

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CARACTÉRISATION D'UN PLACAGE DE COBALT-PHOSPHORE
NANOCRISTALLIN

SAMIH BESKRI
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
AOÛT 2008



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-46034-4

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-46034-4

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

CARACTÉRISATION D'UN PLACAGE DE COBALT-PHOSPHORE
NANOCRISTALLIN

présenté par: BESKRI Samih

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. BALAZINSKI Marek, Ph.D., président

Mme. SAPIEHA Jolanta Ewa, Ph.D, membre et directrice de recherche

Mme. BEN-SALAH Nihad, Ph.D, membre et codirectrice de recherche

M. MARTINU Ludvik, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. TURENNE Sylvain, Ph.D., membre

DÉDICACE

Je dédie ce travail

à mes parents.

à ma sœur et mes frères.

à tous ceux qui me sont chers.

*« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.
La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. »*

Albert Einstein

REMERCIEMENTS

*Ce travail de maîtrise a été réalisé grâce au soutien financier du **Pratt & Whitney Canada**. Que cette compagnie soit remerciée.*

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire des Revêtements Fonctionnels et Ingénierie des Surfaces (**LaRFIS**) du département de Génie Physique de l'École Polytechnique de Montréal et des laboratoires de Pratt & Whitney Canada (P&WC).

Mes premiers remerciements s'adressent conjointement et tout naturellement aux directeurs de ces laboratoires, Monsieur Ludvik Martinu Directeur du département de Génie Physique de l'École Polytechnique de Montréal et Monsieur Denis Blanchet Directeur des laboratoires de Pratt & Whitney Canada pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes. Je leur suis également reconnaissant pour leurs disponibilités et leurs qualités humaines qui m'ont permises de travailler dans les meilleures conditions.

Les mots ne suffiraient pas pour exprimer toute ma reconnaissance envers mes directeurs de mémoire Dr. Nihad Ben-Salah du département d'ingénierie des Matériaux chez Pratt & Whitney Canada, Dr. Jolanta Sapieha et Dr. Ludvik Martinu du LaRFIS pour la qualité de leurs encadrements, leurs compétences, leurs conseils, leur disponibilité et leurs qualités humaines qui m'ont permises de mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement les professeurs Dr. Marek Balasinski pour avoir accepté de présider le jury ainsi que Dr. Sylvain Turenne pour avoir accepté d'évaluer ce travail et de faire partie du jury.

J'adresse un remerciement particulier à Etienne Bousser, Édouard Proust et Aurélien Rioux pour avoir partagé leurs connaissances ainsi que pour leur bonne humeur et leurs encouragements qui ont rendu cette expérience plus agréable.

J'aimerais aussi remercier Marwan Azzi de l'Université McGill pour sa disponibilité ainsi que pour son aide précieuse dans le cadre des essais de tribocorrosion.

Un grand merci à tous les collègues du LaRFIS que j'ai côtoyés durant ce travail pour leur soutien et leur contribution à une ambiance de travail stimulante et chaleureuse: Oleg Zabeida, Francis Turcot, Moushab Benkahoul, Bill Baloukas, Jean-Michel Lamarre, Stéphane Larouche, Philippe Amireault et Richard Vernhes.

J'exprime ma gratitude à tous les techniciens et les ingénieurs de P&WC qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

Je remercie enfin ma famille pour son soutien inconditionnel durant toutes ces années.

Et que ceux ou celles que j'ai pu momentanément oublier aujourd'hui, veuillent bien me pardonner. Ils me reviendront nécessairement à ma mémoire et me feront regretter mon ingratitude passagère.

RÉSUMÉ

Il est courant de plaquer de chrome certaines surfaces pour les protéger contre l'usure. Actuellement, l'industrie aérospatiale travaille activement à trouver un remplaçant pour le chrome dont le processus de placage présente des dangers pour la santé de l'homme et pour l'environnement. C'est dans cette optique que Pratt & Whitney Canada (P&WC), qui œuvre dans la fabrication de moteur d'avion, s'est donné pour mandat de développer un moteur « vert ». La réalisation de ce projet implique le remplacement de différents placages comme le chrome et le cadmium qui sont nuisibles à l'environnement. Pour pallier à la demande de l'industrie, une compagnie canadienne Integran (Mississauga, Ontario) propose un placage nanocristallin d'un alliage de cobalt et de phosphore obtenu par électrodéposition pulsé pour remplacer le chrome. Ainsi, ce travail a pour objectif de caractériser un placage nanocristallin de Co-2%P fabriqué par Integran afin de déterminer s'il est un bon candidat pour remplacer le chrome comme revêtement de protection contre l'usure dans les moteurs de P&WC. De plus, cette étude servira à évaluer la possibilité d'utiliser le Co-P pour remplacer les placages de cadmium et d'Alseal qui sont présentement employés pour la résistance à la corrosion de certaines parties des moteurs d'avion.

Dans le but de valider la candidature du Co-P, différents aspects comme la microstructure, les propriétés mécaniques, chimiques et tribologiques sont traités dans ce travail. Dans un deuxième temps, l'influence de l'épaisseur ainsi que du traitement thermique sur chacun des aspects sont aussi étudiées dans ce travail. Pour ce faire, des échantillons ayant trois épaisseurs de placage de Co-P (10 μm , 120 μm et 280 μm) sont utilisés dont certains ont subi un traitement thermique à 260°C pendant 24 heures.

La microstructure est étudiée par des techniques de caractérisation aussi variées que la diffraction par rayons X (DRX), par spectroscopie à dispersion d'énergie et plusieurs techniques de métallographie optique et électronique : stéréomicroscopie, microscopie optique, microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique à transmission (MET).

Lors de la caractérisation des propriétés mécaniques, l'adhésion du Co-P sur différents substrats (Inconel 718, Ti-6Al-4V et les aciers AISI 4340, AISI 9310 et HCM3) utilisés dans l'industrie aéronautique est évaluée par le biais d'un test de pliage réalisé selon la norme ASTM B571 et par un test de rayure («Micro Scratch Test»). La dureté du placage est mesurée par des techniques de micro-indentation et de nano-indentation. Cette dernière donne aussi le module d'élasticité des placages.

La résistance à la corrosion du placage de Co-P est comparée à celle des placages de chrome et de cadmium ainsi qu'à un revêtement à base d'aluminium (Alseal). Ces différents revêtements ont subi des tests d'immersion dans l'essence et dans des huiles à moteur ainsi que des tests de corrosion en brouillard salin (5% NaCl) selon la norme ASTM B117. Des mesures de potentiel en circuit ouvert et de spectroscopie d'impédance ont permis de collecter des données électrochimiques et d'observer les mécanismes de corrosion des placages de Co-P et de le comparer au chrome lorsqu'ils sont immergés dans une solution saline contenant 3,6% de NaCl. Finalement, la résistance à l'usure du Co-P est comparée à celle du placage de chrome dans des conditions d'usure sèche (bille sur disque) et d'usure humide en milieu salin (tribocorrosion).

Cette étude montre que le Co-P obtenu par électrodéposition pulsé est un placage nanocristallin constitué de grains équiaxes de cobalt sursaturés de phosphore qui mesurent 5 à 15 nm. Le Co-P possède une structure cristalline hexagonale compacte et développe lors de sa croissance une texture cristalline selon la famille de plan (002). Le placage est dense et homogène dont la surface présente une morphologie nodulaire. Il montre une bonne adhésion avec plusieurs substrats testés. La micro-dureté du Co-P à l'état brut est de 600 HV et son module d'Young est de 165 GPa. Ces valeurs augmentent respectivement à 750HV et 195 GPa après traitement thermique. L'augmentation de la taille des grains après le traitement thermique suit la loi inverse de «Hall-Petch» est le mécanisme principal de durcissement du Co-P. Le durcissement par précipitation ne reste qu'une hypothèse puisqu'aucun précipité n'est observé dans cette étude. Le placage nanocristallin de Co-P, même traité thermiquement, présente une dureté inférieure au chrome (850 HV). Celle-ci reste toutefois satisfaisante pour remplir les mêmes fonctions tribo-mécaniques (la dureté requise pour le chrome est 600HV).

Le faible taux d'usure du placage de Co-P ainsi que son faible coefficient de friction en font un candidat potentiel pour remplacer le placage de chrome comme revêtement contre l'usure. En outre, le placage de Co-P a démontré une excellente résistance à la corrosion dans tous les cas envisagés dans ce travail. Il est donc aussi un remplaçant possible aux placages de cadmium et d'Alseal puisqu'il a été conforme aux exigences de toutes les spécifications de P&WC reliées à ces placages. Finalement, ce travail démontre que le placage de Co-P peut être employé comme un revêtement pour protéger les surfaces qui sont sujettes à la dégradation par l'effet simultané de la corrosion et de l'usure. Il a présenté une remarquable stabilité chimique en formant une couche de passivation qui ralentit la dissolution du placage et agit aussi comme un lubrifiant solide.

