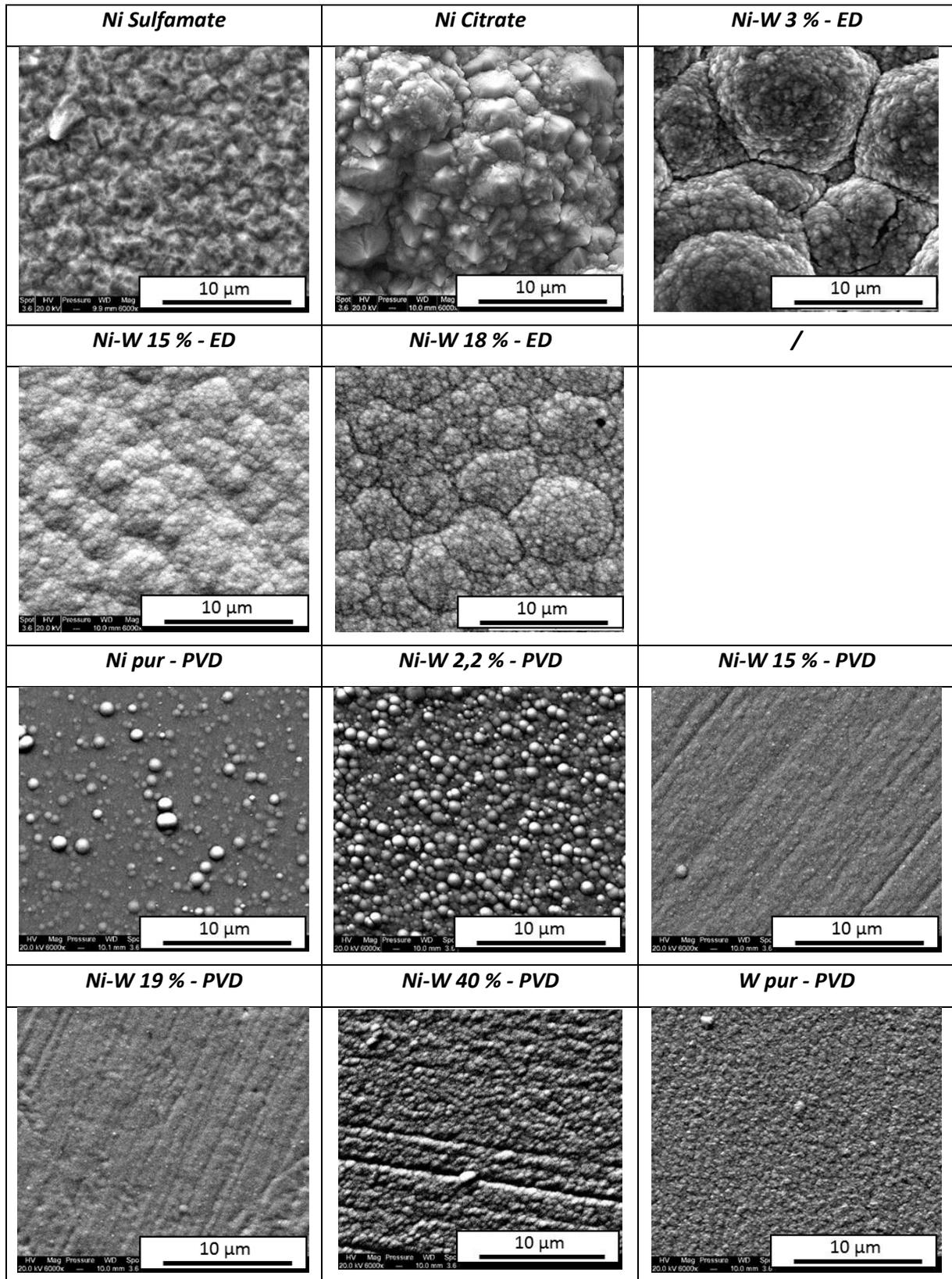


Figure III.5 : Morphologies de surface des dépôts de Ni-W élaborés par électrodéposition [Godon2010, Shakibi Nia2014a] et PVD (Images obtenues en électrons secondaires)

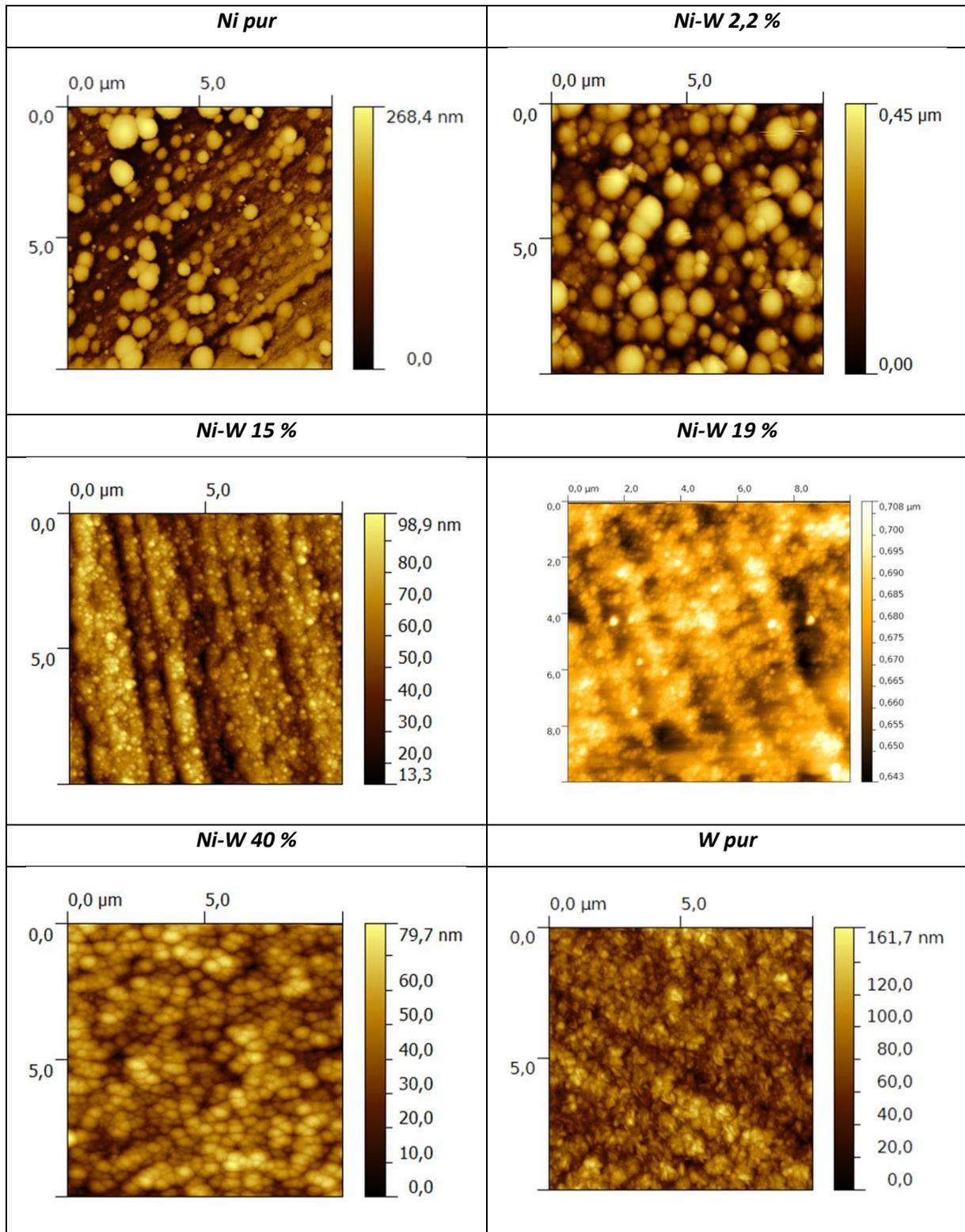
CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCEDE D’ELABORATION SUR L’ETAT METALLURGIQUE DES ALLIAGES DE NI-W

Concernant les revêtements PVD, des observations complémentaires ont été réalisées par Microscopie à Force Atomique (AFM). La rugosité moyenne ( $R_a$  en nm) et la taille moyenne des nodules sont rassemblées dans le *Tableau III.5*. Les micrographies obtenues sont présentées en *Figure III.6* et confirment la formation de plus gros nodules de surface pour les échantillons avec une faible teneur en W (Ni pur et Ni-W 2,2 %). Cependant, ces plus grosses entités se retrouvent plus localement pour le Ni pur. Par la suite, les nodules s’affinent notablement pour les teneurs en W comprises entre 15 et 19 %. Ainsi, les tendances déduites des observations MEB sont confirmées par AFM avec des rugosités et des tailles de nodules les plus fines pour les revêtements entre 15 et 19 % en W. A noter néanmoins que les valeurs de rugosité peuvent être surestimées pour les revêtements PVD les moins rugueux en raison du polissage du substrat avant dépôt. Pour le W pur, une morphologie différente est observée avec des entités de forme allongée orientés aléatoirement sur la surface en accords avec la littérature [Yang2014].

*Tableau III.5 : Evolution de la rugosité moyenne et de la taille moyenne des nodules pour différents alliages de Ni-W PVD*

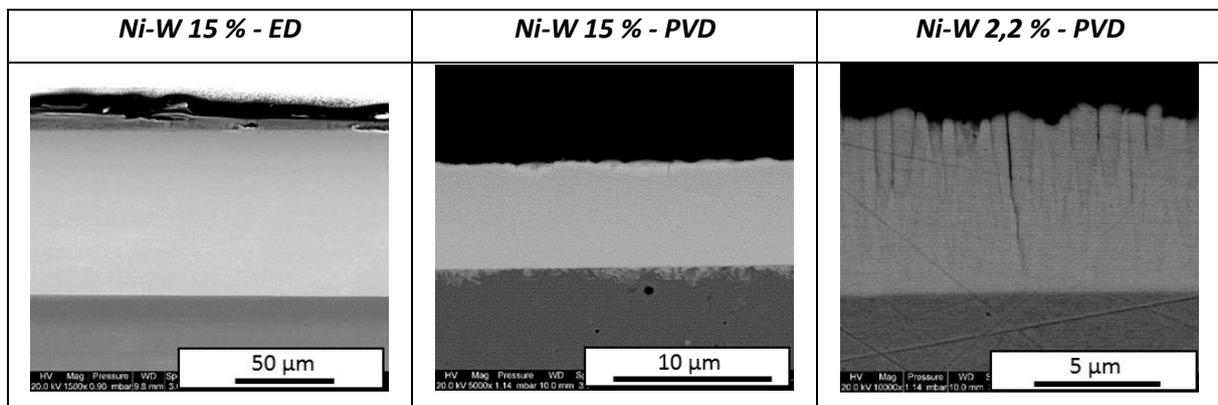
<b>Nom de l'échantillon</b>	<b><math>R_a</math> (nm)</b>	<b>Taille moyenne des entités (nodules) (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Ni pur	15	0,3
Ni-W 2,2 %	50	0,52
Ni-W 15 %	10	0,13
Ni-W 19 %	9,7	0,13
Ni-W 40 %	15	0,3
W pur	17,2	/

**CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCEDE D'ELABORATION SUR L'ETAT METALLURGIQUE DES ALLIAGES DE NI-W**



*Figure III.6 : Micrographies AFM de surface pour les différents alliages PVD de Ni- W*

L'homogénéité des couches de Ni-W a par la suite été étudiée à l'aide d'observations en coupes transverses au MEB. Les résultats obtenus pour les Ni-W 15 % ED et PVD sont présentés en *Figure III.7* à titre d'exemple et la totalité des coupes transverses sont rassemblées en *Annexe III.3*. La majeure partie des revêtements élaborés présentent une structure dense et homogène avec une bonne adhérence au substrat. De plus, Il est difficile de discerner une morphologie apparente sur les différents échantillons probablement dû au polissage mécanique lors de la préparation de surface ou à la structure trop fine. Néanmoins, une structure fibreuse perpendiculaire au substrat semble se distinguer pour le nickel pur Sulfamate en accord avec de précédents travaux [Banovic1998, Marquis2006]. Cette morphologie se retrouve également dans de précédentes études sur le Ni-W électrodéposé [Shakibi Nia2014a]. Certaines couches PVD montrent également quelques spécificités. Une structure de type colonnaire bien plus marquée que pour les autres dépôts et qui s'accompagne de quelques fissurations a pu être observée pour le Ni-W 2,2 % (cf. *Figure II.7*). Cette structure se retrouve généralement dans les dépôts PVD [Dobrzański2010] et le fait que cette dernière soit moins compacte pour cette série de dépôts peut s'expliquer à l'aide des paramètres d'élaboration. En effet, une pression critique de transition compact-colonnaire proportionnelle au rapport de la masse de l'ion sur la masse du matériau de la cible a pu être définie par Thornton et al. [Thornton1986]. En dessous de cette pression, les revêtements présentent une morphologie plus compacte alors qu'au-dessus, ils présentent un aspect colonnaire d'autant plus marqué que la pression est élevée.



*Figure III.7 : Micrographies MEB des coupes transverses obtenues pour différents alliages de Ni-W élaborés par électrodéposition et PVD (Images obtenues en électrons secondaires)*

## B.II. Analyse de la structure cristallographique

Après avoir étudié la morphologie des revêtements par microscopie, nous allons nous intéresser plus précisément à la structure de ces derniers. Pour cela, la structure cristallographique des différents dépôts a tout d'abord été évaluée par Diffraction des Rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont présentés en *Figure III.8* et les données des fiches JCPDS correspondant au nickel et au tungstène sont rassemblées en *Annexe III.4*. Les résultats pour les différents échantillons de Ni pur et de Ni-W montrent des revêtements monophasés avec une structure cristalline cubique face centrée (CFC) du nickel. Cette structure cfc qui semble être conservée avec l'ajout de W quelle que soit la technique de dépôt, même lorsque les teneurs en tungstène mesurées sont supérieures à la limite de solubilité du W dans le Ni ( $\approx 12\%$  at.). Les alliages élaborés sont donc constitués d'une solution solide de Ni(W) et les deux méthodes d'élaboration permettent d'obtenir des revêtements hors équilibre thermodynamique.

Concernant la texture cristallographique des électrodépôts, le nickel Sulfamate et le nickel Citrate présentent respectivement une orientation préférentielle  $\langle 200 \rangle$  et  $\langle NT \rangle$  (NT = Non Texturé). L'alliage de Ni-W 3 % ne présente pas de texture cristallographique spécifique (comme le Ni Citrate) tandis qu'une orientation préférentielle  $\langle 111 \rangle$  est obtenue pour les Ni-W 15 et 18 %, en accord avec les précédentes études [Detor2007a, Shakibi Nia2014a]. Ces modifications d'orientation en fonction des conditions d'électrodéposition s'expliquent généralement par des phénomènes d'inhibition de surface liés à l'adsorption de différents composés qui vont différer en fonction des paramètres appliqués (régime et densité de courant...) (cf. Chapitre 1; A.1.2.) [Amblard1979, Kolia1990, Rasmussen2006, Wineland1994].

Les revêtements PVD ne montrent pas de changement majeur d'orientation cristallographique avec l'ajout de W et ne présentent pas de texture marquée. En effet, la présence des quatre pics  $\{111\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{220\}$  et  $\{311\}$  se retrouve pour les différents alliages. Ce comportement se retrouve également dans la littérature mais de manière beaucoup plus marquée avec une prédominance du pic  $\{111\}$  et une disparition du pic 200 lors de l'ajout de W [Aljohani2013, Borgia2011, Metikoš-Huković2006]. Pour le Ni-W 40 %, la forme très bruitée du diffractogramme semble indiquer la formation d'une structure amorphe bien qu'un large pic  $\{111\}$  soit encore discernable. Concernant le W pur, les pics correspondent à la structure cubique centrée (CC) avec une prédominance du pic  $\{210\}$ .

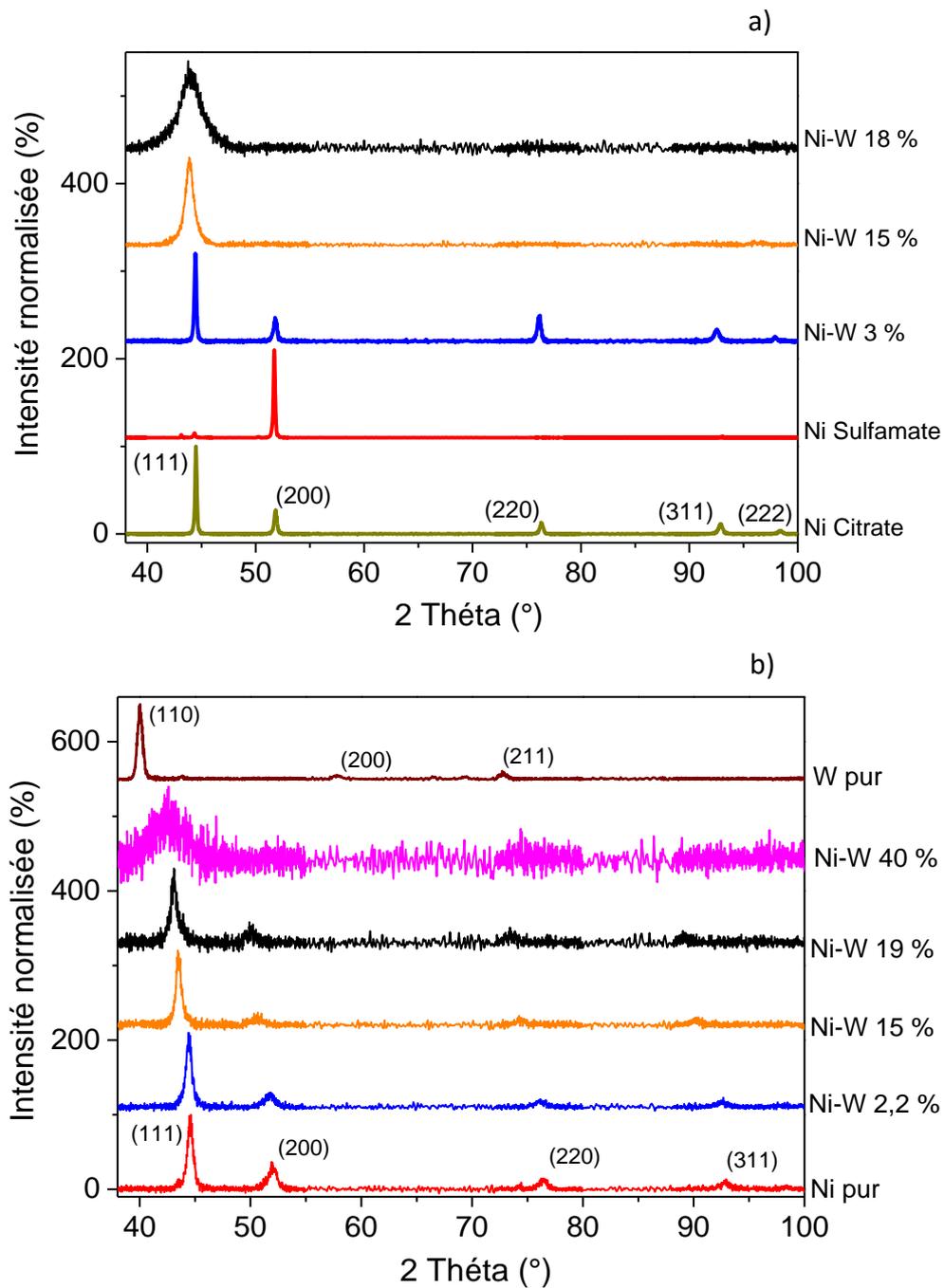


Figure III.8 : Diffractogrammes obtenus pour les différents revêtements a) Electrodeposés et b) PVD

CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCÉDE D'ÉLABORATION SUR L'ÉTAT METALLURGIQUE DES ALLIAGES DE NI-W

Afin de quantifier les tendances observées, les indices de texture cristallographique ont été déterminés pour chaque pic comme cela a été décrit dans le Chapitre II (*cf. B.I.1*). Les valeurs obtenues pour les différents dépôts sont rassemblés dans le *Tableau III.6*. Ces analyses permettent donc de mettre en évidence le changement de texture cristallographique observé pour les revêtements électrodéposés lors de l'ajout de W. Pour le dépôt de nickel sulfamate, l'indice N(200) présente une valeur bien supérieure aux autres et indique donc une orientation <200> prédominante. Les résultats obtenus pour le Ni-W 3% ne montrent pas de texture cristallographique préférentielle et seront donc classés dans la catégorie non texturé (NT). Les indices relatifs aux alliages de Ni-W à 15 et 18 % présentent une valeur non nulle uniquement pour N(111) et confirme ainsi une orientation préférentielle <111>. Concernant les revêtements PVD et quelle que soit la teneur en W, aucun indice de texture n'est réellement distinct par rapport aux autres ce qui conduit au classement de ces échantillons dans la catégorie non texturé. Il est néanmoins possible de noter que l'indice N(111) est toujours supérieur aux autres valeurs.

*Tableau III.6 : Calcul des indices de texture pour les différents dépôts de Ni et Ni-W*

Texture	Nom du dépôt	[W] (% at.)	Indice de texture				
			N(111)	N(200)	N(220)	N(311)	N(222)
200	Ni Sulfamate	0	0,11	<b>4,13</b>	0,01	0,02	0,04
NT	Ni Citrate	0	1,13	0,51	1,97	0,6	0,61
	Ni-W 3 % ED	3	1,16	0,62	1,55	0,62	0,69
111	Ni-W 15 % ED	15	<b>1,97</b>	0	0	0	0
	Ni-W 18 % ED	18	<b>1,97</b>	0	0	0	0
NT	Ni pur PVD	0	1,51	0,51	0,69	0,33	0
	Ni-W 2,2 % PVD	2,2	1,25	0,51	1,46	0,74	0
	Ni-W 15 % PVD	15,3	1,44	0,64	0,6	0,48	0
	Ni-W 19 % PVD	19,4	1,42	0,65	0,62	0,51	0

Des études plus locales de la texture cristallographique ont également été réalisées par EBSD ou par ACOM – MET en fonction de la taille de grain des revêtements. Ces analyses ont notamment permis d'obtenir les figures de pôles inverses (IPF) de chaque échantillon (*cf. Figure III.9*) et ont permis de confirmer les résultats issus de la DRX.

CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCEDE D'ELABORATION SUR L'ETAT METALLURGIQUE DES  
ALLIAGES DE NI-W

Concernant les échantillons électrodéposés, le Ni sulfamate montre bien une forte texturation selon  $\langle 200 \rangle$  alors qu'une texturation uniforme selon la direction  $\langle 111 \rangle$  est observée pour les Ni-W 15 et 18 %. Aucune texturation marquée n'est mise en avant pour le Ni Citrate et le Ni-W 3% même si la direction  $\langle 220 \rangle$  semble être prédominante en accord avec l'indice de texture  $N(220)$  le plus élevé.

Dans le cas des revêtements PVD de Ni-W, les résultats obtenus ne présentent pas de modification d'orientation avec la teneur en W mais les directions  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 200 \rangle$  semblent légèrement favorisées avec les IPF. Ces légères différences par rapport aux résultats DRX peuvent notamment s'expliquer de par la différence d'échelle entre les deux techniques d'analyse avec une étude plus globale pour la DRX et plus locale pour l'EBSD et l'ACOM – MET.

Ainsi, l'influence du tungstène sur la texture cristallographique des alliages semble être différente en fonction de la méthode d'élaboration avec des variations beaucoup plus importantes pour l'électrodéposition.

**CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCEDE D'ELABORATION SUR L'ETAT METALLURGIQUE DES ALLIAGES DE NI-W**

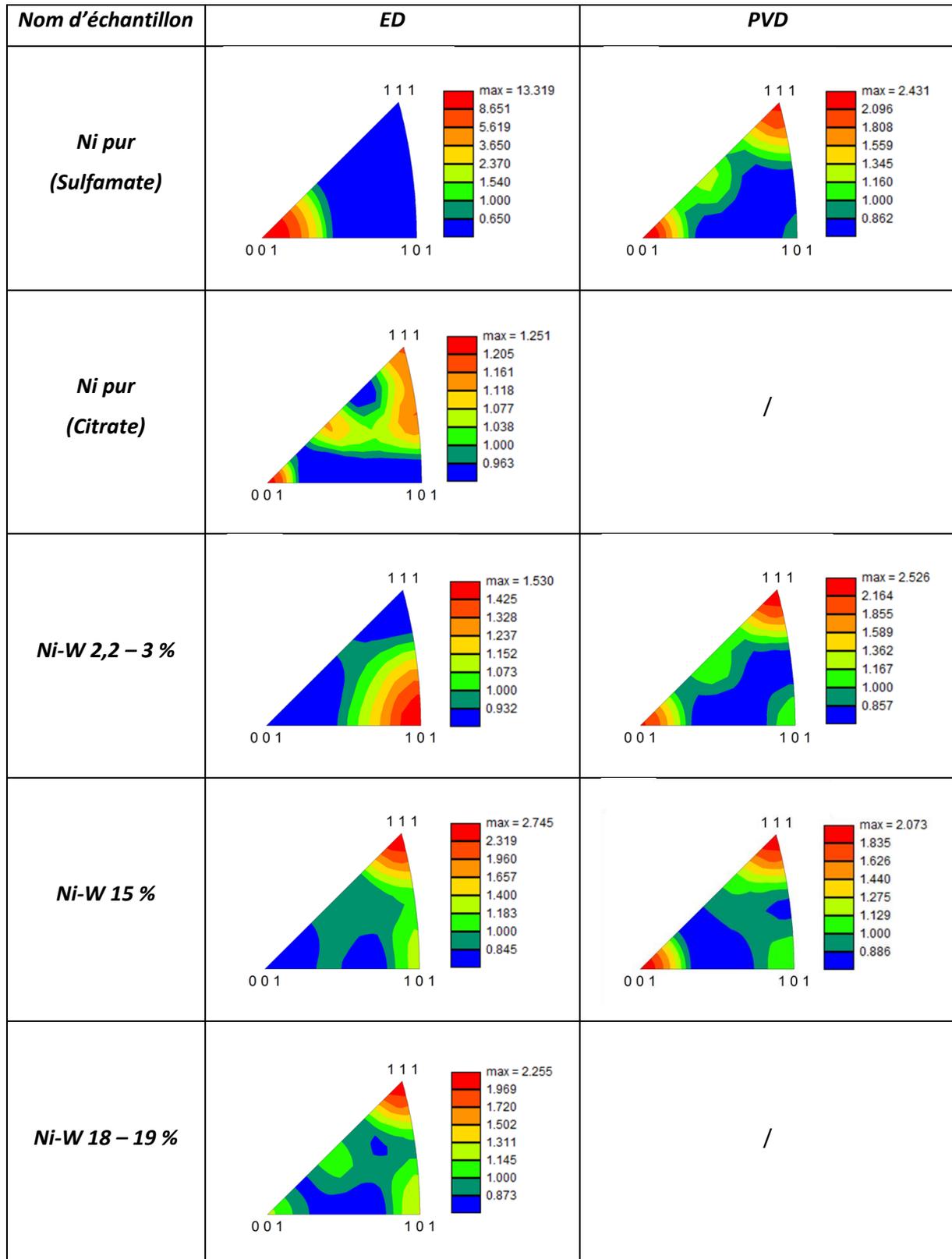


Figure III.9 : Figures de pôles inverses obtenues pour différents revêtements de Ni et de Ni-W

### B.III. Analyse de la taille de grains

Après avoir analysé la texture des revêtements, la taille de grains a également été évaluée à partir des analyses DRX avec la méthode de Scherrer présentée dans le Chapitre II (cf. B.I.1). Le dépôt PVD de Ni-W 40 % n'a pas pu être analysé en raison de l'allure de son spectre. Pour le W pur, le pic {210} a été utilisé pour appliquer la méthode de Scherrer.

Dans un premier temps, l'observation des diffractogrammes pour les électrodépôts (Figure III.8 a)) met en avant un élargissement des pics de diffraction avec l'augmentation du taux de tungstène. Ce phénomène peut notamment s'expliquer par une diminution de la taille de grains (cf. Chapitre II ; B.I.1) comme cela a déjà été observé pour ces alliages électrodéposés [Detor2007a, Shakibi Nia2014b]. A l'inverse, pour les revêtements réalisés par pulvérisation cathodique, les pics sont larges quelle que soit la teneur en W. Les tailles de grains déterminées par la méthode de Scherrer sont rassemblées dans le Tableau III.7. Les résultats obtenus confirment bien les premières observations faites sur les diffractogrammes des électrodépôts avec une diminution de la taille de grains lorsque la teneur en W augmente. Au contraire, des valeurs similaires de taille de grains sont observées pour les revêtements PVD.

Tableau III.7 : Tailles de grains déterminées par la méthode de Scherrer pour les différents revêtements de Ni et Ni-W

Nom du dépôt	Ni Sulfa-mate	Ni Citrate	Ni-W 3 % ED	Ni-W 15 % ED	Ni-W 18 % ED	Ni pur PVD	Ni-W 2,2 % PVD	Ni-W 15 % PVD	Ni-W 19 % PVD	W pur PVD
[W] (% at.)	0	0	3	15	18	0	2,2	15,3	19,4	100
$d_{Scherrer}$ (nm)	-	82 +/- 10	84 +/- 7	8,9 +/- 1	4,9 +/- 1	18,2 +/- 1,3	17,8 +/- 0,8	21,9 +/- 1	22,5 +/- 1	24,8 +/- 1

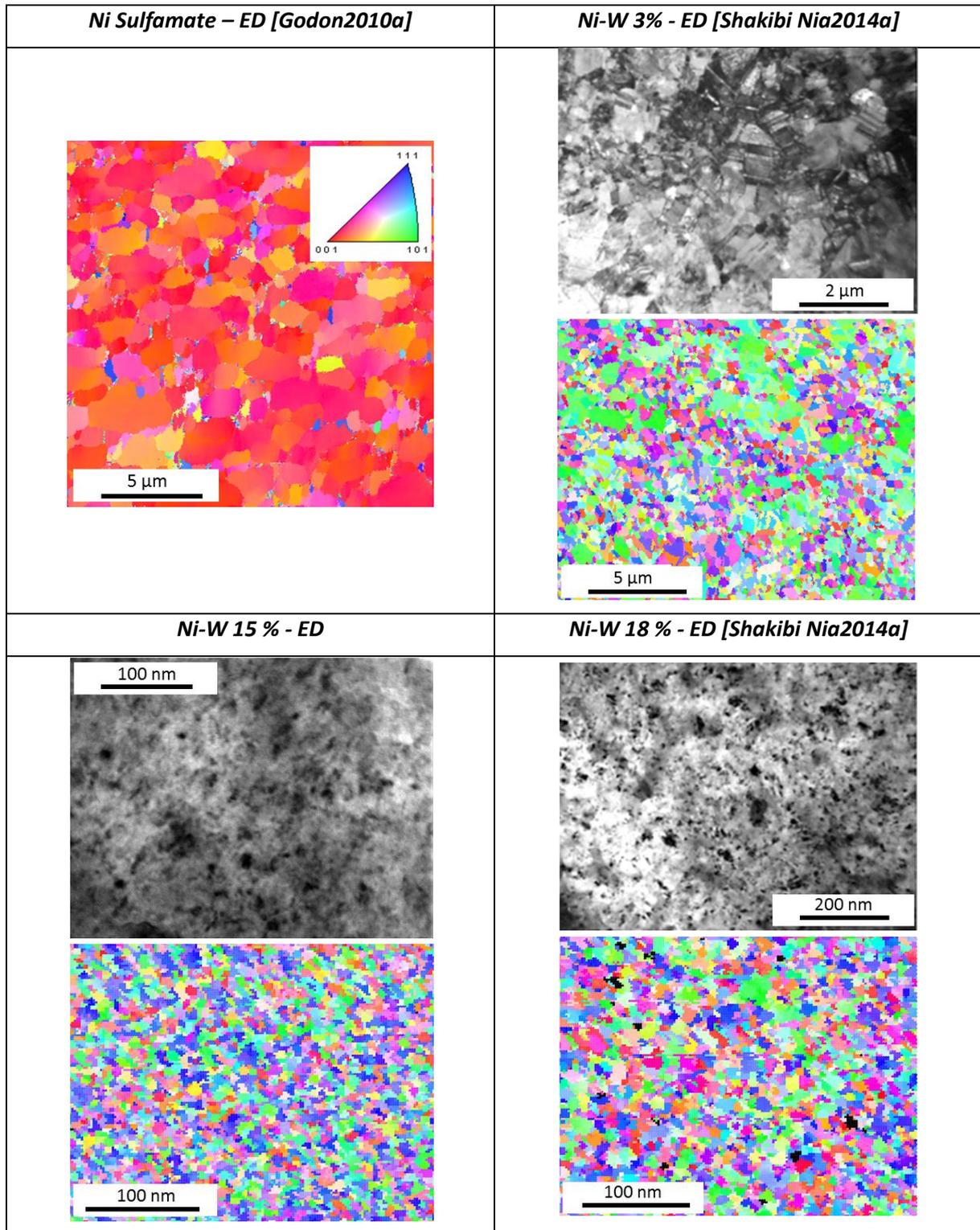
Les échantillons analysés ont également été caractérisés en imagerie MET et/ou par EBSD (ou ACOM – MET). Les micrographies et cartographies obtenues sont présentées en Figure III.10 et confirment les comportements déduits des analyses des diffractogrammes.

Concernant les échantillons électrodéposés, une diminution significative de la taille de grains est observée. Ce comportement est conforme aux résultats décrits dans la littérature [Oue2009, Schuh2003, Yamasaki1998] et en accord avec les travaux de Shakibi Nia [Shakibi Nia2014b]. Il met également en évidence des phénomènes d'inhibition sur le processus de nucléation/croissance des grains qui peuvent être liés à l'incorporation de W ou des éléments légers [Winand1994].

CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCEDE D'ELABORATION SUR L'ETAT METALLURGIQUE DES  
ALLIAGES DE NI-W

De plus, un phénomène de maclage important est observé pour le Ni-W 3 % avec une taille entre les macles (71 nm) différente des tailles de grains déterminées par MET et EBSD mais plus proche de celle déterminée par DRX [Shakibi Nia2014a]. A noter qu'un phénomène identique a été obtenu pour le Ni Citrate. La présence de macles dans les électrodépôts s'explique généralement par des défauts d'empilement des atomes lors du processus de germination/croissance et peut notamment varier avec la vitesse de déposition et/ou la concentration en impuretés [Nakahara1981].

**CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCEDE D'ELABORATION SUR L'ETAT METALLURGIQUE DES ALLIAGES DE NI-W**



*Figure III.10 a) : Micrographies MET et cartographies d'orientations EBSD (ou ACOM - MET) pour les différents électrodépôts (Les micrographies MET et les cartographies d'orientations peuvent ne pas être issus de la même zone d'analyse) [Godon2010a, Shakibi Nia2014a]*

CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCEDE D'ELABORATION SUR L'ETAT METALLURGIQUE DES ALLIAGES DE NI-W

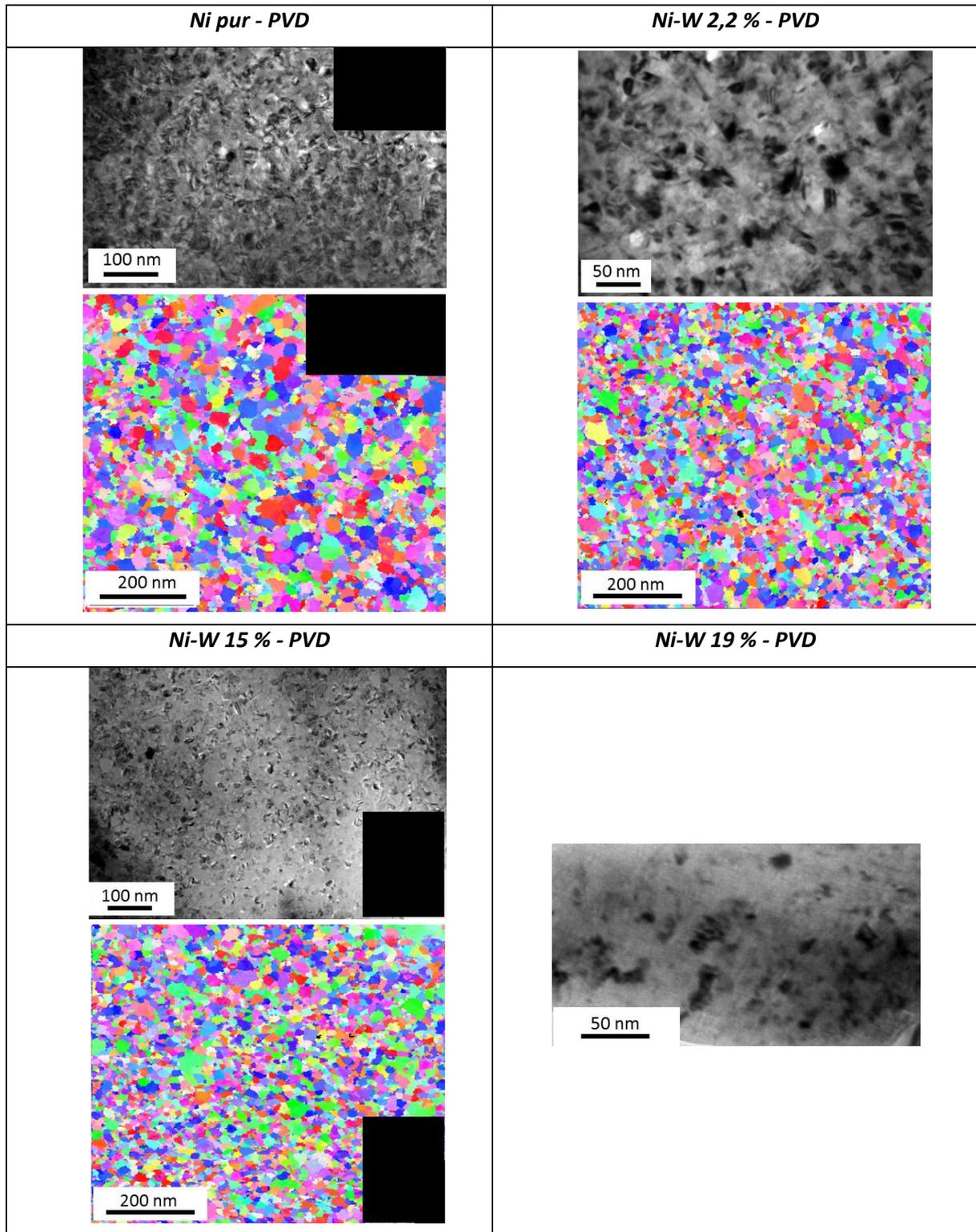


Figure III.10 b) : Micrographies MET et cartographies d'orientations ACOM - MET pour différents revêtements PVD (Les micrographies MET et les cartographies d'orientations peuvent ne pas être issues de la même zones d'analyse)

### CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCEDE D'ELABORATION SUR L'ETAT METALLURGIQUE DES ALLIAGES DE NI-W

Les revêtements PVD présentent quant à eux une structure nanométrique qui semble être similaire pour toutes les teneurs en W étudiés (jusqu'à 19 %) en accords avec certaines études de la littérature [Metikoš-Huković2006, Rupert2011, Welzel2011]. Des macles avec une distance entre macles de 1 à 3 nm se retrouvent également dans les différentes couches et peuvent être qualifiées de « nano-macles » (cf. Figure III.11 a)). De plus, des nano-cavités ont aussi pu être observées aux jonctions triples des grains pour le dépôt Ni-W 15 % (cf. Figure III.11 b)).

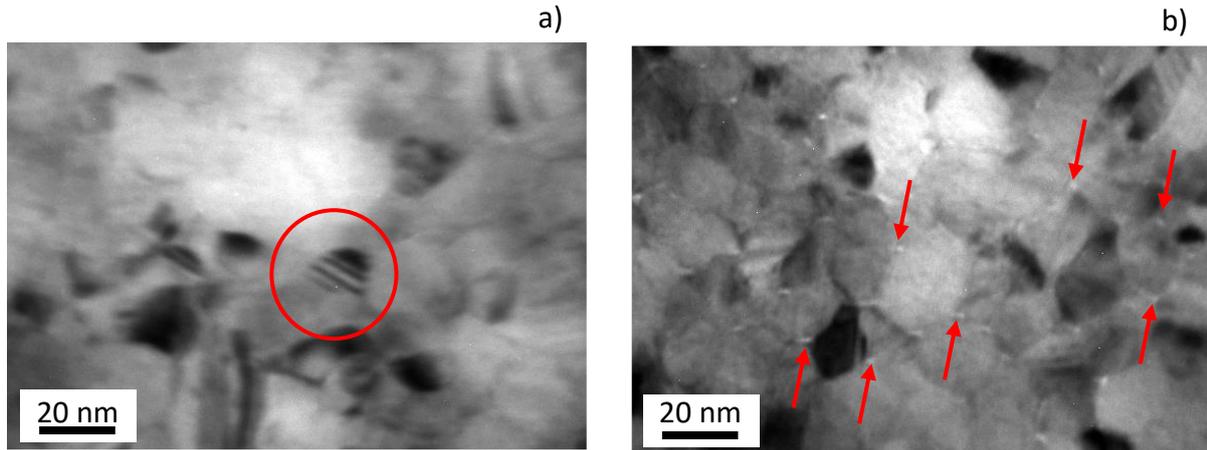


Figure III.11 : Micrographies MET du revêtement de Ni-W 15 % PVD avec la formation a) de nano-macles et b) de nano-cavités

Les résultats de tailles de grains sont rassemblés dans le *Tableau III.8*. Les valeurs déterminées par MET et EBSD (ou ACOM –TEM) sont issues d'une analyse statistique sur une moyenne de respectivement 200 grains et 4000 grains (excepté pour le Ni-W 19 % PVD où seulement 50 grains ont pu être mesurés). Les tailles de grains déterminées par MET et par EBSD (ou ACOM – MET) présentent des valeurs en bon accord pour tous les revêtements. Pour l'électrodépôt de Ni-W 3 % et comme cela a été mentionné plus haut, la taille déterminée en DRX semble être représentative de la taille des macles plutôt que de la taille de grains.

**CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCÉDE D'ÉLABORATION SUR L'ÉTAT METALLURGIQUE DES  
ALLIAGES DE NI-W**

*Tableau III.8 : Récapitulatif des tailles de grains obtenus par MET, EBSD (ou ACOM - MET) et DRX pour différents revêtements de nickel et de Ni-W*

<b>Nom du dépôt</b>	Ni Sulfa- -mate	Ni Citrate	Ni-W 3 % ED	Ni-W 15 % ED	Ni-W 18 % ED	Ni pur PVD	Ni-W 2,2 % PVD	Ni-W 15 % PVD	Ni-W 19 % PVD
<b>[W] (% at.)</b>	0	0	3	15	18	0	2,2	15,3	19,4
<b><math>d_{MET}</math> (nm)</b>	750	/	169 +/- 78	8,2 +/- 2,7	5	16,3 +/- 4	16,6 +/- 4	15,4 +/- 3,8	14,2 +/- 3
<b><math>d_{EBSD /</math> ACOM - MET (nm)</b>	1080	191	228	7,5	5,6	14	13,5	14	/
<b><math>d_{DRX}</math> (nm)</b>	-	182 +/- 9	84 +/- 7	8,9 +/- 1	4,9 +/- 1	18,2 +/- 1,3	17,8 +/- 0,8	21,9 +/- 1	22,5 +/- 1

Ainsi, comme pour la texture cristallographique, la taille de grains des électrodépôts varie largement avec la teneur en W en bon accord avec les données bibliographique. A l'inverse, les revêtements PVD présentent une taille de grains similaire autour de 15 nm quel que soit la teneur en W. Cette particularité pour les dépôts PVD s'explique généralement par un refroidissement rapide lors de la condensation des vapeurs métalliques [Billard2005]. De plus, la comparaison entre les tailles de grains mesurées dans cette partie et celles des entités (nodules et colonies) observées par MEB ou par AFM indique que ces entités sont formées du regroupement de plus petites entités et notamment des grains.

#### B.IV. Nature des joints de grains

Dans cette partie, la nature et l'évolution des joints de grains en fonction de la teneur en tungstène sont étudiées pour les deux méthodes d'élaboration. Pour cela, les résultats obtenus à l'aide des essais EBSD et ACOM – MET sont de nouveau utilisés et exploités avec le logiciel TSL – OIM. Les joints de grains sont distingués en termes d'angle de désorientation entre les grains,  $\theta$ , et d'indice de coïncidence,  $\Sigma$ . Un angle de désorientation de  $15^\circ$  entre les grains permet de discerner les joints de grains de faibles désorientation (LAGB = Low Angle Grain Boundaries) pour lesquels  $\theta < 15^\circ$  et ceux de fortes désorientation (HAGB = High Angle Grain Boundaries) pour lesquels  $\theta > 15^\circ$ . Ce type de distinction se réalise également pour l'indice de coïncidence avec des joints de grains de fortes coïncidence (HCSL = High Coincidence Site Lattice – joints spéciaux) pour lesquels  $\Sigma$  est faible et des joints de grains de faibles coïncidence (LCSL = Low Coincidence Site Lattice) pour lesquels  $\Sigma$  est élevé.

**CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCÉDE D'ÉLABORATION SUR L'ÉTAT METALLURGIQUE DES ALLIAGES DE NI-W**

A titre d'exemple, un joint de grain  $\Sigma 3$  (joint de macle) se définit par la présence d'un atome sur trois en commun entre deux grains et fait donc partie des HCSL ou joints spéciaux. Les valeurs élevées de  $\Sigma$  signifient donc un écart important à la coïncidence entre deux réseaux et conduit donc à la formation de LCSL ou joints Random.

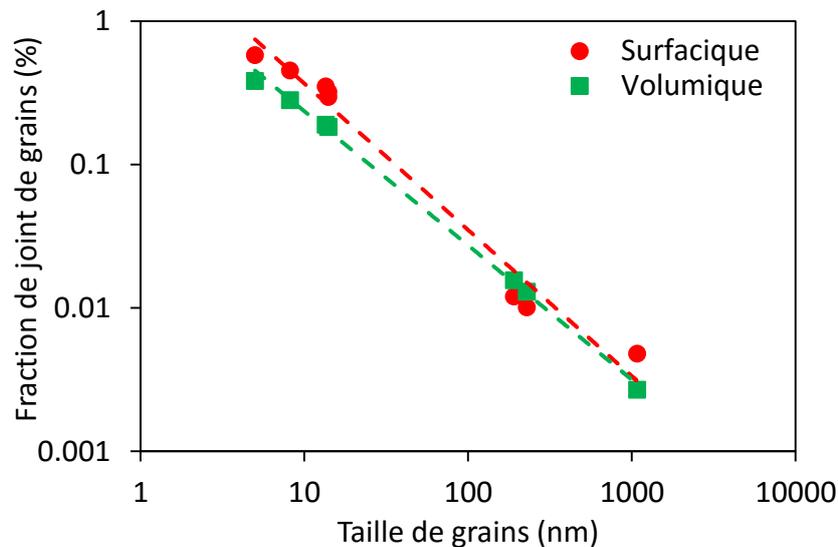
Les différents résultats obtenus pour les revêtements électrodéposés et PVD analysés sont rassemblés dans le *Tableau III.9*. Dans notre étude, seuls les joints de grains spéciaux  $\Sigma 1$ ,  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 9$  se trouvent en proportion non négligeable. Il est également possible de remarquer que les joints de faibles désorientation avec  $\theta < 5^\circ$  correspondent aux joints de fortes coïncidence  $\Sigma 1$ . Les joints de plus fortes désorientations avec  $\theta > 5^\circ$  sont alors liés aux autres joints de grains ( $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$  et Random).

*Tableau III.9 : Evolution de la nature des joints de grains pour différents revêtements de Ni et Ni-W (Résultats bruts)*

Nom de dépôt	$d_{EBSD} / ACOM - MET$ (nm)	LAGB (%)			HAGB (%)	HCSL (%)					LCSL (%)
		1-5°	5-15°	15-180°		$\Sigma 1$	$\Sigma 3$	$\Sigma 9$	$\Sigma 11$	$\Sigma 27$	Random
Ni Sulfamate	1080	42		58	40	13	/	/	/		47
Ni Citrate	191	8,8	2,4	88,7	8,8	15,3	1,9	/	/		74
Ni-W 3 % ED	228	2,5	2,2	95,3	2,5	29,2	3,6	/	0,4		64,3
Ni-W 15 % ED	8,2	14,3	7,8	77,9	14,3	0,6	0,1	0,1	0,1		84,9
Ni-W 18 % ED	5	10,7	6,1	83,2	10,7	4,5	0,1	0,6	/		84,1
Ni pur PVD	14	16,7	9	74,3	16,7	5,6	0,4	0,3	/		77
Ni-W 2,2 % PVD	13,5	12,4	8,6	79	12,4	6,4	0,4	0,2	/		80,6
Ni-W 15 % PVD	14	12,7	6,9	80,4	12,7	7,6	0,3	0,4	/		79

Afin d'évaluer la proportion de joints de grains par rapport à la surface d'analyse pour chaque échantillon, la fraction surfacique de joints de grains a été déterminée à partir des fractions linéiques de joints de grains déterminées par les analyses EBSD et ACOM-TEM et avec une largeur supposée de joints de grains de 1 nm. La prise en compte de la fraction surfacique de joints de grains va notamment être utile dans l'étude des propriétés électrochimiques qui mettent principalement en jeux des processus liés à l'état métallurgique de surface des échantillons.

Au contraire, les propriétés mécaniques (et plus particulièrement la microdureté dans cette étude) vont faire intervenir la microstructure des échantillons dans leur volume. La fraction volumique de joints de grains a alors été calculée à l'aide du modèle géométrique de Palumbo *et al.* avec une épaisseur de joints de grains de 1 nm et des grains de forme cubique [Palumbo1990]. La comparaison entre l'évolution de la fraction surfacique et de la fraction volumique de joints de grains en fonction de la taille de grains est représentée en *Figure III.12*. Les résultats montrent un comportement quasi-identique entre les deux courbes avec une augmentation de la fraction de joints de grains lorsque la taille de grains diminue et des joints de grains qui représentent alors une part significative de l'échantillon. Il semble donc qu'il n'y ait pas de réelle différence entre la prise en compte de la fraction surfacique ou volumique de joints de grains dans la gamme de taille de grains étudiée. Pour la suite, nous avons choisi d'utiliser la fraction surfacique de joints de grains. Cette dernière va être corrélée aux résultats bruts de nature de joints de grains présentés dans le *Tableau III.9*. Pour cela, chaque valeur de pourcentage de joints de grains pour un échantillon donné va être multipliée par la fraction surfacique correspondante. L'ensemble des résultats sont rassemblés dans le *Tableau III.10*.



*Figure III.12 : Evolution de la fraction surfacique et de la fraction volumique de joints de grains en fonction de la taille de grains pour les électrodépôts et les revêtements PVD de Ni-W*

**CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCÉDE D'ÉLABORATION SUR L'ÉTAT METALLURGIQUE DES  
ALLIAGES DE NI-W**

Dans un premier temps, ce tableau montre qu'aucun des joints de grains ne représente une part totale de la surface pour les électrodépôts de Ni pur Citrate, Ni pur Sulfamate et Ni-W 3 %. Pour les échantillons avec une taille de grains inférieure à 15 nm, les joints de grains Random dominant principalement même si les joints  $\Sigma 1$  et  $\Sigma 3$  ne sont pas négligeables. Il est également possible de noter une augmentation des joints de grains  $\Sigma 3$  pour l'alliage Ni-W 3% alors que ce dernier présente une fraction surfacique similaire à celle du nickel Citrate. Ce phénomène peut être relié à l'importante présence de macles observée au MET.

Concernant les revêtements PVD, de très faibles variations de la nature des joints de grains sont obtenues avec l'incorporation de tungstène. Une légère diminution des joints de grains de faibles désorientations de 1 à 5° avec l'ajout de W est néanmoins observée au profit de ceux de 5 à 15° en accord avec la diminution de joints de grains  $\Sigma 1$  au profit des joints  $\Sigma 3$ . Cette variation semble pouvoir être corrélée à une formation de nano-macles légèrement favorisée avec l'augmentation du taux de tungstène. De plus, ces résultats mis en relation avec ceux obtenus pour les électrodépôts indiquent une présence importante des joints de grains Random lorsque la taille de grains devient très fine (environs 20 nm) quelle que soit la technique d'élaboration.

*Tableau III.10 : Evolution de la fraction surfacique de joints de grains et du pourcentage surfacique de chaque type de joint de grains pour les différents revêtements de Ni et Ni-W électrodéposés et PVD (Prise en compte de la taille de grains)*

Nom de dépôt	Fraction surf.	LAGB (% surf.)			HAGB (% surf.)	HCSL (% surf.)					LCSL (% surf.)
		1-5°	5-15°	15-180°	$\Sigma 1$	$\Sigma 3$	$\Sigma 9$	$\Sigma 11$	$\Sigma 27$	Random	
Ni Sulfamate	0,005	0,2		0,28	0,19	0,06	/	/	/	0,23	
Ni Citrate	0,12	0,11	0,028	1,1	0,1	0,18	0,02	/	/	0,89	
Ni-W 3 % ED	0,1	0,025	0,022	0,9	0,025	0,28	0,03	/	0,004	0,64	
Ni-W 15 % ED	0,45	6,5	3,5	35	6,5	0,27	0,04	0,05	0,05	38	
Ni-W 18 % ED	0,58	6,2	3,5	48	6,2	2,6	0,05	0,35	/	49	
Ni pur PVD	0,29	4,9	2,7	22	4,9	1,6	0,11	0,09	/	23	
Ni-W 2,2 % PVD	0,35	4,3	3	27	4,4	2,2	0,14	0,07	/	28	
Ni-W 15 % PVD	0,32	4,1	2,2	26	4,1	2,5	0,09	0,12	/	25	

### B.V. Effet du tungstène sur le paramètre de maille

Il a été observé dans la littérature que l'incorporation de tungstène dans la matrice nickel engendre une expansion de la maille cristalline et donc du paramètre de maille en accord avec la loi de Vegard [**Nasu2002, Welzel2011**]. Dans cette étude, le paramètre de maille des différents revêtements a été déterminé à l'aide de la position du pic 111 obtenue en DRX (cf. *Chapitre II ; B.I.1*).