La résistance à la corrosion en brouillard salin du Co-P diminue lorsque l'épaisseur du placage est plus fine. Le traitement thermique étudié permet d'augmenter la dureté et la rigidité du nano Co-P. Toutefois, il n'a pas eu un impact significatif sur la résistance à l'usure du placage. La résistance à la corrosion du nano Co-P traité thermiquement baisse légèrement comparativement au placage brut de dépôt.

L'originalité de ce travail réside dans sa tentative de corréler pour la première fois les propriétés en service (résistance à la corrosion et à l'usure) d'un placage nanocristallin de Co-P avec ses propriétés mécaniques et ses caractéristiques microstructurales.

ABSTRACT

It is common to find chromium plating on certain engineering surfaces to protect them against premature wear. Presently, the aerospace industry is working actively to find a replacement for chromium coatings since the plating process presents environmental and health issues. For this reason, Pratt and Whitney Canada (P&WC), a leading aircraft engine manufacturer, is developing a "green" engine in which various plating such as chromium and cadmium which are harmful to the environment must be replaced. In order to respond to the industry need, a Canadian company named Integran (Mississauga, Ontario) is proposing a new pulsed electrodeposited nanocrystalline cobalt and phosphorous alloy plating. Therefore, the purpose of this work is to characterize an Integran nanocrystalline coating of Co-2%P to determine if it is a good candidate to replace chromium plating for wear protection in P&WC engines. Furthermore, this study will assess the possibility of using Co-P plating as a replacement for cadmium and Alseal coatings which are presently used to improve the corrosion resistance of certain engine parts.

In order to validate the Co-P plating, the microstructure, the mechanical, chemical and tribological properties are studied in this work. Also, the influences of the thickness and of heat treatment on each of the previously stated properties are also considered in this work. Therefore, Co-P samples were plated with three thicknesses (10 μm , 120 μm and 280 μm) and some have been heat treated at a temperature of 260°C during 24 hours.

The microstructure is studied by several characterization techniques such as X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS) and by numerous techniques of optical and electronic metallography: stereomicroscopy, optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM).

The adhesion of Co-P plating on various substrates (Inconel 718, Ti-6Al-4V and AISI 4340, AISI 9310 and HCM3 steels) used in aerospace industry is evaluated by means of a bend

test realized according to the ASTM B571 standard and by a Micro Scratch Test. The hardness is measured by micro-indentation and by nano-indentation which also gives the Young's modulus for each coating.

The corrosion resistance of the Co-P plating is compared to those of chromium, cadmium and an aluminum based (Alseal) coatings after immersion tests in fuel and engine oil. The coatings also underwent a salt spray corrosion test (5 % NaCl) according to the ASTM B117 standard. Open circuit potential and impedance spectroscopy allowed us to collect electrochemical data, to observe and to compare the corrosion mechanisms of the Co-P with chromium plating when immersed in a solution containing 3,6 % of NaCl. Finally, the wear resistance of Co-P is compared to chromium plating in dry wear (pin-on-disk) and tribocorrosion conditions.

This study shows that Co-P plated by pulsed electrodeposition is a nanocrystalline coating constituted of equiaxed grains of cobalt supersaturated with phosphorus. The grain size lies between 5 nm to 15 nm. The Co-P plating exhibits a close-packed hexagonal structure and develops a (002) texture during its growth. The coating is dense and homogeneous with a nodular morphology at the surface. The Co-P shows a good adhesion with many tested substrates. The micro-hardness of as deposited Co-P is equal to 600 HV and its Young's modulus is 165 GPa. These values increase after heat treatment to 750HV and 195 GPa respectively. The increase of the grain size after heat treatment is the main hardening mechanism of Co-P according to an "inverse Hall-Petch" law. The precipitation hardening mechanism stays hypothetical since no precipitate is observed in this study. The Co-P coating, even heat treated, presents lower hardness values than chromium plating (850 HV), but high enough to fulfill the desired tribo-mechanics functions (the required hardness for chromium is 600 HV).

The low wear rate of the coating and its low friction make the nano Co-P coating a potential candidate to replace chromium plating for wear resistance. In addition, the Co-P provides excellent corrosion resistance in every corrosive environment tested in this work.

Therefore, it can also replace the cadmium and Alseal coatings since it was in compliance with all P&WC specification requirements of these two coatings. Finally, this work has found that the Co-P plating can be used to protect the surfaces which are subject to the degradation by the simultaneous effect of corrosion and wear. It exhibited a remarkable chemical stability by forming a passivation layer which slows down cobalt dissolution and also acts as a solid lubricant.

The Co-P salt spray corrosion resistance is diminished when the coating thickness gets thinner. It is also found that studied heat treatment increases hardness and Young's modulus of the nano Co-P but had no significant impact on the wear resistance of the coating. The corrosion resistance of the heat treated nano Co-P is slightly inferior to that of the as deposited plating.

The originality of this work comes from the fact that it tries to correlate for the first time the wear and corrosion resistance of a cobalt-phosphorous nanocrystalline plating with its mechanical properties and its microstructures characteristics.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	IV
REMERCIEMENTS.....	V
RÉSUMÉ	VII
ABSTRACT.....	X
TABLE DES MATIÈRES.....	XIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XVI
LISTE DES FIGURES	XVII
LISTE DES ANNEXES.....	XXIII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS.....	XXIV
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1: REVUE DE LA LITTÉRATURE	5
1.1 Caractérisation morphologique et microstructurale des dépôts formés par électrodéposition pulsée	5
1.1.1 Transport de matière en électrodéposition en courant pulsé	7
1.1.2 Morphologie des revêtements.....	9
1.1.3 Caractérisation microstructurale	14
1.2 Propriétés mécaniques et physiques	23
1.2.1 Impact de la taille des grains.....	24
1.2.2 Impact de la présence du phosphore.....	28
1.3 Résistance à la corrosion	32
1.3.1 Corrosion du cobalt microcristallin	32
1.3.2 Effet de la réduction de la taille de grain	32
1.3.3 Effet du phosphore comme élément d'alliage	33

1.4	Résistance à l'usure.....	36
1.4.1	Généralités.....	36
1.4.2	Mécanismes d'usure.....	39
1.4.3	Usure à trois corps.....	42
1.4.4	Nature des surface.....	45
1.4.5	Paramètres environnementaux des tests.....	49
1.4.6	Influence de la dureté.....	50
1.5	La tribocorrosion.....	53
CHAPITRE 2: MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE		55
2.1	Les matériaux.....	55
2.1.1	Les placages.....	55
2.1.2	Les substrats.....	56
2.2	Caractérisation microstructurale.....	59
2.2.1	Métallographie optique et électronique.....	59
2.2.2	Diffraction des rayons X.....	60
2.3	Caractérisation physico-mécanique	62
2.3.1	Tests d'adhésion.....	62
2.3.2	Tests de dureté.....	63
2.4	Caractérisation des propriétés en service	68
2.4.1	Tests de corrosion.....	68
2.4.2	Tests d'usure	70
CHAPITRE 3: RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX		76
3.1	Caractérisation du placage	76
3.1.1	Morphologie de la surface brute du placage.....	76
3.1.2	Intégrité du placage	80
3.1.3	Microstructure du placage	83
3.2	Caractérisation mécanique.....	88
3.2.1	Adhésion	88
3.2.2	Dureté	96

3.2.2	Dureté.....	96
3.2.3	Module d'Young	99
3.3	Propriétés en service	100
3.3.1	Résistance à la corrosion.....	100
3.3.2	Résistance à l'usure	111
CHAPITRE 4:	DISCUSSION	140
4.1	Caractérisation du placage de Co-P	140
4.1.1	Morphologie de la surface du placage et de l'interface avec le substrat.....	140
4.1.2	Microstructure du placage	143
4.1.3	Taille de grain et impact sur les propriétés mécaniques.....	148
4.2	Propriétés en service	152
4.2.1	Résistance à la corrosion.....	152
4.2.2	Résistance à l'usure sèche.....	154
4.2.3	Résistance à l'usure humide (Tribocorrosion).....	157
CONCLUSION		160
RÉFÉRENCES		165
ANNEXES		176

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : quelques propriétés mécaniques du cobalt nanocristallin.....	24
Tableau 2.1 : matrice résumant les différents substrats et conditions des revêtements pour chacun des tests effectués.....	58
Tableau 3.1 : indexation des anneaux de diffraction pour un placage de Co-P (120 μm TT) déposé sur un substrat d'acier 4340.....	84
Tableau 3.2 : résultats de diffraction rayon X pour le Co-P faisant 120 μm d'épaisseur.....	86
Tableau 3.3 : résultats de diffraction rayon X pour le Co-P faisant 280 μm d'épaisseur.....	86
Tableau 3.4 : taille de grain obtenue par DRX pour le Co-P dans ses différents états.....	87
Tableau 3.5 : indice de plasticité tiré des courbes de mise en charge en nano-indentation pour les différents placages.....	96
Tableau 3.6: mesures de micro-dureté et de nano-dureté pour l'ensemble des placages testés.....	97
Tableau 3.7 : mesures de modules d'Young non réduits obtenus par nano-indentation pour l'ensemble des placages testés.....	99
Tableau 3.8 : récapitulatif des résultats de résistance à la corrosion en brouillard salin pour différents placages.....	102
Tableau 3.9 : récapitulatif des résultats d'immersion dans l'huile pour le placage de Co-P.....	105
Tableau 3.10 : mesures électrochimiques des différents placages prises après 1h d'immersion dans de l'eau contenant 3,6% massique de NaCl.....	108
Tableau 3.11 : rugosité des échantillons pour le test d'usure sèche.....	111
Tableau 3.12 : coefficient d'usure sèche réciproque unidirectionnelle et indice de résistance à la déformation plastique pour les différents placages testés.....	113
Tableau 3.13 : coefficient de friction pour le test d'usure sèche unidirectionnelle pour les différents placages testés.....	114
Tableau 3.14 : différents coefficients de friction obtenus pour les courbes typiques des placages usés par bille sur disque à 300 tr/min.....	115
Tableau 3.15: différents coefficients de friction lors du test de tribocorrosion.....	130
Tableau 3.16 : résultats de SIE obtenu pour les différents placages avant et après le test de tribocorrosion (la surface exposée est de 2,83 cm^2).....	139

LISTE DES FIGURES

Figure 1: schéma d'un moteur illustrant les pièces pouvant être plaqué de chrome dans la section froide (en bleu).	1
Figure 1.1 : régime simple de courant cathodique pulsé [16].....	6
Figure 1.2 : profil de concentration (C) en fonction de la distance à la cathode (x) dans le cas: a) d'un régime en courant continu, b) d'un régime en courant pulsé.	8
Figure 1.3 : modèle d'une électrode profilée, avec couche de diffusion [19].	12
Figure 1.4 : morphologie de revêtement obtenu par électrodéposition pulsé pour du a)Ni-8%P et b)Co-8%P [27].	13
Figure 1.5 : clichés de diffraction au rayons X pour un d'un échantillon a) de Co-1.1at.%P et b) de Co-3.2at.%P dans des conditions brutes de placage et après un traitement thermique d'une heure à différentes températures [41, 42]. Les standards sont obtenus à partir de poudre de cobalt ([44] pour CFC et [45] pour HC).	15
Figure 1.6: distribution spatiale du P pour un échantillon de Co-3.2% P dans l'état brut de dépôt (a) et selon deux directions perpendiculaires du volume analysé (b) et (c) [39].	16
Figure 1.7: clichés de diffraction par rayons X pour un échantillon de Co nanocristallin dans des conditions brut de placage [43]. Les standards sont obtenus à partir de poudre de cobalt ([44] pour CFC et [45] pour HC).	17
Figure 1.8 : évolution de la taille des grains du Ni-P en fonction de la teneur en phosphore [46].	18
Figure 1.9 : histogrammes montrant la distribution de la taille des grains pour du a)Co-1.1 at.% P et b) Co-3.2 at.% P [39, 40].	19
Figure 1.10 : courbes de calorimétrie à balayage différentiel pour deux alliages de Co-P avec 1.1%P at. et 3.2%P at.; le taux de chauffage est de 10°K/min [39].	20
Figure 1.11 : distribution spatiale(a) et (b) linéaire du P pour un échantillon de Co-3.2% P après un recuit de 1h à 673°K [39].	20
Figure 1.12 : évolution du module d'Young en fonction de la taille de grain pour du cuivre nanocristallin [67].	26
Figure 1.13 : différence de l'évolution de la dureté en fonction de la teneur en phosphore entre un placage de Ni-P brut de dépôt et traité thermiquement [63].	29
Figure 1.14 : variation de a) la dureté et de b) la taille de grain d'un placage de Ni-1,5%P en fonction de la durée du traitement thermique pour différentes températures [78].	30

Figure 1.15 : variation du module d'Young d'un placage de Ni-2%P en fonction de la taille de grain [76].	31
Figure 1.16 : schématisation des dommages occasionnés par l'usure abrasive a) par déformation plastique en formant des stries de labourage et b) par l'enlèvement de matière sous forme de microcopeaux [93].	41
Figure 1.17 : évolution du a) coefficient de friction et b) de l'interface d'un système d'usure de Ti-Ni [97].	44
Figure 1.18 : illustration représentant l'ondulation et la rugosité d'une surface.	45
Figure 1.19 : mécanisme d'agglomération des débris dans le cas de surfaces planes (a-c) et évacuation des débris diminuant le phénomène d'agglomération pour des surfaces ondulées (d-f) [99].	46
Figure 1.20 : importance de la force d'adhésion pour des couples de matériaux en fonction de leur solubilité réciproque [91].	48
Figure 1.21 : schématisation de la déformation plastique pour les métaux hexagonaux. Les deux surfaces ne s'accommodent pas parfaitement en raison du nombre limité de plans de glissement, ce qui réduit l'adhésion entre les surfaces [91].	49
Figure 1.22 : relation entre la dureté et le taux d'usure en fonction de la taille de grain pour un alliage de Ni-P nanocristallin a) brut de dépôt et b) traité thermiquement à 400°C pendant 1 heure [73].	52
Figure 2.1 : configuration Bragg-Brentano pour la diffraction des rayons X.	60
Figure 2.2 : courbe schématisé d'un cycle de mise en charge et du déchargement en fonction de la profondeur de pénétration lors d'une nano-indentation.	64
Figure 2.3 : énergie dépensée lors d'une nano-indentation statique ($h_f = h_p$).	66
Figure 2.4 : schéma du système de nano-indentation Triboindenter d'Hysitron.	67
Figure 2.5 : Schéma montrant la technique utilisé pour rayé les échantillons.	70
Figure 2.6 : mesures données par le profilomètre 2D.	72
Figure 2.7 : endroits sur la trace où les mesures sont prises. Les flèches indiquent le sens de la lecture.	72
Figure 2.8 : méthode pour obtenir un rayon équivalent d'usure pour la bille.	73
Figure 2.9 : système de tribocorrosion [115].	74
Figure 2.10: endroits sur la trace où les mesures sont prises pour la trace du « ball on flat ».	75
Figure 3.1 : micrographie prise au MO montrant la structure nodulaire à la surface d'un placage de Co-P (120 μm non TT) déposé sur un substrat d'acier 4340.	76
Figure 3.2: micrographie prise au MO montrant la structure nodulaire à la surface d'un placage de Co-P (120 μm non TT) déposé sur un superalliage de Ni IN718.	77

Figure 3.3 : micrographie prise au MO montrant un alignement des nodules à la surface d'un placage de Co-P (120 μm TT) déposé sur un acier 4340.	77
Figure 3.4 : micrographie prise au MO montrant un défaut en surface ainsi que la structure nodulaire à la surface d'un placage de Co-P (280 μm non TT) déposé sur un substrat d'acier 4340.	78
Figure 3.5 : micrographie prise au MO montrant la distribution de la taille des nodules à la surface d'un placage de Co-P (120 μm non TT) déposé sur un superalliage de Ni IN718.	78
Figure 3.6 : micrographie prise au MEB montrant un nodule de 115 μm beaucoup plus grand que les autres à la surface d'un placage de Co-P (120 μm TT) déposé sur du 4340 ayant subi un test de corrosion en brouillard salin.	79
Figure 3.7 : coupe transversale du placage a) de chrome (120 μm) et de b) Co-P (120 μm) sur un substrat de 4340.	80
Figure 3.8 : coupe transversale montrant la régularité de l'épaisseur pour un revêtement de Co-P de a) 120 μm et b) 280 μm d'épaisseur.	81
Figure 3.9 : échantillons de corrosion montrant la différence de fini de surface entre un placage a) de Cr et de b) Co-P tous deux ayant 120 μm d'épaisseur.	82
Figure 3.10 : coupe transversale montrant la fidélité du revêtement de Co-P de 10 μm d'épaisseur.	82
Figure 3.11 : diffractogramme pris au MET d'un placage de Co-P (120 μm TT) déposé sur un substrat d'acier 4340.	83
Figure 3.12 : spectres de diffraction par rayons X du placage de Co-P déposé dans différentes conditions de placage (TT et non TT) et pour deux épaisseurs (120 et 280 μm) sur un substrat d'acier 4340. La numérotation des pics correspond aux plans : 1-(100), 2-(002), 3-(101), 4-(110), 5-(103), 6-(112), 7-(201) et 8-(004).	85
Figure 3.13 : micrographie en fond clair prise au MET d'un placage de Co-P (120 μm TT) déposé sur un substrat d'acier 4340 montrant la microstructure du placage à l'échelle nanométrique.	87
Figure 3.14 : micrographie d'une coupe transversale prise au MEB montrant a) la présence de porosité et d'inclusion à l'interface du revêtement de Co-P de 280 μm d'épaisseur plaqué sur un substrat de 4340. Spectres de dispersion d'énergie des rayons X pour b) la porosité à l'interface (les petites trous noirs) et pour c) la particule triangulaire de SiC.	89
Figure 3.15 : micrographies faites au stéréo-microscope des surfaces de ruptures après le test de pliage.	90
Figure 3.16 : micrographies prises au stéréo-microscope des surfaces de ruptures après le test de pliage du placage de Co-P sur un substrat de Ti-6Al-4V.	91