Les évolutions du paramètre de maille pour les deux types d'alliages ont été comparées à des calculs atomistiques (DFT) réalisés au laboratoire [**Metsue2014**] et sont présentés en *Figure III.13*. Les résultats obtenus montrent une augmentation générale du paramètre de maille avec l'incorporation de W comme cela était attendu par la loi de Vegard ( $a = k_w \times [W]$  avec  $k_w = 0,05 \text{ nm}$ ). De plus, une bonne corrélation entre les valeurs issus des calculs DFT et celles mesurées expérimentalement pour les échantillons PVD est observée. Ceci suggère alors que l'évolution du paramètre de maille pour ce type d'alliage correspond bien à l'impact du soluté. Au contraire, pour les électrodépôts, une saturation du paramètre de maille est observée et semble correspondre à la limite de solubilité thermodynamique du W dans le Ni (environ 12 % at.). De plus, les valeurs du paramètre de maille pour les Ni-W ED sont systématiquement inférieures à celles calculés par DFT pour des systèmes « idéaux ». Ces différences indiquent alors la contribution d'autres paramètres métallurgiques comme les joints de grains, les contaminations ou d'autres défauts qui sont introduits durant l'élaboration [**Shakibi Nia2014a**]. Ces effets « anormaux » ont déjà pu être observés dans la littérature et ont été corrélés à un effet concurrentiel entre contraction et la dilatation du réseau cristallin. Ils peuvent notamment être liés au procédé d'élaboration utilisé [**Rane2013**]. Ainsi, comme pour les paramètres métallurgiques et en accord avec la littérature, l'impact de la technique de synthèse sur la microstructure des revêtements de Ni-W se confirme avec un changement dans le comportement du paramètre de maille une fois la limite de solubilité du W dans le Ni dépassée. Ces résultats seront rediscutés dans le chapitre suivant lors de la compréhension des mécanismes mis en jeu sur les propriétés mécaniques.

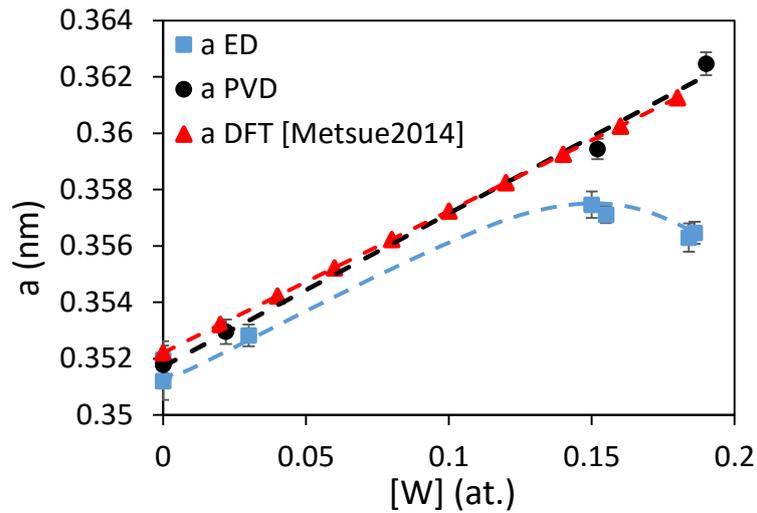


Figure III.13 : Evolution du paramètre de maille dans les alliages électrodéposés et PVD de Ni-W

## B.VI. Synthèse

L'étude de la microstructure dans les alliages de Ni-W électrodéposés et PVD nous a donc permis de confirmer et compléter les observations faites dans la synthèse bibliographique du Chapitre I. En effet, l'incorporation du tungstène mène à la formation d'une solution de Ni(W) avec une structure CFC du nickel conservée. Néanmoins, des impacts différents sur le reste de la structure ont été observés en fonction de la technique d'élaboration et en accord avec certains résultats de la littérature. Pour les électrodépôts, plusieurs modifications sont obtenues lorsque la teneur en W augmente jusqu'à 18 % avec notamment une diminution de la taille de grains (de 750 à 5 nm) et un changement de la texture cristallographique ( $\langle 200 \rangle$  ou  $\langle NT \rangle$  vers  $\langle 111 \rangle$ ) [Detor2007a, Oue2009, Schuh2003, Shakibi Nia2014b, Yamasaki1998]. Au contraire, les revêtements PVD montrent une taille de grains similaire ( $\approx 15$  nm) et aucune orientation préférentielle des grains [Metikoš-Huković2006, Rupert2011, Welzel2011]. La nature des joints de grains a également fait l'objet d'analyses dans cette étude. Les faibles tailles de grains ( $< 20$  nm) observées pour les revêtements PVD et atteintes pour les électrodépôts avec de fortes teneurs en W ont pu être corrélées à une présence importante de joints de grains Random à faible coïncidence. Des joints de macles ont aussi été distingués pour les alliages électrodéposés avec une faible teneur en W (Ni Citrate et Ni-W 3 %) et pour le Ni-W 15 % PVD (nanomacles).

De plus, une augmentation du paramètre de maille a également été confirmée pour ces deux types d'alliages avec l'incorporation des atomes de W. Cependant, les évolutions obtenues suggèrent une répartition homogène du W dans les revêtements PVD alors qu'une redistribution des solutés semble se produire dans les électrodépôts une fois la limite de solubilité thermodynamique dépassée. Concernant les échantillons PVD avec des teneurs plus importantes en W, le Ni-W 40 % semble présenter une structure plus amorphe et le W pur une structure CC avec des grains très fins (environ 20 nm).

## C. Impact des traitements thermiques sur les alliages électrodéposés de Ni-W 15 %

Les revêtements de Ni-W 15 % électrodéposés réunissent des caractéristiques intéressantes (bonne adhérence et homogénéité, faible contamination en éléments légers et faible taille de grains ( $d = 8,2$  nm)) qui lui confèrent de bonnes propriétés mécaniques [Shakibi Nia2016b]. Ce dépôt a donc été choisi pour mener une étude complémentaire et plus poussée afin d'identifier le rôle des paramètres métallurgiques. Des traitements thermiques de type recuit isotherme ont été réalisés dans le but de faire varier la taille de grains de ce revêtement pour une teneur en tungstène constante afin de déconvoluer l'effet de ces deux paramètres sur les propriétés étudiées. Avant chaque analyse, et comme indiqué dans le Chapitre II, les recuits ont été polis mécaniquement au grade 4000.

### C.I. Analyse de la structure cristallographique

Nous avons abordé la même démarche expérimentale de caractérisation de l'état métallurgique pour les échantillons de Ni-W 15 % recuits que celle présentée précédemment. L'évolution de la structure cristallographique a tout d'abord été analysée par DRX. Les diffractogrammes sont présentés en *Figure III.14*. Les résultats obtenus montrent une structure CFC conservée avec la présence d'une solution solide de Ni(W) quelle que soit la température de recuit. Une dominance du pic 111 est observée pour toutes les températures et s'accompagne du développement du pic 200 à partir d'une température de recuit de 650°C. Ce dernier devient de plus en plus important avec l'augmentation de la température de recuit. Un changement d'orientation des grains semble donc apparaître pour les plus hautes températures avec un passage d'une orientation préférentielle  $\langle 111 \rangle$  à deux familles de grains texturés selon les directions  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 200 \rangle$ .

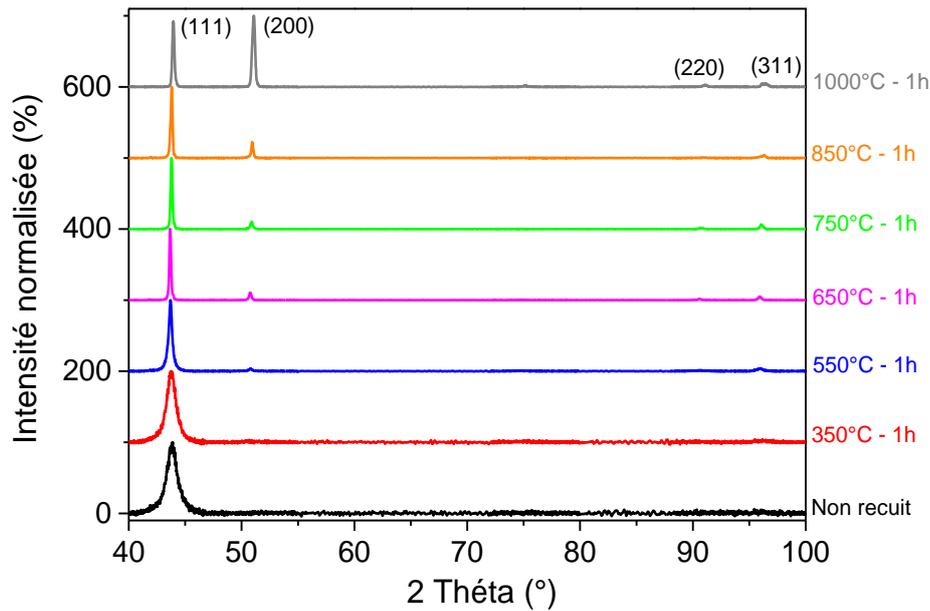


Figure III.14 : Diffractogrammes obtenus pour les différents recuits des alliages de Ni-W 15 % électrodéposés

Dans le but de compléter les analyses par DRX, des études plus locales ont également été réalisées par EBSD ou ACOM – MET en fonction de la taille de grain des revêtements recuits. Les figures de pôles inverses ainsi obtenues sont rassemblées en *Figure III.15*. Une texture préférentielle selon la direction  $\langle 111 \rangle$  est observée pour l'alliage brut de dépôt et pour ceux recuits aux plus faibles températures (jusqu'à 550°C) en accord avec les résultats DRX. De même, pour les plus hautes températures, un comportement similaire à celui mis en avant précédemment en DRX est obtenu avec une partie des grains qui s'orientent selon la direction  $\langle 200 \rangle$  au-delà de 550°C.

Ainsi, les résultats mis en évidence par les différentes techniques sont en bon accord entre eux et semblent mettre en évidence la présence de deux régions distinctes en fonction de la température de recuit : une première pour les températures au-dessous de 550°C et pour laquelle la texture reste inchangée ( $\langle 111 \rangle$ ), une seconde qui correspond aux plus hautes températures et montre une évolution dans l'orientation des grains ( $\langle 111 \rangle / \langle 200 \rangle$ ). Certains auteurs ont également pu mettre en évidence des changements de texture cristallographique durant les recuits de nickel pur [Klement2007b, Prasad2009] et d'alliages de Ni [Klement2007a]. Ces derniers peuvent être attribués à un phénomène de minimisation de l'énergie de surface ( $E_{111} < E_{100} < E_{110} < E_{311} < E_{210}$ ) entraînant une modification de la texture vers les orientations de plus faibles énergies.

**CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCEDE D'ELABORATION SUR L'ETAT METALLURGIQUE DES  
ALLIAGES DE NI-W**

Néanmoins, cela ne semble pas pouvoir s'appliquer pour notre étude puisque l'orientation  $\langle 111 \rangle$  correspondant aux plus faibles énergies de surface, est déjà présente avant recuit et va évoluer lors de l'augmentation de la température. Cependant, lors des recuits, le mouvement des solutés tels que le W ou les éléments légers peut modifier leur répartition et donc les énergies de surface.

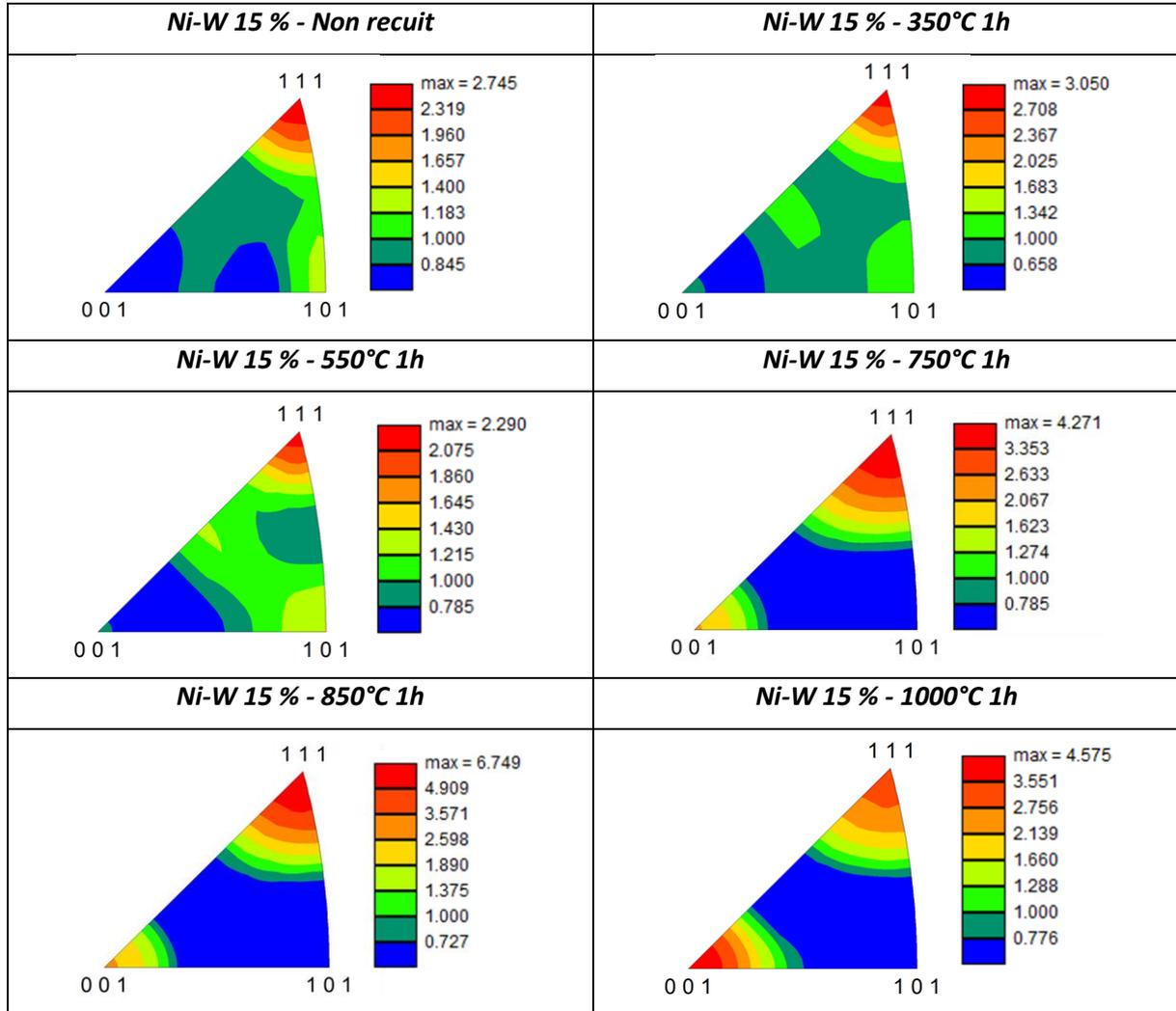


Figure III.15 : Figures de Pôles Inverses obtenues pour les alliages de Ni-W 15 % ED recuits à différentes températures

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

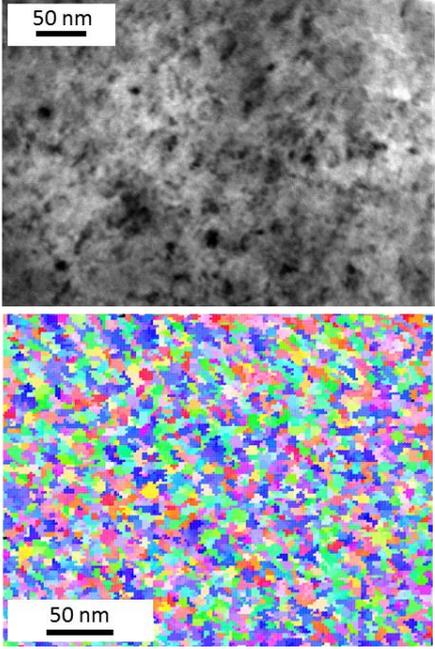
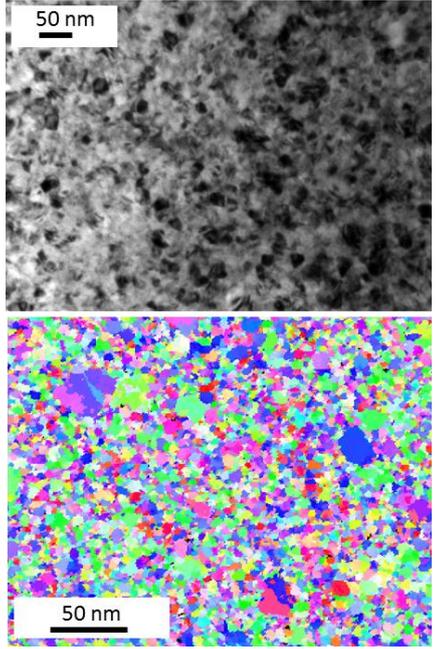
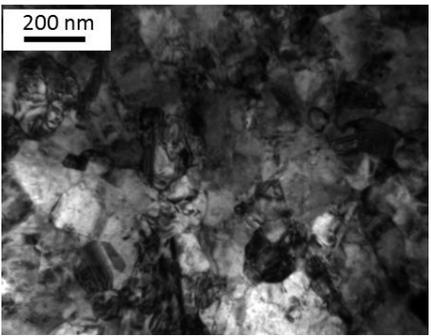
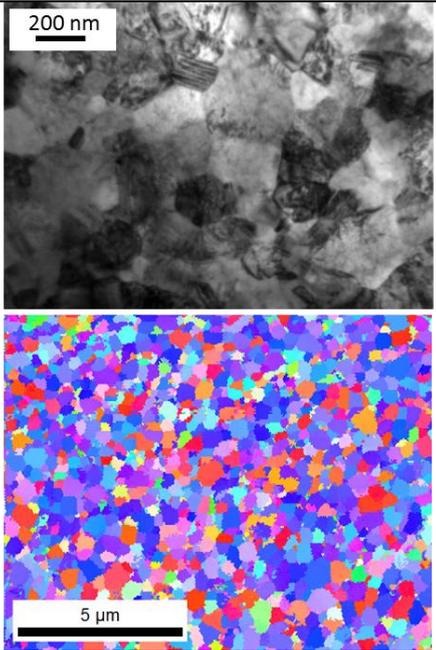
Dans un premier temps, l'évolution de la taille de grains a été analysée à l'aide des diffractogrammes DRX présentés dans la partie précédente. Un affinement du pic 111 est observé avec l'augmentation de la température et notamment au-delà de la température de 550°C. Cette diminution de la largeur du pic de diffraction peut être reliée à une augmentation de la taille de grains. La méthode de Scherrer a alors été utilisée afin de déterminer la taille de grains des échantillons recuits et les valeurs obtenues sont rassemblées dans le *Tableau III.11*. Une faible augmentation de la taille de grains est observée jusqu'à 550°C et est suivie d'une croissance plus marquée des grains à partir de 650°C. Pour les trois températures de recuits les plus importantes, un affinement trop important du pic de diffraction {111} rend la formule de Scherrer non exploitable.

*Tableau III.11 : Récapitulatif des tailles de grains obtenues par la méthode de Scherrer pour les différents électrodépôts de Ni-W 15 % recuits*

<b>Nom du dépôt</b>	Ni-W 15 % ED	Ni-W 15 % ED – 350°C	Ni-W 15 % ED – 550°C	Ni-W 15 % ED – 650°C	Ni-W 15 % ED – 750°C	Ni-W 15 % ED – 850°C	Ni-W 15 % ED – 1000°C
<b>Température de recuit</b>	/	350	550	650	750	850	1000
<b><math>d_{Scherrer}</math> (nm)</b>	8,9 +/- 1	10 +/- 0,7	35,6 +/- 5	188 +/- 4	/	/	/

Des analyses plus locales ont été réalisées à l'aide du MET et de l'EBS (ou de l'ACOM – MET) afin d'investiguer l'uniformité de la microstructure. Les résultats obtenus représentent plusieurs zones de chaque échantillon à des échelles différentes et sont présentées en *Figure III.16*. Ces derniers semblent confirmer les résultats obtenus par DRX. En effet, une faible croissance des grains est observée pour les plus faibles températures de recuit jusqu'à 550°C. Au-delà de cette température, une croissance plus importante s'amorce jusqu'à atteindre l'échelle micrométrique pour le recuit à 1000°C.

CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCEDE D'ELABORATION SUR L'ETAT METALLURGIQUE DES ALLIAGES DE NI-W

<i>Ni-W 15 % - 350°C</i>	<i>Ni-W 15 % - 550°C</i>
	
<i>Ni-W 15 % - 650°C</i>	<i>Ni-W 15 % - 750°C</i>
	

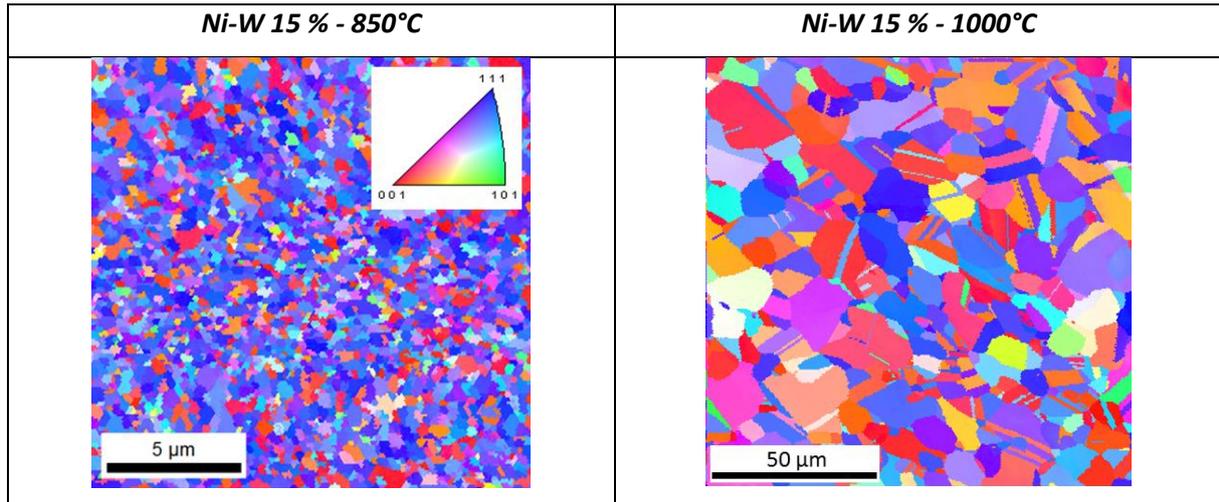


Figure III.16 : Micrographies MET et cartographies d'orientations EBSD (ou ACOM - MET) pour les différents électrodépôts de Ni-W 15 % recuits à différentes températures (Les micrographies MET et les cartographies d'orientations peuvent ne pas être issus de la même zone d'analyse)

De plus, une croissance de type bimodal semble se produire pour une température de recuit de 550°C avec la présence de gros grains isolés comme le montre les cartographies ACOM – MET présentées en *Figure III.16*. Ce type de croissance se retrouve généralement dans la littérature lors des recuits de nickel pur et peut s'expliquer par différents facteurs [Hibbard2008, Klement2007a, Prasad2009, Yang2011]. L'effet de la texture cristallographique a notamment été mis en avant avec une croissance facilitée pour les grains présentant une orientation spécifique qui nécessitent une énergie moindre pour croître. La présence d'une distribution inhomogène de solutés au sein des grains ou la ségrégation de ces derniers au niveau de certains joints de grains peuvent également entraîner ce type de phénomènes. Ces solutés semblent pouvoir être associés au W et aux éléments légers dans le cadre de notre étude.

CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCEDE D'ELABORATION SUR L'ETAT METALLURGIQUE DES ALLIAGES DE NI-W

Le *Tableau III.12* présente les tailles de grains déduites des analyses MET et EBSD (ou ACOM-TEM). Un récapitulatif des tailles de grains obtenues par les différentes techniques en fonction de la température de recuit est présenté en *Figure III.17*. Dans un premier temps, il est possible de noter le bon accord entre les valeurs issues des analyses MET, EBSD (ou ACOM – MET) et DRX. La présence de deux régimes de croissance semble se confirmer avec une très faible augmentation de la taille de grains jusqu'à 550°C (Région I) et une croissance importante à partir de 650°C (Région II).

*Tableau III.12 : Récapitulatif des tailles de grains obtenues par MET, EBSD (ou ACOM - MET) pour les alliages de Ni-W 15 % recuits à différentes températures*

<b>Nom du dépôt</b>	Ni-W 15 % ED	Ni-W 15 % ED – 350°C	Ni-W 15 % ED – 550°C	Ni-W 15 % ED – 650°C	Ni-W 15 % ED – 750°C	Ni-W 15 % ED – 850°C	Ni-W 15 % ED – 1000°C
<b>Température de recuit</b>	/	350	550	650	750	850	1000
<b><math>d_{MET}</math> (nm)</b>	8,2 +/- 2,7	9,7 +/- 2	23,4 +/- 4	134,5 +/- 39	254 +/- 42	/	/
<b><math>d_{EBSD/ACOM-MET}</math> (nm)</b>	7,5 +/- 1,9	9,1 +/- 2,7	17 +/- 4	/	223 +/- 72	432 +/- 85	4700 +/- 1900

Ainsi, cet alliage montre une bonne stabilité thermique pour les plus faibles températures correspondant à la Région I. Cette stabilité a également été observée dans plusieurs études sur les alliages à base nickel [Hibbard2006, Klement2007b, Koch2008] et le Ni-W [Detor2007b, Kurz2013, Rane2012]. Ce phénomène est généralement attribué à l'ajout d'un deuxième élément plus stable thermiquement comme dans le cas des alliages de Ni-W [Detor2007b, Rane2012] ou à la ségrégation de solutés aux joints de grains qui vont bloquer la croissance des grains pour les plus faibles températures. La ségrégation d'impuretés incorporées lors de l'élaboration d'échantillons par électrodéposition (N, C ou O) a notamment été suggérée dans la littérature pour le Co pur à 300°C [Hibbard2006b] et le Ni pur à 120°C [Chauhan2006]. La ségrégation de l'élément d'alliage (fer dans le Ni-Fe ou phosphore dans le Co-P) a également été suggérée pour des températures entre 400 et 500°C [Klement2007b, Koch2008]. Dans la partie suivante, l'homogénéité chimique mais aussi microstructurale des échantillons recuits vont être étudiées.

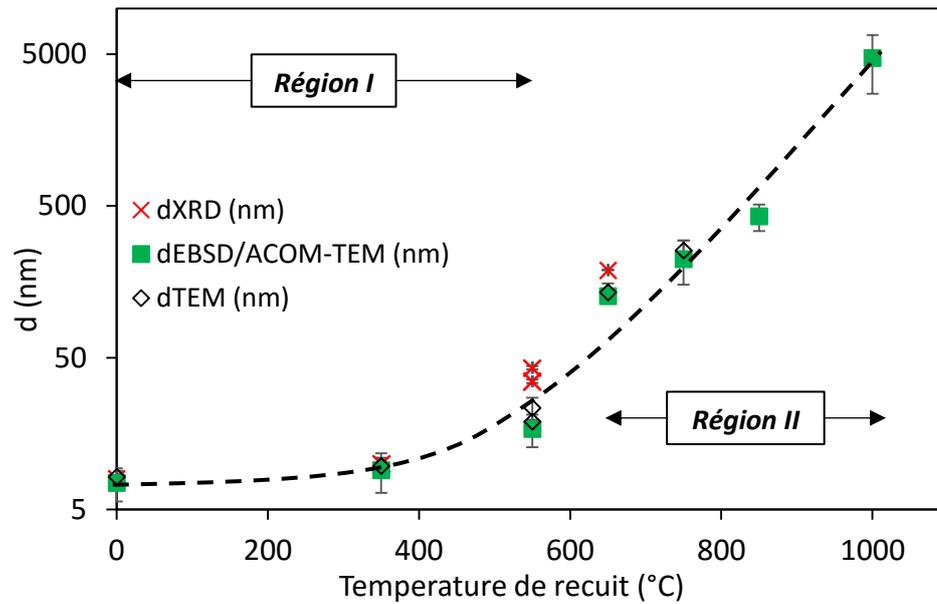


Figure III.17 : Récapitulatif des différentes tailles de grains déterminées par plusieurs techniques pour les alliages de Ni-W 15 % recuits

### C.III. Homogénéité des dépôts

L'homogénéité microstructurale et chimique des différents échantillons en fonction de l'épaisseur des échantillons a été étudiée à l'aide d'analyses MEB, EDS et SIMS sur des coupes transverses. Les électrodépôts recuits à 550, 850 et 1000°C ont été étudiés et les micrographies obtenues sont présentées en *Figure III.18*. Pour ces trois échantillons, une bonne homogénéité est observée sur toute l'épaisseur de la couche même si la structure trop fine du Ni-W 15 % 550°C ( $\approx 20$  nm) ne permet pas de distinguer les grains au MEB. Concernant la taille de grains déterminée à partir de ces coupes transverses, des valeurs ont pu être obtenues à partir d'une statistique sur environ 200 grains pour les recuits à 850 et 1000°C. Les résultats montrent un bon accord entre ces valeurs et celles déterminées par les analyses de surfaces avec une taille de grains de 400 nm pour le recuit à 850°C (432 nm en surface) et de 3500 nm pour le recuit à 1000°C (4700 nm en surface). Ainsi, la croissance des grains semble se réaliser de façon homogène dans toute l'épaisseur lors du recuit des électrodépôts de Ni-W 15 %.

### CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCÉDE D'ÉLABORATION SUR L'ÉTAT METALLURGIQUE DES ALLIAGES DE NI-W

Des analyses plus poussées à l'interface substrat / revêtement (cf. Figure III.18) ont permis de mettre en évidence une délimitation moins bien définie pour les échantillons recuits aux plus hautes températures (850 et 1000°C). Ces observations peuvent suggérer un phénomène d'interdiffusion entre le substrat et le revêtement qui se produirait uniquement pour les plus hautes températures permettant un déplacement plus facile des éléments (Ni, W ou éléments légers).

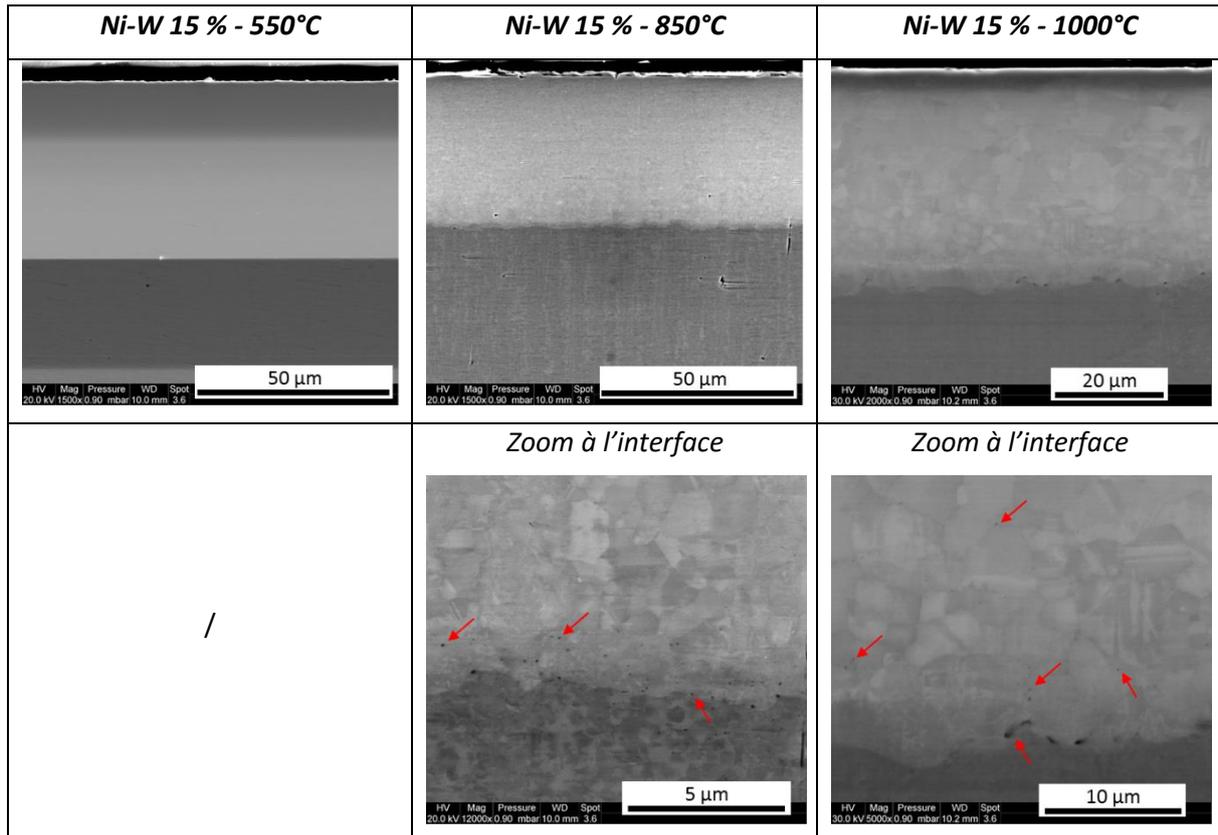


Figure III.18 : Micrographies des coupes transversales pour les électrodépôts de Ni-W 15 % recuits à 550, 850 et 1000°C (Images obtenues en électrons secondaires)

Des microporosités sont également observables à l'interface et toujours pour ces deux échantillons. Ces dernières sont généralement qualifiées de porosités de Kirkendall et se forment durant un phénomène de diffusion chimique à l'interface entre deux métaux possédant des taux de diffusion différents [Seitz1953]. Ainsi, ces observations confortent l'idée qu'une interdiffusion se produit bien au niveau de l'interface substrat/revêtement pour les plus hautes températures de recuits. Par la suite, des cartographies EDX ont été effectuées mais n'ont montré aucun phénomène de redistribution ou d'interdiffusion. Ceci peut vraisemblablement s'expliquer par une trop faible résolution de l'appareillage dans ce mode d'analyse.

Des pointés EDX réguliers au sein des différents revêtements ont alors été réalisés et les profils obtenus sont présentés en *Figure III.19*. Le recuit à 550°C ne montrant pas d'inhomogénéité dans l'épaisseur de la couche pour le nickel et le tungstène ; seul les profils pour les électrodépôts recuits à 850 et 1000°C sont présentés ci-dessous. Pour ces deux échantillons, une interdiffusion du nickel partant du substrat vers le revêtement est observé sur une épaisseur d'environ 10 µm. En effet, les deux graphiques montrent une augmentation de la teneur en nickel qui s'accompagne d'une diminution de la teneur en tungstène sur les derniers microns des revêtements au niveau de l'interface avec le substrat.

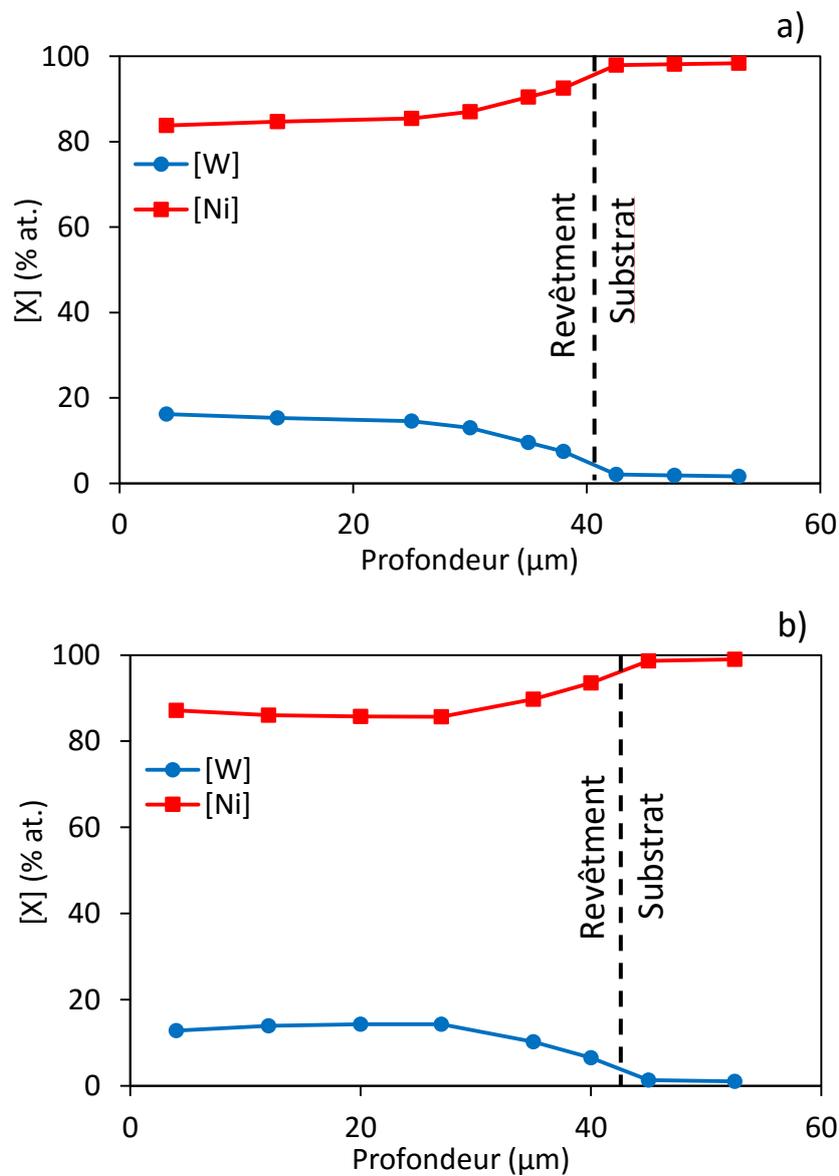
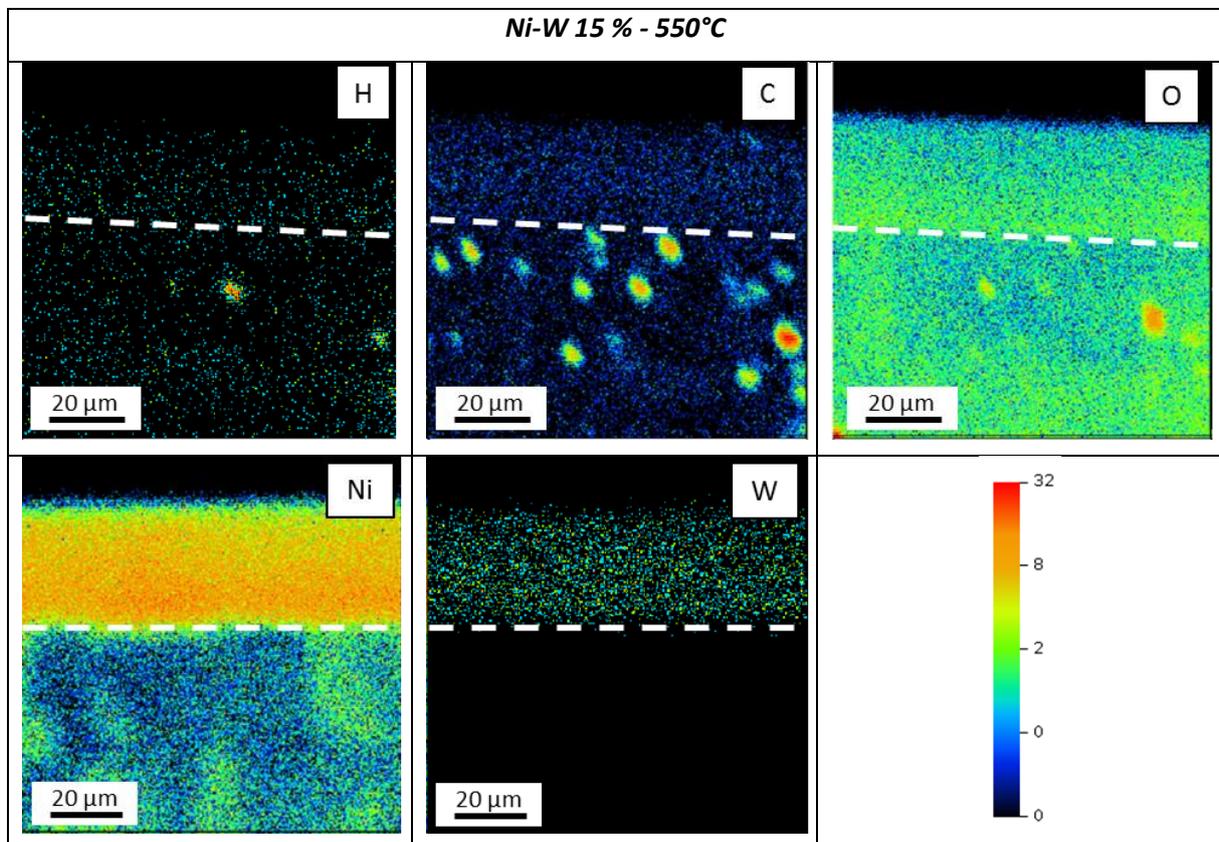


Figure III.19 : Profils de répartition du Ni et du W au sein des revêtements de Ni-W 15 % ED recuits à a) 850°C et b) 1000°C

CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCEDE D'ELABORATION SUR L'ETAT METALLURGIQUE DES ALLIAGES DE NI-W

La sensibilité de l'appareillage EDX étant trop faible pour mettre en évidence cette interdiffusion sur les cartographies, des analyses SIMS ont été réalisées. Ces derniers vont également permettre de s'intéresser au comportement des éléments légers (O, C et H). Des cartographies ont été réalisées sur les recuits à 550°C et 1000°C afin d'avoir un point de comparaison entre un échantillon qui ne montre pas d'interdiffusion du nickel et un qui le montre. Les cartographies obtenues sont présentées en *Figure III.20*. Il est nécessaire de rappeler que ces analyses restent qualitatives en raison de l'absence d'étalons suffisamment concentrés en éléments recherchés. A noter que les « taches » plus intenses observées au niveau du substrat sur l'échantillon recuit à 550°C peuvent être attribuées à des contaminations organiques ou à la pâte diamantée utilisée lors du polissage de surface. Concernant les éléments légers H, C et O, une répartition homogène est obtenue dans les revêtements pour les deux températures de recuit à l'échelle du SIMS. Pour les éléments d'alliage, une répartition homogène du nickel et du tungstène est également observée pour l'échantillon recuit à 550°C. Pour l'alliage de Ni-W 15 % recuit à 1000°C, les analyses mettent en avant une interdiffusion du nickel dans le revêtement et au niveau de l'interface avec le substrat. Cette interdiffusion se réalise sur une dizaine de microns au sein du revêtement et ne devrait donc pas affecter les propriétés de microdureté et électrochimique testées en surface.



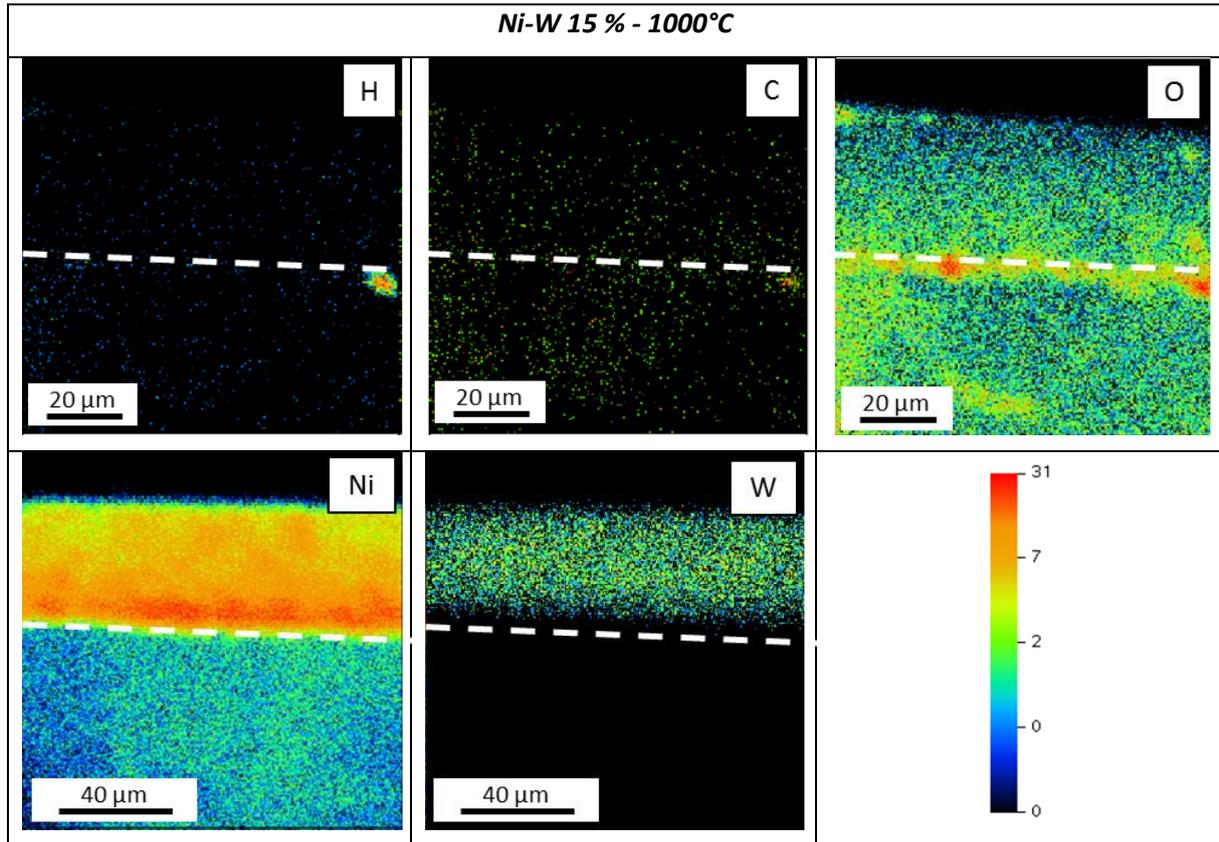


Figure III.20 : Cartographies SIMS de la répartition du Ni, du W et des éléments légers (H, C et O) pour des électrodépôts de Ni-W 15 % recuit à 550 et 1000°C

#### C.IV. Nature des joints de grains

Dans cette partie, la nature des joints de grains en fonction de la température de recuit est étudiée de manière similaire à celle utilisée précédemment (*cf. Partie B.IV*). Les résultats bruts obtenus à partir des cartographies d'orientation réalisées par EBSD ou ACOM – MET sont rassemblés dans le *Tableau III.13*. De plus, les alliages de Ni-W 15 % recuits présentant une variation importante de la taille de grains, la fraction surfacique des joints de grains a donc été calculée pour chaque échantillon. La fraction volumique de joints de grains a également été déterminée par la modèle géométrique de Palumbo *et al.* [Palumbo1990] et a été comparée à la fraction surfacique en *Figure III.21*. Les courbes obtenues montrent là aussi une évolution similaire entre les deux de types de fraction. La fraction surfacique est donc choisie dans la suite de cette étude afin de calculer les pourcentages surfacique de chaque type de joint de grains par la suite (*cf. Tableau III.14*).

**CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCEDE D'ELABORATION SUR L'ETAT METALLURGIQUE DES ALLIAGES DE NI-W**

Tableau III.13 : Evolution de la nature des joints de grains pour les électrodépôts de Ni-W 15 % recuits à différentes températures (Résultats bruts)

Nom de dépôt	$d_{EBSD} / ACOM - MET$ (nm)	LAGB (%)		HAGB (%)	HCSL (%)					LCSL (%)
		1-5°	5-15°	15-180°	$\Sigma 1$	$\Sigma 3$	$\Sigma 9$	$\Sigma 11$	$\Sigma 27$	Random
Ni-W 15 % ED	7,5	14,3	7,8	77,9	14,3	0,6	0,1	0,1	0,1	84,9
Ni-W 15 % ED – 350°C	9,1	15,8	7,4	76,8	15,8	6,9	0,1	0,8	0,1	76,3
Ni-W 15 % ED – 550°C	17	14	6,2	79,8	14	13,2	0,1	0,6	/	72
Ni-W 15 % ED – 750°C	223	10,7	12,6	76,7	10,7	11,6	1	0,7	/	76
Ni-W 15 % ED – 850°C	432	5,2	5,5	89,3	5,2	14,2	0,4	/	/	80,2
Ni-W 15 % ED – 1000°C	4700	7,3	3,9	88,8	7,3	33,3	0,2	/	/	59,2

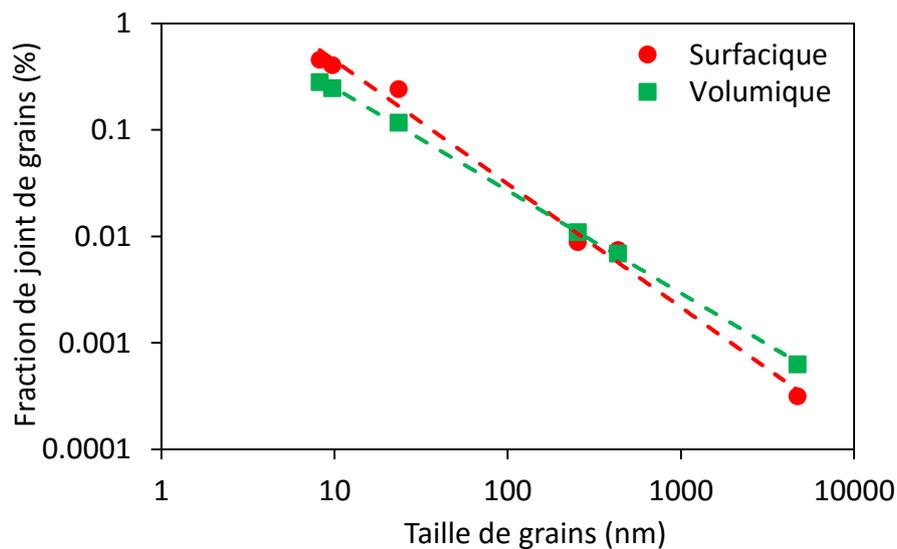


Figure III.21 : Evolution de la fraction surfacique et de la fraction volumique de joints de grains en fonction de la taille de grains pour les alliages de Ni-W 15 % recuits

**CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCEDE D'ELABORATION SUR L'ETAT METALLURGIQUE DES  
ALLIAGES DE NI-W**

*Tableau III.14 : Evolution de la fraction surfacique de joints de grains et du pourcentage surfacique de chaque type de joint de grains pour les électrodépôts de Ni-W recuits à différentes températures (Prise en compte de la taille de grains)*

Nom de dépôt	Fraction surf.	LAGB (% surf.)		HAGB (% surf.)	HCSL (% surf.)					LCSL (% surf.)
		1-5°	5-15°	15-180°	Σ1	Σ3	Σ9	Σ11	Σ27	Random
Ni-W 15 % ED	0,45	6,5	3,5	35	6,5	0,27	0,045	0,045	0,045	38
Ni-W 15 % ED – 350°C	0,41	6,4	3	31	6,4	2,8	0,04	0,32	0,04	31
Ni-W 15 % ED – 550°C	0,24	3,4	1,5	19	3,4	3,3	0,05	0,1	/	17
Ni-W 15 % ED – 750°C	0,009	0,095	0,11	0,68	0,095	0,1	0,008	0,006	/	0,6
Ni-W 15 % ED – 850°C	0,0074	0,038	0,04	0,66	0,038	0,1	0,003	/	/	0,59
Ni-W 15 % ED – 1000°C	0,00031	0,002	0,001	0,028	0,002	0,01	6,3 E-05	/	/	0,018

L'évolution du pourcentage surfacique des joints de grains spéciaux (HCSL) est représentée en *Figure III.22* et ne montre le comportement que des joints Σ1, Σ3 et Random car ces derniers sont les plus présents dans les échantillons. Une diminution générale du pourcentage surfacique de joints de grains est observée quelle que soit leur classification sauf pour les joints de grains Σ3 dont la fraction augmente pour les recuits à 350°C et 550°C par rapport au dépôt non recuit. De plus, deux régions semblent être observées en fonction de la température de recuit (*cf. Figure III.22*) en accord avec l'évolution de la taille de grains (*cf. Figure III.17*). Une faible diminution du pourcentage surfacique de joints de grains Σ1 et Random est d'abord observée pour Région I précédemment définie (jusqu'à 550°C) avec une augmentation de la fraction de joints de grains Σ3. Pour le Région II (au-dessus de 550°C), une forte diminution du pourcentage surfacique de tous les types de joints de grains est obtenue.

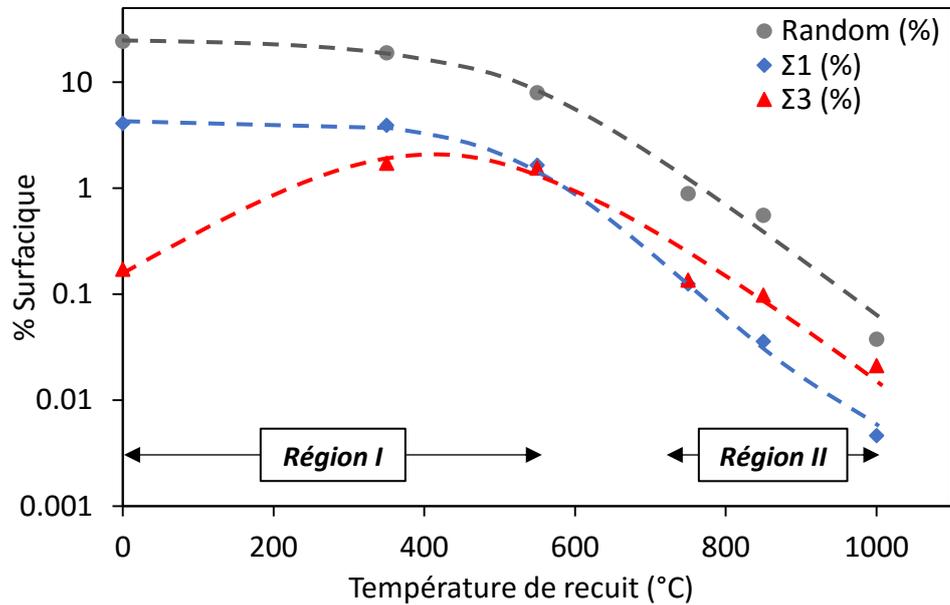


Figure III.22 : Evolution du pourcentage surfacique des joints de grains  $\Sigma 1$ ,  $\Sigma 3$  et Random en fonction de la température de recuit

Une étude plus approfondie a été réalisée afin de comprendre cette évolution et en particulier l'augmentation du pourcentage surfacique de joints de grains  $\Sigma 3$  dans la Région I. En effet, les joints de grains  $\Sigma 3$  peuvent être séparés en plusieurs catégories en fonction de l'angle d'inclinaison ( $\phi$ ) associé au plan du joint (cf. Figure III.23) [Hallil2016]. Cet angle peut varier de  $0^\circ$  à  $90^\circ$  avec une augmentation de l'énergie et du volume libre du joint de grains lorsque  $\phi$  augmente. Dans cette étude, les joints de grains  $\Sigma 3$  ont été séparés en deux catégories. Les joints de macles cohérents (Coherent Twin Boundaries = CTBs) correspondent à un angle  $\phi = 0^\circ$  et ont un plan de coïncidence  $\{111\}$  entre les deux grains adjacents au joint ( $\Sigma 3(111)_1/(111)_2$ ). Les joints de macles incohérents (Incoherent Twin Boundaries = ITBs) sont considérés pour toutes les autres configurations.