- Figure 3.17 : micrographies prises au stéréo-microscope des surfaces du placage de Co-P au point de rupture après le test de pliage. Les placages de Co-P, qui sont déposés sur des substrats d'acier 4340, possèdent des épaisseurs de a) 10 μm , b) 120 μm et c) 280 μm 92
- Figure 3.18 : micrographie faite au MEB montrant la rupture cohésive pour un placage de Co-P de 280 μm non TT sur un substrat d'acier 4340. 93
- Figure 3.19 : profil d'une rayure faite par un « Microscratch tester » sur un placage de Co-P de 280 μm (750 HV) sur du 4340. 94
- Figure 3.20 : micrographie faite au MO d'une coupe transversale d'une rayure produite par une fraiseuse sur un placage de Co-P 120 μm TT sur un substrat d'acier 4340. 94
- Figure 3.21 : courbes typique de chargement et déchargement lors des essais de nano-indentation pour tous les placages étudiés. 95
- Figure 3.22 : résultats de micro-indentation avec une force de 2 Newtons pour des placages de Co-P à différentes épaisseurs et pour du chrome ayant tous un substrat de 4340. 97
- Figure 3.23 : micrographie des empreintes de micro-indentation pour le placage a) de chrome et b) de Co-P. Les deux placages mesurent 120 μm d'épais et sont dans des états bruts de dépôt. 98
- Figure 3.24 : résultats de nano-indentation avec une force de 5000 μN pour des placages de Co-P à différentes épaisseurs et pour du chrome ayant tous un substrat de 4340. 98
- Figure 3.25 : photographies montrant la décoloration d'un échantillon de Co-P de 120 μm traité thermiquement a) avant et b) après un séjour de 24 h dans un brouillard salin. 100
- Figure 3.26 : micrographie prise au MEB montrant la formation de piqûres à la surface d'un placage de Co-P de 120 μm brut de dépôt après 400h de test. 101
- Figure 3.27 : micrographies prise au MO montrant l'évolution de la formation de piqûres à la surface d'un placage de Co-P de 10 μm brut de dépôt : a) formation de plusieurs cavités plus ou moins profondes qui finissent par b) atteindre la surface et corroder le substrat. 102
- Figure 3.28 : photographies montrant des échantillons de Co-P de 120 μm a) brut de dépôt et b) traité thermiquement après un séjour de 454 h dans le brouillard salin. 103
- Figure 3.29 : photographies montrant la résistance à la corrosion pour des échantillons rayés de a) Co-P de 10 μm , b) cadmium et c) de Alseal après un séjour de 24 h dans le brouillard salin. 104
- Figure 3.30 : photos d'un échantillon de Co-P de 120 μm traité thermiquement a) avant et b) après 240h d'immersion dans l'huile MJO 254 à la température ambiante. 106
- Figure 3.31 : photos d'un échantillon de Co-P de 10 μm brut de dépôt a) avant et b) après 4h d'immersion dans de l'essence. 107

Figure 3.32 : diagrammes d'impédance électrochimique du Cr et du Co-P de 120 μm après 1h d'immersion dans de l'eau contenant 3,6% massique de NaCl.....	109
Figure 3.33 : courbes de potentiel en circuit ouvert du Cr et Co-P de 120 μm après 1h d'immersion dans de l'eau contenant 3,6% massique de NaCl.	110
Figure 3.34 : micrographies prises au MO après un test d'usure réciproque unidirectionnelle sèche à 100 tr/min et 2N montrant la trace d'usure sur les billes (en haut à gauche) et les surfaces des placages de a) Cr de 120 μm et de b) Co-P 280 μm TT.	112
Figure 3.35 : courbe typique de l'évolution du coefficient de friction pendant un test d'usure de bille sur disque.....	115
Figure 3.36 : coefficient de friction du test d'usure sèche unidirectionnelle pour les placages de Cr et Co-P de 120 μm testés avec une force de 2N et une vitesse angulaire de 300 tr/min.	116
Figure 3.37: coefficient de friction du test d'usure sèche unidirectionnelle pour les placages de Cr et Co-P de 280 μm testés avec une force de 2N et une vitesse angulaire de 300 tr/min.	116
Figure 3.38 : coefficient de friction du test d'usure sèche unidirectionnelle pour les placages de Cr et Co-P de 120 μm testés avec une force de 5N et une vitesse angulaire de 300 tr/min.	117
Figure 3.39: coefficient de friction pour le test d'usure sèche unidirectionnelle pour les placages de Cr et Co-P de 280 μm testés avec une force de 5N et une vitesse angulaire de 300 tr/min.....	118
Figure 3.40 : coefficient de friction pour le test d'usure sèche unidirectionnelle pour les placages de Cr et Co-P de 120 μm testés avec une force de 2N et une vitesse angulaire de 100 tr/min.....	119
Figure 3.41 : coefficient de friction pour le test d'usure sèche unidirectionnelle pour les placages de Cr et Co-P de 280 μm testés avec une force de 2N et une vitesse angulaire de 100 tr/min.....	119
Figure 3.42 : coefficient de friction pour le test d'usure sèche unidirectionnelle pour les placages de Cr et Co-P de 120 μm testés avec une force de 5N et une vitesse angulaire de 100 tr/min.....	120
Figure 3.43 : coefficient de friction pour le test d'usure sèche unidirectionnelle pour les placages de Cr et Co-P de 280 μm testés avec une force de 5N et une vitesse angulaire de 100 tr/min.....	120
Figure 3.44 : trace de l'empreinte laissée sur le placage de Co-P après un test d'usure « pin-on-disc ». ...	122
Figure 3.45: débris provenant de l'usure d'un placage de Co-P TT testé à 300 tr/min et à 5N.....	122
Figure 3.46 : a) débris provenant de l'usure d'un placage de Co-P TT testé à 300 tr/min et à 5N et b) spectre EDS du débris qui contient $\pm 5\%$ de fer et il est riche en oxygène.	123
Figure 3.47 : débris provenant de l'usure d'un placage de Co-P TT testé à 300 tr/min et à 5N et b) spectre EDS du débris qui ne contient pas de fer et il est riche en oxygène.....	124
Figure 3.48 : micrographies de la trace d'usure au coefficient de friction intermédiaire pour un placage de Co-P de 280 μm TT.	125

Figure 3.49 : micrographies de la trace d'usure au coefficient de friction maximal pour le placage de Co-P de 280 μm TT.....	126
Figure 3.50 : micrographies de la trace d'usure en fin de test pour un placage de Co-P de 280 μm TT....	127
Figure 3.51 : usure sur la bille d'acier 52100 en fin de test pour un placage de Co-P de 280 μm TT.	128
Figure 3.52 : coefficient d'usure humide réciproque bidirectionnelle pour différents placages testé à 4.45N pour une distance de 100m dans de l'eau contenant 3,6% massique de NaCl.	129
Figure 3.53 : profils des traces d'usure humide réciproque bidirectionnelle pour différents placages testé à 2Hz, 4,45N et pour une distance de 100m dans de l'eau contenant 3,6% massique de NaCl.	130
Figure 3.54 : micrographies de la trace d'usure à la fin du test de tribocorrosion pour le placage de chrome. La figure en b) est un agrandissement de la zone encadrée en a).....	132
Figure 3.55 : micrographie de la trace d'usure à la fin du test de tribocorrosion pour le placage de Co-P TT.	133
Figure 3.56 : micrographies montrant la surface usée de la bille d'alumine après le test de tribocorrosion avec a) le placage de chrome et b) le placage de Co-P TT.	134
Figure 3.57 : résultat du potentiel en circuit ouvert pour les différents placages pendant et après le test de tribocorrosion.	136
Figure 3.58 : diagrammes de Bode donnant les résultats de SIE pour les différents placages avant et après le test de tribocorrosion.	137
Figure 3.59 : circuit équivalent (de Randle) pour le substrat de 4340 et des placages de Co-P.....	138
Figure 3.60 : circuit équivalent pour le placage de chrome.....	138
Figure 4.1 : diagramme d'équilibre Co-P [41].....	145

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE I: LA NANO-INDENTATION	176
I.1 Mesures de nano-indentation [140]	176
I.2 Sources d'erreurs	178
ANNEXE II: MESURE DE TRIBOCORROSION	179
ANNEXE III: LA SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE [80, 115, 116, 119-124, 156-158].....	180
III.1 Définition et principe.....	181
III.2 Représentation graphique des résultats	183
III.3 Circuit électrique équivalent	184
III.1.1 Éléments des circuits équivalents	185
III.1.2 Circuits équivalents.....	188

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

A	surface de contact deux surfaces
$\%A$	allongement à la rupture
A_c	fonction d'aire du contact projetée
A_O	longueur d'onde caractérisant les ondulations à la surface
A_R	longueur d'onde caractérisant la rugosité
b	vecteur de Burgers
C_0^x	solubilité solide d'équilibre dans la maille
CC	structure cubique centrée
C_{dc}	capacité de la double couche
C_e	concentration de l'espèce métallique
C_e'	concentration de l'espèce métallique à l'extérieur de la couche de diffusion pulsante
C_f	capacité de l'oxyde sur le placage
CFC	structure cubique à faces centrées
C_o	concentration de l'espèce métallique au sein de la solution
$Co-P$	cobalt-phosphore
C^x	solubilité solide d'un atome dans la maille
d	taille de grains
D	coefficient de diffusion
d_c	taille critique de grain
d_{hkl}	distance interréticulaire

<i>(DLC)</i>	"Diamond Like Carbon"
<i>DRX (XRD)</i>	diffraction par rayons X ("X-ray diffraction")
<i>E</i>	module d'élasticité
<i>E_a</i>	énergie d'activation pour la germination
<i>E_a</i>	énergie de liaison atomique
<i>(EDS)</i>	"Energy Dispersive Spectroscopy "
<i>E_f</i>	module d'élasticité du placage
<i>E_i</i>	module d'élasticité de la pointe
<i>E_r</i>	module réduit d'élasticité du placage
<i>F</i>	constant de Faraday
<i>F_N</i>	force normale
<i>F_T</i>	force tangentielle
<i>G</i>	module de cisaillement
<i>H</i>	dureté
<i>h</i>	déplacement de la pointe lors de la nano-indentation
<i>HC</i>	structure hexagonale compacte
<i>(HCAT)</i>	"Hard Chrome Alternatives Team"
<i>(HVOF)</i>	"High Velocity Oxy-Fuel"
<i>I_c</i>	Intensité du courant cathodique
<i>i_l</i>	densité de courant limite
<i>I_m</i>	intensité moyenne de courant
<i>i_p</i>	densité de courant pulsé
<i>IP</i>	indice de plasticité

i_{pl}	densité de courant pulsé limite
(JGPP)	"Joint Group on Pollution Prevention"
k	constante de proportionnalité
K	résistance à l'usure
k'	taux d'usure
k_b	coefficient d'usure de la bille
k_p	coefficient d'usure de placage
k_p	coefficient de Petch
L	distance parcourue pendant l'usure
LaRFIS	Laboratoire des Revêtements Fonctionnels et Ingénierie des Surfaces
l_c	distance critique entre deux dislocations
LMH	largeur à mi-hauteur du pic de diffraction
m	charge ionique
MEB (SEM)	microscopie électronique à balayage ("scanning electron microscopy")
MET (TEM)	microscopie électronique à transmission ("transmission electron microscopy")
MO	microscopie optique
N	taux de germination
n	coefficient d'écrouissage
Ni-P	nickel-phosphore
non TT	placage à l'état brut de dépôt
P	charge appliquée lors de la nano-indentation
P&WC	Pratt & Whitney Canada
PCO	potentiel en circuit ouvert

P_m	force motrice de précipitation
P_{max}	charge maximale appliquée lors de la nano-indentation
Q	éléments de constante de phase
R	la constante des gaz parfaits
r	le rayon de la bille
r_{Co}	rayon atomique du cobalt
R_e	contrainte d'écoulement
$r_{équi}$	rayon équivalent d'usure de la bille
R_{max}	contrainte maximale avant la rupture
r_p	rayon atomique du phosphore
R_p	la résistance de la solution salée dans les pores ou fissures
R_s	la résistance de la solution salée
R_{tc}	la résistance au transfert de charge
S	la raideur de contact
SU	surface d'usure moyenne
SIE	spectroscopie d'impédance électrochimique
SM	stéréomicroscopie
T'	temps de repos entre deux pulsations consécutives
T_c	durée d'une pulsation de courant
TT	placage traité thermiquement
v	vitesse des joints de grains
W_{eb}	énergie élastique libérée lors de l'indentation
W_p	énergie plastique libérée lors de l'indentation

Z	impédance électrochimique
$ Z_o(\omega) $	module d'impédance électrochimique
Γ	densité surfacique de soluté en excès dans le joint de grains
γ	l'énergie du joint de grains
γ	l'énergie du joint des grains
γ	l'énergie libre de surface
γ_{FE}	énergie de faute d'empilement
ΔG	l'énergie libre des grains
δ_N	couche de diffusion ou couche de Nernst
δ_p	couche de diffusion pulsante
δ_s	couche de diffusion stationnaire
ΔV	perte de volume par usure
ΔV_0	constante représentant la partie du volume d'usure qui est indépendant de la taille de grain
ΔV_b	perte de volume de la bille par usure
ΔV_p	perte de volume du placage par usure
η_c	surtension cathodique
θ	angle de diffraction
ψ	la température
λ	la longueur d'onde des rayons X
μ	coefficient de friction
μ_i	coefficient de friction intermédiaire
μ_m	coefficient de friction maximal

μ_s	coefficient de friction stationnaire (d'équilibre)
ν	coefficient de Poisson
ν_f	le coefficient de Poisson du placage
ν_i	le coefficient de Poisson de la pointe
ξ	la probabilité qu'un atome s'ajoute au cristal déjà
σ_0	la contrainte de friction intrinsèque du réseau cristallin
σ_y	limite d'élasticité
τ	période des pulsations
τ_y	contrainte de cisaillement
Φ_{moy}	le diamètre moyen de la trace d'usure
Ω	le volume atomique du cristal

INTRODUCTION

Deux solides se déplaçant l'un par rapport à l'autre voient leurs surfaces de contact être soumises à des phénomènes d'usure et d'endommagement. Ces derniers peuvent conduire à de graves défaillances dans le fonctionnement des systèmes mécaniques, ce qui constitue un des problèmes les plus coûteux auquel l'Industrie doit faire face aujourd'hui. En pratique, il n'est pas possible de retrouver dans un même matériau les propriétés de ténacité nécessaire en volume et celle de résistance à la surface. Par conséquent, il convient de protéger la surface des matériaux en contact par des revêtements aptes à réduire le frottement et l'usure, ce qui permet d'éviter les dommages mécaniques en plus de prolonger la durée de vie des composants. Le placage de chrome est largement utilisé, entre autres dans l'industrie aéronautique, comme revêtement pour résister à l'usure en raison de sa dureté élevée[1], mais aussi pour réparer et remettre en état des surfaces d'arbres de transmission ainsi que d'autres pièces se trouvant dans la section froide des moteurs d'avion comme montré à la Figure 1.

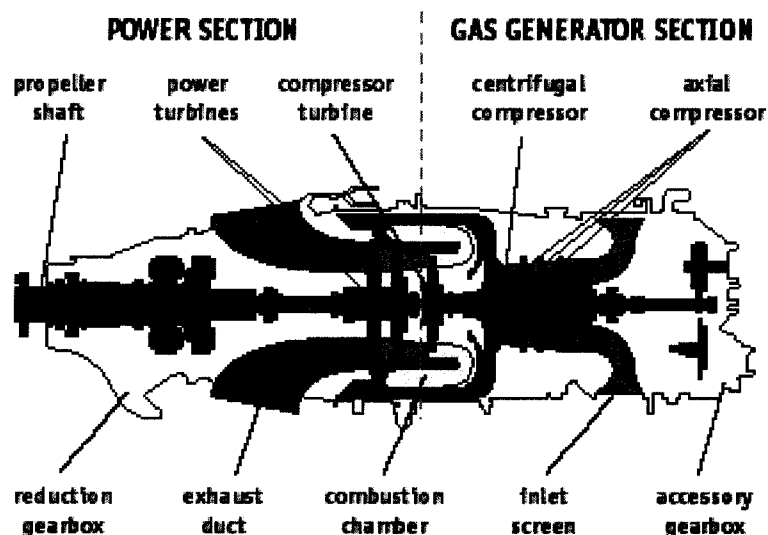


Figure 1: schéma d'un moteur illustrant les pièces pouvant être plaquée de chrome dans la section froide (en bleu).