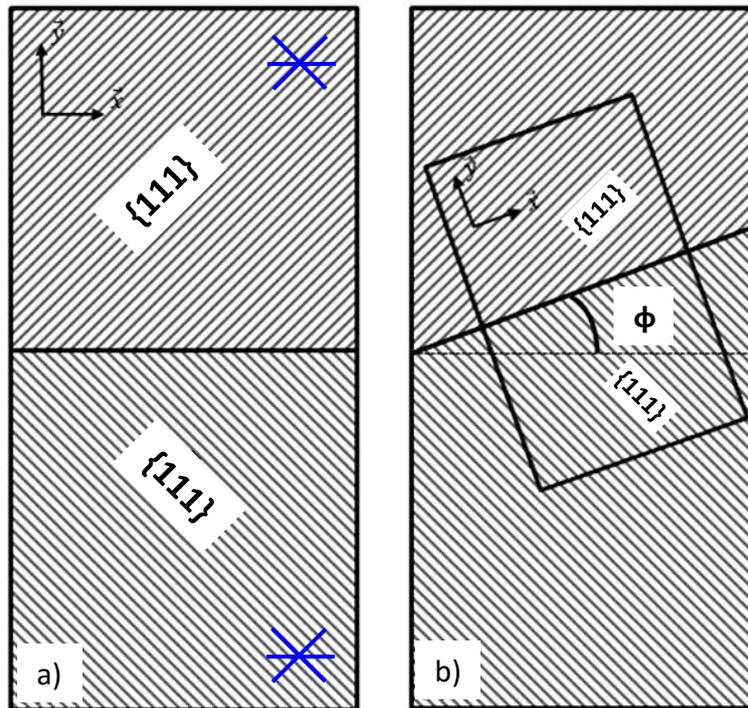


Figure III.23 : Illustration schématique de l'angle d'inclinaison ( $\phi$ ) d'un joint de grains  $\Sigma 3$  : a)  $\phi = 0^\circ$  (CTB -  $\Sigma 3(111)_1/(111)_2$ ) et b)  $\phi = 19,47^\circ$  (ITB -  $\Sigma 3(552)_1/(112)_2$ ) [Hallii2016]. Les axes des plans {111} sont illustrés en bleu sur la Figure a) pour le joint de grains CTB ( $\phi = 0^\circ$ ).

Afin de les distinguer sur les cartographies EBSD (ou ACOM-TEM), la direction du joint de grains  $\Sigma 3$  est comparée à celles des axes des plans {111} des deux grains qui sont associés à ce joint. Si il y a une similarité de direction entre le joint de grains et un des axes {111} de chaque grains autour, le joint est considéré comme cohérent (CTB) (cf. Figure III.23). S'il n'y en a pas, le joints de grains est considéré comme incohérent (ITB). Cela est illustré en Figure III.24 avec la direction d'un joint de grain  $\Sigma 3$  représentée en trait pointillé jaune et reporté sur les axes du plan {111} des deux grains adjacents (symbolisées par les « étoiles » à l'intérieur de ces derniers). Ainsi, la Figure III.24 a) montre un joint de macle cohérent avec des directions identiques entre le joint de grain et un des axes {111} de chaque grain. Au contraire, aucune similarité de direction n'est retrouvée entre le joint de grains et les axes {111} des deux grains adjacents en Figure III.24 b), le joint de macle est considéré comme incohérent. Cette approche a donc été réalisée pour tous les joints de grains  $\Sigma 3$  de chaque échantillon et l'évolution obtenue concernant le pourcentage volumique de CTBs et d'ITBs en fonction de la température de recuit est présentée en Figure III.25.

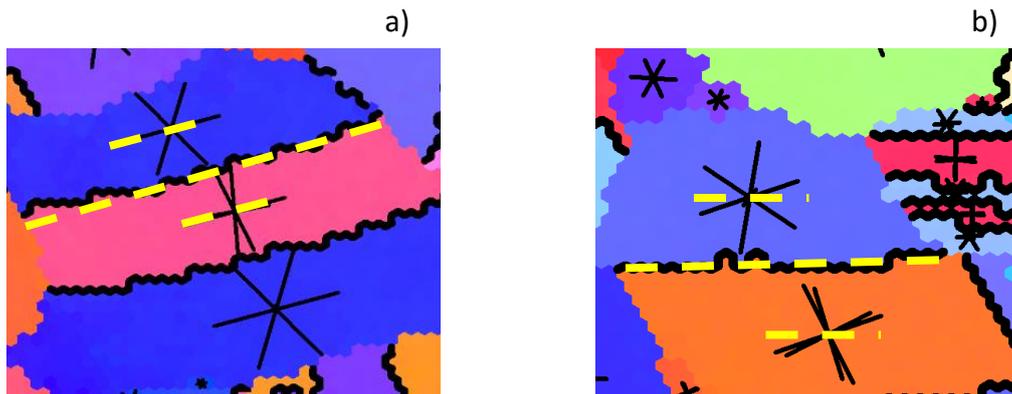


Figure III.24 : Représentation des traces correspondant à un joint de macle a) Cohérent (CTB) et b) Incohérent (ITB)

Les résultats obtenus indiquent que dans la Région I, l'augmentation de la fraction de joints de grains  $\Sigma 3$  en Région I peut donc être principalement attribuée au développement des ITBs. Dans le but d'observer plus précisément ce phénomène de développement des joints de macles durant la Région I, des analyses *in-situ* dans le MET couplé à un porte échantillon chauffant ont été effectuées sur un électrodépôt de Ni-W 15 %. Les micrographies obtenues pour différentes températures et durées de traitements sont présentées en Figure III.26.

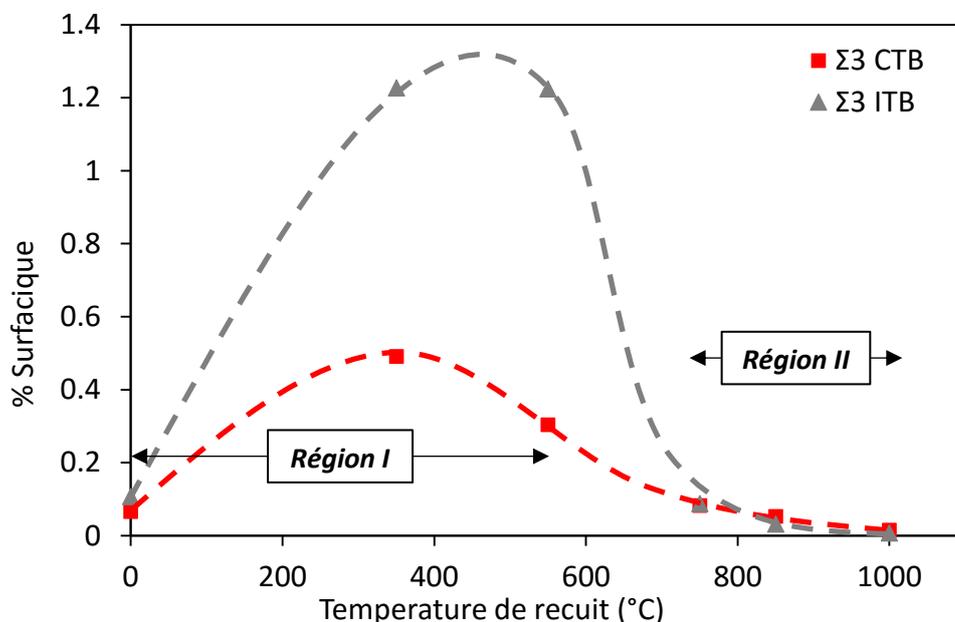
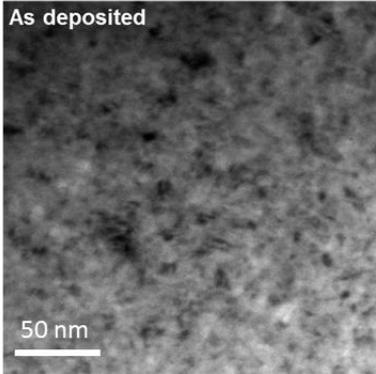
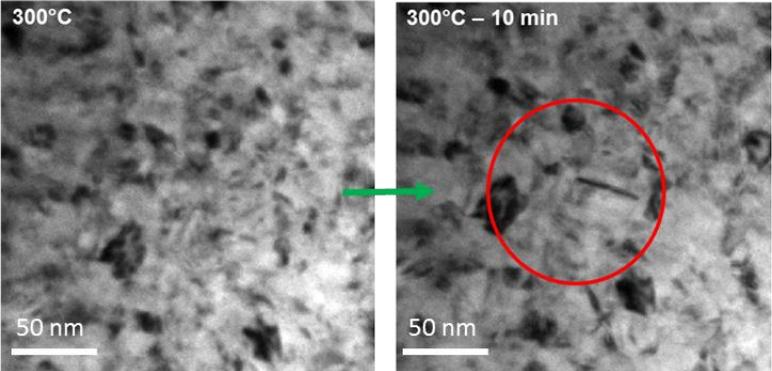
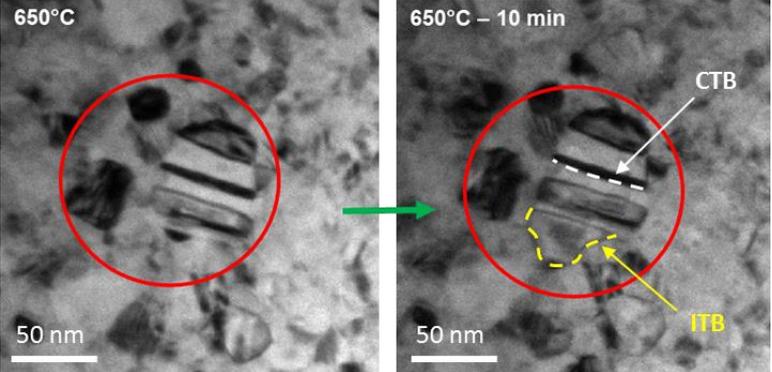
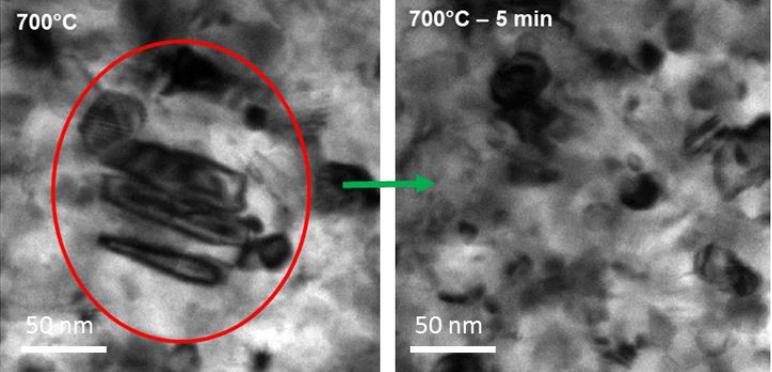


Figure III.25 : Evolution du pourcentage surfacique des joints de macles cohérents et incohérents en fonction de la température de recuit pour les électrodépôts de Ni-W 15 %

Une structure nanocristalline est observée pour le Ni-W 15 % non recuit. Pour une température de recuit de 300°C, une structure similaire est observée avec le début du développement d'un joint de macle cohérent après 10 minutes de maintien à 300°C. Lorsque la température est augmentée jusqu'à 650°C, un développement plus important des joints de macles est mis en évidence avec une augmentation de la fraction de joints de macles cohérents mais aussi incohérents (*cf. Figure III.26 : 650°C – 10 min*). A cette température, une faible augmentation de la taille de grains est aussi observée. La température de recuit est de nouveau augmentée jusqu'à atteindre 700°C. Une disparition des joints de macles et une croissance nettement plus importante des grains sont alors observées.

Ces essais originaux de traitement de recuits des lames minces sous MET permettent donc de visualiser et de confirmer la présence de deux régions pour l'évolution de la microstructure et en fonction de la température de recuit. La Région I, pour les températures inférieures à environ 600°C, met en évidence une faible croissance des grains et un phénomène de maclage important. Une fois cette température « seuil » dépassée et la Région II atteinte, une croissance plus importante des grains est observée et mène à une diminution globale des joints de grains. Cette formation de macles a également pu être observée lors de différentes études sur le nickel durant les recuits et la croissance des grains [Bair2014, Bhattacharjee2007, Horton1995, Randle2008]. Il a notamment été mis en évidence le développement de macles pour les plus faibles températures de recuit. Le maclage s'explique par la présence d'une énergie trop faible pour la croissance des grains mais suffisante pour le maclage en accord avec nos observations [Bair2014, Randle2008]. De même, Bhattacharjee *et al.* mettent en exergue la faible énergie des joints de grains  $\Sigma 3$  afin d'interpréter leur développement préférentiel. Ce type de phénomène se retrouve aussi lors du recuit d'échantillons de cuivre aux plus faibles températures [Field007].

**CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCEDE D'ELABORATION SUR L'ETAT METALLURGIQUE DES ALLIAGES DE NI-W**

<b>Température de recuit (°C)</b>	<b>Micrographies correspondantes</b>
/	 <p>As deposited</p> <p>50 nm</p>
300	 <p>300°C      300°C – 10 min</p> <p>50 nm      50 nm</p>
650	 <p>650°C      650°C – 10 min</p> <p>50 nm      50 nm</p> <p>CTB</p> <p>ITB</p>
700	 <p>700°C      700°C – 5 min</p> <p>50 nm      50 nm</p>

*Figure III.26 : Micrographies d'une même zone d'analyse obtenues pour un électrodépôt de Ni-W 15 % recuit in-situ au MET pour différentes températures et à différents temps. Joint de macle cohérent illustré en pointillé blanc et joint de macle incohérent illustré en pointillé jaune sur la micrographie 650°C – 10 min*

Les mécanismes conduisant à la nucléation de ces joints de macles restent néanmoins controversés. Un modèle de nucléation des macles aux joints triples a notamment été présenté et est associé à la réduction de l'énergie totale aux joints de grains [Lin2015]. Dans certains cas, le maillage est considéré comme un mécanisme d'accommodation lors de la modification de l'état d'équilibre pendant les recuits [Wang2015]. Selon les résultats empiriques de notre étude, la présence de solutés comme le W ou les éléments légers peut également influencer la nature des joints de grains durant les essais de recuits. En effet, une redistribution locale de ces solutés aux joints de grains peut permettre d'obtenir une force motrice chimique nécessaire à la formation de macles. De plus, ce phénomène de ségrégation pourrait expliquer la croissance de type bimodal observée pour l'échantillon recuit à 550°C et la stabilité thermique de cet alliage en Région I ( $T < 550^\circ\text{C}$ ). Cependant, les analyses réalisées par EDX et SIMS n'ont pas permis de le mettre en évidence. Des analyses chimiques à l'échelle locale telles que la Sonde Atomique Tomographique ou le Microscope Electronique à Balayage par Transmission couplé à une analyse EDX (STEM-EDX) seraient donc nécessaires afin de pouvoir confirmer cette hypothèse.

#### C.V. Evaluation du paramètre de maille

L'impact des changements microstructuraux sur le paramètre de maille a été évalué à l'aide de mesures DRX et des diffractogrammes présentés en *Figure III.14*. Pour cela, une méthode identique à celle de la partie B.IV (cf. *Chapitre II ; B.I.1*) a été utilisée. Les résultats obtenus sont présentés en *Figure III.27* et font apparaître deux régions comme cela a pu être observé pour les paramètres microstructuraux précédents. Une augmentation du paramètre de maille est obtenue en Région I pour les plus faibles températures de recuits et est suivie d'une diminution en Région II pour les températures supérieures. Afin d'expliquer l'évolution du paramètre de maille lors de la modification de la température de recuit, un modèle développé par Rane *et al.* peut être utilisé [Rane2013]. Ce dernier met en avant une relation non linéaire entre la variation du paramètre de maille ( $\Delta a$ ) et l'excès de volume libre aux joints de grains ( $\Delta V$ ).

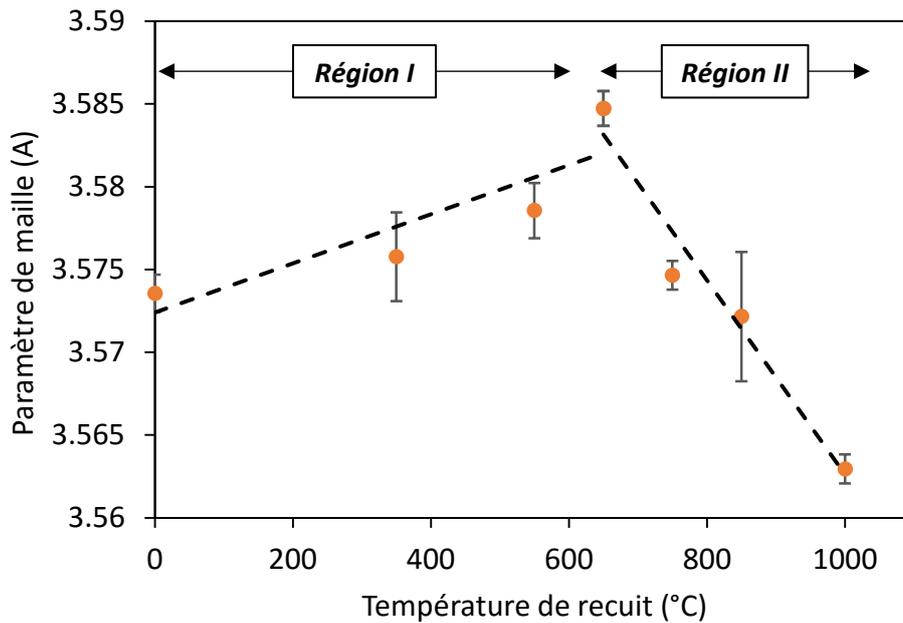


Figure III.27 : Evolution du paramètre de maille en fonction de la température de recuit pour les électrodépôts de Ni-W 15 %

Ainsi, l'augmentation du paramètre de maille en Région I peut être reliée à une augmentation du volume libre aux joints de grains et donc à l'expansion des joints de macles incohérents qui possèdent un volume libre important [Hallil2016]. A l'inverse, la diminution globale du pourcentage volumique de joints de grains va entraîner une diminution du volume libre et par conséquent du paramètre de maille en Région II. Ainsi, les résultats obtenus pour le paramètre de maille sont en bon accord avec les comportements mis en avant pour les joints de grains. Cependant, il est possible de noter que l'évolution du paramètre de maille peut également être reliée à la redistribution de solutés tels que le tungstène ou encore les éléments légers (O, C et N) présent dans les électrodépôts de Ni-W 15 %. Ce phénomène a notamment été suggéré précédemment pour expliquer la stabilité thermique de cet alliage, la formation de macles en Région I et la croissance bimodale observée pour l'échantillon recuit à 550°C (cf. Partie C.II. et C.IV.). Ces résultats feront également l'objet d'une discussion dans le chapitre suivant lors de la compréhension des mécanismes de déformation.

## Synthèse générale

Des alliages de Ni-W ont été élaborés par électrodéposition et pulvérisation cathodique magnétron et comparés à iso-composition. De manière générale, les différents alliages de Ni-W présentent une structure cfc avec une morphologie de surface nodulaire. Pour les électrodépôts, l'ajout de W dans les électrodépôts entre 0 et 18 % at. entraîne une variation importante des paramètres microstructuraux tels que la taille de grains et la texture cristallographique. En effet, une forte diminution de la taille de grains est observée par différentes techniques (DRX, MET, EBSD et ACOM-TEM) et s'accompagne d'un changement de l'orientation préférentielle des grains. La diminution de taille de grains est également associée à une augmentation importante de la fraction surfacique de joints de grains Random observée par EBSD et ACOM-TEM. A l'aide des analyses DRX, une augmentation du paramètre de maille a pu être observée avec l'ajout du W au Ni. Néanmoins, les différences obtenues par rapport au comportement théorique basé sur la loi de Vegard suggèrent une redistribution du W lorsque la teneur de ce dernier dépasse la limite de solubilité thermodynamique. La contamination des électrodépôts de Ni-W par les éléments légers (H, O, N et C) présents dans le bain a également été évaluée par différentes techniques. Cependant, de très faibles quantités ont été mesurées avec de valeurs inférieures à 1 % at

Concernant les revêtements PVD étudiés dans la même gamme de composition, ils montrent une taille de grains quasiment identique (15 – 20 nm) avec une absence de texture cristallographique apparente. La faible taille de grains de ces échantillons s'accompagne d'un pourcentage surfacique de joints de grains Random important en accord avec les électrodépôts comprenant les plus fortes teneurs en W associés aux plus faibles tailles de grains. De plus, une légère augmentation du pourcentage surfacique des joints de grains  $\Sigma 3$  a été observée et a pu être corrélée à la formation de nano-macles. Une augmentation du paramètre de maille similaire a été obtenues entre les résultats théoriques (loi de Vegard) et ceux calculés à l'aide des analyses DRX. Ce comportement suggère alors que l'évolution du paramètre de maille est principalement liée à l'ajout de W. Pour les revêtements PVD plus fortement chargés en tungstène, le Ni-W 40 % présente également une morphologie nodulaire avec une structure qui semble s'amorphiser. Le W pur montre une morphologie de surface différente avec des entités allongées dans des directions aléatoires et une structure cubique centrée avec une taille de grains comparable à celles obtenues pour le nickel et les alliages PVD de Ni-W nanocristallisés.

### CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCEDE D'ELABORATION SUR L'ETAT METALLURGIQUE DES ALLIAGES DE NI-W

Différentes analyses chimiques ont aussi été réalisées sur ces revêtements et ont permis de montrer une contamination par le fer, l'argon et l'oxygène qui augmentent l'incorporation de W. Les pollutions par Fe et Ar restent néanmoins limitées ( $[Fe] < 1 \text{ \% at.}$  et  $[Ar] < 2 \text{ \% at.}$ ) et plus particulièrement pour les compositions de W comprises entre 0 et 19 % at. La teneur en oxygène n'a pas pu être quantifiée mais est supérieure aux valeurs obtenues pour les électrodépôts.

La *Figure III.28* permet de comparer les paramètres métallurgiques étudiés dans cette partie pour les alliages de Ni-W électrodéposés et PVD.

Des essais de traitements thermiques ont été réalisés sur les électrodépôts de Ni-W 15 % à différentes températures et pendant 1h. D'une façon générale, deux régimes ont pu être mis en évidence concernant la microstructure et en fonction de la température de recuit. Pour les températures inférieures à 550 – 600°C, une relative stabilité des paramètres microstructuraux est observée avec une faible croissance des grains (de 8 à 20 nm), une texture cristallographique inchangée ( $\langle 111 \rangle$ ) et une augmentation du pourcentage surfacique des joints de grains  $\Sigma 3$ . Néanmoins, cette tendance s'accompagne d'une augmentation du paramètre de maille en accord avec l'augmentation de la fraction de joints de grains  $\Sigma 3$  et plus particulièrement des macles incohérentes possédant un volume libre important. Une fois cette température « seuil » dépassée, une importante croissance des grains est observée entraînant alors une diminution globale de la fraction surfacique de chaque type de joints de grains et du paramètre de maille. Ces changements microstructuraux s'accompagnent d'une évolution de l'orientation préférentielle des grains selon la direction  $\langle 111 \rangle / \langle 200 \rangle$  et d'un phénomène d'interdiffusion du nickel au niveau de l'interface substrat/revêtement. Des analyses chimiques plus fines sont néanmoins nécessaires afin d'identifier la présence ou non de redistribution de solutés comme les W ou les éléments légers au niveau des joints de grains. Ce phénomène pourrait notamment jouer un rôle dans la stabilité thermique, le maillage ou encore la croissance bimodale qui a pu être observée pour l'échantillon recuit à 550°C.

L'effet des paramètres métallurgiques caractérisés dans ce chapitre sur les propriétés mécaniques et électrochimiques dans les alliages de Ni-W va être discuté dans les chapitres suivants.

**CHAPITRE III – INFLUENCE DU PROCEDE D'ELABORATION SUR L'ETAT METALLURGIQUE DES ALLIAGES DE NI-W**

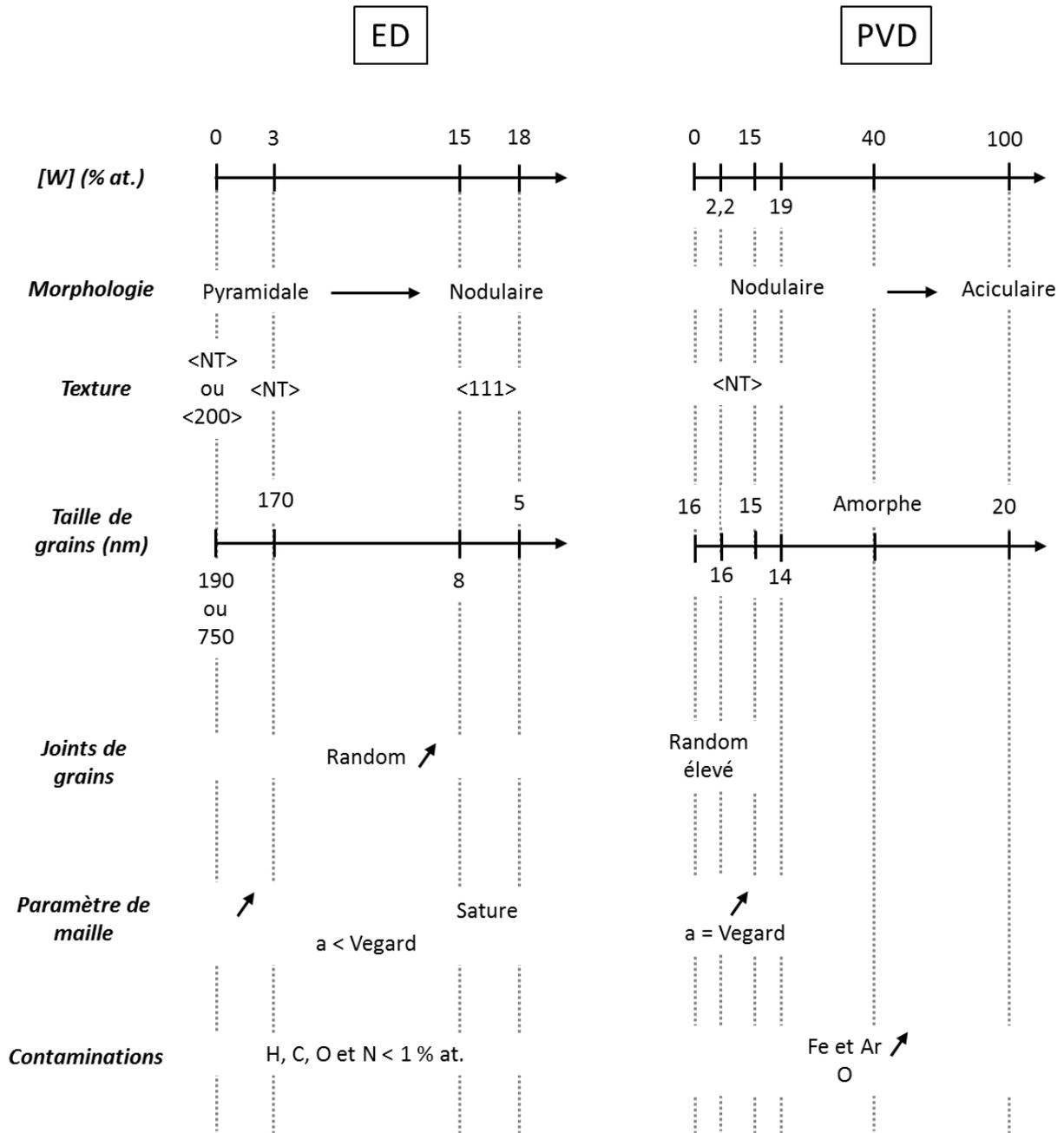


Figure III.28 : Récapitulatif des paramètres métallurgiques pour les alliages de Ni-W ED et PVD

**Chapitre IV : Impact de l'état métallurgique sur les  
propriétés mécaniques dans les alliages de Ni-W**

## Introduction

Le comportement mécanique des différents alliages de Ni-W est étudié à l'aide d'essais de microdureté, puis corrélé aux différents paramètres microstructuraux et chimiques rassemblés en Chapitre III. Dans la littérature, les propriétés mécaniques des alliages nanostructurés sont souvent corrélées à la taille de grains (relation de Hall-Petch). En particulier, ces alliages montrent une augmentation de la dureté avec la diminution de la taille de grains [**Chauhan2006, Hahn2015, Klement2007, Kotan2012, Shen2015**] mais cette augmentation peut également être liée à l'incorporation de solutés en lui-même avec un durcissement issu d'un effet de solution solide [**Cáceres2001, Matsui2013, Rupert2011**]. La présence d'atomes étrangers (solutés) au sein d'une matrice va former des discontinuités ponctuelles dans le réseau cristallin et ainsi freiner le déplacement des dislocations [**Schmitt2016**]. Cependant, la prédominance d'un de ces deux effets par rapport à l'autre reste mal définie dans la littérature.

Les mêmes tendances ont été relevées dans le cas des alliages de Ni-W électrodéposés, c'est à dire une augmentation de la microdureté avec l'ajout de W. De nombreux auteurs ont attribué cette augmentation à la diminution de la taille de grains [**Borgia2011, Schuh2003, Shakibi Nia2016, Sriraman2007a**]. Cependant, un effet de solution solide a également été avancé dans les travaux de Rupert *et. al* [**Rupert2011**] pour des revêtements obtenus par PVD. Dans le but d'amener des éléments de réponse concernant l'influence des différents facteurs (taille de grains, taux de W, texture cristallographique, joints de grains...) sur les propriétés mécaniques, une étude comparative de la microdureté des alliages de Ni-W électrodéposés et PVD a été réalisée. L'impact des traitements thermiques effectués sur l'alliage de Ni-W 15 % électrodéposé a également été analysé. La *Figure IV.1* présente la corrélation entre la taille de grains et la teneur en W pour les électrodépôts de Ni-W 15 % après recuit et les revêtements PVD. En effet, les revêtements PVD proposant une taille de grains similaire, ils permettront d'étudier l'influence de la teneur en W alors que les recuits du Ni-W 15 % serviront à investiguer l'impact de la taille de grains.

CHAPITRE IV – IMPACT DE L'ETAT METTALURGIQUE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DANS LES ALLIAGES DE NI-W

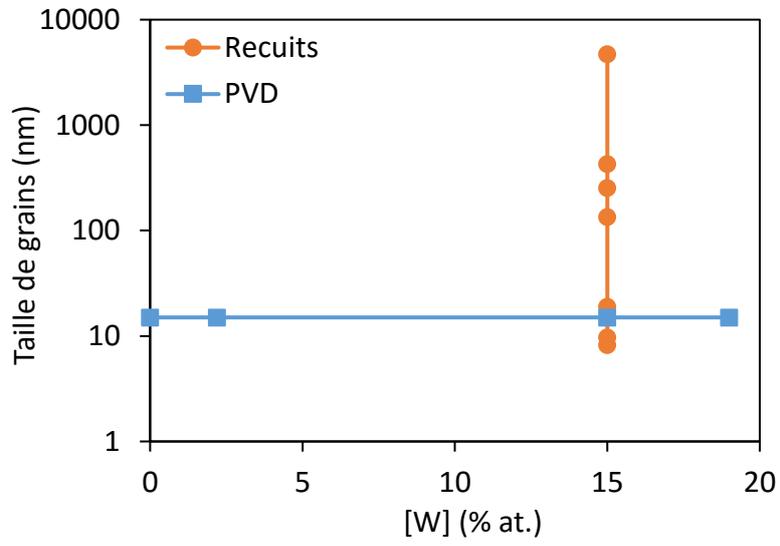


Figure IV.1 : Corrélation entre la taille de grains et la teneur en W pour les revêtements PVD (taille de grains constante) et recuits (teneur en W constante).

CHAPITRE IV – IMPACT DE L’ETAT METTALURGIQUE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DANS LES  
ALLIAGES DE NI-W

<b>A. Présentation des résultats expérimentaux.....</b>	<b>150</b>
<b>B. Influence de la taille de grains .....</b>	<b>152</b>
B.I. Relation de Hall-Petch .....	152
B.II. Rôle de la texture cristallographique et de la nature des joints de grains .....	154
<b>C. Influence de l’incorporation de solutés .....</b>	<b>159</b>
C.I. Durcissement par solution solide.....	159
C.II. Contribution des contraintes internes .....	161
C.III. Distribution des solutés.....	165

## A. Présentation des résultats expérimentaux

Les valeurs de microdureté obtenues pour les différents alliages de Ni-W électrodéposés et PVD sont rassemblées dans le *Tableau IV.1* et représentées en *Figure IV.2*. Trois familles sont à distinguer : les électrodépôts dont la teneur en W et la taille de grains varient simultanément, les revêtements PVD dont la taille de grains est constante et la teneur en W varie et les recuits dont la teneur en W est constante et la taille de grains varie.

*Tableau IV.1 : Récapitulatif des microduretés obtenues sur les revêtements de Ni-W élaborés par électrodépôts [Shakibi Nia2016b], PVD et électrodépôts Ni-W 15 % recuits à différentes températures pendant 1h (\*Taille de grains obtenue par DRX ; \*\*Taille de grains obtenue par EBSD)*

<b>Nom de l'échantillon</b>	<b>[W] (% at.)</b>	<b><math>d_{MET}</math> (nm)</b>	<b>Microdureté <math>H_v</math> (Vickers)</b>	<b>Microdureté <math>H_v</math> (GPa)</b>	<b>Incertitude (GPa)</b>
Ni Sulfamate	0	750	198	1,9	+/- 0,2
Ni Citrate	0	191**	252	2,5	+/- 0,4
Ni-W 3 % ED	3	169	300	2,9	+/- 0,2
Ni-W 5 % ED	5,6	53	413	4	+/- 0,4
Ni-W 10 % ED	10	18	625	6,1	+/- 0,2
Ni-W 15 % ED	15	8,2	647	6,4	+/- 0,3
Ni-W 18 % ED	18	5	614	6,1	+/- 0,2
Ni pur PVD	0	16,3	320	3,1	+/- 0,2
Ni-W 2,2 % PVD	2,2	16,6	435	4,3	+/- 0,3
Ni-W 15 % PVD	15,3	15,4	595	5,8	+/- 0,4
Ni-W 19 % PVD	19,4	14,2	683	6,7	+/- 0,4
Ni-W 40 % PVD	40,9	/	1050	10,3	+/- 0,5
W pur	98,1	24,8*	1400	13,7	+/- 0,5
Ni-W 15 % - 350°C	15	9,7	800	7,8	+/- 0,3
Ni-W 15 % - 550°C	15	23,4	918	9	+/- 0,3
Ni-W 15 % - 650°C	15	134,5	780	7,7	+/- 0,3
Ni-W 15 % - 750°C	15	254	773	7,6	+/- 0,3
Ni-W 15 % - 850°C	15	432**	660	6,5	+/- 0,3
Ni-W 15 % - 1000°C	15	4700**	300	2,9	+/- 0,4

CHAPITRE IV – IMPACT DE L'ETAT METTALURGIQUE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DANS LES ALLIAGES DE NI-W

Pour les électrodépôts, les essais réalisés précédemment au laboratoire [Shakibi Nia2016b] et présentés en Figure IV.2 a) montrent deux régimes en fonction de la teneur en tungstène (et de la taille de grains) en accord avec de précédentes études [Detor2007c, Schuh2003, Yamsaki2001]. En effet, une augmentation de la microdureté est observée avec l'incorporation de W (jusqu'à 10 % at.) et la diminution de la taille de grains. Au-delà de cette composition, un palier aux environs de 6 GPa est observé pour les plus fortes teneurs en W et les plus faibles tailles de grains.

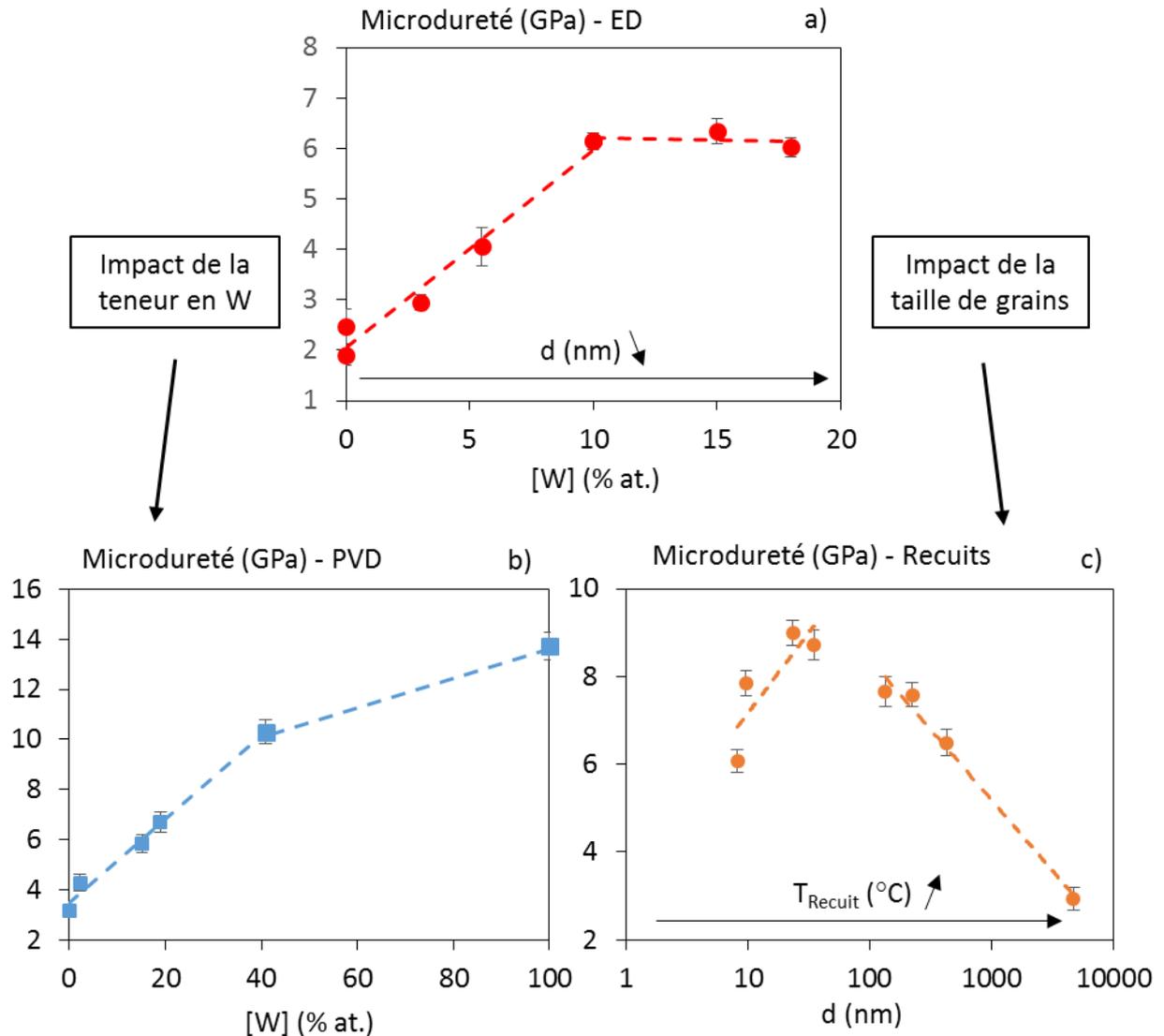


Figure IV.2 : Evolution de la microdureté en fonction de la teneur en tungstène : a) Pour les alliages électrodépôtés [Shakibi Nia2016b] et b) Pour les revêtements PVD. c) Evolution de la microdureté en fonction de la taille de grains pour les recuits du Ni-W 15 %

Les modifications de microdureté observées pour les électrodépôts de Ni-W sont liées à une évolution simultanée de la teneur en W et de la taille de grains (cf. *Figure IV.1 a*). Pour les revêtements PVD qui montrent une taille de grains similaire d’environ 15 nm, la *Figure IV.2 b*) met en évidence une augmentation de la dureté sur toute la gamme de composition en tungstène entre le Ni pur et le W pur. En parallèle, les résultats obtenus pour les « recuits » vont nous servir à étudier l’impact de la taille de grains à iso-composition (cf. *Figure IV.2 c*). Ces derniers mettent en évidence deux régions en fonction de la taille de grains avec une augmentation de la dureté pour les plus faibles tailles de grains et une diminution pour les plus importantes taille de grains.

Ces phénomènes vont être discutés dans la suite de ce chapitre qui va se composer de deux parties distinctes. La première va s’attacher à étudier le rôle de la taille de grains et des paramètres microstructuraux (texture cristallographique, paramètre de maille, nature des joints de grains...). L’influence de l’incorporation des solutés sera ensuite étudiée afin de déterminer la contribution du durcissement par solution solide et des contraintes internes.

## B. Influence de la taille de grains

### B.I. Relation de Hall-Petch

De nombreux travaux de la littérature utilisent la relation de Hall-Petch ( $H_v = H_{v0} + kd^{-1/2}$  (I.5)) pour visualiser l’influence de la taille de grains sur la dureté des matériaux et accéder aux mécanismes de déformation (notamment avec la valeur de k) [**Borgia2011, Godon2010b, Schuh2003, Shakibi Nia2016b, Sriraman2007a**]. Comme il a été montré dans le chapitre précédent et avec la *Figure IV.2*, l’augmentation de la teneur en W dans les alliages électrodéposés entraîne une importante diminution de la taille de grains (de 750 à 5 nm). Les résultats sont ainsi décrits en fonction de la taille de grains et selon la représentation de Hall-Petch en *Figure IV.3*. Entre 0 et 10 % at. en W, une augmentation de la microdureté durant la première phase de diminution de la taille de grains est observée. L’augmentation de dureté suit une relation linéaire en accord avec la relation de Hall-Petch ( $k = 21,3 \text{ GPa/nm}^{-1/2}$ ) et avec de précédents travaux de la littérature [**Borgia2011, Schuh2003, Shakibi Nia2016b**].

Pour les plus petites tailles de grains (à partir de 20 nm), les valeurs tendent vers un palier de dureté ce qui se traduit par une nette diminution de la pente  $k$  ( $k \approx 0 \text{ GPa}/\text{nm}^{-1/2}$ ). Ce résultat semble indiquer la mise en défaut de la loi de Hall-Petch en accord avec certains résultats de la littérature [Detor2007c, Rupert2013, Schuh2003, Yamasaki1998]. Dans le but de préciser l'influence de la taille de grains, les électrodépôts de Ni-W 15 % après recuits ont également été étudiés.

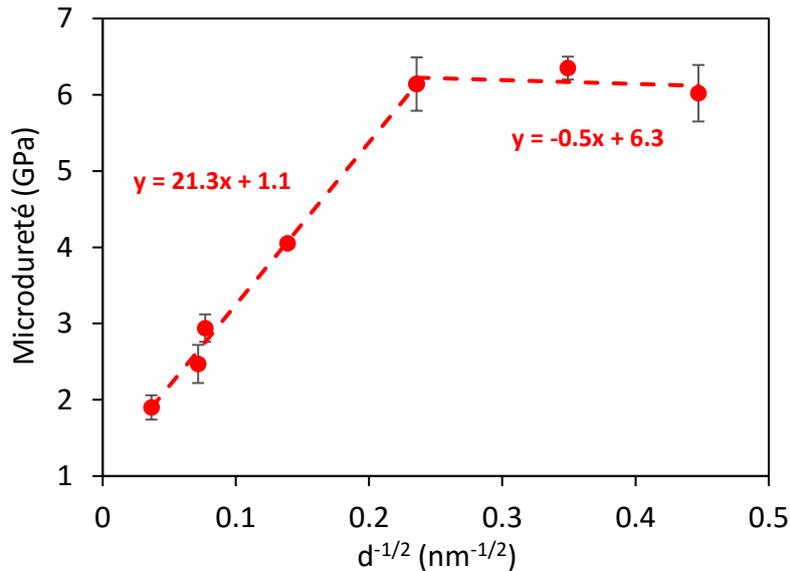


Figure IV.3 : Evolution de la microdureté en fonction de la taille de grains pour les alliages de Ni-W élaborés par électrodéposition : Représentation de Hall-Petch

Les résultats correspondant à l'évolution de la microdureté en fonction de la taille de grains et de la température pour les alliages recuits sont présentés en Figure IV.4. Deux comportements sont mis en évidence en fonction de ces deux paramètres et semblent pouvoir être corrélés avec les deux régions définies dans le Chapitre III (cf. Partie C.I.2). Dans un premier temps, un durcissement est observé pour les températures de recuits les plus basses (jusqu'à 550°C) en relation avec une faible expansion des grains (de 8 à 23 nm - R. I).

Ce comportement suggère alors un effet de Hall-Petch inverse avec une pente  $k$  négative ( $k = -13,2 \text{ GPa}/\text{nm}^{-1/2}$ ) en accord avec de précédents travaux sur les alliages de Ni-W recuits [Borgia 2011, Detor2007a, Hayata2015, Rupert 2012]. Néanmoins, ces études ne s'accordent pas concernant l'origine de cette évolution et l'attribuent à différents facteurs : un phénomène de relaxation aux joints de grains, la ségrégation du W aux joints de grains ou encore la présence de phases dures comme des composés de  $\text{Ni}_4\text{W}$  et de W. Ainsi, la partie suivante de ce chapitre va s'attacher à identifier les paramètres et mécanismes responsables de ce phénomène de durcissement avec l'étude de l'influence de la texture cristallographique et la nature des joints de grains.

Au-delà de  $550^\circ\text{C}$ , une diminution importante de la microdureté est obtenue pour les plus hautes températures de recuit correspondant à une croissance des grains significative (R. II). Cette dernière évolution semble mettre en avant un effet classique de la taille de grains avec une loi linéaire et une pente positive ( $k = 68,6 \text{ GPa}/\text{nm}^{-1/2}$ ) en accord avec la relation de Hall-Petch.

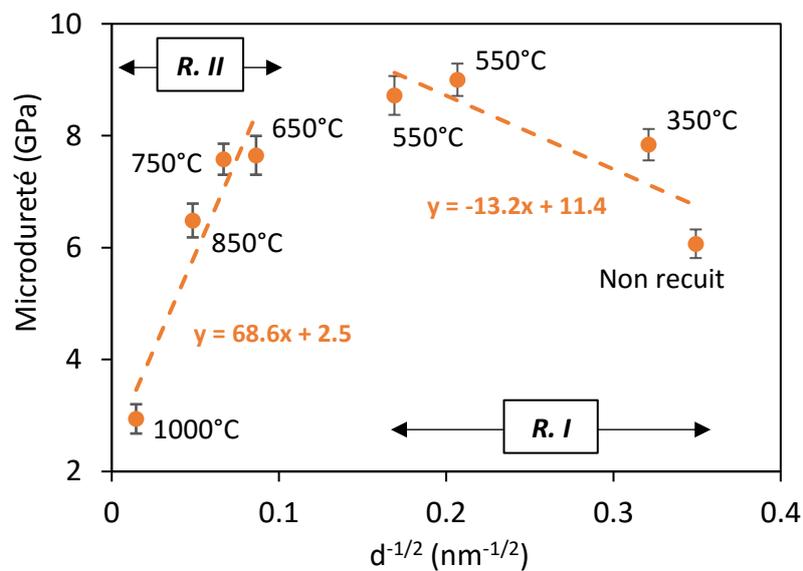


Figure IV.4 : Evolution de la microdureté en fonction de la taille de grains pour les électrodépôts de Ni-W 15 % recuits à différentes températures pendant 1h : Représentation de Hall-Petch

## B.II. Rôle de la texture cristallographique et de la nature des joints de grains

Comme dans la section précédente, cette partie se concentre principalement sur les résultats obtenus pour les électrodépôts et les recuits en abordant les impacts de la texture cristallographique et de la nature des joints de grains sur la relation de Hall-Petch.

L'évolution de la microdureté pour les électrodépôts a pu être étudiée sur une large gamme de taille de grains faisant apparaître deux régions distinctes en fonction de la pente  $k$  des droites obtenues lors de la représentation de Hall-Petch (cf. Figure IV.3). De précédentes études ont permis de montrer une forte corrélation entre les mécanismes de déformation et l'orientation préférentielle des grains [Godon2010, Yuan2016] avec un impact direct sur la pente de la relation de Hall-Petch. Il est donc intéressant d'étudier la corrélation entre la microdureté et la texture dans ces alliages. Ainsi, deux types d'orientation cristallographique ont pu être identifiés pour les électrodépôts avec des échantillons non texturés <NT> pour les tailles de grains les plus importantes et des revêtements présentant une orientation préférentielle selon la direction <111> pour les plus faibles tailles de grains. La Figure IV.5 montre que ces deux régimes de texture coïncident avec les deux régions de pente  $k$  différentes précédemment décrites. Pour les dépôts non texturés, la microdureté suit la relation de Hall-Petch ( $k = 21,3 \text{ GPa/nm}^{-1/2}$ ) alors que pour les dépôts présentant une texture <111>, un palier de dureté est observé.

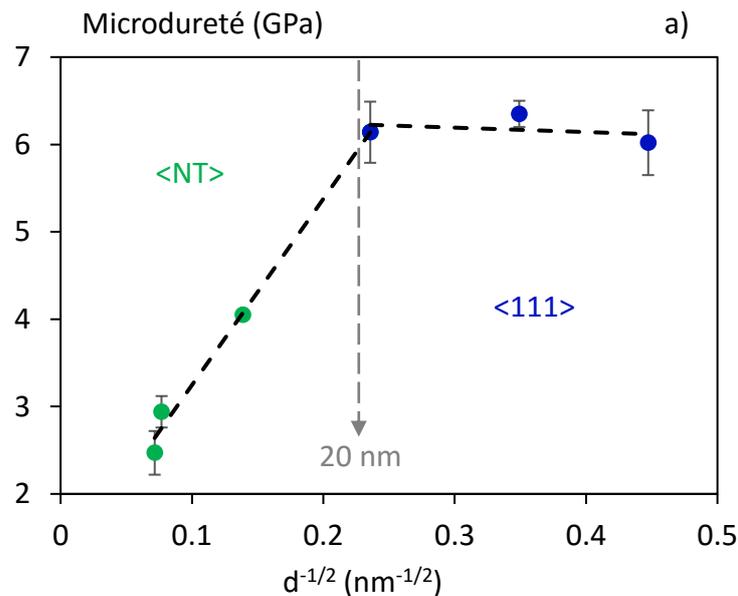


Figure IV.5 : Evolution de la microdureté en fonction de la taille de grains pour les électrodépôts de Ni-W à différentes compositions [Shakibi Nia2016b]. Identification de la texture cristallographique.

Cependant, la diminution de la taille de grains et le changement de texture cristallographique pour les électrodépôts sont liés à une variation de la teneur en W. Les alliages de Ni-W 15 % recuits permettent alors de s'affranchir de ces changements de composition. Deux régimes ont pu être distingués pour ces derniers en fonction des constantes  $k$  obtenues (cf. Figure IV.4).

## CHAPITRE IV – IMPACT DE L'ETAT METTALURGIQUE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DANS LES ALLIAGES DE NI-W

Ces domaines correspondent aux deux régions qui ont été observées dans le chapitre précédent (cf. *Chapitre III ; Partie C.*) avec une orientation préférentielle selon la direction  $\langle 111 \rangle$  pour les plus faibles tailles de grains (Région I) et une texture  $\langle 111 \rangle / \langle 200 \rangle$  pour les tailles de grains plus importantes (Région II) (cf. *Figure IV.6*). Ainsi, là encore, pour chaque domaine de texture cristallographique, une relation liant la dureté à la taille de grain peut être établie.

Les résultats obtenus montrent que pour les revêtements électrodéposés de Ni-W avant ou après recuit, chaque domaine de texture correspond à une relation particulière entre la microdureté et la taille de grains. En reliant la pente de Hall-Petch obtenues jusque-là au domaine de texture correspondant, il est possible de déduire l'ordre suivant :  $k_{\langle 111 \rangle / \langle 200 \rangle} > k_{\langle NT \rangle} > k_{\langle 111 \rangle}$ . En particulier, pour les dépôts de texture  $\langle 111 \rangle$ , une pente très faible est obtenue pour les revêtements bruts et une pente négative pour les revêtements recuits ce qui semble indiquer que d'autres paramètres métallurgiques différents de la taille de grains influencent la microdureté.