Cependant, l'industrie s'applique actuellement à trouver un remplaçant pour le chrome dur en raison des problèmes environnementaux causés par son élaboration. Le principal problème avec l'électrodéposition du chrome est la présence de chrome hexavalent (Cr^{+6}) dans la solution de placage. Le Cr^{+6} est reconnu pour être un agent cancérigène qui cause d'autres problèmes de santé comme l'irritation de la peau et des poumons [2, 3]. Un autre problème, plus technique, est associé au fait que les bains de chromage ne sont généralement efficaces qu'à seulement 15 %, ce qui cause une augmentation des coûts en plus de rendre plus difficile le maintien de l'uniformité de l'épaisseur de la couche [4]. Conséquemment, l'industrie de placage a été forcée de considérer des matériaux alternatifs où les processus n'impliquent pas la présence de chrome hexavalent [5, 6]. C'est dans cet état d'esprit que Pratt & Whitney Canada s'est donnée pour objectif immédiat de supprimer la présence de placage de chrome de ces moteurs et de le remplacer par un matériau qui pourra remplir ces mêmes fonctions. Entre autre, P&WC désire trouver un remplaçant pour le cadmium qui doit être réduit significativement de la production industrielle. Ce placage est aussi considéré comme nocif pour l'environnement par l'Agence de la Protection de l'Air des États-Unis [7, 8].

Il existe présentement plusieurs techniques de dépôt qui permettent de réaliser des revêtements possédant les propriétés tribologiques et mécaniques nécessaires pour remplacer le chrome dur. Parmi elles se trouvent la déposition en phase vapeur et les méthodes de dépôt par plasma [9]. Toutefois, ces techniques s'appliquent difficilement dans un contexte de production industrielle car elles offrent de faibles taux de déposition et ne sont pas adaptés pour la fabrication de grandes pièces. Contrairement aux précédentes techniques de dépôt, les techniques de projection thermique et plus spécifiquement le «HVOF» (High Velocity Oxy-Fuel) qui est un procédé à la flamme supersonique est considéré comme un procédé plus approprié pour réaliser des revêtements qui peuvent remplacer le chrome dur. D'ailleurs, le département Américain de la défense ainsi qu'un consortium industriel, le «HCAT» (Hard Chrome Alternatives Team) et le «Joint Group on Pollution Prevention» (JGPP) ont conjointement travaillé dans un programme visant à qualifier le HVOF comme remplaçant du chrome dans la fabrication et la réparation des trains d'atterrissage [10, 11]. Pourtant, cette technique a des

limites qui sont d'ordre géométriques. Le HVOF n'est pas adapté pour protéger l'intérieur des pièces puisque la projection thermique est une technique à angle de projection directe où il est impossible de revêtir des endroits cachés ou non accessibles. C'est pourquoi l'industrie revient de plus en plus à des méthodes électrochimiques qui permettent d'avoir accès à ces endroits difficiles et de plaquer sans contraintes l'intérieur des pièces.

L'électrodéposition est une technique très versatile qui permet de plaquer à peu près tous les métaux sur n'importe quel substrat qui soit conducteur d'électricité. Le défi est de trouver le métal ou l'alliage qui servira de placage de remplacement pour le chrome et qui ne constitue pas un danger pour l'homme et l'environnement. De nombreux travaux prometteurs sur le Ni-P ont été réalisés. Cependant, le nickel figure parmi la liste des métaux dangereux à bannir de la production industrielle [7, 8]. C'est alors que le cobalt est proposé comme remplaçant au chrome dur. Le cobalt pur obtenu par électrodéposition doit être amélioré car il ne possède pas une dureté suffisante pour remplir les mêmes fonctions que le chrome. La modification du placage au niveau chimique n'apporte pas de grosses améliorations. Il faut donc se tourner vers des modifications au niveau de la microstructure du revêtement et plus particulièrement en réduisant la taille de grain. Selon la loi de Hall-Petch, les propriétés mécaniques sont grandement influencées par la taille de grain. Il est alors possible d'améliorer la limite d'élasticité, σ_y , pour des matériaux polycristallins sans pour autant sacrifier leur ductilité et leur ténacité [9-13]. L'affinement des grains permet d'augmenter la densité de joints de grains ce qui est à l'origine de l'augmentation de la dureté et de l'amélioration de la résistance à l'usure. L'affinement des grains peut être obtenu soit en changeant la composition chimique du bain en ajoutant des affineurs de grains ou bien en jouant sur les paramètres de dépôts comme l'utilisation d'un courant pulsé [13-17]. L'électrodéposition en régime pulsé permet d'augmenter considérablement la densité de courant par rapport à un dépôt en courant continu, ce qui favorise la germination de nano-grains et limite la croissance de ces derniers. En changeant les paramètres de dépôt, il est possible d'adapter les propriétés microstructurales du dépôt afin d'atteindre le comportement désiré. Les propriétés qui sont généralement affectées avec l'affinement des grains, comme les propriétés mécaniques, tribologiques,

magnétiques, de stabilité thermique et de résistance à la corrosion, ont fait le sujet de plusieurs recherches alors que le comportement des nanomatériaux est comparé à des matériaux polycristallins [13-17].

Le présent travail porte sur la caractérisation microstructurale et mécanique d'un placage nanocristallin de Co-P développé par la compagnie Canadienne Integran (Mississauga, ON). Cette caractérisation est suivie de l'étude de la résistance à la corrosion du nano Co-P alors qu'il sera immergé dans différents médias (huile, essence et eau salée) et maintenu dans un brouillard salin. Finalement, la résistance à la l'usure sèche ainsi que de la tenue du placage en tribocorrosion sont étudiées.

Le mémoire est subdivisé en quatre sections. Le premier chapitre est constitué d'une revue bibliographique donnant une présentation générale sur les nanomatériaux élaborés par électrodéposition pulsée. Cette étude bibliographique est une synthèse des travaux les plus significatifs décrivant les caractéristiques microstructurales et mécaniques de certains nanomatériaux ainsi que leurs aptitudes à résister à la corrosion et à l'usure. Le second chapitre présente la méthodologie expérimentale énumérant les substrats utilisés et les conditions des différents revêtements étudiés (nature du placage, épaisseur et traitement thermique). Cette section détaille aussi les techniques de caractérisation ainsi que les paramètres retenus pour évaluer les propriétés microstructurales, mécaniques, chimiques et tribologiques des placages testés. Le chapitre suivant expose les résultats expérimentaux recueillis à travers les tests. Les résultats des caractérisations microstructurales et mécaniques sont d'abord énumérés et suivis de ceux obtenus pour les tests de corrosion et d'usure. Le quatrième chapitre est une discussion générale qui présente l'analyse de l'impact de l'épaisseur et du traitement thermique sur la microstructure et les propriétés mécaniques du nano Co-P. Ces éléments serviront à étayer l'analyse des résultats obtenus pour les différents tests de corrosion et d'usure. Ce mémoire se conclut par un résumé des points importants à retenir de cette étude qui permettent de se prononcer quant à l'utilisation du nano Co-P comme remplacement pour le chrome et le cadmium.

CHAPITRE 1: REVUE DE LA LITTÉRATURE

La littérature ne possède pas beaucoup d'articles sur l'étude du Co-P nanocristallin. Le peu d'articles trouvés sont le plus souvent dirigés vers l'étude de ses propriétés magnétiques ou bien quand le matériau est à l'état amorphe. C'est pour ces raisons que peu de références sont faites dans ce chapitre quant à la caractérisation microstructurale, mécanique, chimique et tribologique du nano-Co-P. Néanmoins, il est possible de se référer à des travaux réalisés sur d'autres matériaux nanocristallins qui partagent des similarités avec le nano Co-P.

1.1 Caractérisation morphologique et microstructurale des dépôts formés par électrodéposition pulsée

En électrodéposition, le fait d'utiliser des impulsions de courant plutôt que du courant continu agit fortement sur la qualité des dépôts. Comme la déposition en courant continu, les différents paramètres électriques à contrôler sont la densité de courant et la tension appliquée. Pour ce qui est du bain électrolytique, il est important de surveiller son pH, sa composition et sa température. La grande différence de l'électrodéposition par courant pulsé est la modulation du courant dans le temps. Cette variation de courant introduit de nouveaux paramètres à contrôler qui dépendent de la forme de l'impulsion utilisée. Les régimes électriques modulés préconisés dans la littérature présentent généralement des formes simples. La Figure 1.1 schématise la forme de l'onde électrique le plus souvent utilisé dans lequel un courant cathodique, I_c , est imposé pendant un temps T_c . Le circuit est ensuite ouvert pendant un temps T' où le courant est nul. Ce régime introduit donc trois nouveaux paramètres indépendants (T_c , T' , I_c) qui auront une incidence sur la qualité du placage.

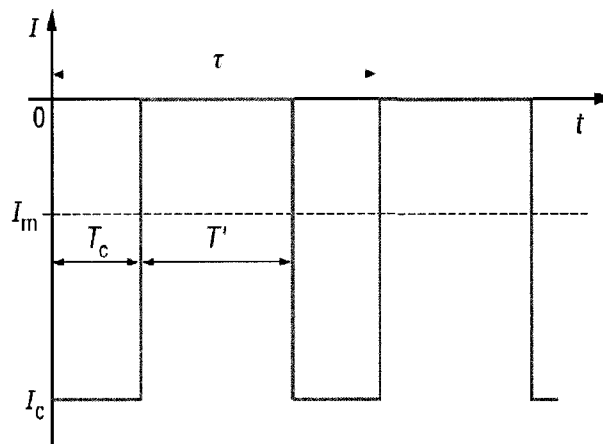


Figure 1.1 : régime simple de courant cathodique pulsé [16].

On peut également définir la période des pulsations (τ):

$$\tau = T_c + T' \quad (1.1)$$

Ainsi que l'intensité moyenne du courant I_m :

$$I_m = I_c T_c / \tau \quad (1.2)$$

Cette intensité moyenne est un paramètre important puisqu'elle est directement corrélée à la vitesse effective de formation du dépôt.

La pulsation du courant permet d'obtenir des densités de courant beaucoup plus élevées que dans le cas de la déposition en courant continu. Ainsi, il est possible d'améliorer la qualité du dépôt alors que pour une même quantité de métal déposé, on remarque un meilleur recouvrement du substrat ainsi qu'une importante réduction de la taille de grain. Pratiquement tous les métaux et alliages sont cités comme pouvant tirer bénéfice de cette technique au niveau de propriétés aussi variées que : l'aspect, la structure, l'homogénéité d'épaisseur, la dureté, l'absence de contaminant dans les alliages...

1.1.1 Transport de matière en électrodéposition en courant pulsé

Étant donné que l'on interrompt périodiquement le courant lorsqu'on dépose un revêtement en courant pulsé, le mode de transport de matière de la solution électrolytique vers la cathode est différent de celui que l'on observe en courant continu [16, 18-22].

Dans le procédé d'électrodéposition, le substrat sur lequel doit s'effectuer le dépôt est placé dans une solution aqueuse, appelée solution électrolytique, qui contient des ions métalliques M^{n+} . Le substrat constitue la cathode du circuit électrique. L'anode, qui est l'autre conducteur, est souvent composée du métal à déposer. Elle est reliée à la borne positive d'une source électrique. Un courant direct stable de basse tension d'environ quelques volts est appliqué. La polarisation des électrodes provoque une migration des ions vers la cathode, ou électrode négative. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



Loin de la cathode, la concentration en cations est homogénéisée grâce à l'agitation par convection naturelle ou forcée. Par contre, au voisinage de la cathode, les forces de frottement ralentissent les mouvements de l'électrolyte et la concentration de l'espèce métallique (C_e) diminue de sorte qu'elle devient plus faible que la concentration au sein de la solution (C_o) (Figure 1.2a). Cette nouvelle zone où s'établit un gradient de concentration s'appelle couche de diffusion ou couche de Nernst (δ_N). Elle est caractérisée par une épaisseur pouvant s'étendre sur quelques microns si l'agitation est forte et atteindre une centaine de micromètres si l'agitation est faible.

En courant pulsé, le profil de concentration est caractérisé par deux couches de diffusion (Figure 1.2b). Ibl [19] proposa un modèle simple de transfert de matière pour des ondes carrés simples de courant pulsé (Figure 1.1a) où il introduit la notion de couche de diffusion pulsante (δ_p), dont l'épaisseur varie avec les conditions de déposition, à laquelle s'ajoute une couche de diffusion stationnaire (δ_s), dont l'épaisseur varie peu. Pour ce qui est de la couche pulsante, elle se développe en proximité de la cathode. Son épaisseur est

généralement beaucoup plus petite que δ_N et elle dépend du coefficient de diffusion des ions dans l'électrolyte, D , ainsi que de la durée d'impulsion, T_c , comme le montre l'équation suivante :

$$\delta_p = 2 \sqrt{DT_c/\pi} \quad (1.4)$$

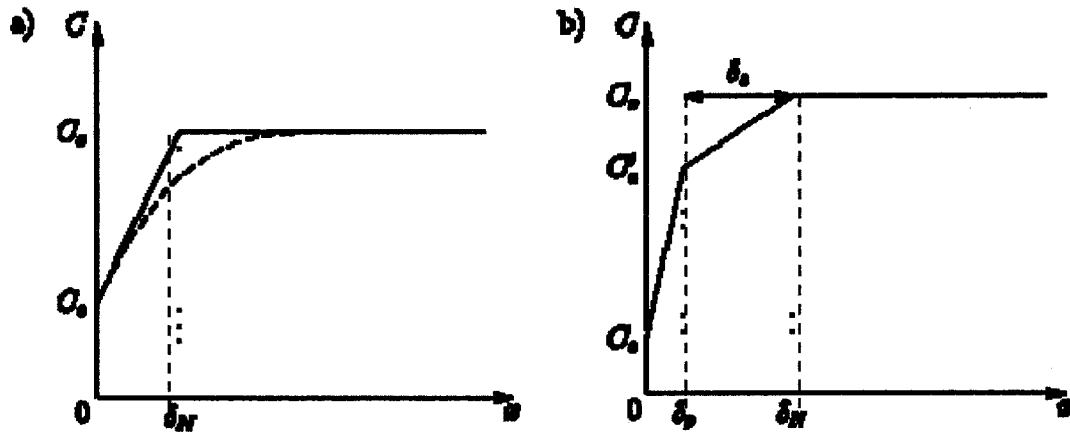


Figure 1.2 : profil de concentration (C) en fonction de la distance à la cathode (x) dans le cas: a) d'un régime en courant continu, b) d'un régime en courant pulsé.

Pour assurer un bon dépôt, les cations doivent migrer de la zone convective vers la couche de diffusion pulsante. Cela crée un gradient chimique dans la solution et dans les différentes couches de diffusion. La concentration des charges évolue avec l'application du courant. Elle diminue durant l'impulsion puisqu'il y a déposition et elle relaxe lors du temps d'arrêt entre les pulsations car le système tente de retrouver un équilibre électrostatique. Le gradient chimique entre la concentration en espèces à la cathode (C_e) et l'extérieur de la couche de diffusion pulsante (C_e') est responsable de la densité de courant appliqué durant le dépôt comme le montre l'équation suivante :

$$i_p = \left(\frac{C_e' - C_e}{\delta_p} \right) \quad (1.5)$$

La couche de diffusion stationnaire est la couche intermédiaire entre la solution et la couche de diffusion pulsante. Elle permet de réapprovisionner la couche de diffusion pulsante en cations pendant le temps d'arrêt étant donné l'important gradient chimique entre les deux couches. Sa taille est régie par les conditions hydrodynamiques du système de sorte qu'elle s'étend de la même manière que pendant un régime de courant continu.

1.1.2 Morphologie des revêtements

Grâce à l'électrodéposition en courant pulsé, il est possible de modifier la morphologie du dépôt en faisant varier les paramètres de dépôt. Ces paramètres auront des effets différents sur la morphologie du placage à travers les phénomènes de transport de masse, de taux de germination, des réactions d'adsorption-désorption et de recristallisation. L'étape de cristallisation est une séquence importante du dépôt puisqu'elle régit la morphologie et la structure des grains. Cela conditionne, par le fait même, les propriétés du revêtement [19, 21].

La cristallisation est le processus par lequel un atome ou un ion s'incorpore dans un cristal existant. La croissance du placage se fait soit en formant de nouveaux cristaux ou bien en faisant croître ceux déjà existant. La croissance et la germination sont deux processus en compétition qui sont influencés par différents facteurs contrôlables à l'aide des conditions de placage. La surtension permet un apport important d'atomes lors d'une pulsation de courant comme l'exprime l'équation de Nernst en fonction du gradient de concentration entre la cathode (C_e) et de la couche de diffusion pulsante (C'_e) :

$$\eta_c = \frac{R\Psi}{mF} \ln \left(\frac{C'_e}{C_e} \right) \quad (1.6)$$

où R est la constante des gaz parfaits, Ψ la température du bain, m la charge ionique et F la constant de Faraday.