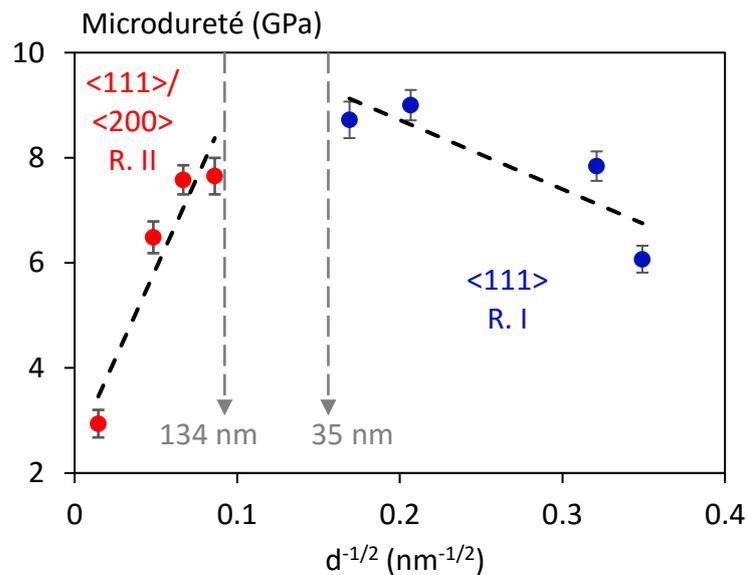


Figure IV.6 : Evolution de la microdureté en fonction de la taille de grains pour les électrodépôts de Ni-W 15 % recuits à différentes températures. Identification de la texture cristallographique.

En comparant les droites en représentation Hall-Petch obtenues pour les électrodépôts de Ni-W et de Ni pur à iso-texture, N. Shakibi Nia a notamment permis de montrer une influence marquée de l'ajout du W sur les deux paramètres de la relation de Hall-Petch (la pente  $k$  et l'ordonnée à l'origine  $\sigma_0$ ) [Shakibi Nia2014a].

Un effet de type solution solide lors de l'ajout de W a notamment pu être observée pour les dépôts <NT> avec une pente  $k$  identique et une variation uniquement de  $\sigma_0$  (ordonnée à l'origine). Le rôle de paramètres métallurgiques supplémentaires a cependant été mis en évidence pour les dépôts orientés selon la direction <110> avec une variation simultanée de  $k$  et  $\sigma_0$ . Ainsi, avant de discuter du rôle joué par les solutés sur la dureté, l'influence de la nature des joints de grains va maintenant être étudiée.

A travers la littérature, deux mécanismes de déformation concurrents ont pu être mis en évidence [Godon2010a, Dao2007] : la mobilité de dislocations aux joints de grains et le glissement ou cisaillement aux joints de grains. Lors du premier, la diminution de la taille de grains entraîne une augmentation de la fraction de joints de grains et donc une augmentation de la densité de barrières d'écoulement. La déformation plastique associée à la mobilité des dislocations devient alors plus difficile et un durcissement est observé. Le second mécanisme est engendré par une augmentation du désordre au sein des joints de grains. Le glissement ou le cisaillement des joints de grains devient alors le mode de déformation prédominant et la taille de grains n'a ainsi que très peu d'influence sur la dureté.

Ces mécanismes vont pouvoir être influencés par la nature des joints de grains. En effet, la présence de joints de grains Random avec une faible coïncidence et un volume libre important va par exemple favoriser le mécanisme de glissement aux joints de grains [Shakibi Nia2016b]. La mobilité des dislocations peut être rendue plus difficile lorsque la désorientation va augmenter [Dao2007]. Les joints de grains  $\Sigma 3$  (généralement liés aux macles) sont connus pour jouer un rôle de barrière face à la mobilité des dislocations [Hahn2015].

La diminution de la pente  $k$  de la loi de Hall-Petch dans les électrodépôts de Ni-W entre le domaine de texture <NT> et <111> peut alors être corrélée à l'augmentation des joints de grains Random pour les échantillons orientés selon la direction <111> (cf. *Tableau III.10*) [Shakibi Nia2016b]. En effet, l'augmentation du désordre et du volume libre au sein des joints de grains favorise des épaisseurs de plan de glissement importantes et ainsi mène à un mécanisme de glissement aux joints de grains prépondérant [Yamasaki2001]. Concernant la gamme de taille de grains la plus importante (<NT>), la grande fraction volumique de joints de grains de forte coïncidence (environs 1/3 de la totalité des joints de grains) mène vraisemblablement à la prépondérance du mécanisme de mobilité des dislocations aux joints de grains [Godon2010, Shakibi Nia2016b].

Cependant, ces considérations sur la nature des joints de grains sont réalisées pour des teneurs en W variables et il est donc difficile d'évaluer correctement la contribution de ce phénomène. Les

recuits de l'alliage de Ni-W 15 % vont ainsi permettre d'étudier l'évolution de la nature de joints de grains pour une même composition (cf. Figure III.22).

La diminution de la microdureté observée dans le domaine de texture <111>/<200> (Région II) et qui correspond à une croissance des grains significative a pu être reliée un effet Hall-Petch classique (cf. Figure IV.6). Un mécanisme basé sur la mobilité des dislocations aux joints de grains et à la concentration de contraintes dû à l'empilement de dislocations peut alors être utilisé [Dao2007]. En effet, une forte diminution de la fraction des joints de grains est observée dans la Région II, indépendamment de leur nature, et entraîne par conséquent une diminution des obstacles au mouvement des dislocations.

A l'inverse, le durcissement obtenu dans le domaine de texture <111> (Région I) semble pouvoir être corrélé à l'augmentation de la densité de joints de grains  $\Sigma 3$  (cf. Figure IV.7 a)). De manière générale, ce phénomène est attribué à un mécanisme de relaxation lié à la formation de macles cohérentes qui limitent le glissement des joints de grains [Dao2007, Hahn2015]. Néanmoins, dans cette étude, les analyses par ACOM-TEM et TEM *in situ* ont permis de montrer que l'augmentation des joints de grains  $\Sigma 3$  est principalement liée à l'expansion des macles incohérentes. Un mécanisme de durcissement alternatif peut donc être mis en avant. En effet, l'importante formation de macles incohérentes combinée à une relative stabilité de la taille de grains en Région I peut mener à une densité d'interfaces entre les grains supérieure et ainsi à une diminution du libre parcours moyen des dislocations mobiles pour finalement aboutir à un phénomène de durcissement.

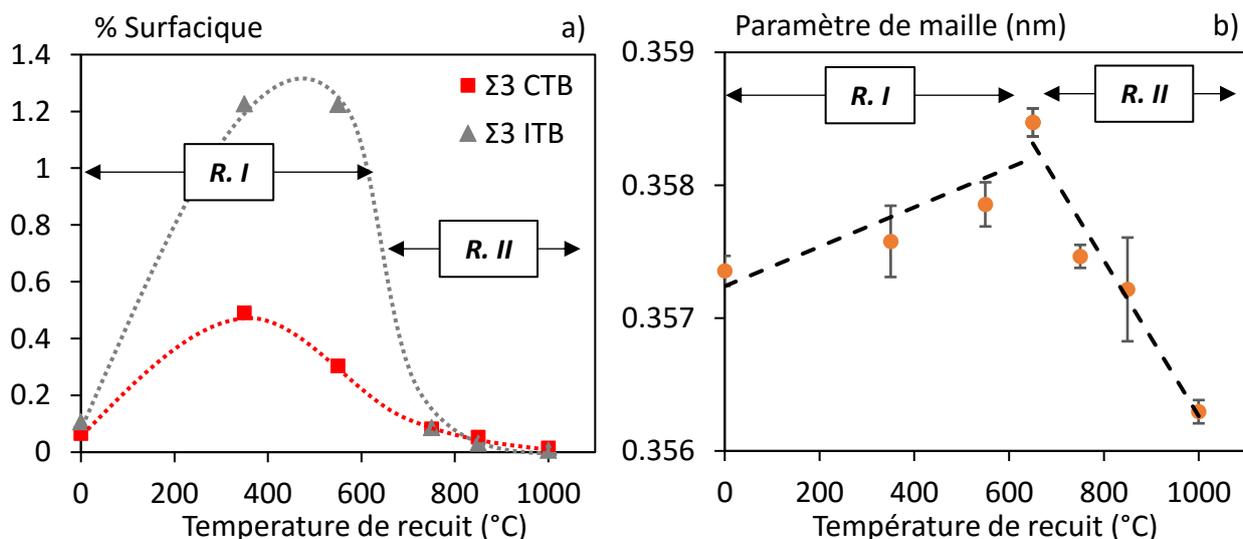


Figure IV.7 : a) Evolution de la fraction surfacique de joints de grains  $\Sigma 3$  CTB (en rouge) et ITB (en gris) et b) Evolution du paramètre de maille en fonction de la température de recuit

Les résultats obtenus témoignent donc de la forte corrélation entre les mécanismes de déformation (accessibles via la dépendance de la dureté vis-à-vis de la taille de grains), la texture cristallographique, la nature des joints de grains et le paramètre de maille. En effet, l'augmentation du paramètre de maille en Région I a principalement été attribuée à l'augmentation du volume libre liée au développement important de joints de macles incohérents (*cf. Figure IV.7*). Cependant, l'évolution du paramètre de maille peut également être reliée à une possible redistribution des solutés lors des traitements thermiques en accord avec la littérature [**Chen2015, Detor2007a, Hu2017, Welzel2011**].

Ainsi, la relation entre la microdureté et la taille de grain dans les électrodépôts de Ni-W a permis de faire apparaître différents mécanismes de déformation associés à des régimes de microdureté donnés. Ces derniers sont en lien étroit avec la texture cristallographique et la nature des joints de grains. Un nouveau phénomène de durcissement lié à l'augmentation de la fraction de joints de grains  $\Sigma 3$  incohérents a notamment été mis en évidence lors de traitements thermiques isothermes. Une mise en défaut de la relation de Hall-Petch a également été mise en avant avec la forte fraction surfacique de joints de grains Random. Cependant, les modifications de microdureté liées à un effet solution solide, à la redistribution des solutés ou aux contraintes internes ne sont pas à négliger. Le rôle de ces phénomènes va maintenant être discuté.

## C. Influence de l'incorporation de solutés

### C.I. Durcissement par solution solide

Les revêtements PVD entre 0 et 19 % at. en W présentent une microstructure stable en terme de taille de grains, de texture cristallographique et de nature des joints de grains. Ils vont alors nous permettre d'étudier le rôle du tungstène sur la microdureté de manière indépendante.

Dans un premier temps, les résultats obtenus pour ces échantillons montrent une augmentation régulière de la microdureté avec l'incorporation de W (*cf. Figure IV.2 b*). Cette évolution semble donc indiquer une influence importante du tungstène et vraisemblablement un durcissement lié à un effet de solution solide. De plus, les films PVD ne présentent pas d'orientation préférentielle des grains et ces résultats peuvent être mis en relation avec les observations faites pour les électrodépôts non texturés pour lesquels un durcissement par solution solide significatif avait été suggéré [**Shakibi Nia2016b**].

Pour les plus hautes teneurs en tungstène, la microdureté continue d'augmenter mais des changements de structures sont observés avec une réduction de la taille de grains (voire amorphisation) pour le Ni-W 40 % et une modification de la structure cristalline pour le W pur. De précédents auteurs suggèrent également la formation de précipités Ni<sub>4</sub>W qui pourraient jouer sur la microdureté des échantillons [Aljohani2013, Borgia2011, Welzel2011]. Il est donc plus difficile d'attribuer le durcissement seulement à un effet de solution solide lié à l'ajout de W même si la bonne corrélation avec les résultats obtenus jusqu'à 19 % at. en W laisse penser que l'influence direct des solutés est toujours prépondérante.

L'augmentation de contrainte liée à un effet classique de durcissement par solution solide par l'ajout de tungstène a pu être déterminée à l'aide de l'équation de Schwartz et Labusch présentée au Chapitre I [Schwartz1978] :

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

Avec  $\varepsilon_m$  la déformation hydrostatique,  $x$  la concentration en soluté et  $A$  une constante qui dépend de la position des solutés. Pour le nickel pur, Matsui *et al.* rapportent une valeur de  $A = 5,76.10^4$  pour les solutés en position substitutionnelle [Matsui2013]. La valeur de  $\varepsilon_m$  pour le tungstène est issue de calculs *ab initio* de type DFT réalisées par A. Mestue [Metsue2014] et a été déterminée à 0,89 %. Devant les faibles valeurs des contaminants (Fe, Ar et O) et la moindre influence des interstitiels sur la contrainte attribuée aux solutés, l'influence de ces derniers a été négligée face à celle du tungstène [Shakibi Nia2016b].

Pour les matériaux nanostructurés, Brooks *et al.* ont établi une relation de proportionnalité entre la dureté et la contrainte [Brooks2008] :

$$H_v = 3,8 \times \sigma_{UTS} \quad (IV.1)$$

Il est alors possible de reformuler l'équation (I.4) afin d'évaluer l'impact du durcissement par solution solide lié au tungstène :

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

La Figure IV.8 a) donne les variations de la dureté ainsi calculées en fonction de la teneur en W et la Figure IV.8 b) montre les valeurs de dureté mesurées pour les revêtements PVD à différentes teneurs en W et à taille de grains similaire.

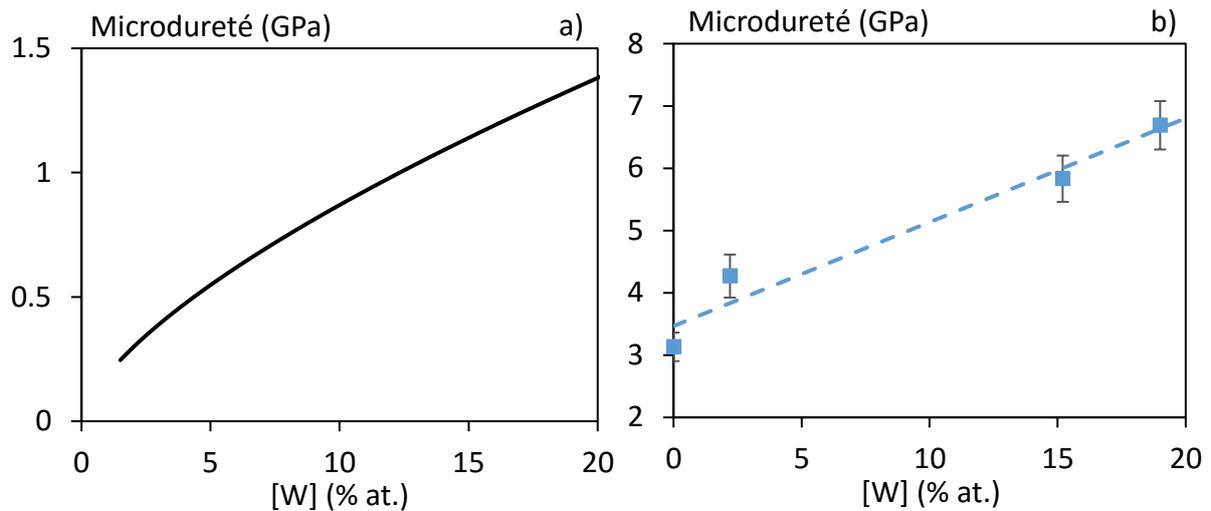


Figure IV.8 : Evolution de la microdureté en fonction de la teneur en tungstène : a) Contribution du durcissement par solution solide lié au W b) Résultats obtenus pour les revêtements PVD à même taille de grains

Une nette augmentation de la microdureté est obtenue lors de l'ajout de tungstène. Cependant, la comparaison avec les résultats pour les revêtements PVD (cf. Figure IV.8 b)) montre des valeurs expérimentales beaucoup plus importantes. Ainsi, l'étude des échantillons PVD avec une même taille de grains a permis de confirmer la présence d'un durcissement par solution solide dans les alliages de Ni-W. Néanmoins, cet effet à lui seul ne correspond pas aux valeurs de dureté qui ont été mesurées. L'ajout de solutés dans une matrice semble donc pouvoir influencer les propriétés mécaniques de plusieurs manières. Dans la littérature, il a été rapporté que l'incorporation de tungstène au nickel entraîne une augmentation des contraintes internes dans la matrice de nickel [Borgia2011, Metikoš-Huković2006, Shakibi Nia2016b, Welzel2011]. L'influence de ce paramètre sur la microdureté au sein de nos alliages va donc maintenant être évaluée.

## C.II. Contribution des contraintes internes

Les contraintes internes des différents alliages de Ni-W ont été déterminées à l'aide des analyses DRX et de la relation proposé par Reimann comme expliqué au Chapitre II (cf. Partie B.I.1.). Cette méthode nécessitant la présence de plusieurs pics de diffraction, les contraintes internes des électrodépôts n'ont pu être déterminées que pour des teneurs comprises entre 0 et 10 % at. en W et sont issues de précédentes études réalisées au laboratoire [Shakibi Nia2014a].

Pour les revêtements PVD, des analyses ont pu être menées jusqu'à 19 % at. en W. Les diagrammes de Williamson-Hall obtenus pour chaque type d'échantillon sont présentés en *Figure IV.9*. L'augmentation de la pente des droites avec la teneur en W témoigne de l'augmentation progressive des contraintes internes quelle que soit la méthode d'élaboration. Les pentes des droites permettent alors de faire une estimation des contraintes internes à partir des hypothèses sur la distribution des microdéformations. Cependant, dans la mesure où la distribution des microdéformations n'est pas connue, la moyenne quadratique des contraintes  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$  est donné simplement comme élément de comparaison, d'autant plus que les facteurs de corrélation obtenus sont parfois assez éloignés de 1 (cf. *Figure IV.9*).

L'évolution des contraintes internes obtenues pour chaque type de dépôts est présentée en fonction de la teneur en W en *Figure IV.10*. Une augmentation des valeurs est bien observée lors de l'addition du tungstène au nickel avec une pente plus importante pour les échantillons électrodéposés (cf. *Figure IV.10 a*). Plusieurs paramètres peuvent influencer les valeurs obtenues. Shakibi Nia *et al.* ont notamment pu montrer un impact direct du tungstène à l'aide de la comparaison entre des électrodépôts de Ni-W et de nickel pur [Shakibi Nia 2014a]. Les résultats obtenus mettent en avant une augmentation linéaire des contraintes internes en fonction de la taille de grains quel que soit le matériau mais avec des valeurs plus grandes pour le Ni-W (les droites présentent un coefficient directeur similaire mais une ordonnée à l'origine supérieure pour celle liée aux revêtements Ni-W). D'autres travaux ont aussi pu relier la hausse des contraintes internes à une augmentation de la fraction volumique de joints de grains Random associés à un volume libre important [Ziebell2012]. Ce dernier phénomène semble notamment pouvoir expliquer les différences observées entre les revêtements ED et PVD. En effet, les électrodépôts présentent une augmentation importante de la fraction volumique de joints de grains Random avec l'incorporation de W alors que les échantillons PVD ne montrent pas d'évolution marquée. Ainsi, la pente plus importante observée pour les électrodépôts pourrait être liée à ce changement dans la nature des joints de grains.

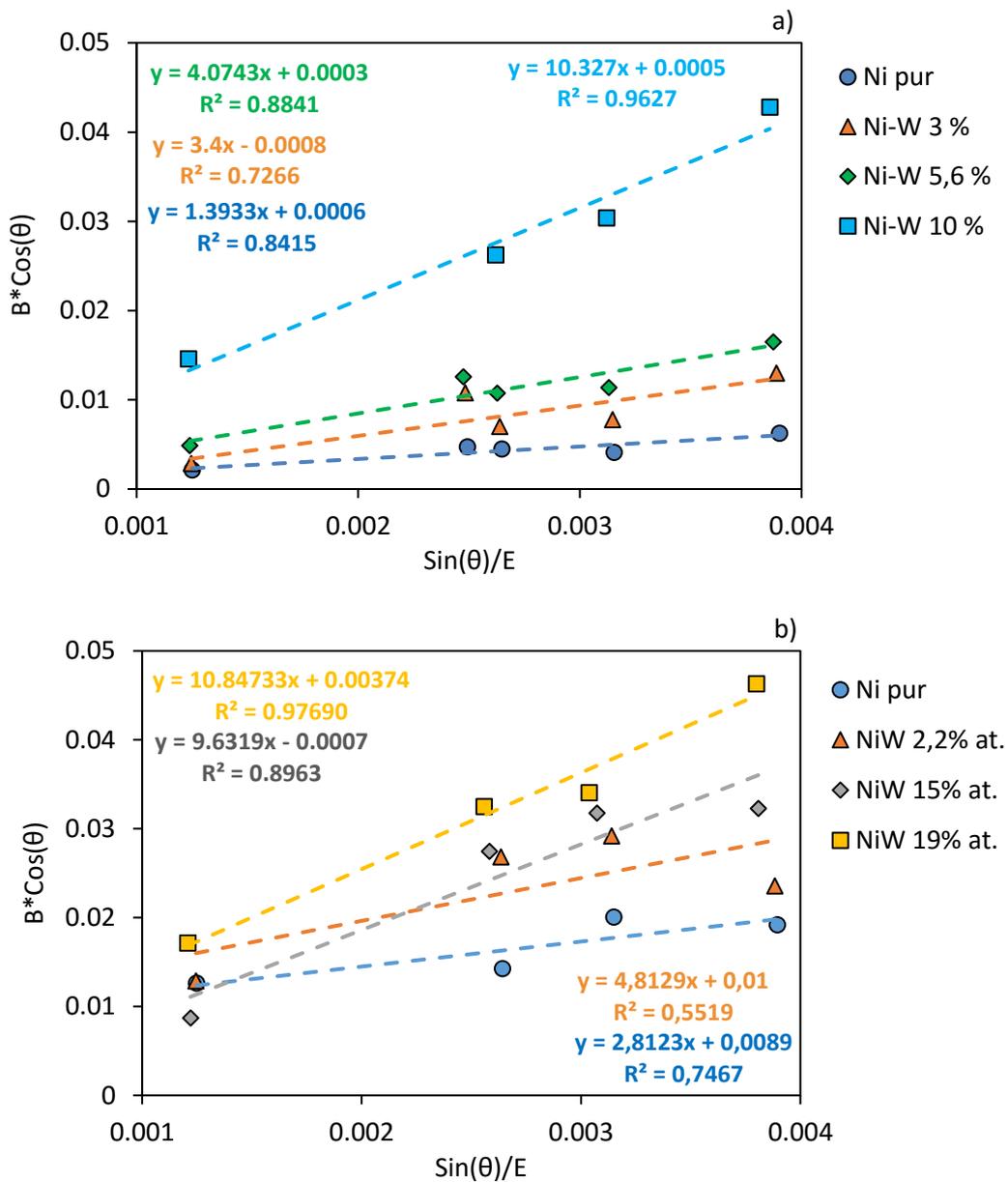


Figure IV.9 : Diagrammes de Williamson-Hall obtenus pour les différents alliages de Ni-W : a) Electrodépôts et b) PVD

A l'inverse, le comportement observé pour les revêtements PVD serait principalement lié à l'ajout de tungstène. De plus, les valeurs plus élevées de contraintes internes obtenues pour les dépôts PVD à plus faibles teneurs en W (Ni pur et Ni-W 2, 2 %) s'expliqueraient également par une fraction volumique de joints de grains Random plus importante comparée aux électrodépôts à iso-compositions.

Des travaux de la littérature ont également pu montrer que la condensation des lacunes pouvait mener à la relaxation des contraintes internes pour des échantillons de nickel électrodéposés [Van Petegem2003]. Des analyses DSC ont été réalisées précédemment par Shakibi Nia *et al.* et ont permis de mettre en évidence une augmentation de la concentration de lacunes avec l'augmentation du tungstène jusqu'à 10 % at. pour les électrodépôts [Shakibi Nia2016b]. L'augmentation de contraintes observées dans cette gamme de tungstène pourrait alors être liée à la présence de concentration de lacunes plus importante. Pour les teneurs testées les plus élevées (10 - 18 % at. en W), la concentration des lacunes tend à former un palier ce qui suggérerait une stabilisation des valeurs de contrainte interne. Le mécanisme de relaxation par condensation des lacunes apparaîtrait donc dans cette gamme de composition en W et infléchirait l'évolution des contraintes internes. Concernant les revêtements PVD, leur faible épaisseur a entraînée des difficultés quant à la réalisation et l'exploitation d'analyses par DSC. Néanmoins, les micrographies MET pour le Ni-W 15 % ont permis de montrer la présence de nano-cavités non présentes pour les teneurs plus faibles et qui pourraient être liées à l'augmentation des contraintes internes.

Enfin, la *Figure V.10* permet de comparer l'évolution des contraintes internes avec l'évolution des microduretés mesurées expérimentalement en fonction de la teneur en W et pour chaque type de dépôt. A noter que les valeurs des contraintes internes pour les électrodépôts supérieurs à 10 % at. en W ont été considérées constantes comme précisé dans le paragraphe précédent sur l'influence des lacunes. L'évolution des contraintes internes montre un comportement similaire à celui observé pour la microdureté avec une augmentation plus importante pour les électrodépôts et des valeurs initiales plus élevées pour les échantillons PVD. Ces observations suggèrent donc que les contraintes internes contribuent de façon significative au durcissement même si il reste difficile d'identifier l'impact de manière quantitative.

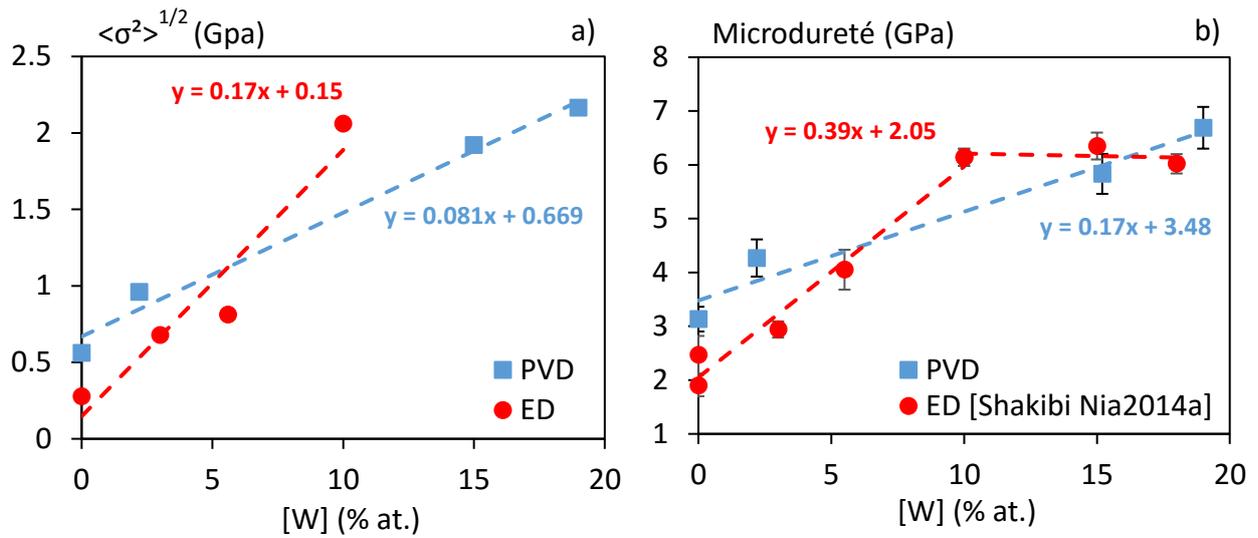


Figure IV.10 : a) Evolution des contraintes internes et b) Evolution des microduretés mesurées expérimentalement

### C.III. Distribution des solutés

L'impact de l'ajout et/ou de la distribution des solutés et plus particulièrement de l'incorporation du tungstène sur la structure cristalline a pu être évalué précédemment dans le Chapitre III pour les échantillons ED et PVD (cf. Figure IV.11). Un bon accord est obtenu entre les calculs DFT et l'évolution du paramètre de maille dans les revêtements PVD. Ce comportement suggère donc une distribution homogène du tungstène et des contaminations (Fe, Ar et O) dans les revêtements PVD (pas de ségrégation) avec l'absence d'effet de volume lié aux joints de gains. Les nano-cavités observées au MET sur l'alliage PVD de Ni-W 15 % ne semblent pas avoir d'impact sur le paramètre de maille.

Pour les électrodépôts, les différences observées entre l'évolution du paramètre de maille déterminée expérimentalement et les calculs DFT ont permis de suggérer une contraction de la maille cristalline. Ce comportement a été attribué à des phénomènes de tension de surface au niveau de l'interface entre les grains et les joints de grains qui seraient liés à l'incorporation de W et des éléments légers [Shakibi Nia2016b]. Une redistribution des solutés aux joints de grains a été suggérée avec une ségrégation du tungstène plus marquée pour les plus hautes teneurs en tungstène (domaine de texture <math>\langle 111 \rangle</math>) qui expliquerait la saturation du paramètre de maille au-dessus de 12 % at. en W pour les électrodépôts. La contribution des éléments légers se limite aux plus faibles teneurs en tungstène (domaine de texture <math>\langle NT \rangle</math>) en raison des concentrations plus importantes dans cette gamme de composition.

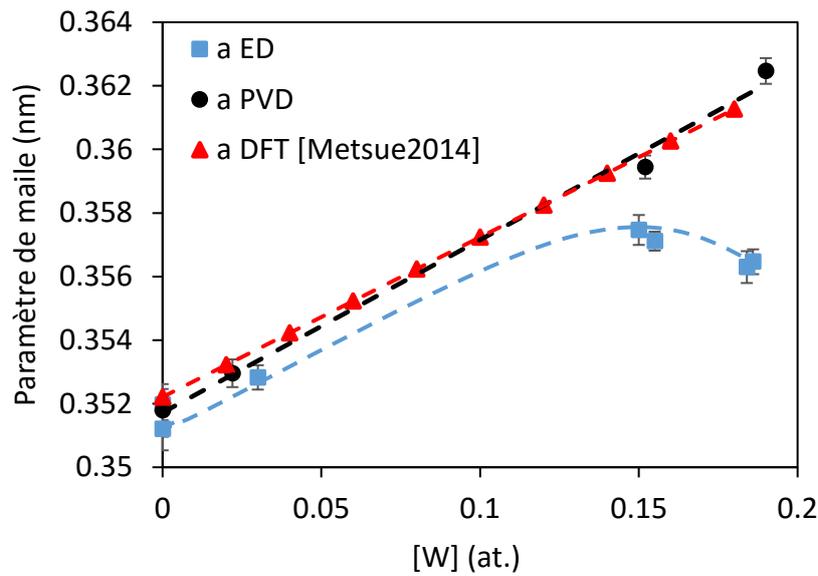


Figure V.11 : Evolution du paramètre de maille en fonction de la teneur en W pour les alliages de Ni-W électrodéposés et PVD

L'influence de la redistribution des solutés sur la microdureté a déjà pu être observée dans la littérature [Guo2016, Matsui2013, Schuh2003]. Des études menées sur le Ni-Fe et le Ni-W ont par exemple mis en évidence une diminution de l'activité des joints de grains sur l'empilement des dislocations liée à la ségrégation des solutés avec un impact direct sur la microdureté. Dans notre étude, si l'on compare la Figure IV.11 sur le paramètre de maille et la Figure IV.10 b) correspondant à l'évolution des microduretés, il semble que la saturation du paramètre de maille pour les électrodépôts corresponde à la même gamme de teneur en W que la saturation de la microdureté. Ainsi, la ségrégation supposée de l'élément d'alliage aux joints de grains peut être reliée à une saturation de la microdureté et au mécanisme de glissement aux joints de grains mis en avant dans la partie précédente. Cependant, il est attendu que la ségrégation du W bloque ce mécanisme de glissement aux joint de grains qui serait alors remis en question. Une explication peut néanmoins venir de l'importante augmentation de la densité de joints de grains pour les plus petites tailles de grains (en particulier Random) qui limiterait l'effet bloquant des solutés sur le mécanisme de glissement aux joints de grains. Ce dernier serait donc bien prépondérant malgré la ségrégation des solutés. La redistribution du tungstène aux joints de grains peut également être questionnée puisqu'elle n'a pu être mise en avant que de manière globale à l'aide d'analyses DRX et du paramètre de maille.

L'étude de l'évolution du paramètre de maille pour les recuits réalisée dans la partie précédente (*cf. Figure IV.7 b*) a également permis de suggérer une possible redistribution des solutés. Plusieurs phénomènes observés précédemment suggèrent aussi cette ségrégation des solutés aux joints de grains. La stabilité thermique de cet alliage et la formation de macles pour des températures de recuits inférieures à 550°C ainsi que la croissance bimodale pour l'échantillon recuit à 550°C ont notamment été rapportés. Le comportement Hall-Petch inverse observé pour les recuits en Région I pourrait alors être directement relié à un possible effet de ségrégation (W et éléments légers) lors des recuits. Différents auteurs ont notamment corrélé ce durcissement dans les alliages de Ni-W et Ni-Mo à ce type de phénomène [Hayata2015, Hu2017]. La ségrégation des solutés est alors reliée à une augmentation de la stabilité au niveau des joints de grains permettant de faciliter l'empilement des dislocations et finalement d'augmenter la dureté. Une amélioration de la stabilité thermique des échantillons est aussi rapportée en accord avec notre étude et s'explique là aussi par la ségrégation des solutés et l'augmentation de la stabilité aux joints de grains. Cependant, dans notre cas, le durcissement a pu précédemment être relié à une augmentation de la densité de macles incohérentes. La possible ségrégation de solutés aux joints de grains pourrait alors avoir un rôle indirect sur la dureté mais direct sur la formation des macles avec la création d'un gradient de concentration aux joints de grains servant de force motrice chimique afin de favoriser la croissance de joints de macles incohérents.

Ainsi, les phénomènes de redistribution et de ségrégation des solutés observés dans cette partie vont pouvoir influencer la microdureté dans les alliages de Ni-W et ont été reliés à différents mécanismes de durcissement. Cependant, ces observations ont principalement été réalisées à partir d'analyses DRX et ont montré qu'il était difficile de s'intéresser à la répartition locale des solutés en se basant uniquement sur des techniques de caractérisation globales. Les différents échantillons doivent donc maintenant faire l'objet d'analyses chimiques complémentaires et locales afin de vérifier directement la présence de ces phénomènes de redistribution. Les différentes hypothèses explicitées pour les électrodépôts et pour les recuits pourront de cette manière être confirmées. Pour cela, plusieurs techniques pourront être utilisées telles que de la sonde atomique tomographique, du STEM-EDX ou de l'EELS.

## Synthèse

L'influence de l'état métallurgique des alliages de Ni-W sur la microdureté a été étudiée à l'aide des revêtements de Ni-W électrodéposés, PVD et des recuits de l'électrodépôt de Ni-W 15 %. Les échantillons PVD ont notamment permis d'investiguer l'influence de la teneur en W à même taille de grains alors que les recuits ont apporté des informations sur l'influence de la taille de grains à iso-composition. Les résultats présentés permettent de ressortir deux paramètres principaux qui vont influencer les propriétés mécaniques : la taille de grains et l'incorporation de solutés et plus particulièrement le tungstène. D'une façon générale, une augmentation de la microdureté est observée avec la diminution de la taille de grains et l'augmentation de la teneur en W dans les alliages de Ni-W. Cependant, des divergences de comportement ont pu être observées en fonction de la technique d'élaboration mais aussi de la taille de grains (ou de la teneur en W). En effet, les résultats obtenus pour les électrodépôts de Ni-W montrent une augmentation de la microdureté jusqu'à 10 % at. en W suivie d'une saturation au-delà de cette composition. A l'inverse, les revêtements PVD montrent un durcissement régulier sur toute la gamme de composition en allant du Ni pur au W pur.

Ainsi, il a été possible de distinguer l'évolution de la microdureté en différents régimes pour chaque type d'échantillon qui ont pu être relié à un domaine de texture donné. Les résultats concernant les électrodépôts avec une orientation préférentielle {NT} ont permis de montrer 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. La diminution de la taille de grains au-dessous d'une valeur critique ( $\approx 20$  nm) s'accompagne d'une variation de la texture vers {111} et mène à la dominance du mécanisme de glissement des joints de grains et à une stabilité de la microdureté pour les plus hautes teneurs en W. Ce phénomène a notamment pu être corrélé à l'importante fraction volumique de joints de grains Random. Pour les revêtements PVD, l'étude des résultats à iso-composition avec les électrodépôts a pu mettre en évidence un durcissement lié à l'incorporation de tungstène avec un effet de solution solide. Une augmentation des contraintes internes a également été démontrée avec l'ajout de tungstène et semble pouvoir être attribuée à l'augmentation de volume libre pour les électrodépôts et à l'incorporation du W en lui-même pour les revêtements PVD. Une influence non négligeable sur la microdureté a pu être observée.

Concernant les recuits du Ni-W 15 % électrodéposé, deux régimes ont pu être mis en avant dans l'évolution de la microdureté. Ces derniers ont également pu être reliés aux modifications structurales observées. En effet, un durcissement est observé pour les plus faibles températures de recuit et peut être relié à une très faible croissance des grains qui s'accompagne par la formation importante de macles incohérentes (Région I).

Une augmentation de la densité d'interfaces est ainsi obtenue et entraîne une diminution du libre parcours moyen des dislocations mobiles. A l'opposé, pour les températures de recuits les plus élevées, une diminution de la microdureté est observée et peut s'expliquer par une croissance significative des grains (Hall-Petch). L'effet des solutés doit maintenant être investigué plus en détails avec des analyses chimiques complémentaires et locales afin d'étudier leur possible redistribution. Ce phénomène pourrait alors mener à la formation des macles avec la création d'un gradient de concentration aux joints de grains servant de force motrice chimique afin de modifier la nature des joints de grains.

Enfin, il est possible de considérer les alliages de Ni-W de façon générale et ainsi d'investiguer le degré d'influence de la taille de grains et de la teneur en W sur la microdureté. Pour cela, les teneurs en W de l'ensemble des échantillons de Ni-W synthétisés dans la thèse de N. Shakibi Nia [Shakibi Nia2014a] et dans cette étude ont été reportées en fonction de la taille de grains en *Figure IV.12*. Trois régions de microduretés ont été distinguées arbitrairement en fonction des valeurs mesurées pour chaque alliage. Le domaine rassemblant les ronds bleus correspond aux échantillons avec la plus faible microdureté ( $H_v < 4,5$  GPa). Les carrés orange sont liés aux revêtements dans une gamme de microdureté intermédiaire ( $4,5 < H_v < 6,5$  GPa). Enfin, les points représentés par des losanges gris sont corrélés aux alliages avec les duretés mesurées les plus élevées ( $H_v > 6,5$  GPa).

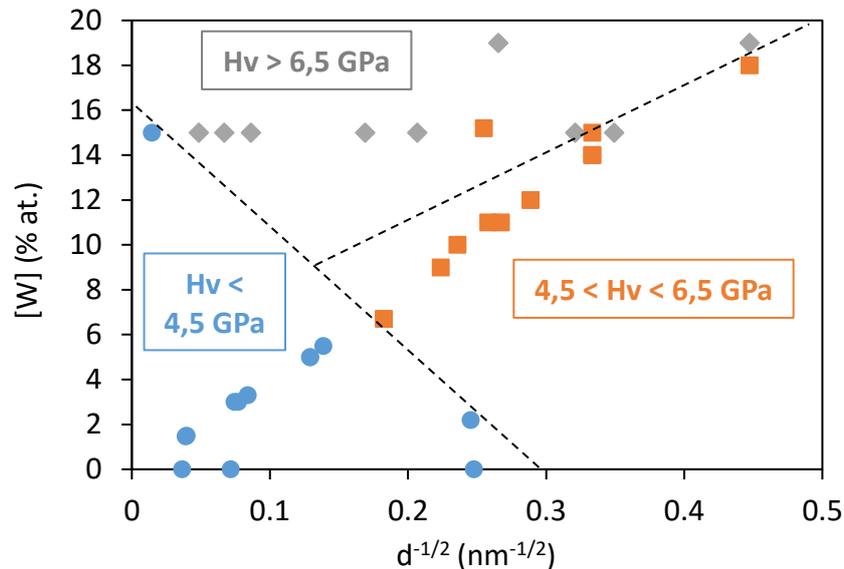


Figure IV.12 : Evolution de la teneur en W en fonction de la taille de grains ( $d^{-1/2}$ ) pour les différents alliages de Ni-W étudiés dans la thèse de N. Shakibi Nia [Shakibi Nia 2014a] et dans cette étude : Distinction de trois domaines de dureté

#### CHAPITRE IV – IMPACT DE L'ETAT METTALURGIQUE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DANS LES ALLIAGES DE NI-W

Les résultats obtenus confirment les deux effets mis en avant jusque-là avec une augmentation de la microdureté lorsque la taille de grains diminue et lorsque la teneur en tungstène augmente. Cependant, il semble que les valeurs de microdureté les plus importantes soient toujours atteintes pour de hautes teneurs en tungstène mais pas forcément pour les tailles de grains les plus faibles. Une limite dans l'augmentation de la microdureté avec la diminution de la taille de grains semble donc apparaître en accord avec un effet Hall-Petch anormal qui a pu être rapporté dans cette étude ou dans la littérature [**Detor2007c, Rupert2013, Schuh2003, Yamasaki1998**] pour les plus petites tailles de grains.

Ainsi, la diminution de la taille de grains va permettre d'augmenter la microdureté de façon marquée lorsque la taille de grains va passer d'une échelle micrométrique au nanométrique. Néanmoins, une augmentation de la teneur en tungstène va s'avérer nécessaire afin de « passer un cap » pour atteindre les valeurs de microdureté les plus importantes. Les plus fortes valeurs de dureté correspondent alors à un maximum de teneur en tungstène lié à une faible taille de grains.

**Chapitre V : Impact de l'état métallurgique sur les  
propriétés électrochimiques dans les alliages de Ni-W**

## Introduction

Les discussions menées dans le Chapitre I sur les propriétés électrochimiques des alliages métalliques ont permis de montrer une forte dépendance entre le comportement en corrosion et le milieu d'étude [Ralston2010]. Les alliages de Ni-W ont le plus souvent été étudiés en milieu alcalin (NaCl, KOH ou NaOH) que ce soit pour les électrodépôts [Sriraman2007b, Chianpairot2011, Grubač2013, Tasić2013, Benaicha2016] ou pour les revêtements PVD [Kawashima1997, Metikoš-Huković2006]. A l'inverse, l'utilisation d'un milieu acide se retrouve de manière moins fréquente dans la littérature. Des études menées en milieu acide sulfurique sur les électrodépôts de Ni-W ont néanmoins permis de montrer une augmentation de l'activité électrocatalytique avec l'incorporation du W [Navarro-Flores2005a, Shakibi Nia2014a]. Toujours pour les électrodépôts et dans un milieu similaire, Sriraman *et al.* ont mis en avant un effet bénéfique du W. Ce dernier serait associé à une dissolution préférentielle du nickel et à la passivation du W avec la formation d'un film riche en tungstène [Sriraman2007b]. Cette augmentation de la résistance à la corrosion a également été rapportée pour les revêtements PVD de Ni-W avec des teneurs en W supérieures à 24 % at. et en milieu acide phosphorique [Aljohani2013]. Cependant, cette même étude met en évidence le rôle important de la microstructure avec une moins bonne résistance à la corrosion liée à la diminution de la taille de grains (entre 0 et 24 % at. en W) alors que l'effet bénéfique du tungstène pour les plus hautes teneurs correspond à la formation d'un film passif de WO<sub>3</sub> et à la structure amorphe des échantillons.

Ainsi, ce chapitre va s'attacher à étudier, le comportement des alliages de Ni-W électrodéposés et PVD en milieu acide sulfurique en fonction de la teneur en W. Des essais potentiodynamiques et de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisés afin notamment de comparer les comportements obtenus à iso-composition. L'influence du W va pouvoir être investiguée avec une gamme de composition étendue grâce aux revêtements PVD. Le rôle des différents paramètres métallurgiques (taille de grains, texture cristallographique, nature des joints de grains, contaminations...) fera également l'objet d'une étude approfondie à l'aide des différences structurales qui ont pu être observées à même teneur en W et en fonction de la technique d'élaboration (*cf. Chapitre III*).

CHAPITRE V – IMPACT DE L'ETAT METTALURGIQUE SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DANS  
LES ALLIAGES DE NI-W

<b>A. Etude en milieu acide sulfurique molaire .....</b>	<b>174</b>
A.I. Variation des paramètres cinétiques avec la teneur en tungstène .....	174
A.II. Impact de l'étape de dissolution .....	178
<b>B. Etude en milieu acide sulfurique molaire ajusté à pH 3.....</b>	<b>179</b>
B.I. Variation des paramètres cinétiques avec la teneur en tungstène .....	179
B.II. Caractérisation des revêtements de Ni-W après corrosion .....	185
B.II.1. Morphologie de surface .....	185
B.II.2. Analyse des produits de corrosion .....	189
B.III. Comportement au potentiel d'abandon .....	191
B.III.1. Evolution des courbes de spectroscopie d'impédance électrochimiques .....	191
B.III.2. Morphologie de surface .....	195
B.III.3. Analyse de la composition de surface après les essais au potentiel d'abandon .....	197
B.IV. Influence de l'épaisseur des revêtements .....	199
B.V. Rôle du W sur le comportement électrochimique en milieu acide sulfurique à pH 3.....	201
B.V.1. Etude dans le domaine cathodique .....	202
B.V.2. Etude dans le domaine anodique .....	204
B.V.3. Etude au potentiel d'abandon .....	205
B.VI. Impact des paramètres microstructuraux et des contaminations sur le comportement en corrosion.....	206
B.VI.1. Influence de la taille de grains et de la texture cristallographique.....	207
B.VI.2. Influence de la nature des joints de grains .....	212
B.VI.3. Impact des contaminations.....	213
B.VI.4. Rôle de la morphologie des revêtements .....	215
B.VII. Influence du milieu d'étude .....	217

## A. Etude en milieu acide sulfurique molaire

### A.1. Variation des paramètres cinétiques avec la teneur en tungstène

Le laboratoire possédant une bonne connaissance du comportement du nickel pur en milieu acide sulfurique molaire, il a été décidé d'utiliser cette solution pour nos études ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M à pH 0,18) [Godon2010a]. Dans un premier temps, des essais potentiodynamiques (cf. Chapitre II ; Partie D.I) ont été réalisés sur les électrodépôts de Ni-W après un polissage de surface 4000 afin d'éviter toute influence de la rugosité de surface. Le comportement électrochimique a alors été étudié dans trois domaines de potentiel : le domaine cathodique, le domaine aux alentours du potentiel de corrosion et le domaine anodique (pic d'activité et palier passif). Ces derniers sont liés à différents paramètres qui sont rappelés en Figure V.1 :  $j_{\text{cath}}$  (à  $E = -0,35$  V/ESH) pour le domaine cathodique,  $j_{\text{corr}}$  et  $E_{\text{corr}}$  pour le comportement aux environs du potentiel de corrosion et  $j_{\text{crit}}$ ,  $E_{\text{crit}}$ ,  $j_{\text{pass}}$  et  $E_{\text{pass}}$  pour le domaine anodique.

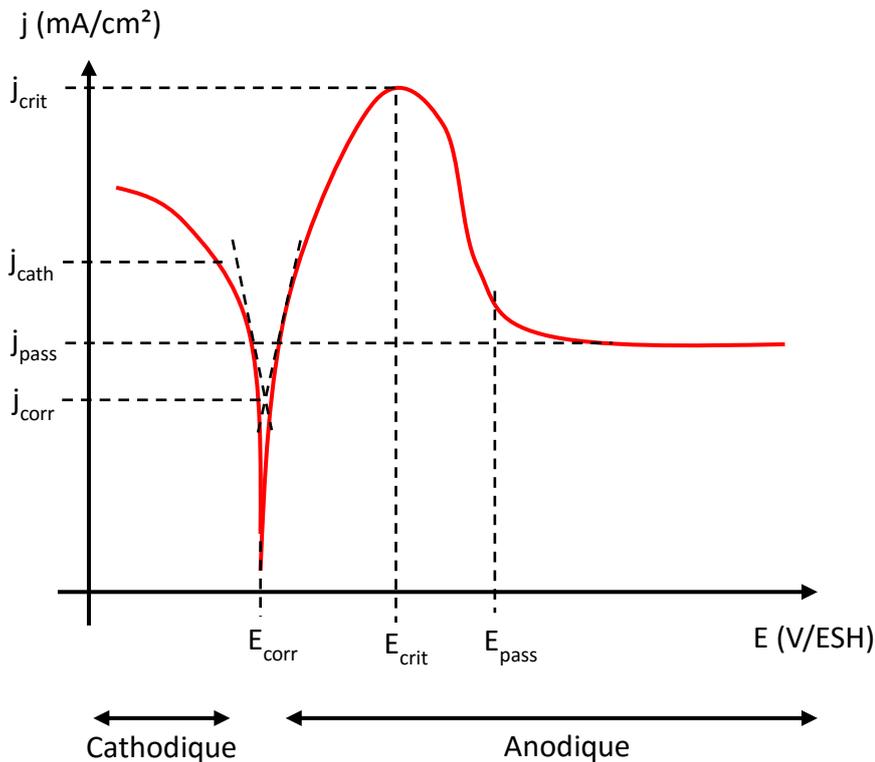
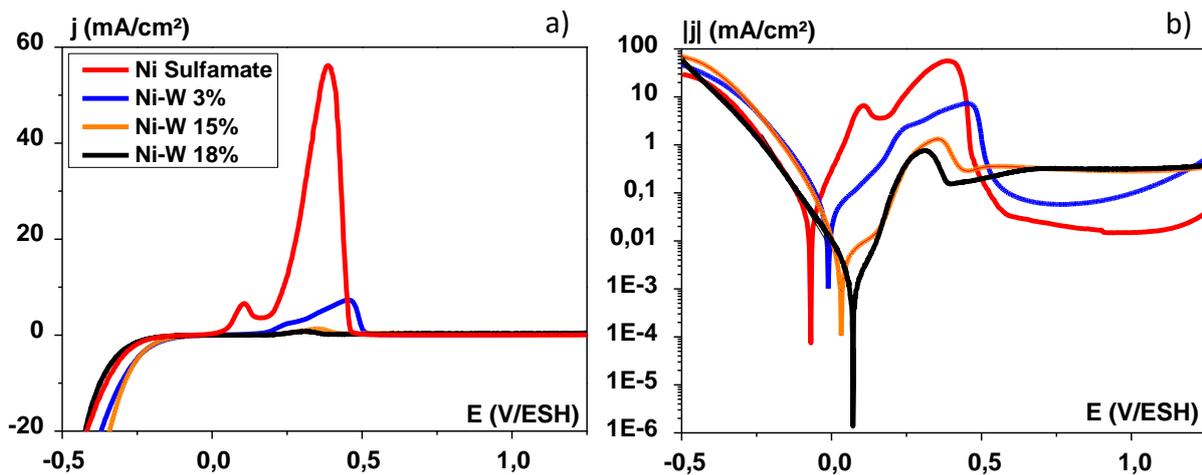


Figure V.1 : Courbe de polarisation en représentation semi-log rappelant les différents domaines et les paramètres cinétiques associés ( $j_{\text{cath}} = j$  à  $E = -0,35$  V/ESH)

**CHAPITRE V – IMPACT DE L'ETAT METTALURGIQUE SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DANS  
LES ALLIAGES DE NI-W**

Les courbes de polarisation obtenues pour les électrodépôts de Ni-W sont présentées en *Figure V.2*. Les résultats montrent un rôle particulièrement marqué du tungstène sur le comportement électrochimique dans les différents domaines de corrosion. En effet, des variations significatives de la densité de courant sont observées dans le domaine cathodique ainsi qu'un décalage du pic de corrosion ( $E_{corr}$ ) vers les potentiels les plus élevés lors de l'ajout de W. Une transition active/passive est ensuite visible pour tous les échantillons avec une stabilisation de la densité de courant à de faibles valeurs une fois le pic d'activité anodique dépassé. Cette transition s'accompagne d'une diminution importante de ce pic d'activité ( $j_{crit}$ ) et d'une augmentation de la densité de courant de passivation ( $j_{pass}$ ) avec l'augmentation de la teneur en W. Pour évaluer ces effets plus précisément, l'ensemble des paramètres cinétiques ont été déterminés pour chaque teneur en W et sont rassemblés dans le *Tableau V.1*.



*Figure V.2 : Courbes de polarisation obtenues sur les électrodépôts de Ni-W en milieu acide sulfurique molaire : a) et b) Représentation linéaire et semi-log*

*Tableau V.1 : Paramètres cinétiques déterminés à l'aide des courbes de polarisations réalisées en milieu acide sulfurique molaire pour les différents électrodépôts de Ni-W*

Dépôt - Préparation de surface	Echantillon	$ j_{cath}(\text{à } -0,35 \text{ V/ESH}) $ (mA/cm <sup>2</sup> )	$j_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (V/ESH)	$j_{crit}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{crit}$ (V/ESH)	$j_{pass}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{pass}$ (V/ESH)
<b>Electro poli 4000</b>	Ni Sulfamate	9,9	0,35	-0,07	59	0,39	0,015	0,57
	Ni-W 3%	18	0,039	-0,011	7,9	0,46	0,057	0,55
	Ni-W 15%	24	$7,6 \cdot 10^{-3}$	0,032	1,4	0,36	0,27	0,43
	Ni-W 18%	7,4	$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,073	0,77	0,31	0,31	0,38

CHAPITRE V – IMPACT DE L'ETAT METTALURGIQUE SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DANS  
LES ALLIAGES DE NI-W

L'ajout de tungstène entraîne une augmentation de la densité de courant cathodique avec un maximum pour le Ni-W 15 %. Une diminution est observée pour les teneurs les plus élevées avec une valeur inférieure pour le Ni-W 18 % comparée au Ni pur (cf. Figure V.3). Ces premières observations semblent donc indiquer une augmentation de la cinétique de réaction de réduction des protons avec l'incorporation de tungstène avec un maximum pour une gamme de composition en W donnée et un effet qui disparaît une fois ces teneurs dépassées. Ce phénomène semble être en accord avec de précédents travaux de la littérature [Kawashima1997, Metikos-Hukovic2006] et peut s'expliquer par des effets de synergie entre le Ni et le W qui seront explicités ultérieurement dans ce chapitre.

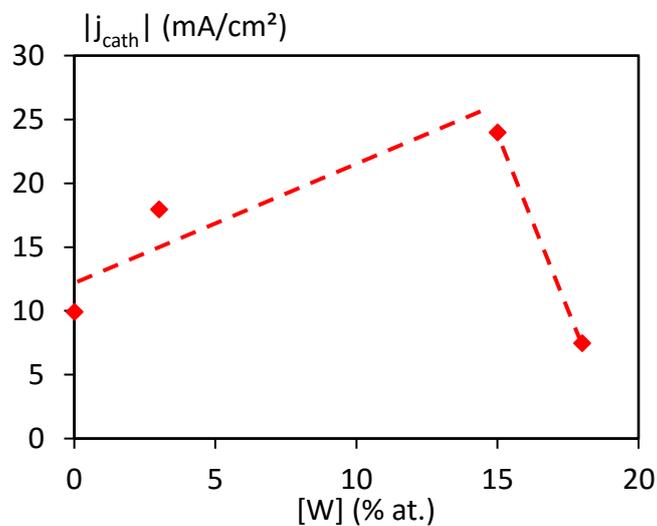


Figure V.3 : Evolution de la densité de courant cathodique (à  $E = -0,35$  V.ESH) en fonction de la teneur en W pour les électrodépôts étudiés en milieu acide sulfurique molaire

La Figure V.4 montre une diminution de la densité de courant de corrosion et une augmentation du potentiel de corrosion lorsque la teneur en W augmente. Ces variations indiquent une diminution de la vitesse de corrosion avec l'incorporation de tungstène et suggèrent donc un effet bénéfique du tungstène vis-à-vis de la résistance à la corrosion dans cette gamme de composition.

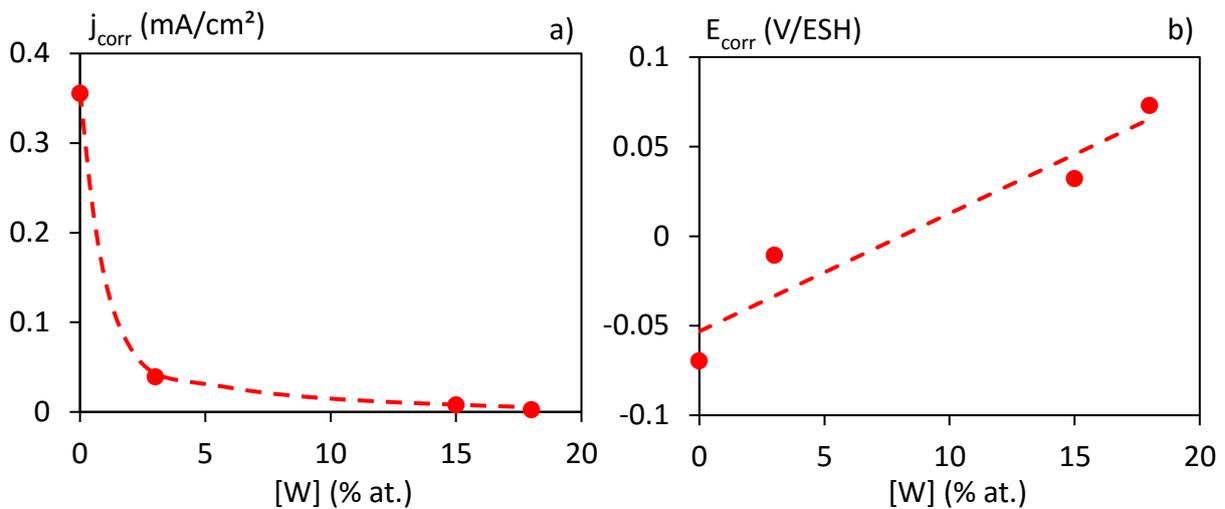


Figure V.4 : a) Evolution de la densité de courant de corrosion et b) Evolution du potentiel de corrosion en fonction de la teneur en W pour les électrodépôts étudiés en milieu acide sulfurique molaire

Dans le domaine anodique, une diminution importante de la densité de courant critique avec l'augmentation du W est observée traduisant également un impact bénéfique du tungstène. En effet, la valeur obtenue pour le Ni pur se trouve aux alentours de 60 mA/cm<sup>2</sup> et l'ajout du W entraîne une nette diminution la densité de courant critique qui est quasiment divisée par dix pour le Ni-W 3 %. Ceci illustre bien l'effet bénéfique du tungstène avec une diminution de la cinétique de dissolution anodique qui peut être liée à l'augmentation de potentiel de corrosion déjà mentionnée (Figure V.4 b)).

L'ajout de W conduit aussi à une diminution du potentiel de passivation ce qui indique que l'incorporation de W va faciliter la passivation. Cependant, l'augmentation de la densité de courant passif semble montrer une déstabilisation du film passif formé (cf. Figure V.5). En effet, le diagramme de Pourbaix du W prévoit une passivation en milieu acide ( $\text{WO}_3$ ) et il semble donc que le W pourrait améliorer la résistance à la corrosion du nickel dans ce milieu. Cependant, cet oxyde possède une vitesse de dissolution assez élevée [Lillard1998].

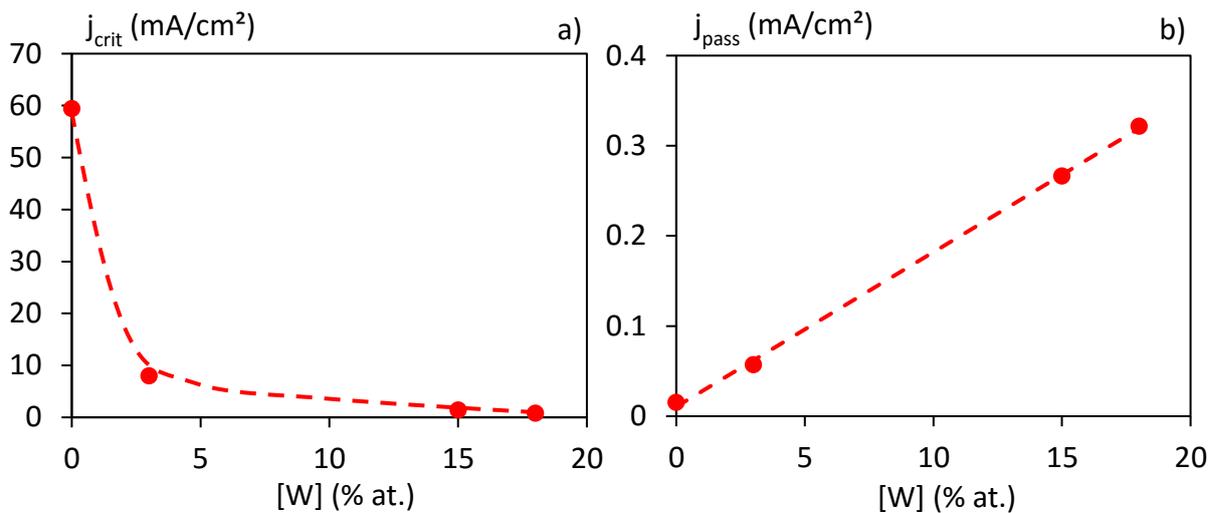


Figure V.5 : a) Evolution de la densité de courant critique et b) Evolution de la densité de courant de passivation en fonction de la teneur en W pour les électrodépôts étudiés en milieu acide sulfurique molaire

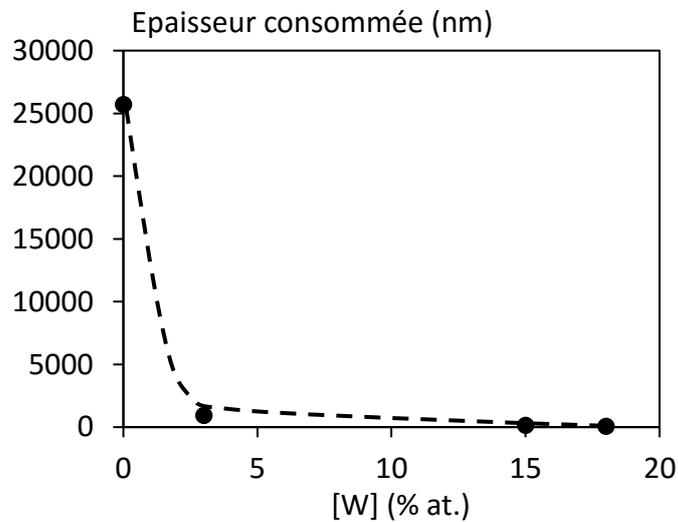
## A.II. Impact de l'étape de dissolution

Comme il a été observé dans la partie précédente, de fortes valeurs de densité de courant critique ont pu être obtenues et sont liées à une importante dissolution du revêtement. Ainsi, dans le but d'évaluer l'impact de cette étape sur les revêtements, l'épaisseur moyenne de dépôt consommée a été calculée pour chaque échantillon et en fonction de la composition du dépôt à l'aide de la relation (II.17) présentée en Chapitre II (D.I). Pour cela, l'aire sous le pic anodique est déterminée à partir de l'intégration de ce dernier à l'aide du logiciel *Origin* pour les différentes courbes  $j = f(t)$  correspondantes. Les grandeurs déterminées pour chaque revêtement sont répertoriées dans le *Tableau V.2* et l'évolution de l'épaisseur consommée en fonction de la teneur en W est présentée en *Figure V.6*.

Tableau V.2 : Récapitulatif des épaisseurs moyennes de revêtement consommées pour les différents électrodépôts étudiés en milieu acide sulfurique molaire

<b>Nom de l'échantillon</b>	<b>Epaisseur moyenne consommée (nm)</b>
Ni pur	26700
Ni-W 3%	905
Ni-W 15%	115
Ni-W 18%	60

Les résultats obtenus confirment une très forte diminution de la dissolution anodique lorsque le tungstène est ajouté au nickel. Pour le Ni pur, la valeur obtenue dépasse très largement la vingtaine de micromètres, valeur bien supérieure à l'épaisseur moyenne des revêtements PVD alors que pour le Ni-W 3 % elle est de l'ordre du micron. Ainsi, ce milieu ne peut être utilisé pour les échantillons PVD. Il a donc été décidé de travailler dans un milieu moins réactif en jouant sur le pH de la solution d'acide sulfurique molaire utilisée. Le pH de cette dernière sera alors ajusté à 3 à l'aide d'hydroxyde de sodium (cf. *Chapitre II*) pour étudier l'ensemble des alliages de Ni-W. Une partie à la fin de ce chapitre discutera notamment de l'influence du milieu sur le comportement en corrosion.



*Figure V.6 : Evolution de l'épaisseur de revêtement consommée en fonction de la teneur en W pour les électrodépôts étudiés en milieu acide sulfurique molaire*

## B. Etude en milieu acide sulfurique molaire ajusté à pH 3

### B.I. Variation des paramètres cinétiques avec la teneur en tungstène

Les électrodépôts de Ni-W présentant des rugosités de surface très variables et pouvant être élevées, les courbes de polarisation ont été réalisées avec des états de surfaces bruts et après polissage 4000 (cf. *Chapitre II (D.IV)*) [Shakibi Nia2016a]. Un comportement similaire entre les deux types de préparation de surface a été obtenu avec une meilleure différenciation des paramètres cinétiques après polissage 4000. Ainsi, les courbes de polarisation obtenues pour les électrodépôts ne seront présentées qu'après polissage 4000.

Concernant les revêtements PVD, ils présentent des rugosités de surface plus faibles et similaires. Ils ont donc été analysés brut de dépôt (cf. *Chapitre II (D.IV)*). Les courbes de polarisation réalisées pour les deux types d'alliage de Ni-W et après le prétraitement cathodique mentionné au Chapitre II sont rassemblées en *Figure V.7*.

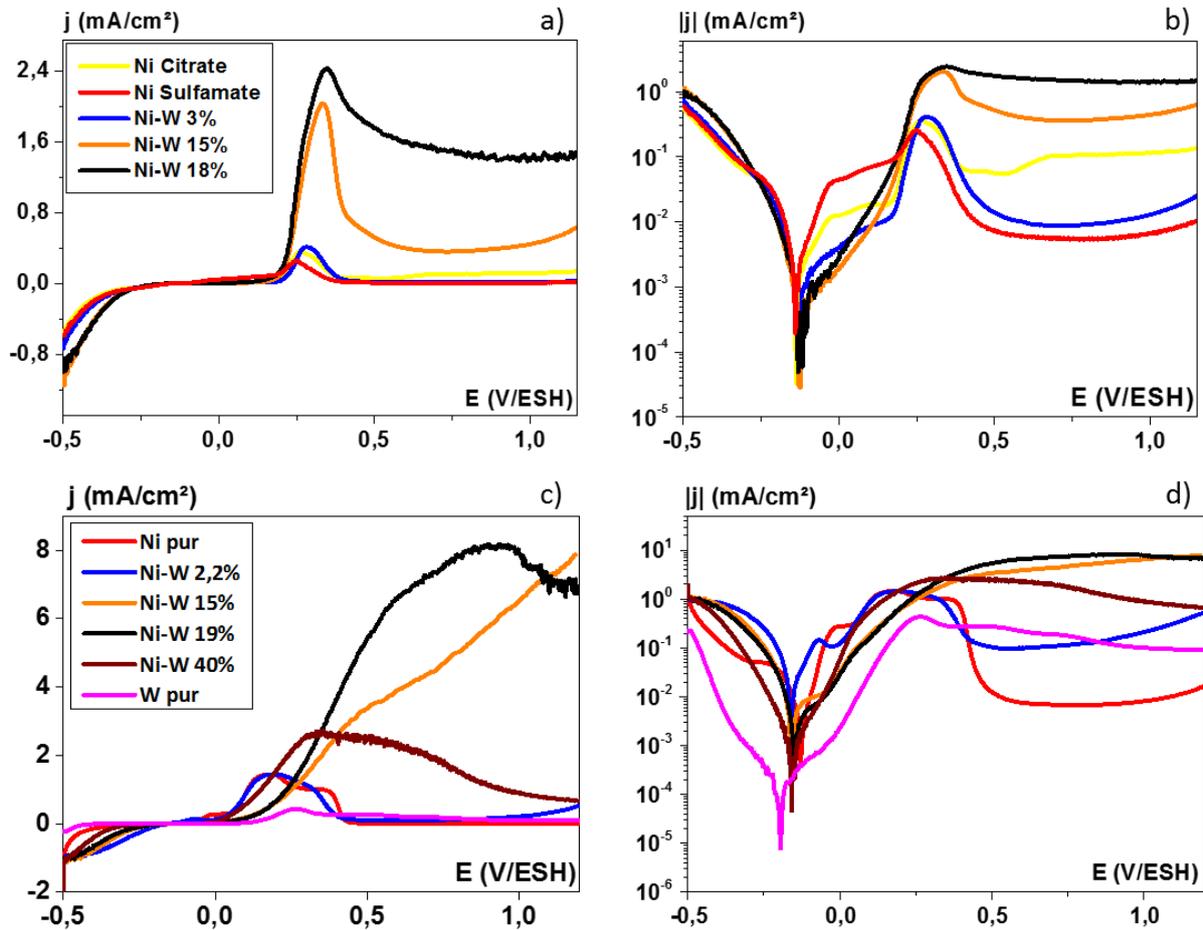


Figure V.7 : Courbes de polarisation obtenues sur les dépôts de nickel et Ni-W électrodéposés et PVD en milieu acide sulfurique molaire à pH 3 : a) et b) Représentation linéaire et semi-log pour les électrodépôts [Shakibi Nia2016a] ; c) et d) Représentation linéaire et semi-log pour les revêtements PVD

Dans un premier temps, il est possible de noter que les courbes de polarisation du Ni pur (ED et PVD) et du W pur (PVD) montrent une transition active/passive dans ce milieu. L'ajout du tungstène au nickel semble jouer un rôle marqué sur le comportement électrochimique dans le domaine cathodique mais aussi anodique. Pour les électrodépôts, des augmentations significatives du pic d'activité et du courant passif sont observées avec l'incorporation de W. Des tendances similaires sont observées pour les revêtements PVD à iso-composition. L'ensemble des paramètres cinétiques sont rassemblés dans le *Tableau V.3* et vont ainsi nous permettre de vérifier et quantifier ces variations.

**CHAPITRE V – IMPACT DE L'ETAT METTALURGIQUE SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DANS  
LES ALLIAGES DE NI-W**

Pour les électrodépôts, le nickel Sulfamate est également présenté en raison de la contamination en carbone importante pour le nickel Citrate qui peut affecter le comportement électrochimique. En effet, la comparaison entre les deux électrodépôts de Ni pur montre un pic d'activité et un courant passif plus important pour le Ni Citrate probablement en raison de l'excès de citrate dans le bain d'électrodéposition provoquant une contamination par le carbone (cf. *Tableau III.4*). L'influence néfaste du carbone sur la corrosion a déjà été mise en évidence dans la littérature [Di Bari1965].

*Tableau V.3 : Récapitulatif des paramètres cinétiques déterminés pour les électrodépôts bruts et polis 4000 [Shakibi Nia2014] et pour les revêtements PVD en milieu acide sulfurique molaire à pH 3 (\*  $E_{crit}$  fixé arbitrairement à 0,45 V/ESH afin de déterminer une valeur de  $j_{crit}$  correspondante)*

<b>Dépôt - Préparation de surface</b>	<b>Echantillon</b>	<b><math> j_{cath}(\text{à } -0,35 \text{ V/ESH}) </math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>j_{corr}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>E_{corr}</math> (V/ESH)</b>	<b><math>j_{crit}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>E_{crit}</math> (V/ESH)</b>	<b><math>j_{pass}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>E_{pass}</math> (V/ESH)</b>
<b>Electro brut</b>	Ni Sulfamate	0,082	$7,7 \cdot 10^{-4}$	-0,11	0,048	0,14	0,04	0,42
	Ni Citrate	0,062	$2,2 \cdot 10^{-3}$	-0,15	0,38	0,25	0,057	0,4
	Ni-W 3%	0,11	$2,8 \cdot 10^{-3}$	-0,14	0,37	0,26	0,01	0,43
	Ni-W 15%	0,27	$3,9 \cdot 10^{-3}$	-0,14	0,7	0,26	0,26	0,36
	Ni-W 18%	0,34	$3,5 \cdot 10^{-3}$	-0,15	1,3	0,33	1,1	0,38
<b>Electro poli 4000</b>	Ni Sulfamate	0,11	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-0,14	0,25	0,25	0,05	0,33
	Ni Citrate	0,094	$3 \cdot 10^{-3}$	-0,13	0,36	0,26	0,057	0,4
	Ni-W 3%	0,13	$1,9 \cdot 10^{-3}$	-0,13	0,4	0,28	0,087	0,43
	Ni-W 15%	0,21	$9 \cdot 10^{-4}$	-0,12	2	0,33	0,36	0,42
	Ni-W 18%	0,22	$1 \cdot 10^{-3}$	-0,12	2,4	0,35	0,4	0,45
<b>PVD brut</b>	Ni pur	0,077	$4,6 \cdot 10^{-3}$	-0,13	1,4	0,16	$6,4 \cdot 10^{-3}$	0,47
	Ni-W 2,2%	0,67	(0,019)	(-0,15)	1,4	0,19	0,074	0,44
	Ni-W 15%	0,49	$2,8 \cdot 10^{-3}$	-0,15	3	0,45*	4,9	-
	Ni-W 19%	0,4	$2,3 \cdot 10^{-3}$	-0,14	4,7	0,45*	7,9	-
	Ni-W 40%	0,17	$1,9 \cdot 10^{-3}$	-0,16	2,7	0,3	1,6	0,49
	W pur	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	-0,17	2,8	0,48	$6,4 \cdot 10^{-3}$	0,92

Dans le domaine cathodique et quelle que soit la méthode d'élaboration, l'ajout de W jusqu'à 18-19 % entraîne une augmentation en valeur absolue de la densité de courant comparée au nickel pur (cf. *Figure V.8 a*). Les dépôts PVD ont alors permis d'explorer des gammes de compositions au-delà de 18-19 %. La *Figure V.8 b*) montre une diminution de la valeur absolue de la densité de courant cathodique pour le Ni-W 40 % et une valeur de courant très faible pour le W pur.

Ainsi, l'addition du tungstène au nickel semble favoriser la réaction de réduction des protons dans un domaine de compositions limité en bon accord avec les travaux de la littérature [Kawashima1997, Lu2003, Navarro-Flores2005, Metikoš-Huković2006, Benaicha2016].

Cependant, il est possible de noter que la cinétique de la REH semble dépendre du procédé d'élaboration. En effet, les revêtements PVD présentent des valeurs de densité de courant cathodique plus importantes que celles des électrodépôts pris à iso-composition et donc une réactivité plus grande. De plus, le maximum d'activité de la REH va également être différent en fonction de la technique d'élaboration (entre 2,2 et 15 % at. en W pour les revêtements PVD et aux alentours de 18 % at. pour les électrodépôts).

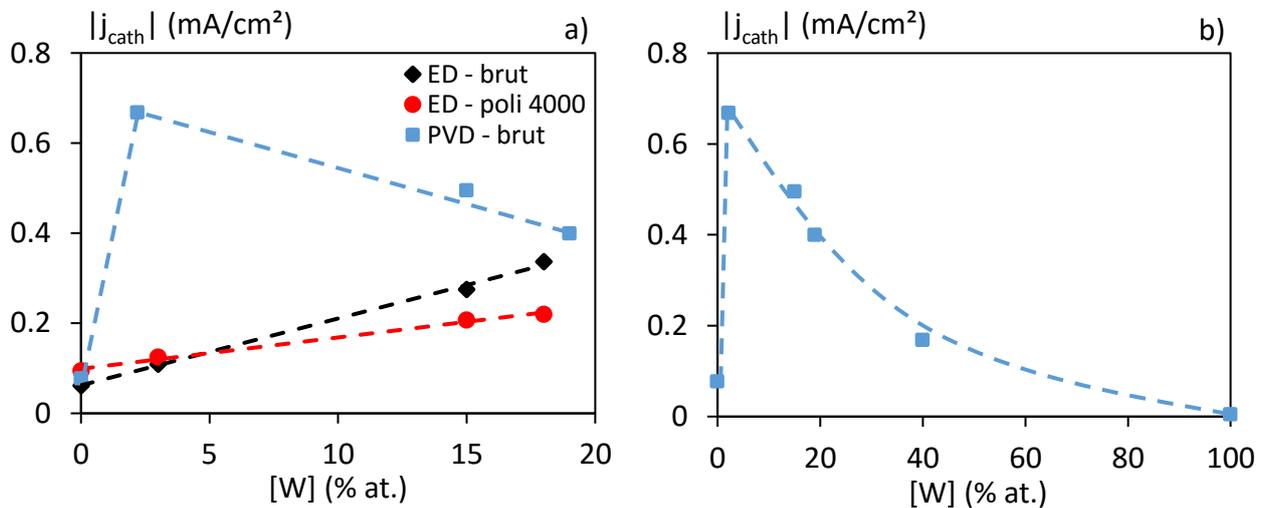
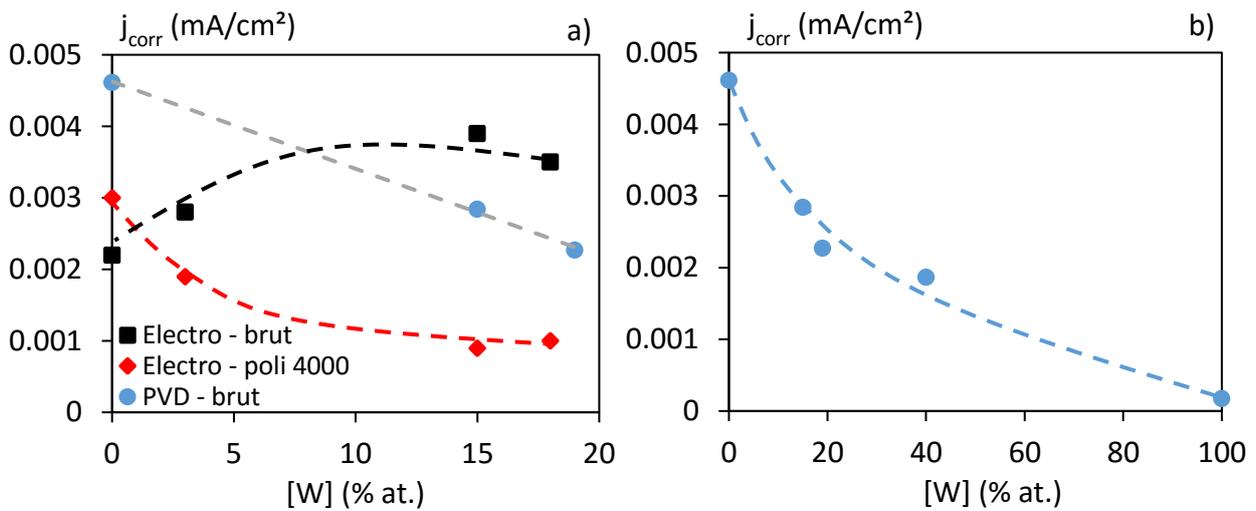


Figure V.8 : Evolution de la densité de courant cathodique (à  $E = -0,35$  V/ESH) en fonction du taux de W : a) Comparaison à iso-compositions entre les électrodépôts bruts, polis 4000 et les revêtements PVD bruts et b) Pour les revêtements PVD

Concernant le comportement aux alentours du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$  et  $j_{corr}$ ), il est difficile de quantifier l'évolution en raison de la forme du pic de dissolution et notamment à cause du plateau qui se forme dans certains cas juste avant le pic anodique. Ce dernier s'explique vraisemblablement par une dissolution du nickel en milieu acide sulfurique qui se déroule en deux étapes à l'aide d'un intermédiaire adsorbé [Sahal2006]. Les ions  $HSO_4^-$  peuvent notamment intervenir dans le mécanisme de dissolution pour jouer ce rôle d'intermédiaire. La préparation de surface peut également influencer la forme des courbes de polarisation au voisinage du potentiel de corrosion [Shakibi Nia2016a].

Cependant, une diminution de la densité de courant de corrosion semble être mise en évidence dans les électrodépôts poli 4000 et les revêtements PVD (cf. *Figure V.9*). A noter que des valeurs avec un ordre de grandeur bien supérieur et incohérentes ont été obtenues pour le Ni-W 2,2 % PVD. Il a donc été choisi de ne pas les prendre en compte dans la *Figure V.9*. Ce comportement pourrait notamment être lié à la présence de nombreux défauts de croissance observée dans le Chapitre III (cf. *Figure III.5 et 7*).



*Figure V.9 : Evolution de la densité de courant de corrosion en fonction du taux de W : a) Comparaison à iso-compositions entre les électrodépôts bruts, polis 4000 et les revêtements PVD bruts et b) Pour les revêtements PVD sur une gamme de teneur en W plus grande*

Au niveau de la branche anodique, l'ajout de tungstène influence le comportement de manière importante et similaire pour les deux techniques d'élaboration comparées à iso-composition. Les résultats présentés en *Figure V.10 a)* montrent une augmentation de la densité de courant critique avec l'augmentation du taux de W jusqu'à 18 – 19 % at. Cependant, cette augmentation de la dissolution semble plus marquée pour les revêtements PVD (cf. *Figure V.10 a)*) avec des valeurs de  $j_{crit}$  plus élevées par rapport aux électrodépôts. Les dépôts PVD montrent également une diminution de la densité de courant critique au-delà de 19 % qui indique une diminution de la dissolution (cf. *Figure V.10 b)*).

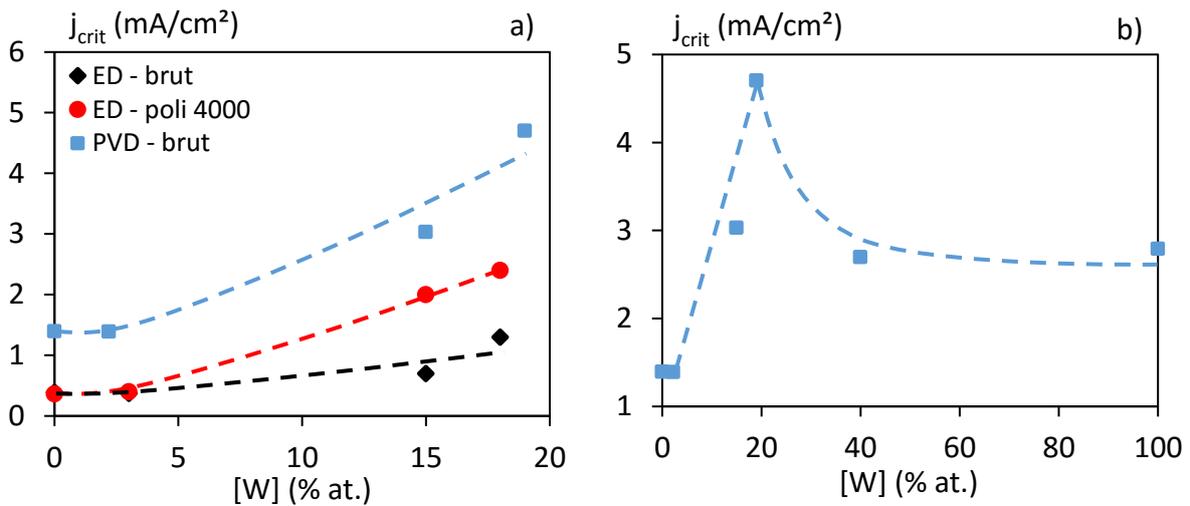


Figure V.10 : Evolution de la densité de courant critique en fonction du taux de W : a) Comparaison à iso-compositions entre les électrodépôts bruts, polis 4000 et les revêtements PVD bruts et b) Pour les revêtements PVD

Pour les potentiels anodiques les plus élevés correspondant au domaine de passivité, des évolutions similaires à celles du domaine de dissolution sont obtenues. Une augmentation de la densité de courant de passivité est observée entre 0 et 18-19 % at. en W lorsque les différents alliages de Ni-W sont comparés à iso-compositions (cf. Figure V.11 a)). Une diminution progressive de la densité de courant est également obtenue pour les revêtements PVD et pour des teneurs supérieures à 19 % at. Ainsi, il semble que l'incorporation de W conduise à de moins bonnes propriétés dans le domaine anodique par rapport aux métaux purs avec un effet néfaste plus marqué pour les revêtements PVD.

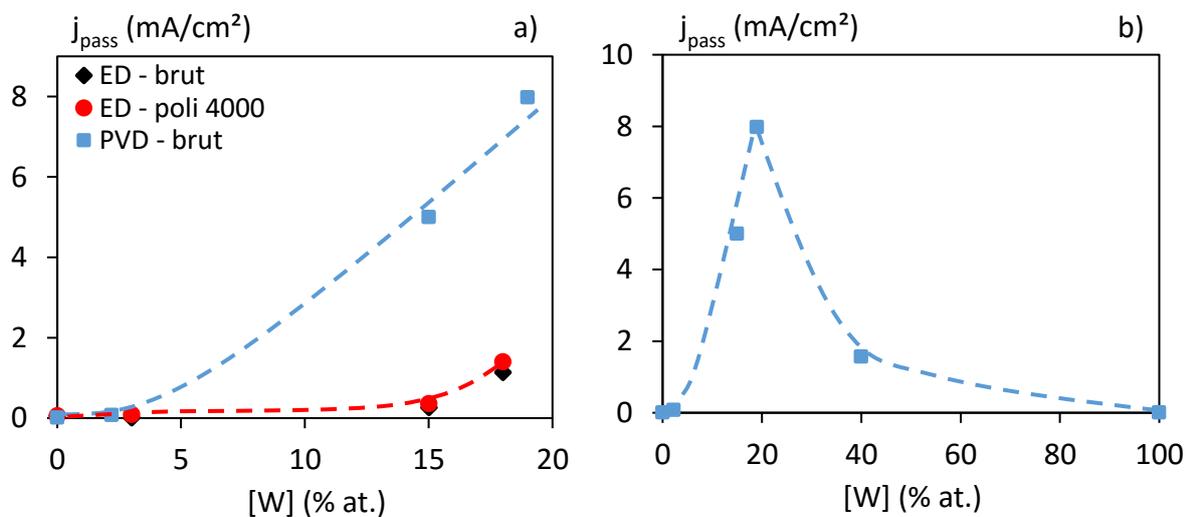


Figure V.11 : Evolution de la densité de courant de passivation en fonction du taux de W : a) Comparaison à iso-compositions entre les électrodépôts bruts, polis 4000 et les revêtements PVD bruts et b) Pour les revêtements PVD

Ces premiers résultats permettent de mettre en avant trois effets sur le comportement en corrosion qui seront discutés par la suite :

1. Une évolution relativement similaire des différents paramètres cinétiques avec l'ajout du tungstène au nickel quelle que soit la méthode d'élaboration utilisée qui suggère une influence marquée et prépondérante du tungstène sur le comportement en corrosion par rapport aux autres paramètres métallurgiques.
2. Une réactivité plus importante des revêtements PVD comparés aux électrodépôts à iso-composition qui semble souligner l'impact d'autres facteurs métallurgiques.
3. Une réactivité qui passe par un maximum pour une gamme de composition particulière en W dans les domaines cathodique et anodique.

Par la suite, les échantillons après polarisation ont été étudiés plus en détails concernant leur morphologie et leur composition de surface afin d'obtenir des informations supplémentaires sur les trois effets listés précédemment.

## B.II. Caractérisation des revêtements de Ni-W après corrosion

### B.II.1. Morphologie de surface

Les possibles modifications de surface engendrées par les essais de polarisation ont été étudiées par microscopie optique et électronique. Les micrographies MEB obtenues pour les différents alliages de Ni-W sont présentées en *Figure V.12*. Pour les électrodépôts, seuls les résultats obtenus pour les échantillons polis 4000 avant les essais sont présentés. En effet, les électrodépôts bruts ne montrent aucun réel changement de morphologie après corrosion ce qui semble lié à l'importante rugosité de surface des échantillons. Au contraire, certains des échantillons ayant subis un polissage 4000 avant corrosion mettent en évidence des différences de comportement en fonction de la teneur en W.

Pour les électrodépôts, les analyses EDS n'ont pas révélé de modifications ou d'inhomogénéités de composition qui indiqueraient une corrosion sélective. Une corrosion uniforme semble donc avoir lieu pour nos alliages de Ni-W. La corrosion semble uniforme jusqu'à environ 15 % at. en W, concentration à partir de laquelle des zones de corrosion localisée apparaissent. Le Ni-W 18 % montre une corrosion qui semble révéler les joints intercolonies caractéristiques de la morphologie de cet échantillon après dépôt (*cf. Figure III.5*).

CHAPITRE V – IMPACT DE L'ETAT METTALURGIQUE SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DANS  
LES ALLIAGES DE NI-W

Concernant les films PVD, les pointés EDS n'ont pas permis de montrer de variations ou d'inhomogénéités de compositions. Une corrosion simultanée semble donc se produire également. Par la suite, les résultats obtenus pour le Ni pur en *Figure V.12* montrent l'apparition de cavités qui semblent s'amorcer aux joints de nodules jusqu'à entrainer leur détachement (de 1 à 3  $\mu\text{m}$  de diamètre avec une densité de 50 cavités/ $\text{mm}^2$ ). Le revêtement de Ni-W 2,2 % montre un comportement similaire avec une attaque plus importante aux joints inter-nodules entrainant la formation d'un faïençage qui se propage le long de ces joints. Ces premières observations semblent mettre en évidence l'influence marquée des défauts de morphologie. Pour les alliages de Ni-W 15 et 19 %, une attaque de type généralisée s'accompagne de cavités d'un diamètre compris entre 8 et 25  $\mu\text{m}$  et d'une densité de 85 par  $\text{mm}^2$ . Des « îlots » de revêtements non altérés sont aussi observables avec des tailles importantes (de 50 à 250  $\mu\text{m}$  de diamètre) et une présence de l'ordre de 1-2 ilots par  $\text{mm}^2$ . Un comportement similaire est observé pour le Ni-W 40 % mais de manière beaucoup moins importante. Enfin, le revêtement de W pur montre une très faible corrosion avec très peu de modifications de surface.

Ainsi, l'ensemble de ces résultats obtenus pour les deux types de dépôts de Ni-W indique une corrosion de type généralisée avec des attaques préférentielles qui semblent se diriger au niveau des hétérogénéités morphologiques. Ces modifications concernant la morphologie de surface seront discutées plus en détails durant l'exploitation des résultats (*cf. B.VI.4.*).

CHAPITRE V – IMPACT DE L'ETAT METTALURGIQUE SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DANS  
LES ALLIAGES DE NI-W

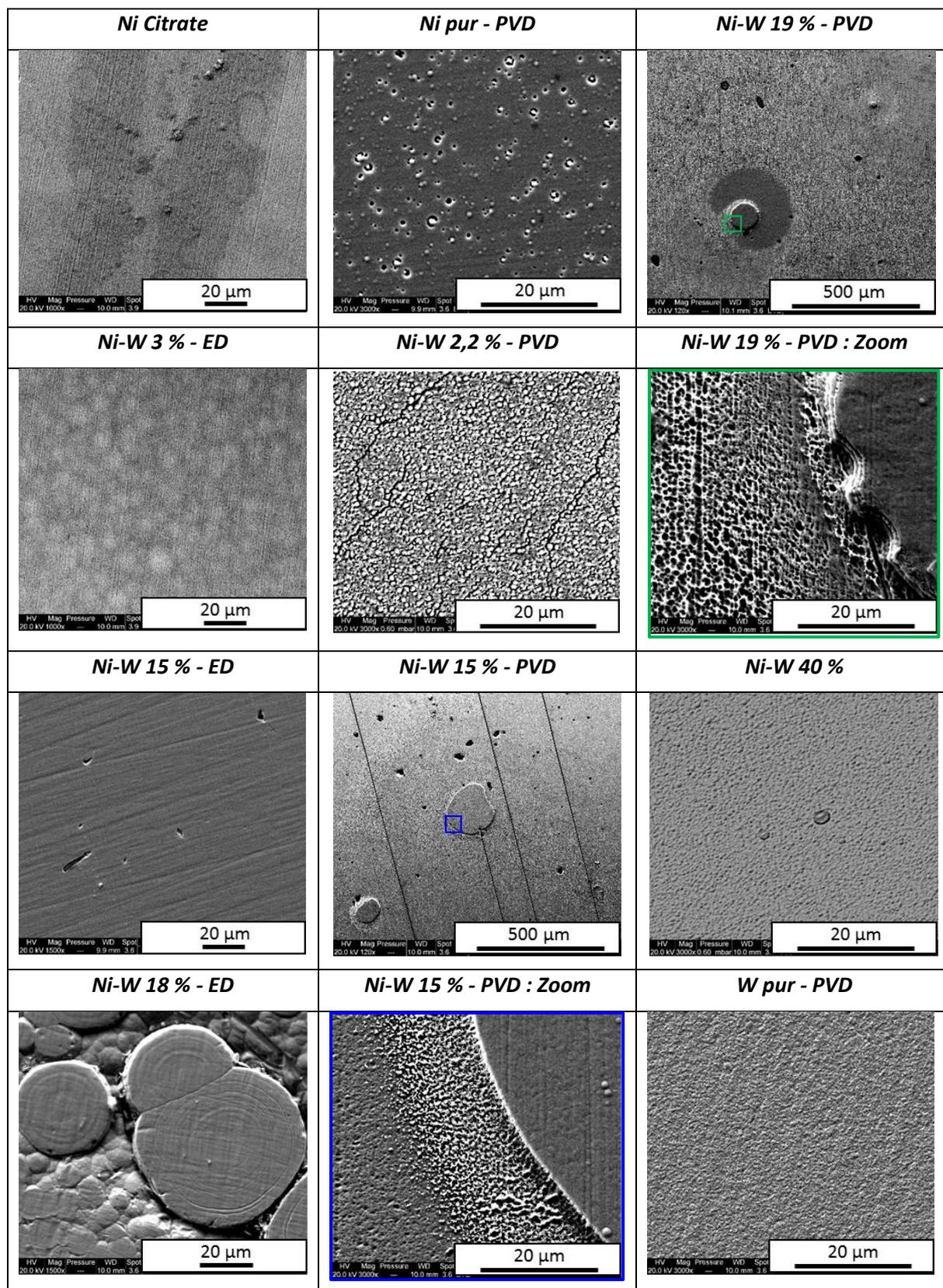


Figure V.12 : Images de surface des différents alliages de Ni-W ED polis 4000 et PVD bruts après essais de polarisation en milieu acide sulfurique pH 3

L'épaisseur consommée de revêtement durant l'étape de dissolution a été évaluée avec l'hypothèse d'une corrosion de type généralisée et non « sélective » en accord avec les observations précédentes. Les résultats obtenus sont présentés en *Figure V.13* et mettent en évidence une augmentation de l'épaisseur de revêtement consommée avec l'ajout de W. Cette consommation est beaucoup plus importante pour les revêtements PVD avec un maximum pour le dépôt de Ni-W 19 % ( $\approx 630$  nm). Les fortes valeurs atteintes pour ces dépôts peuvent également être corrélées avec les micrographies MEB des revêtements Ni-W 15 et 19 % qui présentent les modifications de surface les plus marquées.

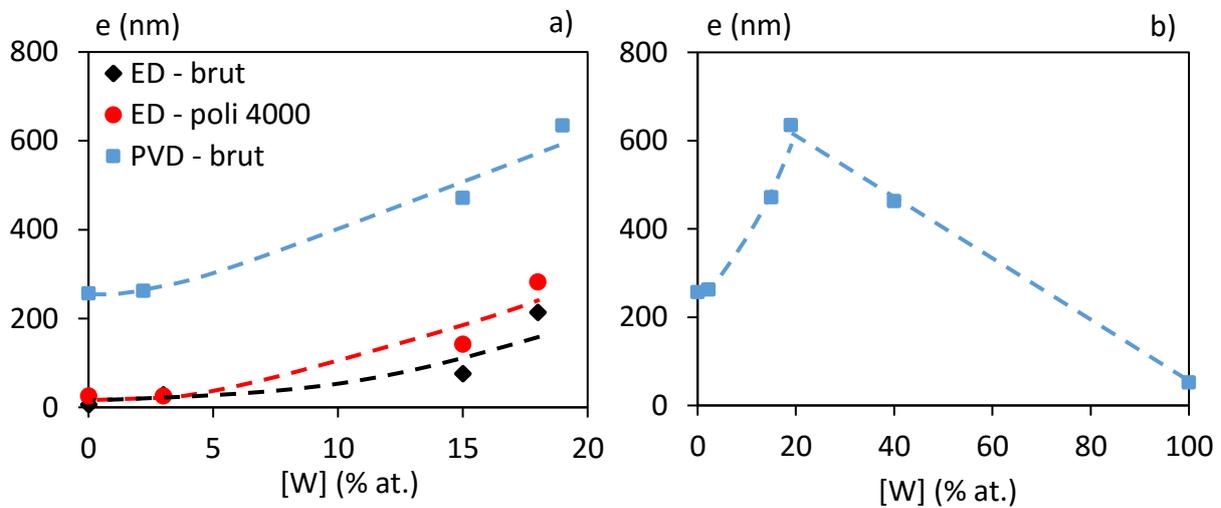


Figure V.13 : Evolution de l'épaisseur de revêtements consommée durant l'étape de dissolution pour les différents alliages de Ni-W : a) Comparaison à iso-composition et b) Revêtements PVD

Une coloration de surface plus ou moins uniforme a également pu être observée sur les différents alliages de Ni-W électrodéposés et PVD. Cela pourrait s'expliquer par la formation d'interférences à travers une couche d'oxyde d'épaisseur hétérogène entraînant des différences de couleur. Il est également possible de noter la présence de produits de corrosion plus localisés pour le Ni-W 40 % PVD. Des analyses chimiques ont donc été réalisées afin d'identifier ces possibles produits de corrosion.

### B.II.2. Analyse des produits de corrosion

Dans la littérature, différentes études réalisées sur le nickel pur en milieu acide mettent en évidence la formation d'un film passif de NiO avec la présence d'une couche hydratée externe composée de Ni(OH)<sub>2</sub> [Oudar1979, Suzuki1996, Zuili2000]. Les analyses post-corrosion de ces films sont généralement réalisées par XPS et ce choix peut s'expliquer par la très faible épaisseur de ces derniers (de l'ordre du nanomètre) [MacDougall1981, MacDougall1982]. Concernant le W pur après dissolution anodique, Lillard *et al.* rapportent la création d'un oxyde stable de W<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en milieu acide qui peut ensuite s'oxyder en WO<sub>3</sub> au cours de la polarisation anodique [Lillard1998]. Une couche hydratée externe de WO<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> est également observée.

Les différents échantillons de Ni-W étudiés après polarisation anodique ont été analysés par spectroscopie Raman afin d'identifier la nature des produits de corrosion et des films d'oxydes possiblement formés comme le suggère la coloration de certains échantillons. Les spectres Raman obtenus pour les différents alliages électrodéposés et PVD sont présentés en *Figure V.14*. Dans un premier temps, il est possible de noter que les métaux purs (Ni et W) après corrosion ne présentent pas de signal Raman, quelle que soit la technique d'élaboration. Ces derniers montrent un comportement passif dans le domaine anodique qui suggère la formation d'un film stable en accord avec la littérature mais dont l'épaisseur est trop faible pour être détectée conformément à ce qui a été précisé précédemment pour les films passifs de nickel. Il est alors possible de proposer la formation d'un film de NiO pour les échantillons de nickel pur et de WO<sub>3</sub> pour ceux de tungstène pur. Des analyses chimiques d'extrêmes surfaces comme la XPS seraient nécessaires pour le confirmer.

A l'opposé, les différents alliages de Ni-W mettent en évidence plusieurs bandes plus ou moins distinctes. Dans la littérature, l'oxyde de nickel NiO présente différents modes d'étirement principalement observés à 360, 500 et 1100 cm<sup>-1</sup> [Green2011, Lee2001, Zhou2014]. Pour l'oxyde de tungstène WO<sub>3</sub>, de précédentes études mettent en évidence la présence de bandes à 790 cm<sup>-1</sup> liée à la déformation de la liaison O-W-O, à 890 cm<sup>-1</sup> correspondant à l'étirement de W-O et un pic à 950 cm<sup>-1</sup> assigné à l'étirement de W=O [Green2011, Lee2001, Lillard1998]. Ainsi, les alliages de Ni-W 2,2-3 % PVD et ED mettent principalement en avant la présence de l'oxyde NiO avec une répartition de manière homogène sur toute la surface des échantillons. La bande relative au signal du NiO à 500 cm<sup>-1</sup> semble néanmoins se décaler vers les plus hauts nombres d'ondes (530 cm<sup>-1</sup>) ce qui traduirait la formation d'un oxyde non stochiométrique NiO<sub>x</sub> [Lee2001]. Concernant les alliages de Ni-W 15 % ED et PVD et 18-19 % ED et PVD, des signaux similaires et liés aux deux oxydes sont observés sur la totalité des différents dépôts et mettent en évidence la formation de deux types d'oxydes qui sont NiO<sub>x</sub> et WO<sub>3</sub>.

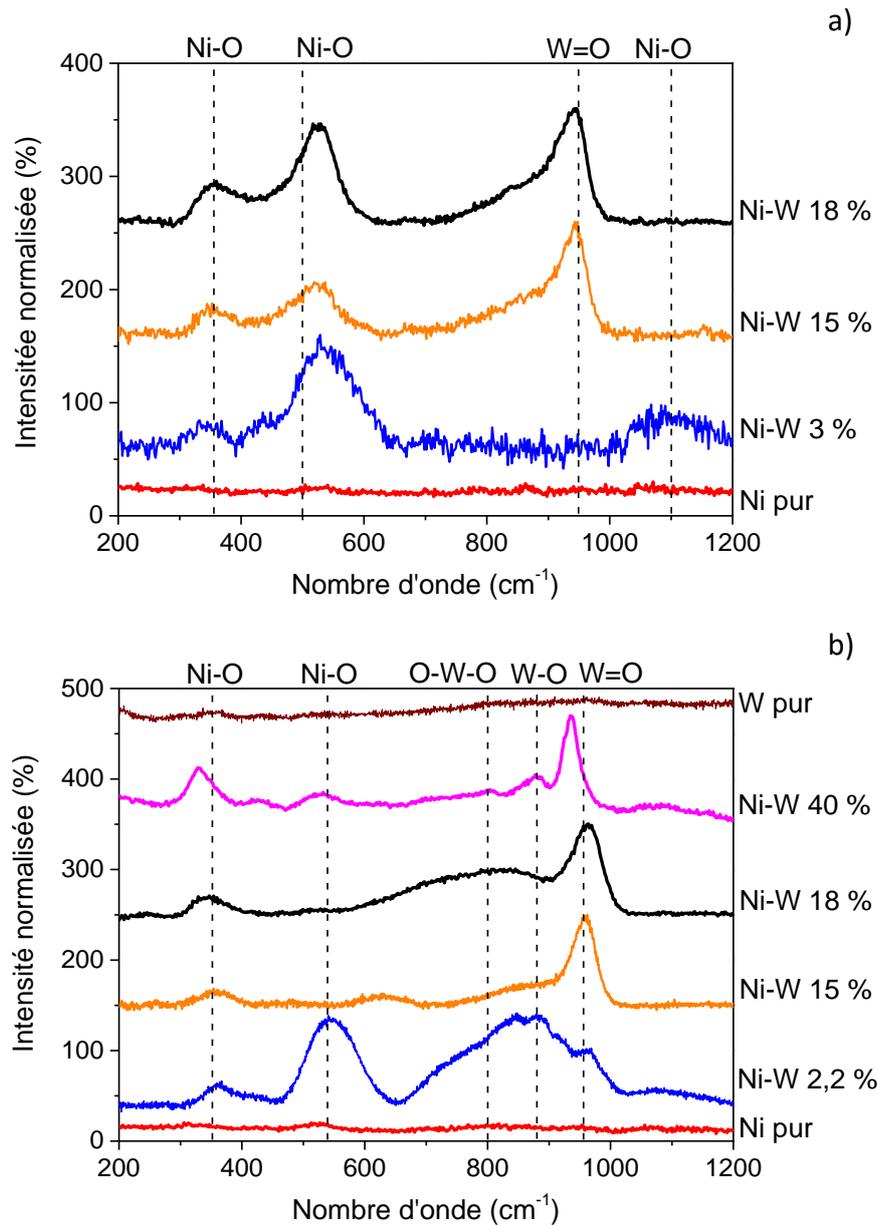


Figure V.14 : Spectres Raman réalisés sur les différents échantillons de nickel pur, de tungstène et des alliages de Ni-W après essais de polarisation : a) Electrodepôts et b) PVD

Pour le Ni-W 40 % PVD, la majorité de la surface ne présente pas de signal Raman ce qui pourrait être expliqué par la formation d'un film trop fin pour être détecté comme pour les métaux purs en accord avec les plus faibles épaisseurs de revêtements consommées. Des analyses XPS seraient là aussi nécessaires même s'il est possible de suggérer la formation d'un oxyde composé de  $WO_3$  à la vue de la forte teneur en W du dépôt. Des produits de corrosion localisés et formés d'oxydes de nickel et de tungstène ont également été observés.

De plus, un décalage vers les plus faibles nombres d'ondes est observé pour les bandes à 360 et 950  $\text{cm}^{-1}$  et correspondrait à des variations de contraintes internes dans le film [Renusch1997] ou à un changement de stœchiométrie (possible formation d'un oxyde mixte) [Green2011].

### B.III. Comportement au potentiel d'abandon

#### B.III.1. Evolution des courbes de spectroscopie d'impédance électrochimiques

Les essais de polarisation réalisés précédemment ont montré des difficultés quant à l'identification du comportement aux alentours du potentiel de corrosion. Ainsi, il a été décidé de réaliser des suivis de potentiel et des essais d'impédance électrochimique (SIE) au potentiel d'abandon afin de pouvoir étudier le comportement des alliages de Ni-W dans ce domaine. Les conditions de manipulation et le suivi du potentiel d'abandon pendant la phase de stabilisation de 2h sont présentés en *Chapitre II (D.II.)*. Ces résultats suggèrent une légère augmentation du potentiel d'abandon lorsque la teneur en W augmente tout en restant dans une même gamme de grandeur que celle déterminée avec les essais potentiodynamiques. Néanmoins, il est possible de noter que le potentiel d'abandon du revêtement PVD de W pur est très stable et se trouve à une valeur fortement décalée vers les potentiels positifs. Cela pourrait notamment expliquer le comportement passif du tungstène dans ce milieu. Les diagrammes d'impédance de Nyquist et de Bode à l'abandon sont présentés en *Figure V.15*. Les résultats pour le Ni pur ED correspondent à ceux obtenus pour le Ni Sulfamate en raison de la trop forte contamination en carbone pour le Ni Citrate qui ne peut donc pas servir de référence fiable par rapport au Ni-W (*cf. Partie B.I*). Pour les revêtements PVD, le Ni-W 2,2 % a également été écarté en relation avec les résultats obtenus précédemment pour la densité de courant de corrosion qui présente une valeur dix fois plus élevée comparée à celles de tous les autres échantillons.

Les résultats présentés pour les revêtements électrodéposés (brut et poli 4000) et PVD montrent une boucle capacitive qui évolue avec la teneur en tungstène. Cette boucle peut être reliée aux phénomènes de transfert de charge mis en jeu durant le processus de dissolution. Les différents types de revêtements mettent ainsi en avant l'augmentation des valeurs d'impédance lorsque le taux de tungstène augmente ce qui semble indiquer une diminution de la réactivité à  $E_{ab}$  avec l'ajout de W. Certains échantillons PVD (Ni pur, Ni-W 15 et 19 %) montrent également une seconde boucle capacitive qui peut être apparentée à des phénomènes de basses fréquences (plus lents) comme les transports de matière liés à la dissolution [Orazem2008]. Au niveau des électrodépôts, le polissage 4000 semble entraîner une meilleure différenciation dans le comportement des échantillons comme cela avait pu être vu lors des études potentiodynamiques.

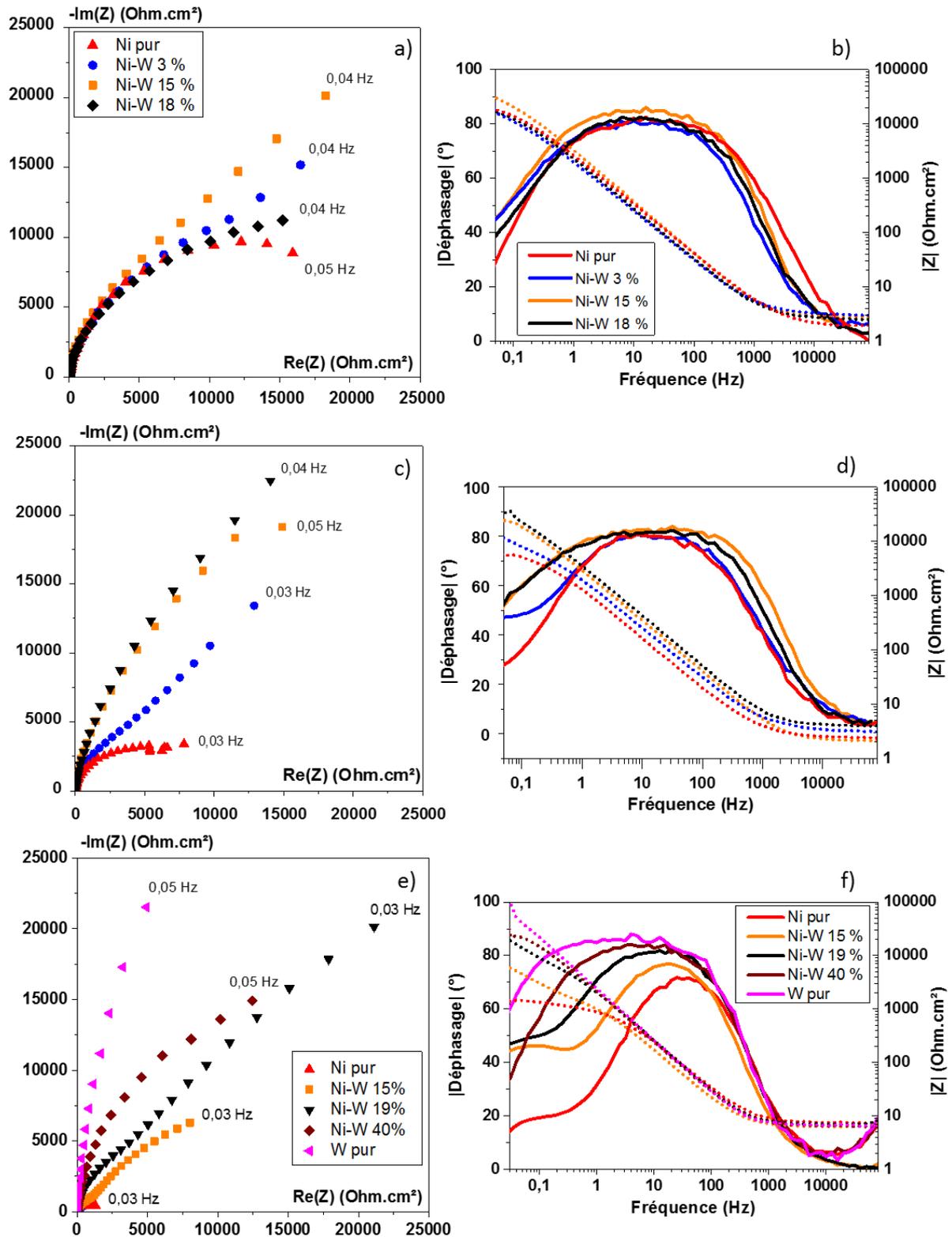
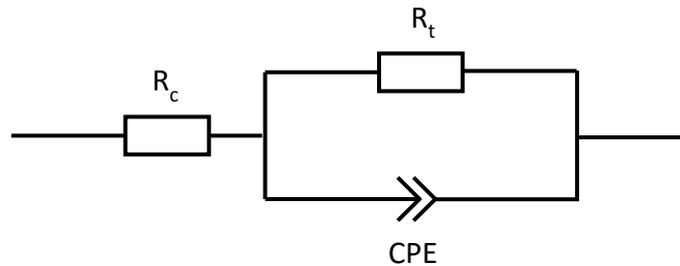


Figure V.15 : Diagrammes de Nyquist et de Bode (déphasage en trait plein et norme de l'impédance en pointillée) au potentiel d'abandon obtenus en milieu acide sulfurique molaire à pH 3 pour les différents dépôts de nickel pur, tungstène pur et Ni-W : a) et b) ED - brut ; c) et d) ED - poli 4000 ; e) et f) PVD - brut

Ces diagrammes ont été ajustés à l'aide d'un circuit classique de Randle (cf. *Figure V.16*) afin d'étudier plus précisément l'influence du tungstène. Ce circuit est composé de trois éléments : une résistance d'électrolyte plus de contact ( $R_c$ ), une résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) et un Elément à Phase Constante (CPE) décrivant la capacitance double couche (cf. *Figure V.16*) [Barsoukov2005, Orazem2008, Sriraman2006]. Ce dernier composant se trouve lié à une distribution des constantes de temps relatives aux réactions de transferts de charges à la surface des échantillons et peut être assimilé à une impédance ( $Z_{CPE}$ ) tel que :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C_{CPE}(j\omega)^{n_{CPE}}} \quad (V.2)$$

Avec les deux paramètres  $C_{CPE}$  et  $n_{CPE}$  indépendants de la fréquence et  $0 < n_{CPE} < 1$ .



*Figure V.16 : Circuit de Randle classique composé d'une résistance d'électrolyte ( $R_e$ ), d'une résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) et d'un Elément de Phase Constante (CPE)*

Les valeurs des différents paramètres sont rassemblées dans le *Tableau V.4*. Ces dernières mettent principalement en avant une évolution de la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) avec la teneur en W alors que la résistance d'électrolyte plus de contact ( $R_c$ ) et les deux paramètres liés au CPE restent dans une gamme de valeurs proches ou ne montrent pas d'évolution significative quel que soit le type de dépôts. L'évolution de la résistance de transfert de charge est présentée en *Figure V.17* et va notamment permettre de tirer des informations concernant la vitesse de corrosion pour un système où cette étape est limitante. Ainsi, plus la résistance de transfert de charge est élevée, plus la résistance à la corrosion du système est importante ( $v_{corr} \propto 1/R_t$ ).

**CHAPITRE V – IMPACT DE L'ETAT METTALURGIQUE SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DANS  
LES ALLIAGES DE NI-W**

*Tableau V.4 : Evolution des différents paramètres du circuit de Randle utilisés afin d'ajuster les courbes d'impédances obtenues pour les revêtements de Ni-W électrodéposés bruts et polis 4000 et PVD bruts*

<b>Dépôt - Préparation de surface</b>	<b>Echantillon</b>	<b><math>R_c</math> (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>R_t</math> (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>C_{CPE}</math> (s<sup>n</sup>.Ω<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>n_{CPE}</math></b>
<b>Electro brut</b>	Ni pur	1,9	21800	$7,2 \cdot 10^{-5}$	0,9
	Ni-W 3%	3,1	26800	$1 \cdot 10^{-4}$	0,89
	Ni-W 15%	3,4	29600	$8,5 \cdot 10^{-5}$	0,93
	Ni-W 18%	2,6	22100	$8,5 \cdot 10^{-5}$	0,91
<b>Electro poli 4000</b>	Ni pur	2,5	6400	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,9
	Ni-W 3%	3,3	11100	$1 \cdot 10^{-4}$	0,89
	Ni-W 15%	2,1	42200	$6,4 \cdot 10^{-5}$	0,92
	Ni-W 18%	4	52200	$5,4 \cdot 10^{-5}$	0,92
<b>PVD brut</b>	Ni pur	7,5	900	$1 \cdot 10^{-4}$	0,91
	Ni-W 15%	6,2	1000	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,95
	Ni-W 19%	6,9	4400	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,95
	Ni-W 40%	6,5	32600	$8,6 \cdot 10^{-5}$	0,94
	W pur	6,7	130500	$7 \cdot 10^{-5}$	0,97

Dans un premier temps, il est possible de noter que les revêtements PVD présentent des valeurs de  $R_c$  plus élevées que les électrodépôts. Cela s'explique vraisemblablement par l'utilisation d'un système de fixation différent au niveau de l'échantillon pour chaque type de revêtement. Les contacts entre l'échantillon et le câble électrique sont alors réalisés et distribués de manières différentes entraînant des variations sur la mesure de  $R_c$ . Concernant les électrodépôts bruts, l'évolution de  $R_t$  est peu marquée alors qu'une augmentation significative est observée après polissage 4000. Comme cela a été mentionné précédemment, il semble que l'élimination de la rugosité induise une meilleure différenciation des résultats. L'augmentation de la résistance de transfert de charge est observée quel que soit le type de dépôt et traduit donc une diminution de la cinétique de dissolution au potentiel d'abandon lorsque la teneur en W augmente. De plus, les valeurs déterminées pour les échantillons PVD sont bien inférieures à celles des électrodépôts. Cette différence confirme bien la réactivité plus importante des revêtements PVD comme cela avait pu être observé avec les essais potentiodynamiques dans le domaine anodique.

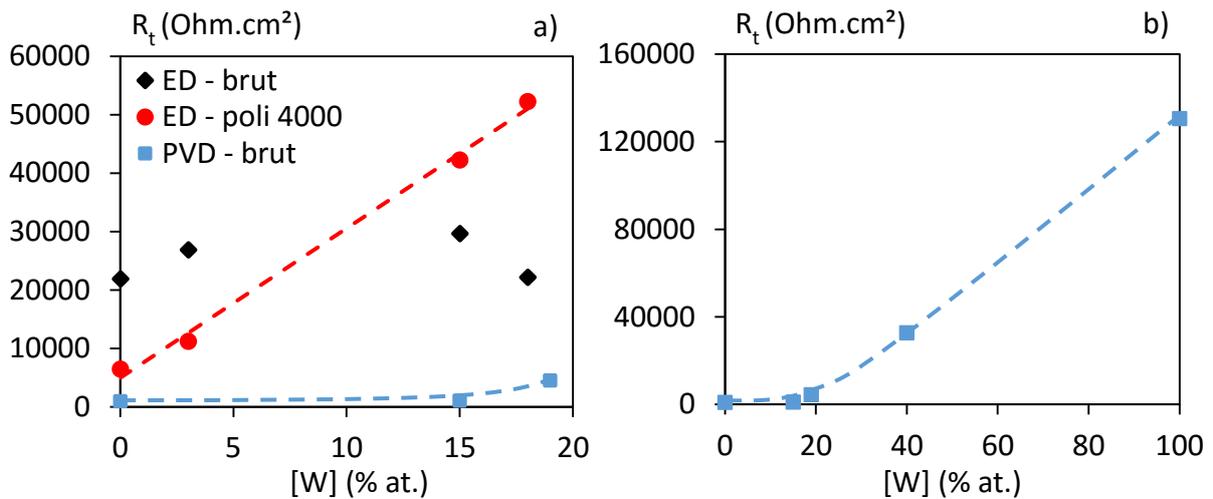
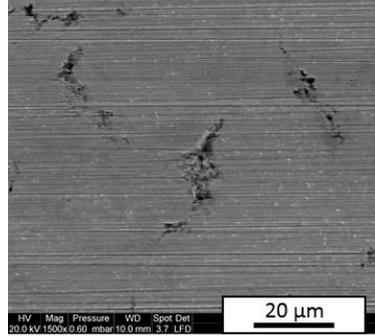
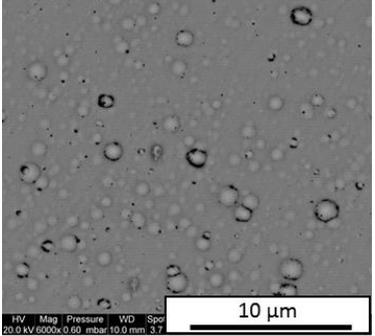
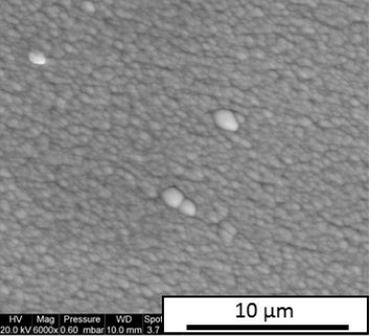
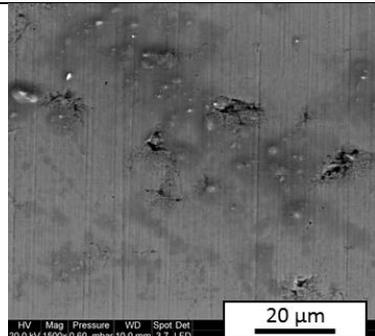
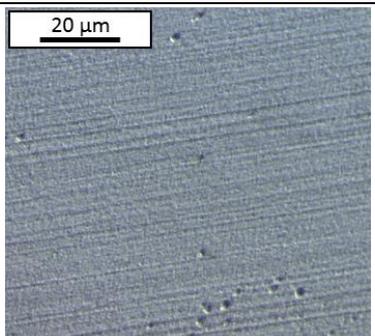
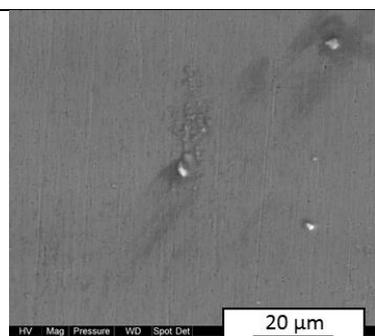
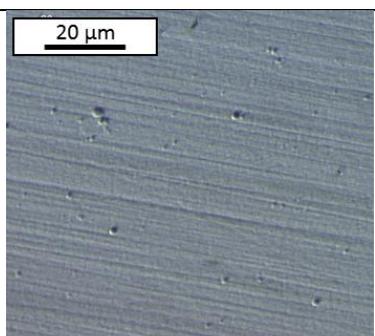
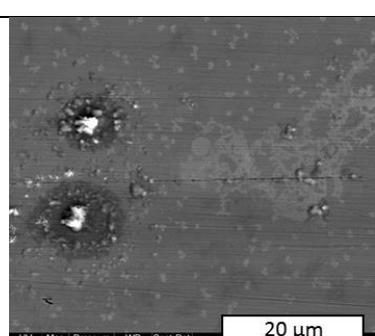
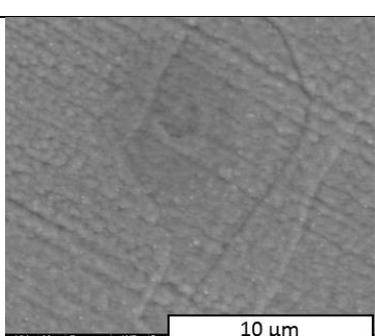


Figure V.17 : Evolution de la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) pour les différents revêtements de Ni-W électrodéposés bruts et polis 4000 et PVD bruts : a) Comparaison entre les revêtements électrodéposés bruts, polis 4000 et PVD à iso-composition et b) PVD

### B.III.2. Morphologie de surface

Les modifications de surfaces engendrées par les essais d'immersion à l'abandon ont ensuite été étudiées par microscopie optique et électronique à balayage. Les micrographies MEB obtenues pour les différents alliages de Ni-W sont présentées en Figure V.18. Concernant les électrodépôts polis 4000, les rayures du polissage de surface encore présentes semblent indiquer une faible corrosion. Pour le Ni pur et le Ni-W 3 %, il est possible d'observer des produits de corrosions localisés qui s'accompagnent de zones où l'attaque semble se favoriser aux jonctions triples de grains ou de colonies. Les dépôts à plus fortes teneurs en W (Ni-W 15 et 18 %) montrent également la présence de produits de corrosions localisés mais les zones préférentiellement attaquées ne sont pas visibles en surface. Ainsi, ces résultats semblent indiquer une attaque plus importante des électrodépôts avec les plus faibles teneurs en tungstène en accord avec les résultats obtenus pour les essais d'impédance au potentiel d'abandon. Concernant les revêtements PVD, une morphologie similaire à celle obtenue après dépôt (présence de nodules et de rayures issus du polissage du substrat avant élaboration) est observée et indique là aussi une faible corrosion. Le Ni pur montre cependant une attaque de surface plus marquée du même type que celle observée après les essais potentiodynamiques avec une corrosion qui est favorisée à la jonction des nodules. Des analyses EDX ont également été réalisées sur les alliages de Ni-W et comparées à celles réalisés avant corrosion mais aucune dissolution sélective n'a pu être mise en évidence.

**CHAPITRE V – IMPACT DE L'ETAT METTALURGIQUE SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DANS  
LES ALLIAGES DE NI-W**

<b>Ni Sulfamate</b>	<b>Ni pur - PVD</b>	<b>Ni-W 40 % - PVD</b>
		
<b>Ni-W 3 % - ED</b>	/	<b>W pur - PVD*</b>
		
<b>Ni-W 15 % - ED</b>	<b>Ni-W 15 % - PVD*</b>	
		
<b>Ni-W 18 % - ED</b>	<b>Ni-W 19 % - PVD</b>	
		

*Figure V.18 : Images de surface des différents alliages de Ni-W ED polis 4000 et PVD bruts après essais d'impédances au potentiel d'abandon en milieu acide sulfurique pH 3 (\*Image obtenue par microscopie optique)*

### B.III.3. Analyse de la composition de surface après les essais au potentiel d'abandon

Contrairement aux échantillons étudiés après la réalisation des courbes de polarisation, aucune coloration de surface bien définie pouvant indiquer la formation d'un film passif n'a pu être observée sur les différents échantillons. Les analyses Raman sur ces échantillons n'ayant pas donné de signal, il a donc été décidé de réaliser des analyses d'extrêmes surface par XPS sur les revêtements de Ni-W 15 % ED et PVD. Les essais ont été réalisés en collaboration avec Mme LABRUGERE Christine de la plateforme PLACAMAT de Bordeaux. Une abrasion de surface par des ions argon a été effectuée à une vitesse de 0,2 nm par seconde et les spectres ont été enregistrés toutes les 30 secondes. Une forte contamination de surface par le carbone est observée en extrême surface pour les deux échantillons et peut vraisemblablement s'expliquer par une contamination par l'air et le CO<sub>2</sub> durant le transport. Les trois premiers spectres liés aux signaux du nickel et du tungstène et pour les deux échantillons sont présentés en *Figure V.19* et correspondent à l'extrême surface et à ceux obtenus à des profondeurs de 12 et 24 nm. Les spectres plus en profondeur sont similaires aux derniers présentés et n'ont donc pas été ajoutés.

Dans la littérature, les raies liées à l'oxyde pur de tungstène WO<sub>3</sub> se retrouvent pour des énergies de liaisons de 35,6 eV pour la raie 4f<sub>7/2</sub> et de 37,7 eV pour la raie 4f<sub>5/2</sub> [Zhang2009]. Les signaux relatifs au tungstène métallique ressortent pour des énergies de liaison plus basses qui sont 31,5 eV pour la 4f<sub>7/2</sub> et 33,8 eV pour la 4f<sub>5/2</sub>. Pour les oxydes de nickel, les différentes études réalisées mettent en avant la présence de multiples pics comprenant les pics satellites à des énergies de liaison comprises entre 852 et 870 eV [Grosvenor2006, Green2011]. La raie Ni 2p<sub>3/2</sub> de NiO est généralement visible aux alentours de 855,5 eV avec un pic satellite vers 861 eV. Des études sur le Ni-W ont également assigné la présence de raies entre 856,2 et 857,5 eV à la formation d'un oxyde mixte NiWO<sub>4</sub> [Ng1976, Mancheva2007]. Pour le nickel métallique, les signaux caractéristiques sont présents à 869 eV pour Ni 2p<sub>1/2</sub> avec un satellite à 859 eV et 852,6 eV pour Ni 2p<sub>3/2</sub> avec un satellite à 874 eV.

Les résultats obtenus en surface du Ni-W 15 % ED ( $y = 0$  ; courbes rouges) montrent la présence marquée des raies liées à l'oxyde de tungstène (à 35,4 et 37,5 eV) et au tungstène métallique (à 31,5 et 33,7 eV). Les spectres plus en profondeur ( $y = 12$  et 24 nm ; courbes bleus et oranges) mettent en avant la disparition très rapide des deux raies de l'oxyde de tungstène pour ne laisser visible que celles reliées au tungstène métallique. Concernant le signal du nickel, la raie correspondant à l'oxyde de nickel (à 856,1 eV) est très faible en surface ( $y = 0$ ) et disparaît dès la première abrasion pour retrouver le signal du nickel métallique (à 852,9 et 870,1 eV). Un comportement similaire est observé pour le Ni-W 15 % PVD même s'il est important de noter que la raie relative à l'oxyde de nickel ressort plus nettement avec la présence d'une raie satellite à 862 eV.

Ces premières observations suggèrent donc la présence d'un film d'oxyde très mince (moins de 12 nm d'épaisseur) majoritairement composé d'oxyde de tungstène mais avec quelques traces d'oxyde de nickel.

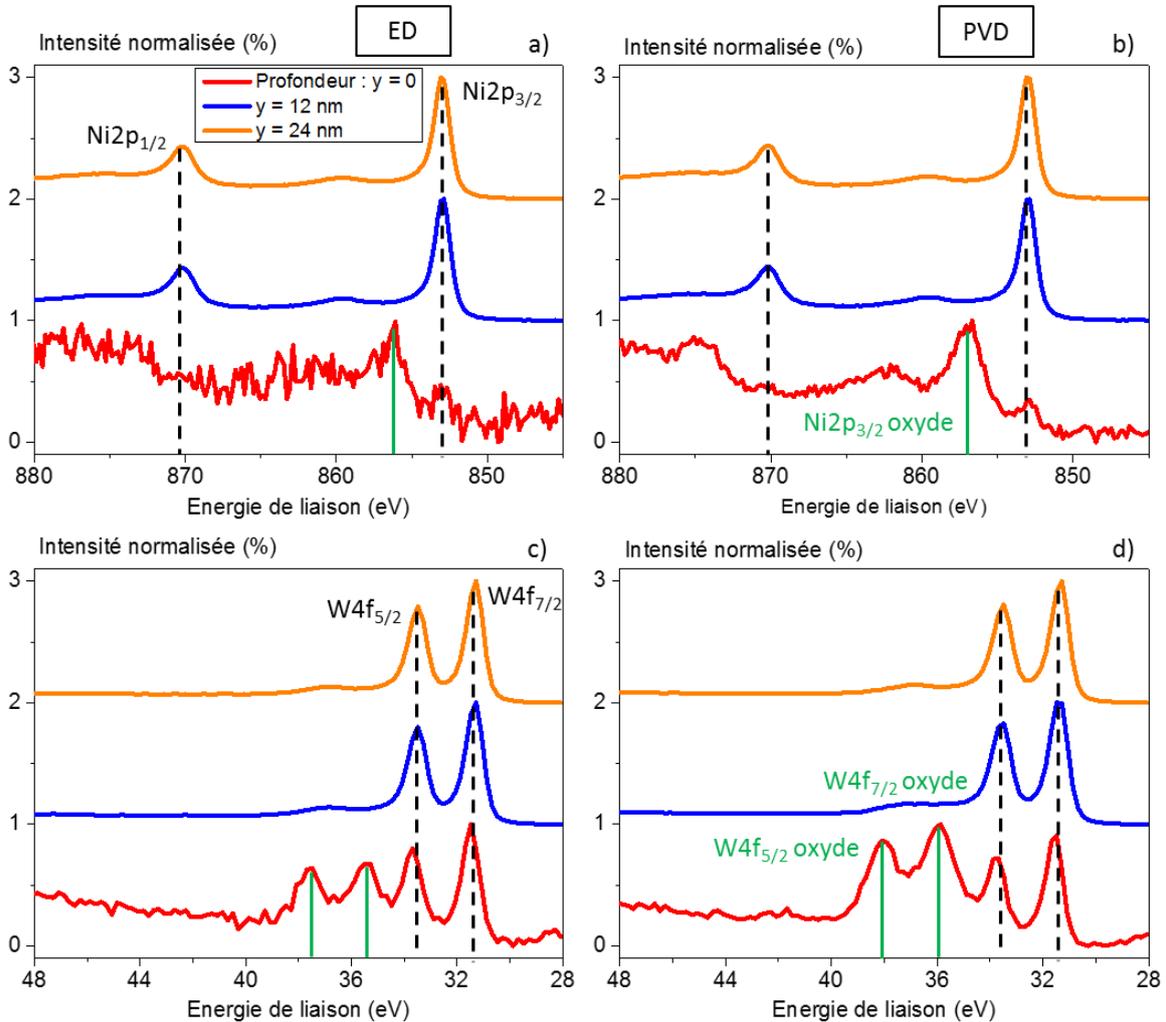


Figure V.19 : Spectres XPS obtenus pour : a) Ni2p sur le Ni-W 15 % ED ; b) Ni2p sur le Ni-W 15 % PVD ; c) W4f sur le Ni-W 15 % ED et d) W4f sur le Ni-W 15 % PVD. Les traits en pointillés noirs correspondent aux phases métalliques et les traits pleins verts aux oxydes.

Afin de confirmer cette tendance, le ratio  $[W]/[Ni]$  pour les cinq premiers spectres de chaque échantillon a été calculé dans le but de confirmer ou non la présence majoritaire du W. Les résultats sont rassemblés dans le *Tableau V.5* et mettent en avant des rapports bien supérieurs au ratio 0,18 attendu pour ces échantillons ( $[W]/[Ni] = 15/85$ ). En effet, les compositions liées aux spectres les plus en surface pour les deux revêtements montrent des rapports très élevés avec 3,6 pour l'électrodépôt et 2,4 pour le revêtement PVD. Ces résultats confirmeraient ainsi que les films d'oxydes formés en surface des deux échantillons de Ni-W 15 % sont majoritairement composés d'oxyde de tungstène.

## CHAPITRE V – IMPACT DE L'ETAT METTALURGIQUE SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DANS LES ALLIAGES DE NI-W

Par la suite, les ratios obtenus restent proches d'une valeur de 1 ce qui reste supérieure au ratio 0,18 attendu. Un enrichissement en W semble donc être présent et pourrait indiquer une migration du W vers la surface qui servirait à former le film d'oxyde. Cependant, ces résultats nécessitent d'être vérifiés par des analyses complémentaires.

Tableau V.5 : Evolution du ratio  $[W]/[Ni]$  en fonction de la profondeur pour les alliages de Ni-W 15 % ED et PVD après SIE au potentiel d'abandon en milieu acide sulfurique molaire à pH 3

Nom du dépôt	Profondeur : y (nm)	$[W]/[Ni]$
Ni-W 15 % ED	0	3,6
	12	0,9
	24	1,12
	36	1,18
	48	1,18
Ni-W 15 % PVD	0	2,4
	12	0,85
	24	1,04
	36	1,12
	48	1,1

### B.IV. Influence de l'épaisseur des revêtements

Les alliages de Ni-W présentant des épaisseurs différentes en fonction de la technique d'élaboration, l'impact de ce paramètre sur le comportement électrochimique va être étudié dans cette partie. En effet, de précédentes études sur des revêtements PVD durs et nitrurés (types TiN, TiAlN, NbN ou CrN) ont montré une influence importante de l'épaisseur sur le comportement électrochimique avec une amélioration de la résistance à la corrosion lorsque l'épaisseur augmente jusqu'à 10  $\mu\text{m}$  [Fenker2014]. Il est donc nécessaire de savoir s'il est possible de s'affranchir de l'influence de l'épaisseur afin de pouvoir comparer ces deux types de dépôts à iso-composition et avant d'investiguer plus en détails le rôle de la composition et des différents paramètres microstructuraux. Pour cela, une comparaison a été réalisée entre des électrodépôts de Ni-W 15 % avec une épaisseur de 50  $\mu\text{m}$  et de 10  $\mu\text{m}$  (bruts et polis 4000) à l'aide de tests potentiodynamiques et de SIE au potentiel d'abandon. Les courbes de polarisation et les diagrammes de Nyquist obtenus sont présentés en Figure V.20.

CHAPITRE V – IMPACT DE L'ETAT METTALURGIQUE SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DANS  
LES ALLIAGES DE NI-W

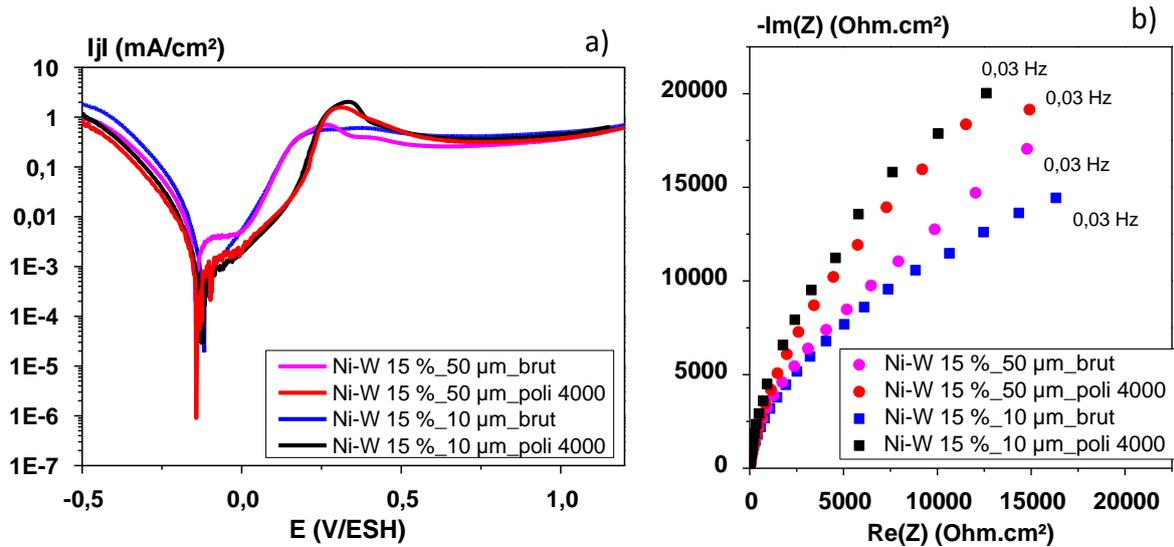


Figure V.20 : a) Courbes de polarisation en représentation semi-logarithmique et b) Diagrammes de Nyquist obtenus pour les électrodépôts de Ni-W 15 % bruts et polis 4000 de différentes épaisseurs

La comparaison des courbes de polarisation à même préparation de surface semble indiquer un comportement similaire avec une même gamme de densité de courant quelle que soit l'épaisseur des revêtements. Concernant les essais de SIE, les résultats obtenus montrent également des évolutions comparables pour les dépôts comparés avec une préparation de surface identique. Les valeurs de densités de courant cathodique, critique et de passivation (liées aux différentes courbes de polarisation) et les grandeurs de résistance de transfert de charge (issus des essais d'impédance) sont rassemblés dans le *Tableau V.6* à titre indicatif afin de comparer plus qualitativement le comportement des différents dépôts.

Tableau V.6 : Evolution de la densité de courant cathodique, critique et de passivation ainsi que de la résistance de transfert de charges pour des électrodépôts de Ni-W 15 % bruts ou poli 4000 avec une épaisseur de 10 ou 50  $\mu$ m

Echantillon - Préparation de surface	Epaisseur ( $\mu$ m)	$ j_{\text{cath}}(\bar{a} - 0,35 \text{ V/ESH}) $ (mA/cm <sup>2</sup> )	$j_{\text{crit}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$j_{\text{pass}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$R_t$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )
Ni-W 15 % - brut	50	0,27	0,7	0,26	29600
	10	0,40	0,58	0,42	23700
Ni-W 15 % - poli 4000	50	0,21	2	0,36	42200
	10	0,19	2,2	0,39	47900

Il est possible de noter que les valeurs des différents paramètres répertoriés sont proches même si la comparaison entre électrodépôts bruts semble montrer des différences légèrement plus importantes que celles obtenues pour les échantillons polis 4000. Ceci peut vraisemblablement s'expliquer par des changements au niveau de la rugosité de surface et des effets de bords qui vont s'accroître avec l'augmentation de l'épaisseur. Les variations de composition entre les électrodépôts testés (15 % +/- 2 %) peuvent également jouer un rôle sur les paramètres présentés dans le *Tableau V.6*. Ainsi, il est possible de considérer ces différences comme rentrant dans les gammes d'incertitudes qui ont pu être observées lors des essais de reproductibilités réalisés pour les tests potentiodynamiques et d'impédances. En conclusion, les variations d'épaisseurs (entre 10 et 50  $\mu\text{m}$ ) ne semblent pas avoir une influence marquée sur le comportement en corrosion. Les variations de comportement entre les revêtements électrodéposés et PVD ne s'expliquent donc pas par des effets d'épaisseurs et ces deux types de dépôts vont donc pouvoir être comparés à iso-composition sans prendre en compte la différence d'épaisseur.

### **B.V. Rôle du W sur le comportement électrochimique en milieu acide sulfurique à pH 3**

Les différents essais électrochimiques réalisés sur les alliages de Ni-W ont généralement permis de montrer une même tendance avec l'incorporation de tungstène quelle que soit la technique d'élaboration utilisée même si les dépôts PVD semblent plus réactifs. Ainsi, un effet majeur du W semble pouvoir être mis en évidence sur le comportement en corrosion. Ce dernier va néanmoins avoir un rôle différent en fonction du domaine de potentiel et des mécanismes réactionnels qui y sont associés. Ce phénomène est illustré en *Figure V.21* avec un résumé du comportement électrochimique des alliages de Ni-W et de la nature des produits de corrosions obtenus en fonction du domaine étudié et de la teneur en W.

Dans cette partie, le rôle du W sur le comportement électrochimique va donc être étudié plus en détails. Pour cela, l'influence du « mélange » Ni-W sur l'état électronique va notamment être discuté. En effet, comme cela a été mentionné dans le Chapitre I, les différences de réactivité électrochimique en fonction de la teneur en W peuvent être expliquées par des modifications de structure électronique. L'influence de la nature des produits de corrosion sur les mécanismes électrochimique va également être prise en compte de par son rôle important dans la diffusion des espèces.

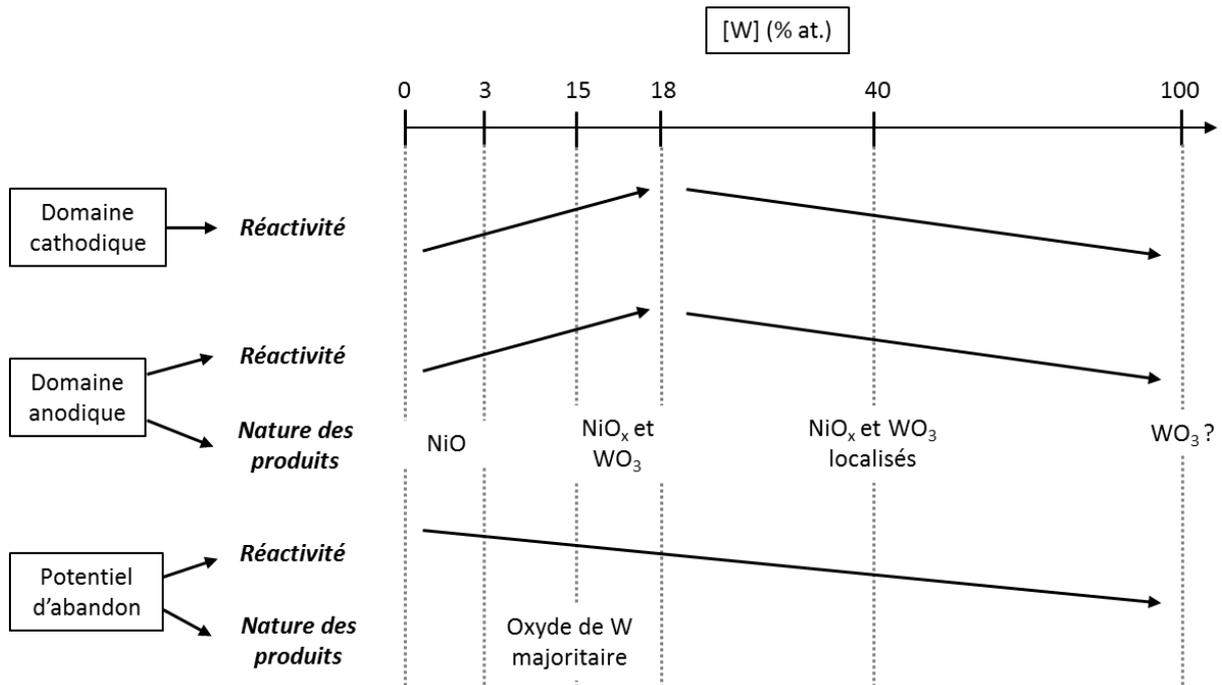


Figure V.21 : Evolution du comportement électrochimique et de la nature des produits de corrosion en fonction du domaine étudié et de la teneur en W

### B.V.1. Etude dans le domaine cathodique

Les essais potentiodynamiques réalisés dans le domaine cathodique ont permis de mettre en avant une augmentation de la cinétique de réaction de réduction des protons avec l'addition de tungstène au nickel. Une activité cathodique plus importante a notamment été observée pour le « mélange » Ni-W par rapport aux métaux purs (Ni et W) qui proposent les valeurs de densités de courants cathodiques les plus basses. Ce comportement peut vraisemblablement être relié à un effet de synergie entre le Ni et W (*cf. Chapitre I ; D.I.1.*) et plus particulièrement à une modification de la structure électronique en fonction de la composition comme le prévoit la théorie de Brewer-Engel [Brewer1968, Jakšić1987]. Cette dernière met en avant un transfert d'électrons du W vers le Ni afin de se rapprocher d'une couche électronique  $nd^8$  correspondant au maximum d'activité de la REH.

Plus récemment, d'autres mécanismes ont été proposés pour expliquer l'effet de synergie obtenu dans les alliages à base de nickel. Lu *et al.* ont proposé un mécanisme lui aussi basé sur les différences de configuration électronique entre les atomes [Lu2003]. Selon ce dernier, les ions  $H^+$  seraient adsorbés au niveau des atomes de nickel (suite à l'étape de transfert de charge) et diffuseraient ensuite vers un atome de W ou de Mo. En raison de la forte liaison entre H et le W ou le Mo, la probabilité est élevée pour que deux atomes d'H soient liés simultanément sur le même atome de W ou de Mo et s'y recombinent.

Un couplage de calculs atomistiques par DFT et de mesures magnétiques a été réalisé sur des alliages de Co-W et de Ni-P et suggère que les mécanismes mis en jeu sont plus complexes que ceux prévus par la théorie de Brewer-Engel [Szpunar1998]. L'augmentation de l'activité électrochimique serait alors reliée à une modification de la densité d'états au niveau de Fermi plutôt qu'à un transfert d'électrons entre éléments. Des mesures de saturation magnétique et des calculs de structure électronique ont également été réalisées sur du Ni-W et du Ni-Mo et ont permis de montrer que la densité de lacunes électronique dans la bande d du nickel décroît avec l'ajout du W ou du Mo. Cette densité de lacunes passe alors par un minimum pour des concentrations particulières qui diffèrent selon l'élément d'alliage : environ 11 % at. pour le Mo et 8 % at. pour le W en accords avec les travaux de Kawashima *et al.* [Kawashima1997, Metikos-Hukovic2006].

La variation de l'activité de la REH en fonction de la teneur en W dans nos alliages de Ni-W pourrait ainsi s'expliquer par une modification de la densité électronique des orbitales d en fonction de la teneur en W. Ceci expliquerait notamment le fait d'avoir un maximum d'activité électrocatalytique pour une gamme de composition donnée alors que les métaux purs de Ni et W présentent les cinétiques de réduction des protons les plus basses. L'ajout du tungstène jouerait par conséquent un rôle prépondérant sur l'activité électrocatalytique comparé aux autres paramètres métallurgiques.

Cependant, la composition pour laquelle la réactivité passe par un maximum diffère légèrement entre nos résultats et la littérature. D'autres paramètres microstructuraux (taille de grains, texture, morphologie, défauts structuraux...) ou expérimentaux (milieu, pH...) peuvent donc influencer l'activité de la REH. En effet, l'impact de la taille de grains et de la rugosité de surface associé à des effets de diffusion et de tension de surface a aussi été démontré dans la littérature [Navarro-Flores2005a, Grubać2013]. Concernant ce dernier facteur, Tasić *et al.* ont pu mettre en évidence un impact important de la rugosité de surface dans les alliages de Ni-W qui va l'emporter sur celui du tungstène [Tasić2013]. Néanmoins, l'étude des électrodépôts de Ni-W polis 4000 et PVD offrent l'opportunité de disposer de revêtements de rugosités comparables sur une gamme de composition importante et permettent donc de s'affranchir de ces effets de surface. L'influence possible de ces autres facteurs sera alors étudiée dans une partie ultérieure de ce chapitre.

### B.V.2. Etude dans le domaine anodique

Les courbes de polarisation obtenues dans le domaine anodique pour les différents alliages de Ni-W ont permis de montrer un comportement qui pourrait être relié à celui présenté précédemment dans le domaine cathodique. En effet, le nickel et le tungstène pur mettent en avant un comportement passif alors que le mélange Ni-W présente un comportement différent avec une augmentation de la dissolution ( $j_{crit}$  augmente) et une passivation moins efficace ( $j_{pass}$  augmente). De plus, un maximum de l'activité dans le domaine anodique est obtenu entre 15 et 30 % at. en W. Ainsi, dans la mesure où les mécanismes de corrosion font de la même manière intervenir l'adsorption et le transfert de charge de différentes espèces, une première hypothèse serait là aussi de relier la réactivité dans le domaine anodique à la configuration électronique. Cependant, très peu de travaux ont utilisé ce type d'approche pour expliquer les résultats obtenus dans le domaine anodique. Uhlig *et al.* ont néanmoins étudié cette relation dans les alliages de Cu-Ni puis plus généralement pour différents types de métaux [Uhlig1947, Uhlig1979]. Ils concluent sur le fait que l'adsorption et donc la passivation sont favorisées lorsque la bande d du nickel n'est pas remplie. En effet, les électrons non appariés de cette bande vont pouvoir interagir fortement avec les électrons donneurs des espèces présentes dans le milieu et ainsi augmenter l'adsorption. Au contraire, l'absence de passivité correspondrait à une bande d entièrement remplie, la transition se faisant pour une composition particulière de l'alliage au-delà de laquelle la passivation n'est plus observée.

Ainsi, dans notre étude, l'absence de passivation et l'augmentation de la dissolution pour les alliages de Ni-W avec une teneur comprise entre 15 et 30 % at. en W serait liée à une bande d fortement remplie pour le Ni et donc à la faible présence d'électrons non appariés. Néanmoins, comme pour le domaine cathodique, les différences de teneurs observées entre nos résultats et les calculs réalisés dans la littérature (8-10 % at. en W) [Kawashima1997, Metikos-Hukovic2006] indiqueraient l'influence d'autres paramètres métallurgiques qui seront étudiés dans une partie ultérieure de ce chapitre.

D'autres facteurs peuvent également être mis en avant pour expliquer l'influence néfaste du W dans ce milieu. En effet, la teneur en tungstène peut avoir une influence sur la composition des produits de corrosion comme cela a été observé par micro spectroscopie Raman (*cf. Chapitre V ; A.II.2*). La formation d'un film homogène d'oxyde « pur » de nickel ( $NiO_x$ ) a pu être observée pour les alliages à plus faibles teneurs en W alors que la présence d'oxydes de nickel ( $NiO_x$ ) et de tungstène ( $WO_3$ ) a été obtenue pour les échantillons avec des teneurs en W plus importantes. De plus, la littérature a pu mettre en évidence la création d'un film passif protecteur de NiO pour le nickel pur et de  $WO_3$  pour le W pur [Zuili2000, Lillard1998].

En reliant ces résultats avec ceux obtenus lors des essais potentiodynamiques, une corrélation entre la présence de certains oxydes et le comportement anodique semble pouvoir être mise en évidence. En effet, les alliages avec un faible taux de W (Ni-W 2,2-3 % PVD et ED) montrent une transition active/passive comparable au nickel pur avec la présence uniforme et majoritaire de NiO<sub>x</sub> sur l'ensemble de la surface des dépôts. Au contraire, les échantillons avec des teneurs en W plus importantes (Ni-W 15 et 18-19 % ED et PVD) qui sont liées à une corrosion active mettent en avant deux types d'oxydes composés de NiO<sub>x</sub> et WO<sub>3</sub> sur toute la surface. Enfin, les revêtements à très fortes teneurs en W (Ni-W 40 %) présentent un comportement anodique intermédiaire comparé aux deux dernières compositions cités et mettent en avant la formation d'oxydes de nickel et de tungstène localisées et d'un probable film de WO<sub>3</sub>. Aljohani *et al.* ont notamment pu montrer une importante augmentation de la résistance à la corrosion pour les alliages de Ni-W PVD avec des teneurs en W supérieures à 24 % at. avec la formation d'un couche d'oxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>) qui semble jouer un rôle prépondérant dans le comportement électrochimique [Aljohani2013]. Ainsi, il ressort de ces observations que la formation simultanée des deux oxydes NiO<sub>x</sub> et WO<sub>3</sub> serait liée à une réactivité beaucoup plus importante dans le domaine anodique de par la création d'une couche moins protectrice qui pourrait être reliée au « mélange » Ni-W. A l'opposé, la formation de film composé d'un oxyde simple (NiO<sub>x</sub> ou WO<sub>3</sub>) mènerait à un comportement passif en raison des propriétés protectrices de ces couches qui correspondraient aux métaux purs et aux alliages de Ni-W à plus faibles ou fortes teneurs en W.

### B.V.3. Etude au potentiel d'abandon

Les analyses réalisées par spectroscopie d'impédance au potentiel d'abandon ont permis de montrer une augmentation de la résistance à la corrosion avec l'augmentation de la teneur en W quelle que soit la méthode d'élaboration. Les échantillons PVD ont notamment permis de montrer que cette augmentation était valable sur toute la gamme de composition avec une cinétique de corrosion minimum pour le W pur. De plus, les micrographies MEB obtenues pour les différents alliages de Ni-W ont pu confirmer ce comportement avec une attaque de la surface plus importante pour le Ni pur et les revêtements avec une faible teneur en W. Ces résultats suggèrent alors la formation d'une couche passive et protectrice de plus en plus stable avec l'augmentation de la teneur en W et qui serait principalement constituée d'oxyde de tungstène. Ceci est en accord avec le suivi du potentiel d'abandon obtenu sur le W pur (*cf. Figure II.26*) qui suggère que le tungstène se passive dans ce milieu. Au contraire, la dissolution mettrait préférentiellement en jeu le nickel ce qui expliquerait là aussi l'augmentation de la résistance à la corrosion avec la diminution du taux de Ni.

Il est possible de retrouver ces deux processus dans la littérature afin de justifier l'aspect bénéfique de l'addition du W au Ni sur le comportement en corrosion [Obradović2001, Sriraman2007b, Aljohani2013]. Hui *et al.* ont notamment attribué cela à la migration préférentielle du W en surface entraînant la formation d'oxydes de tungstène [Hui1994]. Les analyses XPS menées dans cette étude ont également permis de suggérer la formation d'une couche d'oxyde riche en W avec un ratio [W]/[Ni] déterminé en surface des alliages de Ni-W 15% supérieur au ratio [W]/[Ni] théorique (0,18).

Cependant, la dissolution préférentielle du nickel devrait mener à un enrichissement en tungstène important qui n'a pas pu être mis en évidence avec les analyses EDX. La présence de ce processus ne peut donc pas être confirmée mais il serait intéressant de réaliser des essais d'immersion sur une plus longue période (24 ou 48h) afin de pouvoir vérifier que des variations de compositions n'apparaissent pas. En effet, les tests d'impédance au potentiel d'abandon ont une durée totale de 2h30 qui pourrait être insuffisante pour pouvoir observer des modifications de composition. En résumé, l'effet bénéfique du tungstène sur le comportement en corrosion au potentiel d'abandon semble pouvoir être relié à la formation d'un film passif en surface constitué principalement d'oxyde de tungstène et d'une possible dissolution préférentielle du nickel qu'il reste à vérifier. Au contraire, les modifications de structure électronique évoquées dans les parties précédentes et liées à l'ajout de W ne semblent pas intervenir de façon marquée sur les processus mis en jeu dans ce domaine de potentiel.

#### B.VI. Impact des paramètres microstructuraux et des contaminations sur le comportement en corrosion

L'impact des paramètres microstructuraux et des contaminations sur le comportement en corrosion va maintenant pouvoir être discuté par la comparaison des résultats obtenus pour les revêtements de Ni-W électrodéposés et PVD à iso-composition. En effet, dans la partie précédente, l'influence possible de paramètres métallurgiques autres que la teneur en W a pu être mise en avant. De plus, la réactivité plus importante des dépôts PVD comparé aux électrodépôts à même teneur en W nécessite également l'étude plus approfondie de l'influence des autres facteurs que l'incorporation de tungstène.

### B.VI.1. Influence de la taille de grains et de la texture cristallographique

Dans un premier temps, les influences de la taille de grains et de la texture cristallographique vont être étudiées par la comparaison des résultats obtenus pour les alliages de Ni-W ED et PVD. En effet, les revêtements PVD proposent une taille de grains et une orientation cristallographique stables avec l'ajout de W sur une même gamme de composition que les électrodépôts et contrairement à ces derniers.

Les évolutions de la densité de courant cathodique et de la résistance de transfert de charge sont présentées en fonction de la taille de grains en *Figure V.22* pour les électrodépôts et les revêtements PVD. La forme des points correspond à un procédé d'élaboration (rond = ED et carré = PVD), l'orientation cristallographique est liée à une couleur de remplissage des points (orange = <200>, vert = <NT> et bleu = <111>) et la composition en W des différents échantillons a également été annotée sur chaque graphique.

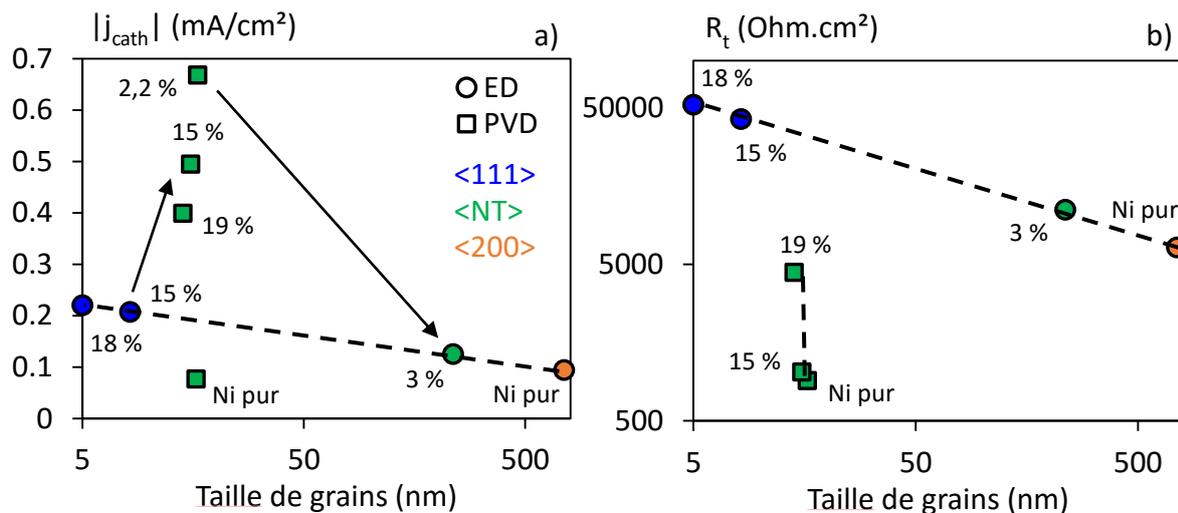


Figure V.22 : a) Evolution de la densité de courant cathodique et b) Evolution de la résistance de transfert de charges en fonction de la taille de grains pour les différents alliages de Ni-W ED et PVD.

Les résultats obtenus dans le domaine cathodique sur les électrodépôts montrent une légère augmentation de la densité de courant avec une diminution de la taille de grains. Cependant, dans la mesure où la texture et la composition varient également, des effets concurrentiels entre les paramètres peuvent intervenir. Pour les revêtements PVD possédant une taille de grains et une texture similaires, une nette variation de l'activité est obtenue dans le domaine cathodique. Ces observations semblent donc suggérer que les variations de  $|j_{\text{cath}}|$  en fonction de la taille de grains pour les électrodépôts sont probablement liées à un effet du W plutôt qu'à la taille ou à l'orientation des grains qui peuvent néanmoins intervenir au second ordre avec des effets concurrentiels.

Ce type de comportement se retrouve également aux environs du potentiel de corrosion avec une augmentation de la résistance de transfert de charges qui peut être reliée à la diminution de la taille de grains, à un changement de composition ou à une modification de la texture pour les électrodépôts (cf. Figure V.22 b)). Au contraire, les revêtements PVD mettent en avant une augmentation de  $R_t$  pour une taille et une orientation des grains similaires mais pour différentes teneurs en W. Des observations similaires à celles mises en évidence pour le domaine cathodique semblent donc être retrouvées.

L'évolution de la densité de courant dans le domaine anodique a également été étudiée en fonction de la taille de grains pour les revêtements ED et PVD (cf. Figure V.23). Des évolutions similaires entre  $j_{crit}$  et  $j_{pass}$  ayant été obtenues, il a été décidé de représenter uniquement la densité de courant de passivité. Les résultats montrent une augmentation de la densité de courant de passivité quand la taille de grains diminue, la texture cristallographique évolue et la composition en W augmente pour les électrodépôts (cf. ronds sur Figure V.23). Une élévation de la densité de courant est nettement observée pour les échantillons PVD mais pour une même taille et orientation des grains et une augmentation de la teneur en W (cf. carrés sur Figure V.23). Il semble donc, là aussi, que l'évolution de la densité de courant pour les électrodépôts soit liée à la teneur en W plutôt qu'à la taille de grains et à la texture cristallographique qui peuvent cependant entraîner des effets concurrentiels avec la composition.

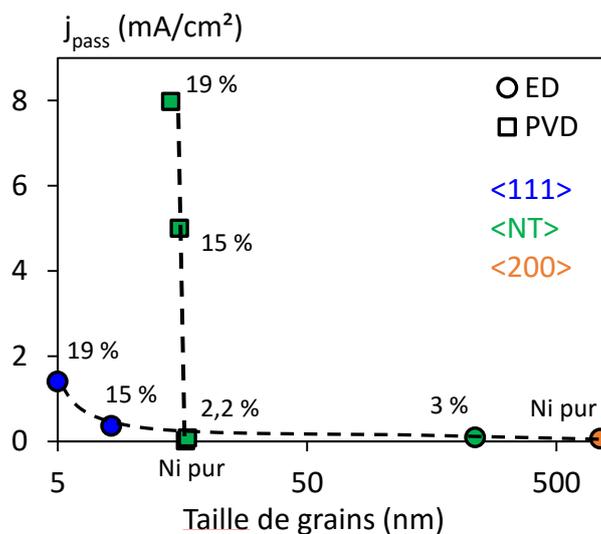


Figure V.23 : Evolution de la densité de courant de passivation en fonction de la taille de grains pour les alliages de Ni-W ED et PVD

La comparaison du comportement des alliages de Ni-W à iso-composition dans les différents domaines permet de mettre en évidence des évolutions inverses en fonction de la taille de grains. En effet, si l'on prend l'exemple des alliages dans le domaine cathodique, une diminution de  $|j_{\text{cath}}|$  est observée avec l'augmentation de la taille de grains entre le revêtement PVD de Ni-W 2,2 % et l'électrodépôt de Ni-W 3 % (cf. Figure V.22 a)). Au contraire, une augmentation de la densité de courant cathodique est obtenue avec l'augmentation de la taille de grains lors la comparaison des alliages de Ni-W 15 % (cf. Figure V.22 a)). Il semble donc difficile de conclure sur une réelle influence de la taille de grains et de la texture cristallographique avec la comparaison des résultats pour les revêtements ED et PVD et sans prendre en compte le rôle du procédé d'élaboration.

L'influence de la taille de grains a alors été étudié à l'aide des recuits du Ni-W 15 % afin d'obtenir des échantillons par un même procédé, avec une même composition et des tailles de grains différentes. Ainsi, des essais potentiodynamiques ont également été réalisés sur ces échantillons et les courbes de polarisation obtenues pour ces derniers après polissage 4000 de surface sont présentées en Figure V.24. Les paramètres cinétiques qui en découlent sont rassemblés dans le Tableau V.7.

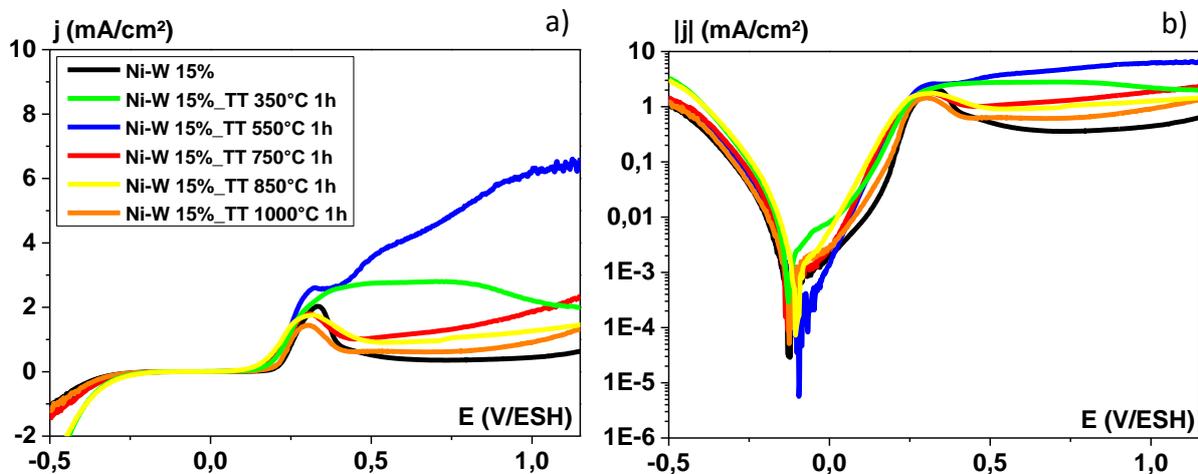


Figure V.24 : Courbes de polarisation obtenues en milieu acide sulfurique molaire à pH 3 sur les électrodépôts de Ni-W 15 % recuits à différentes températures pendant 1h: a) Représentation linéaire et b) Représentation semi-log

CHAPITRE V – IMPACT DE L'ETAT METTALURGIQUE SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DANS LES ALLIAGES DE NI-W

Les résultats obtenus ne semblent pas montrer d'effet particulier de la température de recuit sur le comportement dans le domaine cathodique et aux environs du potentiel de corrosion. Les deux comportements différents dans la partie cathodique sont vraisemblablement liées aux deux campagnes de recuits qui ont été menés durant cette étude (série n°1 = 550, 750 et 1000°C et série n°2 = 350 et 850°C) et ne sont pas interprétés ici.

Concernant la partie anodique, les résultats obtenus montrent une évolution similaire pour  $j_{crit}$  et  $j_{pass}$ , il a donc été choisi de s'intéresser uniquement à la densité de courant de passivation. L'évolution de cette dernière en fonction de la taille de grains pour les recuits sont présentés en *Figure V.25*. Les échantillons recuits jusqu'à 550°C mettent alors en évidence une élévation importante de la densité de courant ( $j_{pass}$ ) avec une disparition de la passivation tandis qu'une faible diminution de la densité de courant est obtenue pour les plus hautes températures. Deux régimes semblent donc se dessiner et sont en accord avec les résultats concernant la métallurgie et la microdureté. Ainsi, le premier régime (augmentation de  $j_{pass}$ ) peut être relié aux plus faibles températures de recuits ( $T < 550^\circ\text{C}$ ) et à une « stabilité thermique » de l'alliage Ni-W 15 % (Région I). Le second régime (diminution de  $j_{pass}$ ) va alors correspondre aux plus hautes températures de recuits ( $T > 550^\circ\text{C}$ ) et à une croissance significative des grains (Région II).

*Tableau V.7 : Récapitulatif des paramètres cinétiques déterminés pour les électrodépôts de Ni-W 15 % recuits à différentes températures pendant 1h (\*  $E_{crit}$  fixé arbitrairement à 0,45 V/ESH afin de déterminer une valeur de  $j_{crit}$  correspondante)*

Température de recuit (°C)	Taille de grains (nm)	$ j_{cath}(\text{à } -0,35 \text{ V/ESH}) $ (mA/cm <sup>2</sup> )	$j_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (V/ESH)	$j_{crit}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{crit}$ (V/ESH)	$j_{pass}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{pass}$ (V/ESH)
/	8,2	0,21	$9 \cdot 10^{-4}$	-0,13	2	0,33	0,36	0,42
350°C	9,7	0,40	$1,2 \cdot 10^{-3}$	-0,13	2	0,32	2,5	-
550°C	17	0,22	$6,8 \cdot 10^{-4}$	-0,09	2,4	0,32	5,4	-
750°C	220	0,28	$2,9 \cdot 10^{-3}$	-0,13	1,8	0,3	1	0,42
850°C	430	0,48	$2,3 \cdot 10^{-3}$	-0,11	1,8	0,31	0,94	0,45
1000°C	4700	0,18	$2 \cdot 10^{-3}$	-0,12	1,4	0,3	0,61	0,42

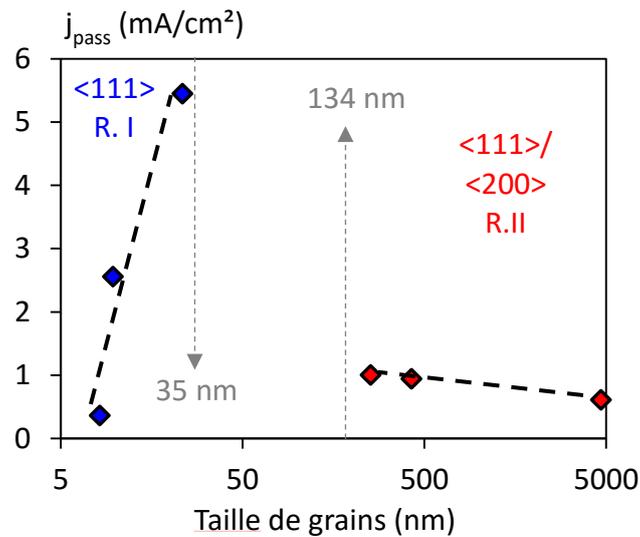


Figure V.25 : Evolution de la densité de courant de passivation en fonction de la taille de grains pour les alliages de Ni-W ED et les recuits du Ni-W 15 % ED

L'étude des recuits à même composition permet donc d'investiguer le lien direct entre la taille de grains et le comportement anodique. Cependant, la présence de deux régimes différents montre qu'il n'existe pas de relation unique et bien définie entre l'activité dans le domaine anodique et la taille de grains. Cela nous amène alors à prendre en compte l'influence de la texture cristallographique. En effet, la Figure V.25 montre que l'augmentation de  $j_{pass}$  observé entre 5 et 35 nm correspond au domaine de texture <111> alors que la diminution de  $j_{pass}$  entre 134 nm et 5  $\mu\text{m}$  est liée à une orientation des grains selon la direction <111>/<200>. Une évolution particulière de la densité de courant anodique en fonction de la taille de grains correspond donc à un régime de texture cristallographique donné. Ce phénomène semble confirmer qu'il est important d'étudier l'évolution du comportement électrochimique à iso-texture afin d'interroger le rôle des autres paramètres.

Ainsi, conformément aux résultats obtenus pour les électrodépôts et les revêtements PVD, la modification la taille de grains ne semble pas être le paramètre déterminant à prendre compte dans le comportement électrochimique même si des effets concurrentiels peuvent intervenir. Néanmoins, les variations de comportement anodique observées en fonction de la taille de grains pour les recuits pourraient indiquer un impact indirect de la taille de grains grâce notamment à la nature des joints de grains. En effet, ce paramètre va également évolué lors de la modification de la taille de grains et le rôle de la nature des joints de grains sur le comportement électrochimique va donc maintenant être investigué.

### B.VI.2. Influence de la nature des joints de grains

Dans un premier temps, la comparaison des résultats obtenus pour les alliages Ni-W ED et PVD à iso-composition va être utilisé afin d'étudier l'impact de la nature des joints de grains sur le comportement en corrosion. Comme il a été montré précédemment, l'augmentation de la teneur en W dans les électrodépôts et les revêtements PVD mène principalement à augmentation de la réactivité dans les domaines cathodique et anodique et à une augmentation de la résistance à la corrosion au potentiel d'abandon. D'après les résultats du Chapitre III, ce comportement s'accompagne d'une diminution du pourcentage surfacique des joints  $\Sigma 3$  au profit des joints de grains Random pour les électrodépôts. Concernant les revêtements PVD, les analyses mettent en avant des pourcentages surfaciques de joints de grains Random similaires et élevées avec une légère augmentation des joints  $\Sigma 3$  sur toute la gamme de composition testée.

La comparaison à iso-composition des deux types de dépôts permet donc de mettre en évidence des échantillons proposant des natures de joints de grains bien différentes (Ni pur et le Ni-W 2,2-3 %) associées à des comportements électrochimiques très proches. A l'inverse, les alliages de Ni-W 15 et 19 % PVD présentent une réactivité nettement plus importante comparée aux électrodépôts à même composition alors que la nature des joints de grains est similaire (pourcentage surfacique de Random élevée quel que soit la méthode d'élaboration). Par conséquent, la nature des joints de grains ne semble pas avoir un impact marqué sur le comportement électrochimique.

Cependant, de précédentes études sur la corrosion intergranulaire ont montré que la présence de joints de grains HCSL pouvait mener à une augmentation de la résistance à la corrosion [Lehockey1997, Palumbo1991, Roy2008]. Ainsi, dans le but d'étudier plus précisément l'influence des joints de grains sur le comportement en corrosion, les résultats obtenus pour les recuits de la Région I vont être exploités. En effet, ces derniers proposent une composition identique et une taille de grains qui varie peu alors que le pourcentage surfacique de joints de grains  $\Sigma 3$  augmente et que les pourcentages surfaciques de  $\Sigma 1$  et Random diminuent. Comme il a été observé précédemment (cf. Figure V.22), une augmentation de la densité de courant anodique est observée avec l'augmentation de la température de recuits pour les alliages de Ni-W 15 % recuits jusqu'à 550°C. Ce comportement peut alors être relié à une augmentation de la fraction surfacique de joints  $\Sigma 3$ . Cependant, il a été montré dans le Chapitre III que les joints  $\Sigma 3$  peuvent être séparés en deux catégories avec les joints de macles cohérents et incohérents. En effet, Roy *et al.* ont notamment pu montrer que l'augmentation de la fraction surfacique de joint de grains HCSL cohérents (particulièrement les  $\Sigma 3$ ) entraînait une augmentation de la résistance à la corrosion intergranulaire [Roy2008].

Dans notre étude, l'augmentation des joints de grains  $\Sigma 3$  sous l'effet des recuits a pu être attribuée au développement majoritaire des joints de macles incohérents associés à une énergie et à un volume libre important par rapport aux joints de macles cohérents. Ces joints de macles incohérents conduiraient donc à une augmentation de la dissolution avec la présence d'un volume libre plus important et d'une structure plus désordonnée menant à une diffusion plus facile des espèces **[Oudriss2012, Hallil2016]**.

Ainsi, il semble important de distinguer quel type de joints  $\Sigma 3$  est obtenu en majorité avec un rôle important du volume libre et du désordre structural sur les processus de diffusion. En effet, l'influence néfaste des joints de macles incohérents liés un fort volume libre est à opposer aux joints de macles cohérents qui entraîneraient une meilleure résistance face à la corrosion de par leur structure plus ordonnée. Cependant, la nature des joints de grains ne semble pas non plus être responsable de la plus forte réactivité observée à iso-composition pour les revêtements PVD.

### B.VI.3. Impact des contaminations

Dans le Chapitre III, il a été possible d'observer une faible contamination des électrodépôts de Ni-W par les éléments légers H, C, N et O. Une variation de leurs concentrations en fonction de la teneur en tungstène avec un maximum pour l'alliage à 10 % at. en W a été mise en évidence **[Shakibi Nia2014a]**. Cependant, dans la mesure où ces contaminations restent faibles et tendent à diminuer entre 15 et 18 % at. en W, elles semblent ne pas pouvoir expliquer l'augmentation de la réactivité avec l'ajout de W pour les électrodépôts dans les domaines cathodique et anodique.

Toujours pour les électrodépôts, l'influence de la contamination par le carbone peut être évaluée en comparant le dépôt de nickel Sulfamate et celui de nickel Citrate. En effet, une importante contamination par le carbone a pu être déterminée pour ce dernier. Les courbes de polarisation réalisées à pH 3 ont permis de montrer des différences majeures dans la partie anodique avec une augmentation significative de la densité de courant critique et de passivation pour le Ni Citrate. Cette augmentation de la dissolution qui s'accompagne d'une déstabilisation de la couche passive semble alors être liée à la présence de carbone **[Di Bari1965]**. Par la suite, les autres paramètres cinétiques ne semblent pas être affectés par les contaminations avec un effet du W qui reste prédominant.

CHAPITRE V – IMPACT DE L'ETAT METTALURGIQUE SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DANS  
LES ALLIAGES DE NI-W

Concernant les revêtements PVD de Ni-W, une faible pollution par le fer et l'argon a été montrée dans le Chapitre III. Cette dernière va augmenter avec l'incorporation de W jusqu'à atteindre un maximum pour le W pur (0,17 % at. pour le Fe et 1,70 % at. pour l'Argon). Dans la littérature, des études en milieu acide ont permis de montrer une diminution de la résistance à la corrosion avec l'ajout de Fe dans les alliages de nickel [**Starosta2004, Torabinejad2017**]. Ce phénomène permettrait alors d'expliquer les différences de réactivité qui ont pu être observées entre les revêtements ED et PVD à même composition (15 et 18-19 %).

Cependant, l'influence du fer dans la littérature est visible sur des teneurs nettement supérieures à celles de nos échantillons. En effet, il semble difficile de pouvoir corréliser l'évolution des concentrations en fer et argon aux différents paramètres cinétiques liés aux échantillons PVD dans cette étude. Une contamination par l'oxygène a également été déterminée mais n'a pas pu être quantifiée. Les premières analyses ont néanmoins permis de montrer que la teneur en oxygène dans les revêtements PVD de Ni-W 15 % sont supérieures à celles mesurées pour les électrodépôts à iso-composition. Cette différence pourrait alors être corrélée à la réactivité plus importante des revêtements PVD par rapport aux électrodépôts. En effet, la ségrégation de l'oxygène aux joints de grains dans les dépôts PVD a été mise en avant par plusieurs auteurs [**Mühlbacher2013, Tang2012**] et pourrait être liée à une corrosion intergranulaire néfaste déjà observée dans différents alliages [**Anon1995, Vignaud1996**]. Cependant, les analyses réalisées jusqu'ici n'ont pas permis de mettre en évidence ce type d'attaque et des études supplémentaires sur les quantités et la répartition de cette contamination sont nécessaires.

Les faibles concentrations des contaminants (éléments légers pour les ED et Fe et Ar pour les PVD) ne semblent donc pas avoir un rôle marqué sur le comportement en corrosion général. Pour les électrodépôts, l'influence du carbone a pu être démontrée dans le domaine anodique. Les autres contaminations sont présentes en faibles quantités et ne semblent pas affecter de façon marquée la réactivité. Pour les revêtements PVD, l'ajout de fer pourrait avoir un effet néfaste sur la tenue en corrosion mais les trop faibles concentrations semblent ne pas pouvoir jouer un rôle marqué.

#### B.VI.4. Rôle de la morphologie des revêtements

Les études de morphologie de surface réalisées précédemment sur les alliages de Ni-W après corrosion ont permis de mettre en évidence une corrosion plutôt généralisée qui peut être favorisée localement en certains endroits. Il est généralement possible de relier ces zones à la morphologie de surface et aux défauts structuraux des revêtements. En effet, de précédents travaux ont pu mettre en évidence un rôle marqué de l'état de surface et des défauts sur le comportement en corrosion pour des couches dures obtenues par PVD [Fenker2014, Kek Merl2013].

La *Figure V.26* compare les morphologies de surface avant et après les tests de corrosion pour différents dépôts. Pour les électrodépôts, une attaque plus importante au niveau des joints intercolonies a notamment pu être observée pour le Ni-W 18 % après les tests potentiodynamiques (*cf. Figures V.26*). Une attaque du même type semble également s'amorcer pour le Ni pur et le Ni-W 3 % après les essais d'immersion de deux heures au potentiel d'abandon. Une explication possible de ce comportement serait liée à une modification locale de la composition avec un enrichissement en solutés (W ou O) au niveau de ces joints intercolonies. Cependant, les analyses EDX et SIMS qui ont été réalisées sur cet électrodépôt n'ont pas permis de mettre en évidence ce phénomène et des analyses plus sensibles ou plus locales seraient donc nécessaires. De plus, les micrographies obtenues sur le dépôt de Ni Sulfamate après immersion au potentiel d'abandon ont également pu montrer ce type d'attaque ce qui semble indiquer que la ségrégation possible du tungstène ne serait pas liée à ce phénomène. Les joints intercolonies peuvent aussi correspondre à des zones de moins bonne cohésion structurale qui mènerait à une attaque favorisée.

Concernant les revêtements PVD, les résultats obtenus pour le Ni-W 15, 19 et 40 % après les essais de polarisation montrent des zones bien définies de revêtement non altérés et la présence de cavités (*cf. Figure V.10*). Ces derniers pourraient être liés à des différences de structures (zone plus ou moins compactes) ou à des variations de composition avec un enrichissement local en soluté (W, Fe, Ar ou O). Les analyses chimiques réalisées par EDX n'ont néanmoins pas permis de confirmer cette dernière hypothèse. Les revêtements de Ni pur et de Ni-W 2,2 % après polarisation mettent également en avant des inhomogénéités de surface. En effet, une corrosion favorisée aux jonctions des nodules a été observée et conduit à la formation de cavités pouvant se rassembler jusqu'à former un faïençage de surface (*cf. Figure V.24*). Ce type d'attaque se retrouve également sur le Ni pur après les essais de SIE. Une explication possible peut se trouver dans la morphologie colonnaire généralement observée pour les échantillons PVD [Dobrzański2010, Thornton1986]. En effet, les jonctions des colonnes correspondraient à des zones de décohésions structurales ou à des changements de compositions locales qui favoriseraient alors la corrosion.

CHAPITRE V – IMPACT DE L'ÉTAT METTALURGIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES DANS  
LES ALLIAGES DE NI-W

Le Ni-W 2,2 % illustre bien ce phénomène avec un aspect colonnaire plus marqué (*cf. Chapitre 3 ; B.I.*) qu'il est possible de relier à une corrosion favorisée plus importante. Cela pourrait également expliquer la réactivité bien plus élevée de cet échantillon au potentiel d'abandon ( $j_{corr}$  très supérieur) ainsi que dans le domaine cathodique avec une activité maximale de la REH ( $|j_{cath}|$  maximum). Le rôle de la morphologie et des défauts structuraux prendrait alors le dessus sur l'effet du W dans cette gamme de potentiel.

Ainsi, il est possible de relier les différentes hétérogénéités de surface des revêtements avant corrosion à un processus d'élaboration donné : jonctions intercolonies pour les ED et jonctions internodulaires pour les PVD. Ces dernières correspondent vraisemblablement à des modifications locales de composition ou à des zones de décohésion structurale qui vont permettre une diffusion plus importante des espèces agressives et une corrosion préférentielle à leur niveau. L'état de surface des échantillons (défauts, rugosité...) et la morphologie (fibreuse, colonnaire...) va donc jouer un rôle important sur les différents processus de corrosion (adsorption et diffusion des espèces) et sur le comportement électrochimique de manière générale. De plus, ces deux paramètres étant spécifiques à chaque technique d'élaboration, il semble qu'ils puissent jouer en rôle majeur dans la réactivité plus importante des revêtements PVD avec une diffusion des espèces plus facile. Cela pourrait également expliquer nos difficultés dans l'étude de l'influence de la taille de grains avec la comparaison de ces deux types de revêtements.

Des analyses complémentaires en coupe transverse sont néanmoins nécessaires afin d'identifier plus clairement la morphologie des différents revêtements et de confirmer ces premières observations. Pour cela, les échantillons pourront être déposés sur des revêtements non ductiles (pour les PVD) afin de pouvoir réaliser des fractographies ou préparées par FIB pour des observations au MET.

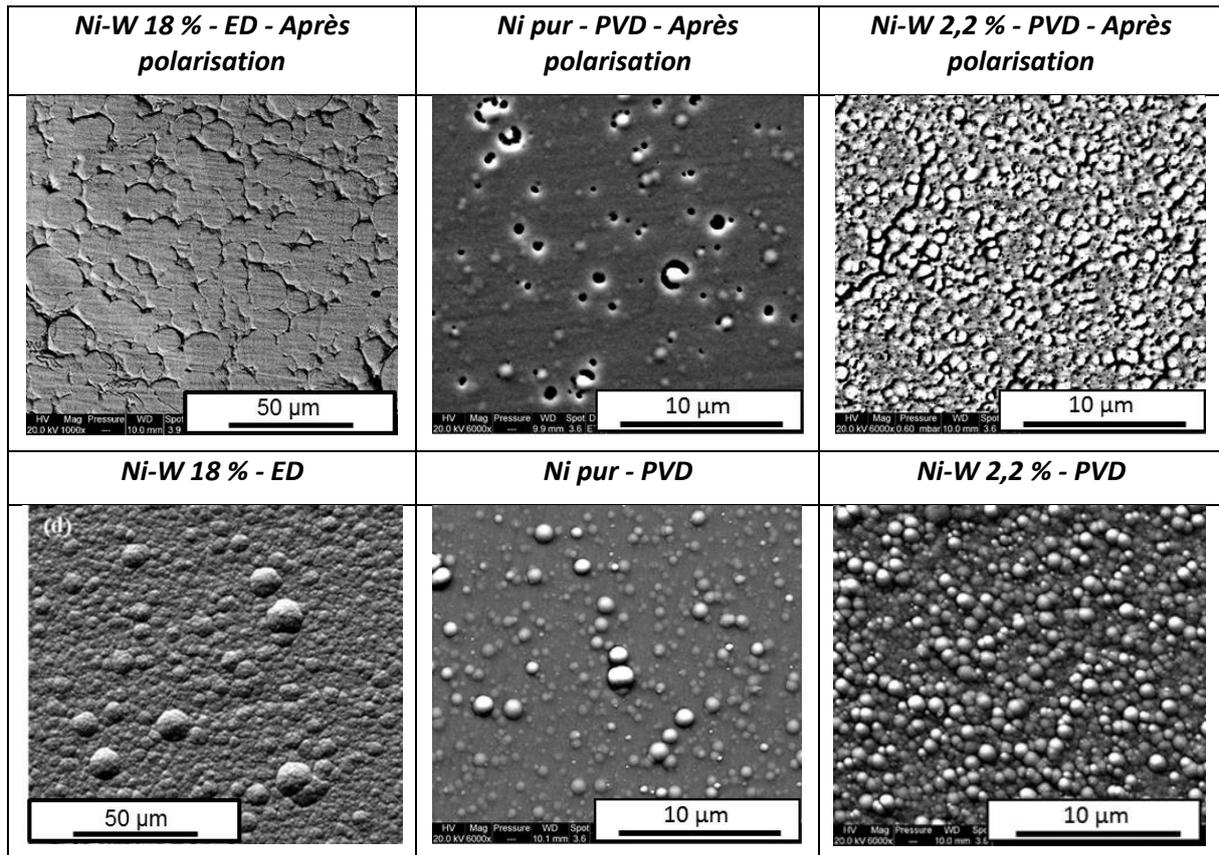


Figure V.24 : Comparaison de la morphologie de surface avant et après les essais potentiodynamiques en milieu acide sulfurique à pH 3 pour le Ni-W 18 % ED, le Ni pur PVD et le Ni-W 2,2 % PVD

## B.VII. Influence du milieu d'étude

Les résultats obtenus sur les électrodépôts polis 4000 et pour les essais potentiodynamiques réalisés en milieu  $H_2SO_4$  à pH 0,18 et avec ajustement à pH 3 ont conduit à des résultats tout à fait différents, soulignant ainsi l'influence du milieu et plus particulièrement du pH sur le comportement en corrosion. Les courbes de polarisation semi-log correspondant à ces deux séries d'analyse sont présentées en *Figure V.25*. L'évolution des paramètres cinétiques déterminés dans les parties précédentes permettent de mettre en évidence des densités de courant cathodique nettement plus élevées pour les essais réalisés à pH 0,18. De plus, l'augmentation de l'activité de la REH qui a pu être déterminée avec l'ajout de W jusqu'à environ 20 % at. pour le milieu à pH 3 se retrouve uniquement jusqu'à 15 % at. pour le milieu à pH 0,18.

Ainsi, le pH de la solution et le milieu semblent avoir une influence marquée sur la façon dont le tungstène va jouer sur les cinétiques de réaction dans le domaine cathodique. Les différences de composition obtenues pour le maximum de la REH (cf. B.V.1) entre cette étude (15 – 30 % at. en W) et la littérature (8 – 10 % at. en W) [Kawashima1997, Metikos-Hukovic2006] pourraient donc s'expliquer par la différence de milieu et du pH en accord avec ce qui avait été suggéré par Metikos-Hukovic *et al.* [Metikos-Hukovic2006].

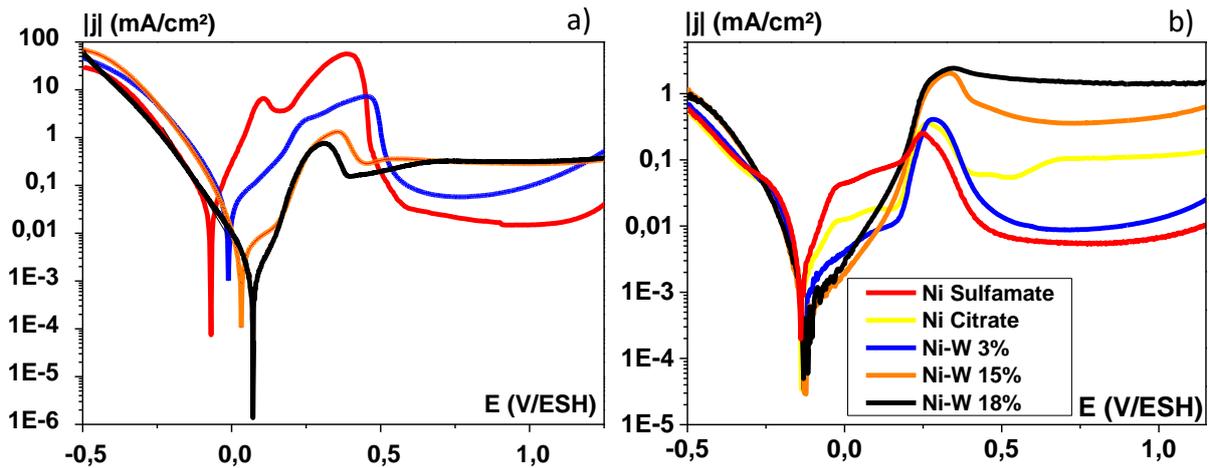


Figure V.23 : Courbes de polarisation en représentation semi-log obtenues pour alliages de Ni-W électrodéposés polis 4000 : a) En milieu acide sulfurique molaire et b) En milieu acide sulfurique molaire ajusté à pH 3

Au niveau du potentiel de corrosion, une diminution de la vitesse de corrosion est observée avec l'augmentation de la teneur en W pour les études réalisées à pH 0,18. Ces résultats sont en accord avec les analyses de spectroscopie d'impédance réalisées à l'abandon et à pH 3 pour lesquels une augmentation de la résistance de transfert de charge et donc une augmentation de la résistance à la corrosion avait aussi été obtenue avec l'ajout de W. Des mécanismes similaires semblent donc être mis en jeux à pH 0,18 et à pH 3.

Pour la partie anodique, une diminution de l'intensité des pics d'activité est obtenue lors de l'ajout de W pour les essais à pH 0,18 alors qu'un comportement inverse est observé à pH 3. Concernant les densités de courant de passivation, des valeurs similaires sont obtenues entre les deux milieux et pour chaque électrodépôt pris à iso-composition. Le pH semble donc affecter fortement les processus liés à la dissolution. Pour le milieu à pH 3, les variations de l'intensité du pic d'activité ont notamment pu être reliées à une modification de la structure électronique de l'alliage lors de l'incorporation de W au Ni (cf. B.V.2). Cependant, cela ne semble pas être le cas dans le milieu à pH 0,18 et la dissolution pourrait directement être contrôlée par la composition en W des alliages. En effet, la diminution de la densité de courant critique observée lors de l'ajout de W à pH 0,18 s'expliquerait simplement par une diminution de la teneur en nickel.

## CHAPITRE V – IMPACT DE L'ETAT METTALURGIQUE SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DANS LES ALLIAGES DE NI-W

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, les processus de dissolution et de passivation font intervenir des étapes réactionnelles différentes dont la cinétique est directement affectée par le pH. Une diminution de pH favorise généralement la dissolution au détriment de la passivation. Les résultats suggèrent donc que lorsque la dissolution est prépondérante (à pH 0,18 dans notre cas), l'effet de synergie entre le W et Ni (lié aux modifications de structures électroniques) intervient de manière moins significative.

## Synthèse

L'influence de l'incorporation du W sur le comportement électrochimique des alliages de Ni-W en milieu acide sulfurique a été étudiée à l'aide d'essais potentiodynamiques et par spectroscopie d'impédance au potentiel d'abandon. Ces analyses ont permis de mettre en évidence un rôle prépondérant du tungstène qui va dépendre du milieu, du domaine étudié et des réactions associées au processus de corrosion. Ainsi, l'augmentation du tungstène mène à une diminution de la dissolution au potentiel d'abandon vraisemblablement lié à la formation d'un film passif majoritairement composé d'oxyde de tungstène. Concernant les domaines cathodique et anodique, les résultats montrent une augmentation de la réactivité pour le « mélange » de Ni-W pourrait être relié à une variation de la structure électronique en fonction de la composition en W. Ce point reste néanmoins à approfondir. Dans le domaine passif, l'impact de la composition de la couche d'oxyde formée a aussi été mise en avant afin d'expliquer l'effet plus ou moins bénéfique du tungstène. Cependant, l'influence du tungstène sur les processus de corrosion va pouvoir être modifiée en fonction du milieu d'étude comme cela a été observé à l'aide des analyses réalisées sur les électrodépôts à différents pH.

Le rôle important de la morphologie et défauts de surface des revêtements de Ni-W a également pu être mis en évidence. La présence de jonctions intercolonies et internodulaires semblent correspondre à des zones de diffusion favorable pour les espèces agressives pouvant mener à une attaque préférentielle. Ces paramètres vont être tributaires de la méthode d'élaboration et vont donc entraîner des différences de comportement en fonction de la technique utilisée et pourrait ainsi expliquer les différences de comportement qui peuvent être observées entre les revêtements électrodéposés et PVD.

Enfin, l'influence des autres paramètres microstructuraux a été étudiée à l'aide de la comparaison à iso-compositions des alliages ED et PVD et des recuits du Ni-W 15 % ED. La morphologie, la taille de grains, la texture cristallographique, la nature des joints de grains et les contaminations ne semblent avoir qu'un rôle secondaire sur le comportement en corrosion. L'influence de la contamination par les éléments légers dans les électrodépôts et des joints de grains  $\Sigma 3$  associés à un certain volume libre a néanmoins pu être démontrée. Cependant, l'impact de ces derniers apparaît comme secondaire comparé au rôle du tungstène.

## **Conclusion et perspectives**

L'objectif de ces travaux de thèse était de mieux comprendre l'influence de l'état métallurgique sur les propriétés mécaniques et électrochimiques dans les alliages de Ni-W nanostructurés. Pour cela, des revêtements ont été réalisés par électrodéposition et pulvérisation cathodique magnétron afin d'obtenir des échantillons à iso-composition avec des microstructures différentes. Une approche multi-échelle associant différentes techniques (DRX, MEB, EBSD, MET et ACOM-TEM) a été utilisée et nous a permis de déterminer plusieurs paramètres tels que la morphologie, la taille de grains, la texture cristallographique, la nature des joints de grains et le paramètre de maille. Des analyses chimiques ont également été réalisées (EDX, SDL, SIMS et  $\mu$ -Fluo X) dans le but d'identifier les teneurs en élément d'alliage et en impuretés. Par la suite, la microdureté Vickers des dépôts a été évaluée et la réactivité électrochimique a été étudiée en milieu acide ( $H_2SO_4$  1M) à différents pH. Ainsi, cette étude s'est attachée à séparer l'impact des différents paramètres métallurgiques à l'aide d'une comparaison entre les revêtements électrodéposés et PVD mais aussi grâce à des échantillons de Ni-W 15 % électrodéposés recuits.

Dans un premier temps, l'influence du procédé d'élaboration sur les caractéristiques des dépôts a été évaluée. Alors que par électrodéposition la teneur en W varie entre 0 et 18 % at., la technique d'élaboration par pulvérisation cathodique nous a permis d'obtenir des alliages de Ni-W sur toute la gamme de composition du Ni pur au W pur. De faibles niveaux de contamination ont été mesurés, la nature des impuretés étant dépendante du procédé d'élaboration (H, C, O et N pour l'électrodéposition et Fe, Ar et O pour la PVD).

Pour les électrodépôts, une diminution la taille de grains de 200 à 5 nm est observée avec l'augmentation du tungstène de 0 à 18 % at. Ce comportement s'accompagne d'un changement au niveau de la texture cristallographique. L'affinement des grains est également associé à une augmentation importante de la fraction surfacique de joints de grains Random. A l'inverse, les revêtements PVD pris à iso-composition mettent en évidence une microstructure stable lors de l'incorporation de tungstène avec une taille de grains aux alentours de 15 nm et aucune orientation préférentielle.

La faible taille de grains de ces échantillons s'accompagne d'une fraction importante de joints de grains Random en accord avec les électrodépôts à plus fortes teneurs en W. Pour les revêtements PVD plus chargés en W, le Ni-W 40 % présente une structure qui semble s'amorphiser alors que le W pur montre une taille de grains comparable à celles obtenues pour le nickel et les alliages PVD de Ni-W nanocristallisés.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'électrodépôt de Ni-W 15 % étant le plus homogène avec une taille de grains nanométrique et de bonnes propriétés mécaniques, il a été choisi pour réaliser des essais de recuit à différentes températures dans le but de faire varier les tailles de grains en s'affranchissant de la composition. Une relative stabilité microstructurale a été observée pour les températures de recuits inférieures à 550°C avec une taille de grains qui évolue très peu (de 8 à 20 nm) et une texture <111> inchangée. Cependant, cette tendance s'accompagne d'une augmentation de la fraction de joints de grains  $\Sigma 3$  et plus particulièrement des macles incohérentes. Pour les plus hautes températures, une croissance importante des grains est obtenue (jusqu'à 4 microns) et est associée à un changement de l'orientation préférentielle des grains. Un phénomène d'interdiffusion du nickel a aussi été identifié au niveau de l'interface substrat/revêtement.

Des états métallurgiques très différents ont donc été obtenus dans le but d'étudier l'influence des différents paramètres microstructuraux sur les propriétés mécaniques et électrochimiques. Les revêtements PVD ont notamment permis d'investiguer l'influence de la teneur en W à même taille de grains alors que les recuits ont apporté des informations sur l'influence de la taille de grains à iso-composition.

D'une façon générale, une augmentation de la microdureté a été obtenue avec la diminution de la taille de grains (effet Hall-Petch) et l'augmentation de la teneur en W (effet de solution solide) dans les alliages de Ni-W. Cependant, des divergences de comportement ont pu être observées en fonction de la technique d'élaboration mais aussi de la taille de grains (ou de la teneur en W).

Pour les électrodépôts, une augmentation de la microdureté jusqu'à 10 % at. en W suivie d'une saturation au-delà de cette composition a été observée. Ce phénomène a notamment pu être corrélé à un changement du mécanisme de déformation lors de l'ajout de tungstène et de la diminution la taille de grains. L'augmentation importante de la fraction volumique de joints de grains Random pour les plus faibles tailles de grains (et plus hautes teneurs en W) a alors été corrélé à ces modifications. D'autres parts, les effets liés à une possible ségrégation des solutés aux joints de grains peuvent également être avancés pour expliquer cette évolution.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Puisque dans les électrodépôts la taille de grains et la teneur en élément d'alliage sont étroitement liés, le rôle de la taille de grains a été étudié à l'aide des recuits. Deux régimes ont pu être mis en avant dans l'évolution de la microdureté. Un durcissement a été observé pour les plus faibles températures de recuit et a pu être relié à une très faible croissance des grains qui s'accompagne de la formation importante de macles incohérentes. Le rôle de la redistribution des solutés a également été avancé mais reste à confirmer. Les dépôts recuits aux températures les plus importantes montrent une diminution de la microdureté qui a été expliquée par une croissance significative des grains (effet Hall-Petch) avec une teneur en W constante.

Pour les revêtements PVD, la comparaison des résultats à iso-composition avec les électrodépôts a permis de mettre en évidence un durcissement principalement lié à un effet de solution solide dû à l'ajout tungstène avec une taille de grains similaire.

Une augmentation des contraintes internes a également été démontrée lors de l'ajout de tungstène avec une contribution non négligeable sur la microdureté. Si la diminution de la taille de grains dans les alliages de Ni-W permet d'augmenter la microdureté de façon marquée, une augmentation de la teneur en tungstène va être nécessaire afin de passer un seuil critique pour atteindre les valeurs de microdureté les plus importantes. Les plus fortes valeurs de dureté correspondent alors à un maximum de teneur en tungstène liée à une faible taille de grains.

L'influence de l'état métallurgique sur le comportement électrochimique des alliages de Ni-W en milieu acide sulfurique a été étudiée à l'aide d'essais potentiodynamiques et par spectroscopie d'impédance à l'abandon. Les résultats à pH 3 ont permis de montrer un rôle prépondérant du tungstène avec différents effets en fonction du processus réactionnel mis en jeu. En effet, une augmentation de la réactivité pour le « mélange » de Ni-W a été observée pour les domaines cathodique et anodique et pourrait être relié à une variation de la structure électronique en fonction de la composition en W. Le rôle de la composition de la couche d'oxyde formée a aussi été mis en avant afin d'expliquer l'effet plus ou moins bénéfique du tungstène. Au potentiel d'abandon, l'augmentation de la teneur en W entraîne une diminution de la dissolution qui a été expliquée par la formation d'un film passif protecteur majoritairement composé d'oxyde de tungstène. Cependant, les analyses réalisées sur les électrodépôts à pH 0,18 ont permis de montrer que le rôle du tungstène sur les processus réactionnel peut être modifié en fonction du milieu d'étude.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'influence importante de la morphologie et défauts de surfaces sur la réactivité a également été mise en évidence. En effet, les jonctions intercolonies et internodulaires semblent correspondre à des zones de diffusions favorable pour les espèces agressives pouvant mener à une attaque préférentielle. Ces inhomogénéités structurales dépendent notamment de la méthode d'élaboration mais pourraient également être liés à une redistribution des solutés. Les autres paramètres tels que la taille de grains, la texture cristallographique, la nature des joints de grains et les contaminations ont pu être étudiés à l'aide de la comparaison à iso-compositions des alliages électrodéposés et PVD et des recuits du Ni-W 15 %. Cependant, ces derniers ne semblent avoir qu'un rôle secondaire sur le comportement en corrosion.

Afin de compléter et confirmer les mécanismes proposés précédemment, des mesures et analyses complémentaires sont nécessaires. Dans un premier temps, il apparaît indispensable de pouvoir analyser la répartition des solutés dans les différents alliages de Ni-W et notamment dans les recuits. Ces éléments pourront vraisemblablement apporter des réponses concernant les effets Hall-Petch anormaux et les attaques préférentielles observées en corrosion. Pour cela, des analyses chimiques plus locales pourront être utilisées comme du STEM-EDX ou de la sonde Atomique Tomographique. Ensuite, il reste essentiel de compléter l'analyse des échantillons PVD par MET et ACOM-TEM afin d'obtenir des informations supplémentaires sur la morphologie, la taille de grains, les densités de lacunes et la nature des joints de grains. Enfin, de nouvelles analyses par  $\mu$ -Raman et XPS sont nécessaires sur les échantillons après corrosion. Celles-ci permettront de confirmer le rôle bénéfique du tungstène sur la formation de la couche protectrice à l'abandon ainsi que l'homogénéité et la composition des couches d'oxydes formés dans le domaine passif.

## **Références bibliographiques**

**A**

**[Achache2016]** S. Achache, S. Lamri, A. Alhussein, A. Billard, M. François and F. Sanchette (2016) Gum Metal thin films obtained by magnetron sputtering of a Ti-Nb-Zr-Ta target. *Materials Science and Engineering: A* 673:492-502

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

**[Aledresse2004]** A. Aledresse and A. Alfantazi (2004) A study on the corrosion behavior of nanostructured electrodeposited cobalt. *Journal of Materials Science* 39(4):1523-1526

**[Aljohani2013]** T. A. Aljohani and B. E. Hayden (2013) A simultaneous screening of the corrosion resistance of Ni–W thin film alloys. *Electrochimica Acta* 111(0):930-936

**[Allahyarzadeh2016]** M. H. Allahyarzadeh, M. Aliofkhaezai, A. R. Rezvanian, V. Torabinejad and A. R. Sabour Rouhaghdam (2016) Ni-W electrodeposited coatings: Characterization, properties and applications. *Surface and Coatings Technology* 307, Part A:978-1010

**[Alqahtani2017]** H. Alqahtani, J. Courtenay Lewis and J. Shirokoff (2017) Modeling X-ray Line Shapes from Asphaltenes. *Journal of Physics: Conference Series* 810(1)

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

**[Anon1995]** J. C. R. Anon (1995) Intergranular corrosion of type 316L stainless steel. *Materials Performance* 34(3):62-63

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

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

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

**[Ashby1970]** M. F. Ashby (1970) The deformation of plastically non-homogeneous materials. *Philosophical Magazine* 21(170):399-424

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

**B**

**[Bair2014]** J. L. Bair, S. L. Hatch and D. P. Field (2014) Formation of annealing twin boundaries in nickel. *Scripta Materialia* 81:52-55

**[Balakrishna Bhat1980]** T. Balakrishna Bhat and V. S. Arunachalam (1980) Strengthening mechanisms in alloys. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences Section C: Engineering Sciences* 3(4):275-296

**[Banovic1998]** S. W. Banovic, K. Barmak and A. R. Marder (1998) Microstructural characterization and hardness of electrodeposited nickel coatings from a sulphamate bath. *Journal of Materials Science* 33(3):639-645

**[Barsoukov2005]** E. Barsoukov and J. R. Macdonald (2005) *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*. John Wiley and Sons

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

**[Benaicha2016]** M. Benaicha, M. Allam, A. Dakhouche and M. Hamla (2016) Electrodeposition and characterization of W-rich NiW alloys from citrate electrolyte. *International Journal of Electrochemical Science* 11(9):7605-7620

**[Berçot2008]** P. Berçot (2008) Basic analysis of transient curve on electroplating phenomena. *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 86(6):337-341

**[Bergmann2014]** E. Bergmann (2014) Dépôts sous vide par procédés plasma - Principes. *Techniques de l'ingénieur* m1663:1-20

**[Berziou2007]** C. Berziou, K. Remy, A. Billard and J. Creus (2007) Corrosion behaviour of dc magnetron sputtered Fe<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub> alloy films in 3 wt% NaCl solution. *Corrosion Science* 49(11):4276-4295

**[Bigos2017]** A. Bigos, E. Beltowska-Lehman and M. Kot (2017) Studies on electrochemical deposition and physicochemical properties of nanocrystalline Ni-Mo alloys. *Surface and Coatings Technology* 317:103-109

**[Billard1990]** A. Billard, M. Foos, C. Frantz and M. Gantois, in: *Metallurgical Coatings and Thin Films 1990*, Elsevier, 1990, pp. 521-532.

**[Billard1991]** A. Billard, J. Steinmetz and C. Frantz (1991) Sputtered stainless steel-carbon coatings as a substitute for hard electrolytic chromium for potential applications in mechanics. *Materials Science and Engineering: A* 140:802-808

**[Billard2005]** A. Billard and F. Perry (2005) Pulvérisation cathodique magnétron. *Techniques de l'ingénieur* m1654

**[Bockris1972]** J. O. M. Bockris, B. T. Rubin, A. Despic and B. Lovrecek (1972) The electrodisolution of copper-nickel alloys. *Electrochimica Acta* 17(5):973-999

**[Borgia2010]** C. Borgia, S. Olliges, M. Dietiker, G. Pigozzi and R. Spolenak (2010) A combinatorial study on the influence of Cu addition, film thickness and heat treatment on phase composition, texture and mechanical properties of Ti-Ni shape memory alloy thin films. *Thin Solid Films* 518(8):1897-1913

**[Borgia2011]** C. Borgia, T. Scharowsky, A. Furrer, C. Solenthaler and R. Spolenak (2011) A combinatorial study on the influence of elemental composition and heat treatment on the phase composition, microstructure and mechanical properties of Ni-W alloy thin films. *Acta Materialia* 59(1):386-399

**[Brenner1963]** A. Brenner (1963) *Electrodeposition of alloys: principles and practice*. Academic Press

**[Brett1998]** C. M. A. Brett and A. Cavaleiro (1998) A comparison of the electrochemical behaviour of W-M-N (M=Ni, Ti, Al) thin film coatings on high speed steel. *Thin Solid Films* 322(1-2):263-273

**[Brewer1968]** L. Brewer (1968) *Bonding and Structures of Transition Metals*. *Science* 161(3837):115

**[Brooks2008]** I. Brooks, P. Lin, G. Palumbo, G. D. Hibbard, U. Erb (2008) Analysis of hardness-tensile strength relationship for electroformed nanocrystalline materials. *Materials Science and Engineering A* 491: 412-419

## C

**[Cáceres2001]** C. H. Cáceres and D. M. Rovera (2001) Solid solution strengthening in concentrated Mg-Al alloys. *Journal of Light Metals* 1(3):151-156

**[Cavaletti2009]** E. Cavaletti, S. Naveos, S. Mercier, P. Josso, M. P. Bacos and D. Monceau (2009) Ni-W diffusion barrier: Its influence on the oxidation behaviour of a  $\beta$ -(Ni,Pt)Al coated fourth generation nickel-base superalloy. *Surface and Coatings Technology* 204(6-7):761-765

**[Cesiulis2002]** H. Cesiulis, A. Baltutiene, M. Donten, M. L. Donten and Z. Stojek (2002) Increase in rate of electrodeposition and in Ni(II) concentration in the bath as a way to control grain size of amorphous/nanocrystalline Ni-W alloys. *Journal of Solid State Electrochemistry* 6(4):237-244

**[Chai2016]** Z. Chai, C. Jiang, Y. Zhao, C. Wang, K. Zhu and F. Cai (2016) Microstructural characterization and corrosion behaviors of Ni-Cu-Co coatings electrodeposited in sulphate-citrate bath with additives. *Surface and Coatings Technology* 307, Part A:817-824

**[Chandrasekar2008]** M. S. Chandrasekar and M. Pushpavanam (2008) Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications. *Electrochimica Acta* 53(8):3313-3322

**[Chang2007]** L. Chang, P. W. Kao and C. H. Chen (2007) Strengthening mechanisms in electrodeposited Ni-P alloys with nanocrystalline grains. *Scripta Materialia* 56(8):713-716

**[Chauhan2006]** M. Chauhan and F. A. Mohamed (2006) Investigation of low temperature thermal stability in bulk nanocrystalline Ni. *Materials Science and Engineering A* 427(1-2):7-15

**[Chen2015]** Y. Chen and C. A. Schuh (2015) Grain boundary networks in nanocrystalline alloys from atom probe tomography quantization and autocorrelation mapping. *Physical Status Solidi A* 212

**[Cheng2001]** D. Cheng, V. L. Tellkamp, C. J. Lavernia and E. J. Lavernia (2001) Corrosion properties of nanocrystalline Co-Cr coatings. *Annals of Biomedical Engineering* 29(9):803-809

**[Chianpairot2011]** A. Chianpairot, G. Lothongkum, C. A. Schuh and Y. Boonyongmaneerat (2011) Corrosion of nanocrystalline Ni-W alloys in alkaline and acidic 3.5wt.% NaCl solutions. *Corrosion Science* 53(3):1066-1071

**[Costovici2016]** S. Costovici, A.-C. Manea, T. Visan and L. Anicai (2016) Investigation of Ni-Mo and Co-Mo alloys electrodeposition involving choline chloride based ionic liquids. *Electrochimica Acta* 207:97-111

## D

**[Dao2007]** M. Dao, L. Lu, R. J. Asaro, J. T. M. De Hosson and E. Ma (2007) Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals. *Acta Materialia* 55(12):4041-4065

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

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

**[Detor2007a]** A. J. Detor and C. A. Schuh (2007a) Tailoring and patterning the grain size of nanocrystalline alloys. *Acta Materialia* 55(1):371-379

**[Detor2007b]** A. J. Detor and C. A. Schuh (2007b) Microstructural evolution during the heat treatment of nanocrystalline alloys. *Journal of Materials Research* 22(11):3233-3248

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

**[Di Bari1965]** G. A. Di Bari (1965) The Effect of Composition and Structure on the Electrochemical Reactivity of Nickel. *Journal of the Electrochemical Society* 112(1):99-104

**[Di Schino2002]** A. Di Schino and J. M. Kenny (2002) Effects of the grain size on the corrosion behavior of refined AISI 304 austenitic stainless steels. *Journal of Materials Science Letters* 21(20):1631-1634

**[Di Schino2003]** A. Di Schino, M. Barteri and J. M. Kenny (2003) Effects of grain size on the properties of a low nickel austenitic stainless steel. *Journal of Materials Science* 38(23):4725-4733

**[Dobrzański2010]** L. A. Dobrzański, A. Śliwa, L. W. Żukowska, J. Mikuća and K. Gołombek (2010) Structure and mechanical properties of PVD coatings for tool materials. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 42(1-2):33-41

**[Druska1996a]** P. Druska and H. H. Strehblow (1996a) Surface analytical examination of passive layers on Cu-Ni alloys part II. Acidic solutions. *Corrosion Science* 38(8):1369-1383

**[Druska1996b]** P. Druska, H. H. Strehblow and S. Golledge (1996b) A surface analytical examination of passive layers on Cu/Ni alloys: Part I. Alkaline solution. *Corrosion Science* 38(6):835-851

## E

**[El-Sayed2015]** A. R. El-Sayed, H. M. Abd El-Lateef and H. S. Mohran (2015) Effect of nickel content on the anodic dissolution and passivation of zinc-nickel alloys in alkaline solutions by potentiodynamic and potentiostatic techniques. *Bulletin of Materials Science* 38(2):379-391

**[Elias2015]** L. Elias and A. Chitharanjan Hegde (2015) Electrodeposition of laminar coatings of Ni–W alloy and their corrosion behaviour. *Surface and Coatings Technology* 283:61-69

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

**[Erb2011]** U. Erb, G. Palumbo and J. L. McCrea, *Nanostructured Metals and Alloys*, Woodhead Publishing, 2011, pp. 118-151.

## F

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

**[Fenker2004]** M. Fenker, N. Jackson, M. Spolding, P. Nicole, K. Schönhut, G. Gregory, P. E. Hovsepian and W. D. Münz (2004) Corrosion performance of PVD-coated and anodised materials for the decorative market. *Surface and Coatings Technology* 188:466-472

**[Field2007]** D. P. Field, L. T. Bradford, M. M. Nowell and T. M. Lillo (2007) The role of annealing twins during recrystallization of Cu. *Acta Materialia* 55(12):4233-4241

**[Fondard2014]** J. Fondard, A. Billard, G. Bertrand and P. Briois (2014) Synthesis and characterization of La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> coatings deposited by reactive magnetron sputtering using plasma emission monitoring. *Solid State Ionics* 265(0):73-79

**[Foos1987]** M. Foos, C. Frantz and G. Le Caër (1987) Composition chimique des phases - ferrite metastable et austenite - rencontrées dans plusieurs dépôts finement cristallisés Fe - Cr - Ni et Fe - Ni préparés par pulvérisation cathodique triode. *Scripta Metallurgica* 21(3):325-330

## G

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

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

**[Gao2016]** L. Gao, S. Jiang and R. Li (2016) Effect of sputtering pressure on structure and dielectric properties of bismuth magnesium niobate thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 603:391-394

**[Genç2013]** A. Genç, P. Kaya, E. Ayas, M. L. Öveçoğlu and S. Turan (2013) Microstructural evolution of mechanically alloyed and spark plasma sintered Ni-W alloy matrix composites. *Journal of Alloys and Compounds* 571(0):159-167

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

**[Godon2010a]** A. Godon (2010) *Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique*. Thèse - Université de La Rochelle:243

**[Godon2010b]** A. Godon, J. Creus, S. Cohendoz, E. Conforto, X. Feaugas, P. Girault and C. Savall (2010b) Effects of grain orientation on the Hall-Petch relationship in electrodeposited nickel with nanocrystalline grains. *Scripta Materialia* 62(6):403-406

**[González2001]** G. González, J. A. Freites and C. E. Rojas (2001) Synthesis and characterization of nanophase particles obtained by D.C. sputtering. *Scripta Materialia* 44(8-9):1883-1887

**[Green2011]** S. V. Green, A. Kuzmin, J. Purans, C. G. Granqvist and G. A. Niklasson (2011) Structure and composition of sputter-deposited nickel-tungsten oxide films. *Thin Solid Films* 519(7):2062-2066

**[Grosvenor2006]** A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, R. S. C. Smart and N. S. McIntyre (2006) New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surface Science* 600(9):1771-1779

**[Grubač2013]** Z. Grubač, M. Metikoš-Huković and R. Babić (2013) Nanocrystalline and coarse grained polycrystalline nickel catalysts for the hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* 38(11):4437-4444

**[Guo2016]** T. Guo, P. Huang, K. W. Xu, F. Wang and T. J. Lu (2016) Solid solution effects on hardness and strain rate sensitivity of nanocrystalline NiFe alloy. *Materials Science and Engineering A* 676:501-505

## H

**[Hahn2015]** E. N. Hahn and M. A. Meyers (2015) Grain-size dependent mechanical behavior of nanocrystalline metals. *Materials Science and Engineering: A* 646:101-134

**[Hallil2016]** A. Hallil, A. Metsue, J. Bouhattate and X. Feaugas (2016) Correlation between vacancy formation and  $\Sigma 3$  grain boundary structures in nickel from atomistic simulations. *Philosophical Magazine*

**[Haseeb2008]** A. S. M. A. Haseeb, U. Albers and K. Bade (2008) Friction and wear characteristics of electrodeposited nanocrystalline nickel-tungsten alloy films. *Wear* 264(1-2):106-112

**[Hasnaoui2002]** A. Hasnaoui, H. Van Swygenhoven and P. M. Derlet (2002) On non-equilibrium grain boundaries and their effect on thermal and mechanical behaviour: a molecular dynamics computer simulation. *Acta Materialia* 50(15):3927-3939

**[Hayata2015]** S. Hayata, S. Oue, H. Nakano and T. Takashi (2015) Effect of Annealing on the Structure and Hardness of Electrodeposited Ni–W Alloys. *ISIJ International* 55(5):1083-1090

**[Hibbard2006a]** G. D. Hibbard, K. T. Aust and U. Erb (2006a) The effect of starting nanostructure on the thermal stability of electrodeposited nanocrystalline Co. *Acta Materialia* 54(9):2501-2510

**[Hibbard2006b]** G. D. Hibbard, K. T. Aust and U. Erb (2006b) Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline Ni–Co alloys. *Materials Science and Engineering: A* 433(1–2):195-202

**[Holt1948]** M. L. Holt and L. E. Vaaler (1948) Electrolytic reduction of aqueous tungstate solutions. *Journal of Electrochemical Society* 94(50)

**[Horton1995]** D. Horton, C. B. Thomson and V. Randle (1995) Aspects of twinning and grain growth in high purity and commercially pure nickel. *Materials Science and Engineering: A* 203(1):408-414

**[Hu2017]** J. Hu, Y. N. Shi, X. Sauvage, G. Sha and K. Lu (2017) Grain boundary stability governs hardening and softening in extremely fine nanograined metals. *Science* 355(6331):1292-1296

**[Hui1994]** W.-H. Hui, J.-J. Liu and Y.-S. Chaug (1994) A study of the corrosion resistance of brush-plated Ni-Fe-W-P films. *Surface and Coatings Technology* 68–69:546-551

**I**

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

**J**

**[Jabs1997]** T. Jabs, P. Borthen and H. H. Strehblow (1997) X-ray photoelectron spectroscopic examinations of electrochemically formed passive layers on Ni-Cr alloys. *Journal of the Electrochemical Society* 144(4):1231-1243

**[Jakšić1987]** M. M. Jakšić (1987) Advances in electrocatalysis for hydrogen evolution in the light of the Brewer-Engel valence-bond theory. *International Journal of Hydrogen Energy* 12(11):727-752

**[Jin2011]** C. Jin, M. Delmas, P. Aubert, F. Alvarez, T. Minéa, M. C. Hugon and B. Bouchet-Fabre (2011) Nanostructured tantalum nitride films as buffer-layer for carbon nanotube growth. *Thin Solid Films* 519(12):4097-4100

**[Jones2010]** A. R. Jones, J. Hamann, A. C. Lund and C. A. Schuh (2010) Nanocrystalline Ni-W alloy coating for engineering applications. *Plating and Surface Finishing* 97(4):52-60

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

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

**K**

**[Kaiser1993]** H. Kaiser (1993) Selective dissolution of high and low diffusivity alloys—A comparison of kinetical and micromorphological aspects. *Corrosion Science* 34(4):683-699

**[Kawashima1997]** A. Kawashima, E. Akiyama, H. Habazaki and K. Hashimoto (1997) Characterization of sputter-deposited Ni-Mo and Ni-W alloy electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline solution. *Materials Science and Engineering: A* 226–228(0):905-909

**[Kerber2011]** M. B. Kerber, M. J. Zehetbauer, E. Schafner, F. C. Spieckermann, S. Bernstorff and T. Ungar (2011) X-ray line profile analysis—An ideal tool to quantify structural parameters of nanomaterials. *JOM* 63(7):61-70

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**[Kim2002]** S. H. Kim, U. Erb, K. T. Aust and G. Palumbo: Effect of texture on the corrosion behaviour of high purity aluminum. *Materials Science Forum*. vol. 408-412; 2002: 1043-1048

**[Kim2004]** S. H. Kim, U. Erb, K. T. Aust, F. Gonzalez and G. Palumbo (2004) The corrosion behavior of nanocrystalline electrodeposits. *Plating and Surface Finishing* 91(5):68-70

**[Klement1995]** U. Klement, U. Erb, A. M. El-Sherik and K. T. Aust (1995) Thermal stability of nanocrystalline Ni. *Materials Science and Engineering: A* 203(1-2):177-186

**[Klement2007a]** U. Klement and M. Da Silva (2007a) Thermal Stability of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-and Co-Based Materials. *Journal of Iron and Steel Research, International* 14(5, Supplement 1):173-178

**[Klement2007b]** U. Klement and M. da Silva (2007b) Individual grain orientations and texture development of nanocrystalline electrodeposits showing abnormal grain growth. *Journal of Alloys and Compounds* 434-435:714-717

**[Koch2008]** C. C. Koch, R. O. Scattergood, K. A. Darling and J. E. Semones (2008) Stabilization of nanocrystalline grain sizes by solute additions. *Journal of Materials Science* 43(23-24):7264-7272

**[Kocks2003]** U. F. Kocks and H. Mecking (2003) Physics and phenomenology of strain hardening: the FCC case. *Progress in Materials Science* 48(3):171-273

**[Kollia1990]** C. Kollia, N. Spyrellis, J. Amblard, M. Froment and G. Maurin (1990) Nickel plating by pulse electrolysis: textural and microstructural modifications due to adsorption/desorption phenomena. *Journal of Applied Electrochemistry* 20(6):1025-1032

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

**[Kotan2012]** H. Kotan, M. Saber, C. C. Koch and R. O. Scattergood (2012) Effect of annealing on microstructure, grain growth, and hardness of nanocrystalline Fe-Ni alloys prepared by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering: A* 552:310-315

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

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

**[Kurz2013]** S. J. B. Kurz, C. Ensslen, U. Welzel, A. Leineweber and E. J. Mittemeijer (2013) The thermal stability of Ni-Mo and Ni-W thin films: Solute segregation and planar faults. *Scripta Materialia* 69(1):65-68

**L**

- [Lacourcelle1996]** L. Lacourcelle (1996) Traité de galvanotechnique. Galva-Conseils Edition:565
- [Lallemand2005]** F. Lallemand, L. Ricq, E. Deschaseaux, L. De Vettor and P. Berçot (2005) Electrodeposition of cobalt-iron alloys in pulsed current from electrolytes containing organic additives. Surface and Coatings Technology 197(1):10-17
- [Landolt1994]** D. Landolt (1994) Electrochemical and materials science aspects of alloy deposition. Electrochimica Acta 39(8-9):1075-1090
- [Leamy1978]** H. J. Leamy and A. G. Dirks (1978) Microstructure and magnetism in amorphous rare-earth-transition-metal thin films. I. Microstructure. Journal of Applied Physics 49(6):3430-3438
- [Lee2001]** S. H. Lee, H. M. Cheong, N. G. Park, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, D. K. Benson and S. K. Deb (2001) Raman spectroscopic studies of Ni-W oxide thin films. Solid State Ionics 140(1-2):135-139
- [Lehockey1997]** E. M. Lehockey, G. Palumbo, P. Lin and A. M. Brennenstuhl (1997) On the relationship between grain boundary character distribution and intergranular corrosion. Scripta Materialia 36(10):1211-1218
- [Li1970]** J. C. M. Li and Y. T. Chou (1970) The role of dislocations in the flow stress grain size relationships. Metallurgical and Materials Transactions B 1(5):1145
- [Lillard1998]** R. S. Lillard, G. S. Kanner and D. P. Butt (1998) The nature of oxide films on tungsten in acidic and alkaline solutions. Journal of the Electrochemical Society 145(8):2718-2725
- [Liu2008]** K. T. Liu and J. G. Duh (2008) Grain size effects on the corrosion behavior of Ni<sub>50.5</sub>Ti<sub>49.5</sub> and Ni<sub>45.6</sub>Ti<sub>49.3</sub>Al<sub>5.1</sub> films. Journal of Electroanalytical Chemistry 618(1-2):45-52
- [Lu2003]** G. Lu, P. Evans and G. Zangari (2003) Electrocatalytic properties of Ni-based alloys toward hydrogen evolution reaction in acid media. Journal of the Electrochemical Society 150(5):A551-A557
- [Lu2016]** L. Lu, T.-c. Liu and X.-g. Li (2016) Influence of microstructure on the corrosion resistance of Fe-44Ni thin films. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials 23(6):691-697
- [Lu2013]** W. Lu, C. Ou, P. Huang, P. Yan and B. Yan (2013) Effect of pH on the structural properties of electrodeposited nanocrystalline FeCo films. International Journal of Electrochemical Science 8(6):8218-8226

**M**

**[MacDougall1981]** B. MacDougall and M. J. Graham (1981) Growth of Thick Anodic Oxide Films on Nickel in Borate Buffer Solution. *Journal of the Electrochemical Society* 128(11):2321-2325

**[MacDougall1982]** B. MacDougall, D. F. Mitchell and M. J. Graham (1982) USE OF ELECTROCHEMICAL AND SUFACE-ANALYTICAL TECHNIQUES TO CHARACTERIZE PASSIVE OXIDE FILMS ON NICKEL. *Corrosion* 38(2):85-91

**[Mancheva2007]** M. N. Mancheva, R. S. Iordanova, D. G. Klissurski, G. T. Tyuliev and B. N. Kunev (2007) Direct mechanochemical synthesis of nanocrystalline NiWO<sub>4</sub>. *Journal of Physical Chemistry C* 111(3):1101-1104

**[Marcus1984]** P. Marcus, A. Teissier and J. Oudar (1984) The influence of sulphur on the dissolution and the passivation of a nickel-iron alloy-I. electrochemical and radiotracer measurements. *Corrosion Science* 24(4):259-268

**[Marcus1986]** P. Marcus and I. Olefjord (1986) DISSOLUTION AND PASSIVATION OF A SINGLE-CRYSTAL Ni//5//0Fe//5//0 ALLOY AND THE INFLUENCE OF SULFUR STUDIED BY ELECTRON SPECTROSCOPY FOR CHEMICAL ANALYSIS. *Corrosion* 42(2):91-98

**[Marcus2002]** P. Marcus (2002) *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. Marcel Dekker:742

**[Marquis2006]** E. A. Marquis, A. A. Talin, J. J. Kelly, S. H. Goods and J. R. Michael (2006) Effects of current density on the structure of Ni and Ni-Mn electrodeposits. *Journal of Applied Electrochemistry* 36(6):669-676

**[Marshakov2002]** I. K. Marshakov (2002) Anodic Dissolution and Selective Corrosion of Alloys. *Protection of Metals* 38(2):118-123

**[Matsui2013]** I. Matsui, T. Uesugi, Y. Takigawa and K. Higashi (2013) Effect of interstitial carbon on the mechanical properties of electrodeposited bulk nanocrystalline Ni. *Acta Materialia* 61(9):3360-3369

**[Mattox2010]** D. M. Mattox (2010) *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition)*, William Andrew Publishing, Boston:45

**[Mehta1995]** S. C. Mehta, D. A. Smith and U. Erb (1995) Study of grain growth in electrodeposited nanocrystalline nickel-1.2 wt.% phosphorus alloy. *Materials Science and Engineering A* 204(1-2):227-232

**[Metikoš-Huković2006]** M. Metikoš-Huković, Z. Grubač, N. Radić and A. Tonejc (2006) Sputter deposited nanocrystalline Ni and Ni-W films as catalysts for hydrogen evolution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 249(1-2):172-180

**[Metsue2014]** A. Metsue, A. Oudriss and X. Feaugas (2014) Displacement field induced by a vacancy in nickel and some implications for the solubility of hydrogen. *Philosophical Magazine* 94(34):3978-3991

**[Meyers2006]** M. A. Meyers, A. Mishra and D. J. Benson (2006) Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science* 51(4):427-556

**[Mishra2004]** R. Mishra and R. Balasubramaniam (2004) Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel. *Corrosion Science* 46(12):3019-3029

**[Mitrovic-Scepanovic1984]** V. Mitrovic-Scepanovic and M. B. Ives (1984) ANODIC FILMS ON SINGLE PHASE Ni-Mo ALLOYS. *Corrosion* 40(12):655-663

**[Mizushima2006]** I. Mizushima, P. T. Tang, H. N. Hansen and M. A. J. Somers (2006) Residual stress in Ni-W electrodeposits. *Electrochimica Acta* 51(27):6128-6134

**[Mohran2009]** H. S. Mohran, A. R. El-Sayed and H. M. A. El-Lateef (2009) Anodic behavior of tin, indium, and tin-indium alloys in oxalic acid solution. *Journal of Solid State Electrochemistry* 13(8):1279-1290

**[Mühlbacher2013]** M. Mühlbacher, R. Franz, J. Paulitsch, H. Rudigier, P. Polcik, P. H. Mayrhofer and C. Mitterer (2013) Influence of Fe impurities on structure and properties of arc-evaporated AlCrN coatings. *Surface and Coatings Technology* 215:96-103

## N

**[Nasirpouri2017]** F. Nasirpouri, in: *Electrodeposition of Nanostructured Materials*, Springer International Publishing, Cham, 2017, pp. 261-288.

**[Nasu2002]** T. Nasu, M. Sakurai, T. Kamiyama, T. Usuki, O. Uemura and T. Yamasaki (2002) EXAFS study on amorphous and nanocrystalline M-W (M = Fe, Ni) alloys produced by electrodeposition. *Journal of Non-Crystalline Solids* 312-314:319-322

**[Natter1998]** H. Natter, M. Schmelzer and R. Hempelmann (1998) Nanocrystalline nickel and nickel-copper alloys: Synthesis, characterization, and thermal stability. *Journal of Materials Research* 13(5):1186-1197

**[Natter2008]** H. Natter and R. Hempelmann (2008) Nanocrystalline metals prepared by electrodeposition. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 222(2-3):319-354

**[Navarro-Flores2005a]** E. Navarro-Flores, Z. Chong and S. Omanovic (2005a) Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 226(2):179-197

**[Navarro-Flores2005b]** E. Navarro-Flores and S. Omanovic (2005b) Hydrogen evolution on nickel incorporated in three-dimensional conducting polymer layers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 242(1-2):182-194

**[Ng1976]** K. T. Ng and D. M. Hercules (1976) Studies of nickel-tungsten-alumina catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry* 80(19):2094-2102

**[Nouar2009]** R. Nouar (2009) Etude et réalisation de couches minces à caractère magnétique par pulvérisation cathodique magnétron. Application pour des capteurs de type GMI. Thèse - Université de Technologie de Belfort-Montbéliard:168

## O

**[Obradovic2001]** M. Obradovic, J. Stevanovic, A. Despic, R. Stevanovic and J. Stoch (2001) Characterization and corrosion properties of electrodeposited Ni-W alloys. *J. Serb. Chem. Society* 66:899-912

**[Obradović2006]** M. D. Obradović, G. Ž. Bošnjakov, R. M. Stevanović, M. D. Maksimović and A. R. Despić (2006) Pulse and direct current plating of Ni-W alloys from ammonia-citrate electrolyte. *Surface and Coatings Technology* 200(14-15):4201-4207

**[Olefjord1991]** I. Olefjord and C. R. Clayton (1991) Surface Composition of Stainless Steel during Active Dissolution and Passivation. *ISIJ International* 31(2):134-141

**[Olefjord1997]** I. Olefjord (1997) *Surface Characterization: A User's Sourcebook*. Wiley-VCH Verlag GmbH:291

**[Orazem2008]** M. E. Orazem and B. Tribollet (2008) *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley and Sons:523

**[Oudar1979]** J. Oudar and P. Marcus (1979) Role of adsorbed sulphur in the dissolution and passivation of nickel and nickel-sulphur alloys. *Applications of Surface Science* 3(1):48-67

**[Oudriss2012]** A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, E. Conforto, C. Berziou, C. Savall and X. Feaugas (2012) Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel. *Acta Materialia* 60(19):6814-6828

**[Oue2009]** S. Oue, H. Nakano, S. Kobayashi and H. Fukushima (2009) Structure and codeposition behavior of Ni-W alloys electrodeposited from ammoniacal citrate solutions. *Journal of The Electrochemical Society* 156(1):17-22

**P**

**[Pagotto Jr1999]** S. O. Pagotto Jr, C. M. de Alvarenga Freire and M. Ballester (1999) Zn–Ni alloy deposits obtained by continuous and pulsed electrodeposition processes. *Surface and Coatings Technology* 122(1):10-13

**[Palumbo1988]** G. Palumbo and K. T. Aust (1988) Localized corrosion at grain boundary intersections in high purity nickel. *Scripta Metallurgica* 22(6):847-852

**[Palumbo1991]** G. Palumbo, P. J. King, K. T. Aust, U. Erb and P. C. Lichtenberger (1991) Grain boundary design and control for intergranular stress-corrosion resistance. *Scripta Metallurgica et Materiala* 25(8):1775-1780

**[Panjan2013]** P. Panjan, P. Gselman, D. Kek-Merl, M. Čekada, M. Panjan, G. Dražić, T. Bončina and F. Zupanič (2013) Growth defect density in PVD hard coatings prepared by different deposition techniques. *Surface and Coatings Technology* 237:349-356

**[Paunovic1999]** M. Paunovic (1999) Milan Paunovic and Mordechay Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. John Wiley & Sons: New York (1998). 301 pages £45–. *Journal of Applied Electrochemistry* 29(9):1139-1140

**[Pickering1969]** H. W. Pickering and P. J. Byrne (1969) Partial Currents During Anodic Dissolution of Cu-Zn Alloys at Constant Potential. *Journal of the Electrochemical Society* 116:1492-1496

**[Pisarek2008]** M. Pisarek, M. Janik-Czachor and M. Donten (2008) Local characterization of electrodeposited Ni-W amorphous alloys by Auger microanalysis. *Surface and Coatings Technology* 202(10):1980-1984

**[Prasad2009]** M. J. N. V. Prasad, S. Suwas and A. H. Chokshi (2009) Microstructural evolution and mechanical characteristics in nanocrystalline nickel with a bimodal grain-size distribution. *Materials Science and Engineering: A* 503(1–2):86-91

**[Priyadarshini2016]** B. G. Priyadarshini, S. Aich and M. Chakraborty (2016) Nano-crystalline NiTi alloy thin films fabricated using magnetron co-sputtering from elemental targets: Effect of substrate conditions. *Thin Solid Films* 616:733-745

**R**

**[Ralston2010]** K. D. Ralston, N. Birbilis and C. H. J. Davies (2010) Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals. *Scripta Materialia* 63(12):1201-1204

**[Rambert1986a]** S. Rambert and D. Landolt (1986a) Anodic dissolution of binary single phase alloys— I. Surface composition changes on AgPd studied by Auger electron spectroscopy. *Electrochimica Acta* 31(11):1421-1431

**[Rambert1986b]** S. Rambert and D. Landolt (1986b) Anodic dissolution of binary single phase alloys— II. Behavior of CuPd, NiPd and AgAu in LiCl. *Electrochimica Acta* 31(11):1433-1441

**[Randle2008]** V. Randle, P. R. Rios and Y. Hu (2008) Grain growth and twinning in nickel. *Scripta Materialia* 58(2):130-133

**[Rane2013]** G. K. Rane, U. Welzel, S. R. Meka and E. J. Mittemeijer (2013) Non-monotonic lattice parameter variation with crystallite size in nanocrystalline solids. *Acta Materialia* 61:4524-4533

**[Rasmussen2006]** A. A. Rasmussen, P. Møller and M. A. J. Somers (2006) Microstructure and thermal stability of nickel layers electrodeposited from an additive-free sulphamate-based electrolyte. *Surface and Coatings Technology* 200(20-21):6037-6046

**[Renusch1997]** D. Renusch, M. Grimsditch, I. Koshelev, B. W. Veal and P. Y. Hou (1997) Strain determination in thermally-grown alumina scales using fluorescence spectroscopy. *Oxidation of Metals* 48(5-6):471-495

**[Rofagha1991]** R. Rofagha, R. Langer, A. M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo and K. T. Aust (1991) The corrosion behaviour of nanocrystalline nickel. *Scripta Metallurgica et Materialia* 25(12):2867-2872

**[Roy2008]** I. Roy, H. W. Yang, L. Dinh, I. Lund, J. C. Earthman and F. A. Mohamed (2008) Possible origin of superior corrosion resistance for electrodeposited nanocrystalline Ni. *Scripta Materialia* 59(3):305-308

**[Ruan2008]** S. Ruan and C. A. Schuh (2008) Mesoscale structure and segregation in electrodeposited nanocrystalline alloys. *Scripta Materialia* 59(11):1218-1221

**[Rupert2011]** T. J. Rupert, J. C. Trenkle and C. A. Schuh (2011) Enhanced solid solution effects on the strength of nanocrystalline alloys. *Acta Materialia* 59(4):1619-1631

**[Rupert2012]** T. J. Rupert, J. R. Trelewicz and C. A. Schuh (2012) Grain boundary relaxation strengthening of nanocrystalline Ni-W alloys. *Journal of Materials Research* 27(9):1285-1294

## S

**[Sadat2016]** T. Sadat, G. Dirras, D. Tingaud, M. Ota, T. Chauveau, D. Faurie, S. Vajpai and K. Ameyama (2016) Bulk Ni-W alloys with a composite-like microstructure processed by spark plasma sintering: Microstructure and mechanical properties. *Materials & Design* 89:1181-1190

**[Sahal2006]** M. Sahal (2006) Influence d'une prédéformation plastique sur la réactivité anodique du nickel polycristallin dans un milieu acide sulfurique. Thèse - Université de La Rochelle:206

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**[Sanchette1995]** F. Sanchette, L. Tran Huu, A. Billard and C. Frantz (1995) Structure—properties relationship of metastable Al-Cr and Al-Ti alloys deposited by r.f. magnetron sputtering: role of nitrogen. *Surface and Coatings Technology* 74:903-909

**[Sanchette1998]** F. Sanchette, A. Billard and C. Frantz (1998) Mechanically reinforced and corrosion-resistant sputtered amorphous aluminium alloy coatings. *Surface and Coatings Technology* 98(1):1162-1168

**[Sansal2007]** C. Sansal (2007) Plasticité et effet de taille dans les polycristaux à grains micrométriques : simulations mésoscopiques et modélisation. Thèse - Ecole Centrale des Arts et Manufactures "Ecole Centrale Paris":182

**[Santana2006]** R. A. C. Santana, S. Prasad, A. R. N. Campos, F. O. Araújo, G. P. Da Silva and P. De Lima-Neto (2006) Electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-B amorphous alloy. *Journal of Applied Electrochemistry* 36(1):105-113

**[Sassi2012]** W. Sassi, L. Dhouibi, P. Berçot, M. Rezrazi and E. Triki (2012) Comparative study of protective nickel-tungsten deposit behavior obtained by continuous and pulsed currents from citrate-ammonia media. *Surface and Coatings Technology* 206(19-20):4235-4241

**[Savall2006]** C. Savall, C. Rebere, D. Sylla, M. Gadouleau, P. Refait and J. Creus (2006) Morphological and structural characterisation of electrodeposited Zn-Mn alloys from acidic chloride bath. *Materials Science and Engineering: A* 430(1-2):165-171

**[Schmitt2016]** J.-H. Schmitt and T. Lung (2016) Durcissement des alliages métalliques - Impact de la microstructure sur la déformation plastique. *Techniques de l'ingénieur* M4340 V2:1-23

**[Schuh2003]** C. A. Schuh, T. G. Nieh and H. Iwasaki (2003) The effect of solid solution W additions on the mechanical properties of nanocrystalline Ni. *Acta Materialia* 51(2):431-443

**[Schwartz1978]** R. B. Schwartz and R. Labusch (1978) Dynamic simulation of solution hardening. *J. Appl. Phys.* 49(10):5147-5187

**[Shakibi Nia2014a]** N. Shakibi Nia (2014a) Relations état métallurgique/propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructurés. Thèse - Université de La Rochelle:195

**[Shakibi Nia2014b]** N. Shakibi Nia, J. Creus, X. Feaugas and C. Savall (2014b) The effect of tungsten addition on metallurgical state and solute content in nanocrystalline electrodeposited nickel. *Journal of Alloys and Compounds* 609:296-301

**[Shakibi Nia2016a]** N. Shakibi Nia, J. Creus, X. Feaugas and C. Savall (2016a) Influence of metallurgical parameters on the electrochemical behavior of electrodeposited Ni and Ni-W nanocrystalline alloys. *Applied Surface Science* 370:149-159

**[Shakibi Nia2016b]** N. Shakibi Nia, C. Savall, J. Creus, J. Bourgon, P. Girault, A. Metsue, S. Cohendoz and X. Feaugas (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

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**[Sharma2014]** A. Sharma, S. Bhattacharya, S. Das and K. Das (2014) A study on the effect of pulse electrodeposition parameters on the morphology of pure tin coatings. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 45(10):4610-4622

**[Shen2007]** T. D. Shen, R. B. Schwarz, S. Feng, J. G. Swadener, J. Y. Huang, M. Tang, J. Zhang, S. C. Vogel and Y. Zhao (2007) Effect of solute segregation on the strength of nanocrystalline alloys: Inverse Hall–Petch relation. *Acta Materialia* 55(15):5007-5013

**[Shen2015]** T. D. Shen, S. W. Xin and B. R. Sun (2015) Influence of annealing on the mechanical property of iron- and nickel-based nanocrystalline alloys. *Materials Science and Engineering: A* 627:139-144

**[Slavcheva2005]** E. Slavcheva, W. Mokwa and U. Schnakenberg (2005) Electrodeposition and properties of NiW films for MEMS application. *Electrochimica Acta* 50(28):5573-5580

**[Somekawa2004]** H. Somekawa, T. G. Nieh and K. Higashi (2004) Instrumented indentation properties of electrodeposited Ni-W alloys with different microstructures. *Scripta Materialia* 50(11):1361-1365

**[Sridhar2005]** T. M. Sridhar, N. Eliaz and E. Giladi (2005) Electroplating of Ni4W. *Electrochemical and Solid-State Letters* 8(3):58-61

**[Sriraman2006]** K. R. Sriraman, S. G. Sundara Raman and S. K. Seshadri (2006) Synthesis and evaluation of hardness and sliding wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni-W alloys. *Materials Science and Engineering A* 418(1-2):303-311

**[Sriraman2007a]** K. R. Sriraman, S. Ganesh Sundara Raman and S. K. Seshadri (2007a) Influence of crystallite size on the hardness and fatigue life of steel samples coated with electrodeposited nanocrystalline Ni-W alloys. *Materials Letters* 61(3):715-718

**[Sriraman2007b]** K. R. Sriraman, S. Ganesh Sundara Raman and S. K. Seshadri (2007b) Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni–W and Ni–Fe–W alloys. *Materials Science and Engineering: A* 460–461:39-45

**[Starosta2004]** R. Starosta and A. Zielinski (2004) Effect of chemical composition on corrosion and wear behaviour of the composite Ni–Fe–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings. *Journal of Materials Processing Technology* 157–158:434-441

**[Steigerwald1962]** R. F. Steigerwald and N. D. Greene (1962) The Anodic Dissolution of Binary Alloys. *Journal of the Electrochemical Society* 109:1026-1034

**[Stuart2006]** L. Stuart (2006) The influence of temperature on the efficiency of electroplating from various ionic liquids. *Circuit World* 32(4):36-41

**[Sunwang2011]** N. Sunwang, P. Wangyao and Y. Boonyongmaneerat (2011) The effects of heat treatments on hardness and wear resistance in Ni-W alloy coatings. *Surface and Coatings Technology* 206(6):1096-1101

**[Sürme2013]** Y. Sürme, A. A. Gürten and K. Kayakirilmaz (2013) Electrodeposition, characterization and long term stability of NiW and NiWZn coatings on copper substrate in alkaline solution. *Metals and Materials International* 19(4):803-812

**[Suzuki1996]** T. Suzuki, T. Yamada and K. Itaya (1996) In situ electrochemical scanning tunneling microscopy of ni(III), ni(loo), and sulfur-modified ni(loo) in acidic solution. *Journal of Physical Chemistry* 100(21):8954-8961

**[Sylla2003]** D. Sylla, J. Creus, C. Savall, O. Roggy, M. Gadouleau and P. Refait (2003) Electrodeposition of Zn–Mn alloys on steel from acidic Zn–Mn chloride solutions. *Thin Solid Films* 424(2):171-178

**[Szpunar1998]** B. Szpunar, M. Aus, C. Cheung, U. Erb, G. Palumbo and J. A. Szpunar (1998) Magnetism in nanostructured Ni–P and Co–W alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 187(3):325-336

## **I**

**[Tang2012]** F. Tang, D. S. Gianola, M. P. Moody, K. J. Hemker and J. M. Cairney (2012) Observations of grain boundary impurities in nanocrystalline Al and their influence on microstructural stability and mechanical behaviour. *Acta Materialia* 60(3):1038-1047

**[Tasić2013]** G. S. Tasić, U. Lačnjevac, M. M. Tasić, M. M. Kaninski, V. M. Nikolić, D. L. Žugić and V. D. Jović (2013) Influence of electrodeposition parameters of Ni-W on Ni cathode for alkaline water electrolyser. *International Journal of Hydrogen Energy* 38(11):4291-4297

**[Thornton1986]** J. A. Thornton (1986) The microstructure of sputter-deposited coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 4(6):3059-3065

**[Tjong2004]** S. C. Tjong and H. Chen (2004) Nanocrystalline materials and coatings. *Materials Science and Engineering R: Reports* 45(1-2):1-88

**[Torabinejad2017]** V. Torabinejad, M. Aliofkhazraei, S. Assareh, M. H. Allahyarzadeh and A. S. Rouhaghdam (2017) Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings–A review. *Journal of Alloys and Compounds* 691:841-859

**[Torrents2010]** A. Torrents, H. Yang and F. A. Mohamed (2010) Effect of Annealing on Hardness and the Modulus of Elasticity in Bulk Nanocrystalline Nickel. *Metallurgical and Materials Transactions A* 41A

**[Trasatti1972]** S. Trasatti (1972) Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals. III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 39(1):163-18

**[Tsyntsar2012]** N. Tsyntsar, H. Cesiulis, M. Donten, J. Sort, E. Pellicer and E. J. Podlaha-Murphy (2012) Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* 48(6):491-520

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**[Tury2006]** B. Tury, M. Lakatos-Varsányi and S. Roy (2006) Ni-Co alloys plated by pulse currents. *Surface and Coatings Technology* 200(24):6713-6717

### U

**[Uhlig1971]** H. H. Uhlig (1971) Effect of electron configuration on the passive properties of CuNi alloys. *Electrochimica Acta* 16(11):1939-1947

**[Uhlig1979]** H. H. Uhlig (1979) Passivity in metals and alloys. *Corrosion Science* 19(7):777-791

### V

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

**[Vignaud1996]** C. Vignaud, M. Keddari, F. Pillier, S. Tosto and F. Nenci: Intergranular corrosion of a Fe-Cr alloy surface enriched in Mo or Ni by electron beam alloying. In: *Materials Science Forum*. vol. 207-209; 1996: 781-784

### W

**[Wang2002]** H. Wang, S. Yao and S. Matsumura (2002) Preparation, characterization and the study of the thermal strain in Ni-W gradient deposits with nanostructure. *Surface and Coatings Technology* 157(2-3):166-170

**[Wang2005]** L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu and T. Xu (2005) Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni-Co alloy deposits. *Applied Surface Science* 242(3-4):326-332

**[Wang2015]** Y. Wang, Q. Zhou, K. Li, Q. Zhong and Q. B. Bui (2015) Preparation of Ni-W-SiO<sub>2</sub> nanocomposite coating and evaluation of its hardness and corrosion resistance. *Ceramics International* 41(1, Part A):79-84

**[Wang2004]** Y. M. Wang, S. Cheng, Q. M. Wei, E. Ma, T. G. Nieh and A. Hamza (2004) Effects of annealing and impurities on tensile properties of electrodeposited nanocrystalline Ni. *Scripta Materialia* 51(11):1023-1028

**[Wasekar2016]** N. P. Wasekar, P. Haridoss, S. K. Seshadri and G. Sundararajan (2016) Influence of mode of electrodeposition, current density and saccharin on the microstructure and hardness of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings. *Surface and Coatings Technology* 291:130-140

**[Watanabe2004]** T. Watanabe (2004) *Nano Plating - Microstructure Formation Theory of Plated Films and a Database of Plated Films*, Elsevier, Oxford:1-94.

**[Welzel2011]** U. Welzel, J. Kümmel, E. Bischoff, S. Kurz and E. J. Mittemeijer (2011) Nanoscale planar faulting in nanocrystalline Ni-W thin films: Grain growth, segregation, and residual stress. *Journal of Materials Research* 26(19):2558-2573

**[Winand1994]** R. Winand (1994) Electrodeposition of metals and alloys—new results and perspectives. *Electrochimica Acta* 39(8):1091-1105

**[Winiarski2016]** J. Winiarski, A. Leśniewicz, P. Pohl and B. Szczygieł (2016) The effect of pH of plating bath on electrodeposition and properties of protective ternary Zn–Fe–Mo alloy coatings. *Surface and Coatings Technology* 299:81-89

**[Winters1967]** H. F. Winters and E. Kay (1967) Gas Incorporation into Sputtered Films. *Journal of Applied Physics* 38(10):3928-3934

**[Wu2003]** Y. Wu, D. Chang, D. Kim and S. C. Kwon (2003) Influence of boric acid on the electrodepositing process and structures of Ni-W alloy coating. *Surface and Coatings Technology* 173(2-3):259-264

## Y

**[Yamasaki1998]** T. Yamasaki, P. Schlossmacher, K. Ehrlich and Y. Ogino (1998) Formation of amorphous electrodeposited Ni-W alloys and their nanocrystallization. *Nanostructured Materials* 10(3):375-388

**[Yamasaki2001]** T. Yamasaki (2001) High-strength nanocrystalline Ni-W alloys produced by electrodeposition and their embrittlement behaviors during grain growth. *Scripta Materialia* 44(8-9):1497-1502

**[Yang2011]** B. Yang: Influence of annealing on the microstructure and mechanical properties of electrodeposited nanocrystalline nickel. In: *Materials Science Forum*. vol. 683; 2011: 103-112

**[Yang2014]** J. F. Yang, Y. Jiang, R. F. Yang, Y. X. Gao, X. P. Wang and Q. F. Fang (2014) Microstructure and mechanical properties of W–Ni–N coatings prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 570, Part B(0):249-255

**[Younes2001]** O. Younes, L. Zhu, Y. Rosenberg, Y. Shacham-Diamand and E. Gileadi (2001) Electroplating of amorphous thin films of tungsten/nickel alloys. *Langmuir* 17(26):8270-8275

**[Younes2002]** O. Younes and E. Gileadi (2002) Electroplating Ni/W alloys of I. Ammoniacal citrate baths. *Journal of The Electrochemical Society* 149(2):100-111

**Z**

**[Zemanová2012]** M. Zemanová, R. Kurínek, V. Jorík and M. Kadlečíková (2012) Ni-W alloy coatings deposited from a citrate electrolyte. *Chemical Papers* 66(5):492-501

**[Zhang2009]** J. Zhang, J. P. Tu, X. H. Xia, Y. Qiao and Y. Lu (2009) An all-solid-state electrochromic device based on NiO/WO<sub>3</sub> complementary structure and solid hybrid polyelectrolyte. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93(10):1840-1845

**[Zhang2010]** X. F. Zhang, T. Fujita, D. Pan, J. S. Yu, T. Sakurai and M. W. Chen (2010) Influences of grain size and grain boundary segregation on mechanical behavior of nanocrystalline Ni. *Materials Science and Engineering: A* 527(9):2297-2304

**[Zhang2008]** X. Y. Zhang, Q. Liu, X. L. Wu and A. W. Zhu (2008) Work softening and annealing hardening of deformed nanocrystalline nickel. *Applied Physics Letters* 93(26):1-4

**[Zhang2003]** Z. Zhang, F. Zhou and E. J. Lavernia (2003) On the analysis of grain size in bulk nanocrystalline materials via x-ray diffraction. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 34 A(6):1349-1355

**[Zheng2011]** Y. D. Zheng, P. Q. Dai, W. C. Xu and S. R. Hu (2011) Effect of annealing on tensile properties of electrodeposited nanocrystalline Ni with broad grain size distribution. *Materials Science and Technology* 27(12):1793-1797

**[Zhou2014]** M. Zhou, H. Chai, D. Jia and W. Zhou (2014) The glucose-assisted synthesis of a graphene nanosheet-NiO composite for high-performance supercapacitors. *New Journal of Chemistry* 38(6):2320-2326

**[Zhu2002]** L. Zhu, O. Younes, N. Ashkenasy, Y. Shacham-Diamand and E. Giladi (2002) STM/AFM studies of the evolution of morphology of electroplated Ni/W alloys. *Applied Surface Science* 200(1-4):1-14

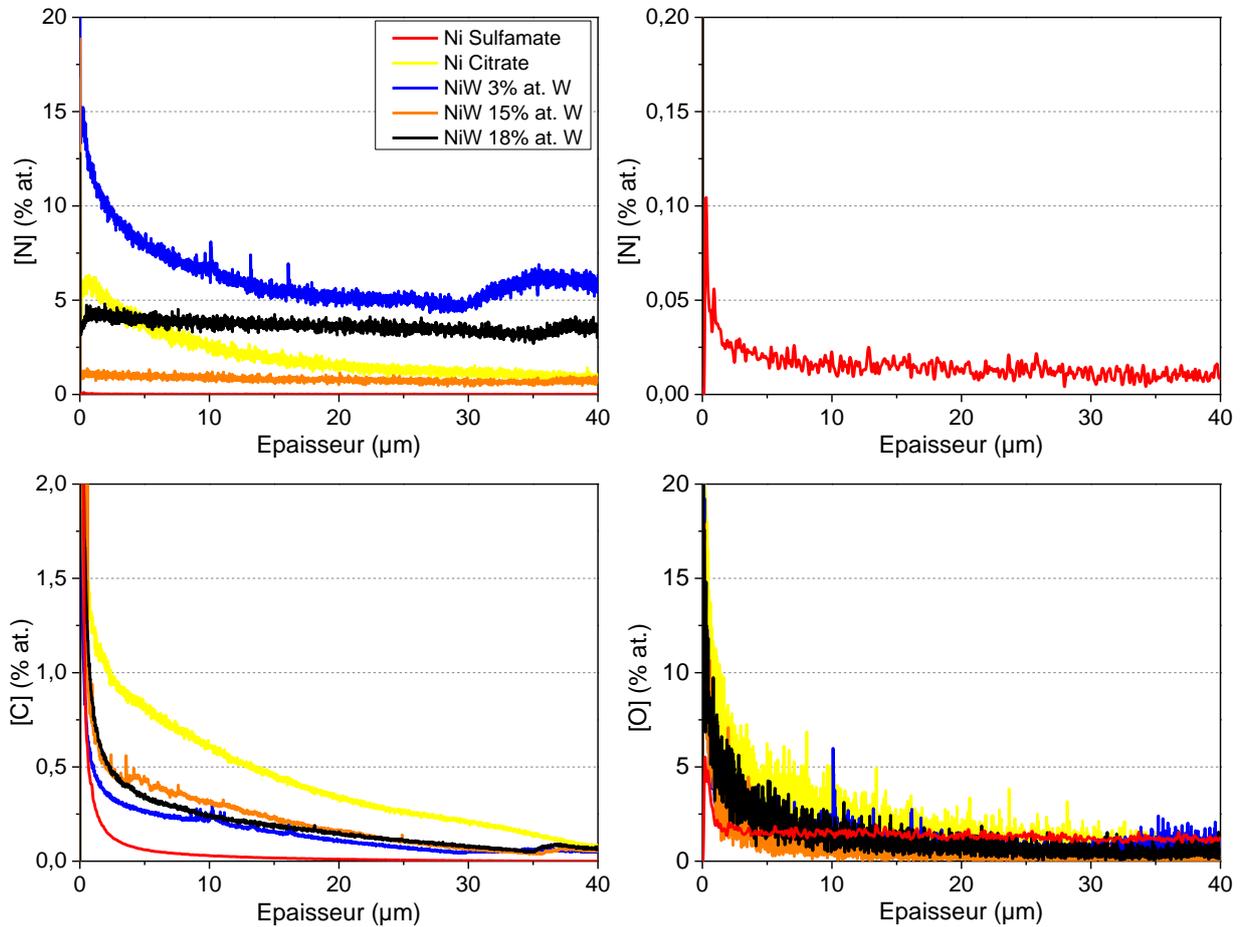
**[Ziebell2012]** T. D. Ziebell and C. A. Schuh (2012) Residual stress in electrodeposited nanocrystalline nickel-tungsten coatings. *Journal of Materials Research* 27(9):1271-1284

**[Zuili2000]** D. Zuili, V. Maurice and P. Marcus (2000) Surface structure of nickel in acid solution studied by in situ scanning tunneling microscopy. *Journal of The Electrochemical Society* 147(4):1393-1400

## **Annexes**

## Annexe III.1

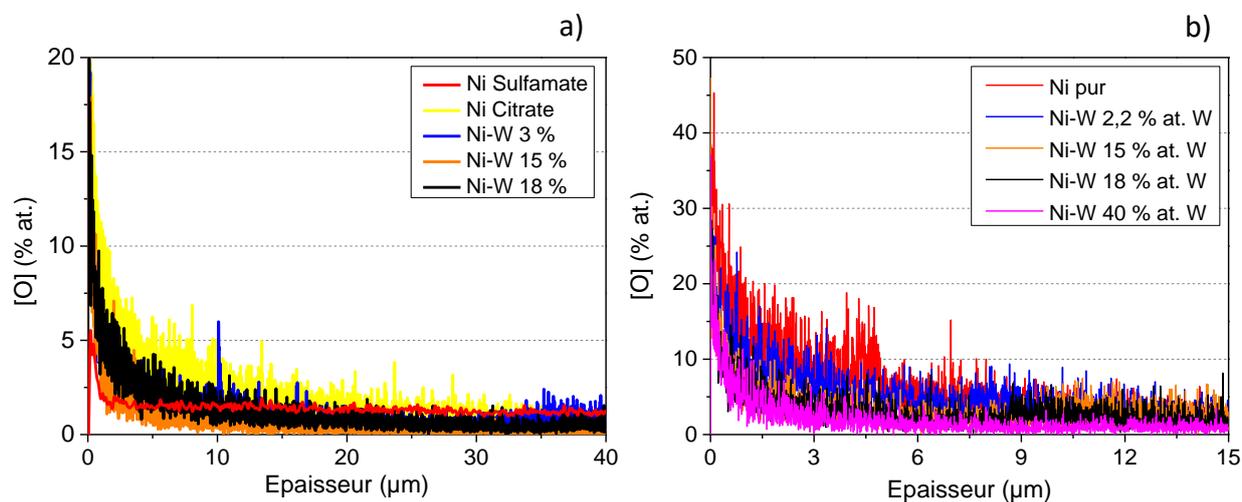
Analyse des contaminations par SDL dans les alliages Ni--W électrodéposés :



Les analyses par SDL des éléments légers dans les alliages de Ni-W ont présentées des problèmes de micro-fuites et les résultats ne peuvent donc pas être pris en compte quantitativement. Cependant, les contaminations par le carbone, l'azote, et l'oxygène se présentent de manière plus importante en surface en relation avec un léger appauvrissement en Ni en W. Le Ni Sulfamate montre également une pollution par le C plus importante en accords avec les autres analyses chimiques.

## Annexe III.2

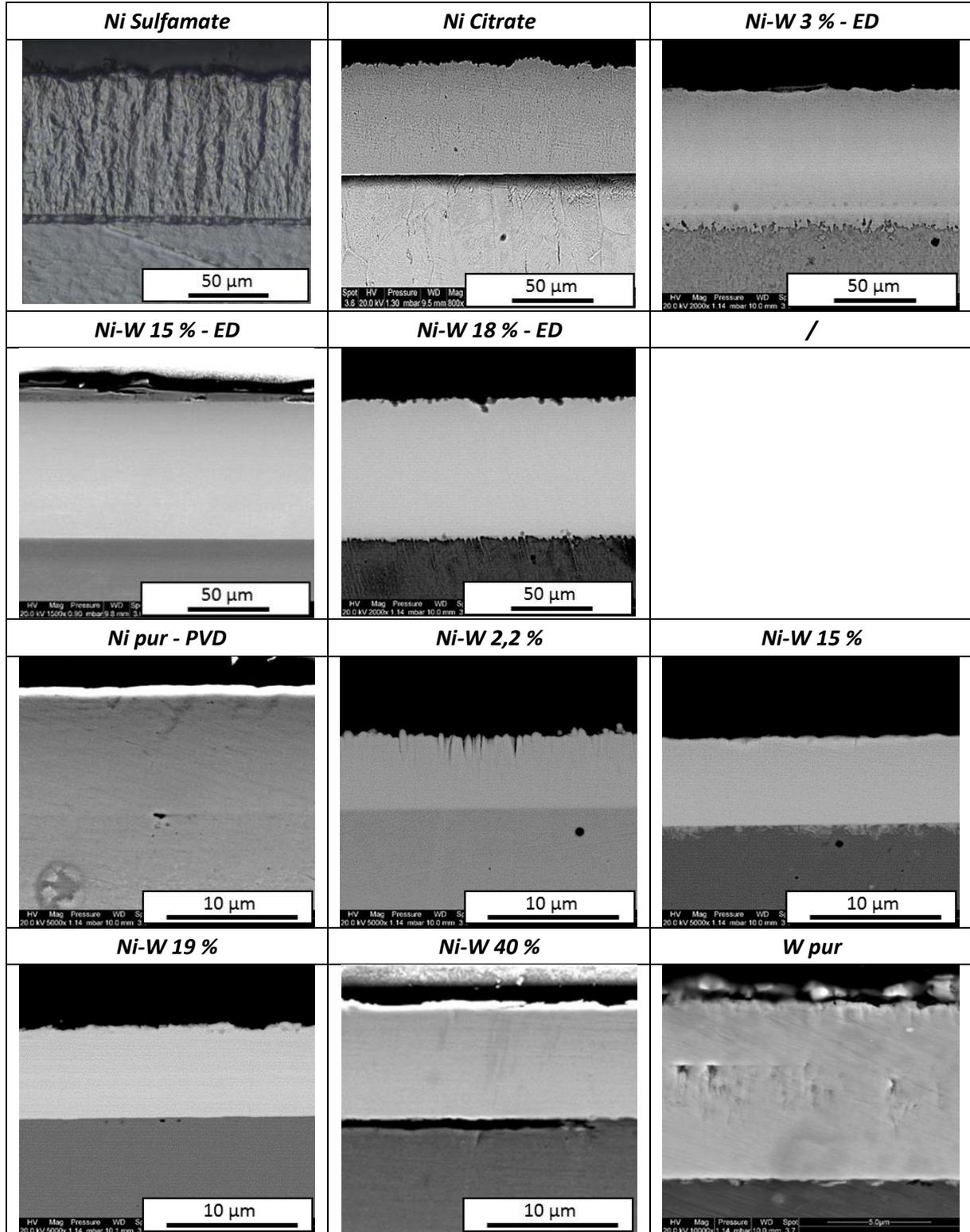
Comparaison de la contamination par l'oxygène analysée par SDL pour les alliages de Ni-W électrodéposés a) et PVD b) :



Les contaminations par l'oxygène semblent être plus importantes des alliages PVD par rapport aux électrodépôts.

Annexe III.3

Micrographies MEB des coupes transverses obtenues pour les différents alliages de Ni-W élaborés par électrodéposition et PVD :



## Annexe III.4

Données des fiches JCPDS du nickel et du tungstène :

<i>N° Fiche JCPDS</i>	<i>2 Thêta (°)</i>	<i>Intensité</i>	<i>h k l</i>
03-065-2865	44,494	999	111
	51,847	427	200
<b>Nickel</b>	76,378	185	220
	92,932	173	311
<b>Maille</b>	98,437	49	222
Cubique Face Centrée			
<b>Groupe de symétrie</b>			
Fm-3m (225)			
<b>Paramètre de maille</b>			
3,524 Å			

<i>N° Fiche JCPDS</i>	<i>2 Thêta (°)</i>	<i>Intensité</i>	<i>h k l</i>
03-065-6453	40,3	100	110
	58,3	15	200
<b>Tungstène</b>	73,2	23	211
	87,1	8	220
<b>Maille</b>	100,8	11	310
Cubique Centrée	115	4	222
	131,2	18	321
<b>Groupe de symétrie</b>	154,2	2	400
Pm-3n (223)			
<b>Paramètre de maille</b>			
5,04 Å			







## Relations procédés d'élaboration / état métallurgique / propriétés dans les alliages de Ni-W nanostructurés

### Résumé :

Ces travaux traitent de l'influence du procédé d'élaboration sur l'état métallurgique et les propriétés mécaniques et anti-corrosion des alliages de Ni-W nanostructurés, dans le but de mieux comprendre le rôle de différents paramètres physico-chimique sur ces propriétés. Pour cela, deux techniques de dépôt sont utilisées : l'électrodéposition et la pulvérisation cathodique magnétron. Une approche multi-échelles associant différentes techniques permet la caractérisation fine de la morphologie, de la taille de grains, de la texture, de la nature des joints de grains ainsi que de la composition chimique des alliages et de leur contamination. En fonction de la technique d'élaboration utilisée, la relation entre la teneur en W et les paramètres métallurgiques est très différente avec un impact du W beaucoup plus marqué pour les électrodépôts par rapport aux alliages obtenus par pulvérisation. Les propriétés des revêtements sont évaluées par des tests de microdureté et des essais électrochimiques (courbe de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique). Une augmentation de la microdureté est généralement observée avec la diminution de la taille de grains et l'augmentation de la teneur en W dans les alliages de Ni-W. Cependant, les valeurs de microdureté les plus importantes sont toujours atteintes pour de hautes teneurs en tungstène mais pas forcément pour les tailles de grains les plus faibles. Une limite dans l'augmentation de la microdureté avec la diminution de la taille grains a donc été mise en avant. L'étude de la réactivité électrochimique des alliages en milieux acide a permis de montrer un rôle prépondérant du tungstène qui va dépendre du pH, du domaine étudié et des réactions associés. La morphologie de surface et les défauts structuraux vont également pouvoir influencer la réactivité des alliages de Ni-W avec une influence qui peut dépasser celle des solutés. En comparaison, les autres paramètres microstructuraux (taille et orientation des grains, nature des joint de grains et contamination) ne semblent avoir qu'un impact mineur sur le comportement électrochimique.

**Mots clés :** Electrodeposition, PVD, Ni-W nanostructurés, Analyse multi-échelle, Taille de grains, Dureté, Corrosion.

## Relationships between deposition process, metallurgical state and properties in Ni-W nanostructured alloys

### Abstract:

The aim of this study is to understand the influence of the deposition process on the metallurgical state and the mechanical and anti-corrosion properties of the nanostructured Ni-W alloys. Two process are performed to obtain our alloys: the electrodeposition and the magnetron sputtering. A combination of several microstructural techniques at different scales has permitted the characterization of the morphology, the grain size, the crystallographic texture, the nature of grain boundaries and the concentrations of alloying elements. According to the elaboration process, the relationship between the W content and the metallurgical parameters is very different. A stronger influence of W is observed for the electrodeposited coatings by comparison with the alloys obtained by sputtering. The properties of the coatings are studied with microhardness measurements and electrochemical tests (polarization curve and electrochemical spectroscopy impedance). An increase of the microhardness is mainly observed with the decrease of grain size and the increase of tungsten content. But, the highest values of microhardness are always obtained for the highest tungsten content and not necessarily for the lowest grain size. So, a limit for the increase of microhardness with the decrease of grain size is put forward. The study of the electrochemical reactivity for the alloys in acidic media have shown a dominating role of the tungsten that depend on the pH, the studied domain and the reaction path associated with the corrosion process. The surface morphology and the structural defects have also an important influence on the reactivity of the Ni-W alloys that can exceed the impact of solute. As compared, the others metallurgical parameters (grain size, texture, grain boundaries and contamination) seem to have a minor influence on the electrochemical behavior.

**Keywords:** Electrodeposition, PVD, Nanostructured Ni-W, Multi-scale analysis, Grain size, Hardness, Corrosion.



Université de La Rochelle



Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement UMR 7356 CNRS  
Bât. Marie Curie, Av. Michel Crépeau 17042 La Rochelle Cedex