Une importante surtension permet une plus grande germination à la surface comme l'illustre l'équation 1.7. Celle-ci relie le taux de germination N avec la surtension selon le formalisme d'Arrhenius :

$$N = k \exp(-E_a/|\eta|) \quad (1.7)$$

où k est une constante de proportionnalité, E_a est l'énergie d'activation pour la germination. La croissance des grains est favorisée par une importante diffusion en surface (surtout radiale) et par une faible surtension. Tandis que le mécanisme de germination est favorisé par de faibles taux de diffusion en surface et par une grande surtension (η_c) à la cathode. La manière dont se déroule la cristallisation a une incidence sur la morphologie du placage cristallin qui peut être caractérisée selon trois critères :

- la taille des grains
- la forme des grains
- la densité du placage.

Dans cette section, il sera question de décrire comment les paramètres de dépôt (i , T et T') peuvent globalement influencer les phénomènes qui entrent en jeu pendant la cristallisation et expliquer les différentes morphologies trouvées dans la littérature.

1.1.2.1 Taille des grains

La taille des grains d'un matériau conditionne en partie son comportement en service ainsi que ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques. La densité de courant étant généralement importante en électrodéposition pulsée, une plus grande population d'atomes à la surface durant le dépôt est donc à prévoir. Ainsi, le taux de germination sera plus grand et la taille des grains sera plus fine qu'en courant continu. Il est important de distinguer les grains à l'échelle nanométrique visible par exemple avec un microscope électronique à transmission (MET) des grains microscopiques, visible au microscope électronique à balayage (MEB) ou au microscope optique selon la taille, qui représentent des agglomérats constitués de plusieurs

grains. Les mécanismes de germination et de croissance sont sensiblement les mêmes pour les deux structures. Mais afin de les distinguer, les agglomérats seront appelés micro-grains.

Il sera plutôt question des micro-grains dans cette section. Ramanauska et *al.* [23] observent une diminution de la taille des micro-grains pour un placage de zinc lorsqu'il y a augmentation de l'amplitude du courant. Cela est dû à l'augmentation du taux de germination. Des résultats semblables sont trouvés pour d'autres métaux comme pour le palladium [20, 22] et le cadmium [20, 22], le cuivre [21], l'or [22] et l'argent [22].

D'autres études [22, 23] montrent que la durée de l'impulsion peut réduire la taille des grains. Les auteurs ont suggéré qu'un temps de dépôt, T_c , plus important avait le même effet que d'augmenter la densité de courant et donc, de favoriser la germination. Cependant, Puippe et *al.* [19, 20] ont constaté un grossissement des grains lorsque la durée des pulsations est augmentée. Dans ces travaux, le bain électrolytique contient des additifs. Ces derniers sont appelés des affineurs de grains car ils inhibent la croissance des grains en bloquant la diffusion aux sites de croissance et forcent le système à créer de nouveaux germes. Cet accroissement de la taille a aussi été observé pour le chrome [24] où la taille des grains devient aussi importante que pour un dépôt en courant continu lorsque la durée d'impulsion est allongée,

Finalement, un prolongement du temps d'arrêt entre deux pulsations, T' , permet aussi bien de réduire la taille des micro-grains [19, 20, 22, 23]. Avant tout, il est important de souligner que durant T' , il est permis au système d'effectuer une relaxation des phénomènes hors d'équilibre apparus lors du passage du courant. L'influence de T' sur la taille de grain dépend de la présence de phénomènes d'adsorption ou de recristallisation à la surface. Le cadmium [19, 20] par exemple, présente un affinement des grains quand T' augmente, alors que l'inverse se produit pour le cuivre [20], l'or [20], le palladium [22] et le zinc [23]. Le grossissement des grains est dû à un phénomène de recristallisation : les gros grains sont thermodynamiquement plus stables que les petits grains. Tandis que pour le cadmium, il semblerait qu'il y ait une importante adsorption à la surface d'ions sulfate qui sont des inhibiteurs de croissance.

1.1.2.2 La forme

Un avantage du courant pulsé est d'éliminer la formation de dendrites qu'on obtient en courant continu si la déposition est réalisée à la densité de courant limite (i_l), densité pour laquelle la concentration à la cathode d'éléments réactifs est nulle [20]. Ibl [19] explique ce phénomène dans son modèle de transfert de masse (Figure 1.3). En prenant pour acquis que la surface du substrat possède une certaine rugosité, lorsque la taille de la couche de diffusion (δ) est plus grande que la hauteur caractéristique de la rugosité (h), les ions électroactifs se déposent préférentiellement sur les saillies plutôt que dans les creux des aspérités, ce qui conduit à la formation de dendrites. En revanche, il est possible de faire varier l'épaisseur de la couche de diffusion afin qu'elle soit plus petite que h dans des conditions de courant pulsé limite (i_{pl}). Dans ce cas, les crêtes ne sont plus favorisées du point de vue du transport de matière et les ions se déposent plus régulièrement sur toute la surface de sorte que la formation de dendrites est éliminée.

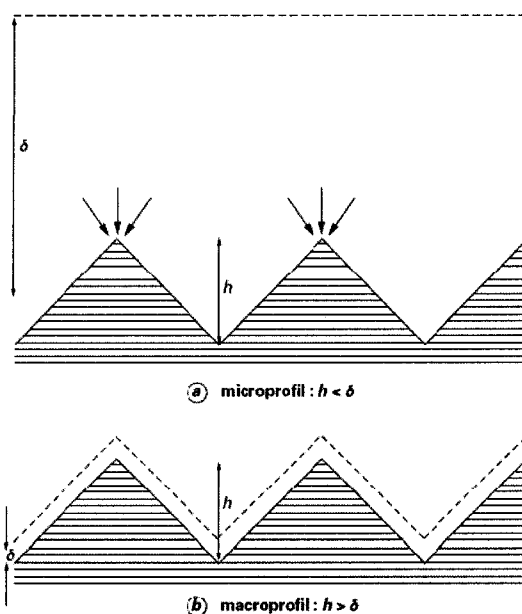


Figure 1.3 : modèle d'une électrode profilée, avec couche de diffusion [19].

La caractérisation des différents revêtements réalisés en courant pulsé disponible dans la littérature fait ressortir deux classes de forme de grains, une dite granulaire et l'autre dite

nodulaire ou pulvérulente [19-27]. Chène et Landolt [21] montrent que pour des densités de courant pulsé inférieures à i_{pl} , les grains sont granulaires et qu'au-delà de la limite de courant pulsé, les grains deviennent nodulaires puis dendritiques. La structure nodulaire est retrouvée pour plusieurs autres systèmes comme pour des dépôts de zinc [23], de couches minces d'alliage de Au/Sn [25], mais aussi pour des dépôts de Ni-P et Co-P (Figure 1.4) [27]. Des études montrent aussi cette transition lorsque le ratio T/T' augmente [24] et lorsque la fréquence des pulsations est réduite [26].

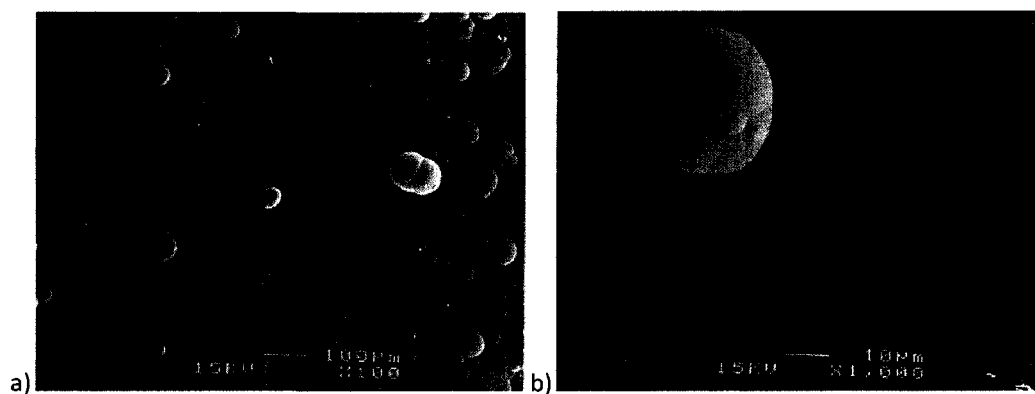


Figure 1.4 : morphologie de revêtement obtenu par électrodéposition pulsée pour du a)Ni-8%P et b)Co-8%P [27].

1.1.2.3 La densité

La porosité présente dans un placage affecte ses propriétés physiques et mécaniques. Il existe donc un intérêt particulier à densifier les revêtements. Les dépôts obtenus en régime continu présentent la particularité d'être assez poreux comme le montre une étude sur le cuivre [28]. La porosité mesurée est systématiquement inférieure pour le régime pulsé que pour le régime continu. Cette observation peut être généralisée pour tout revêtement réalisé par électrodéposition pulsée [29-32].

Le paramètre qui a un impact important sur la densité d'un placage, outre la surtension, est la densité de courant. Une étude sur un dépôt d'un alliage d'or-étain [25] montre qu'il est possible d'obtenir un dépôt moins poreux qu'en courant continu pour différentes valeurs de densité de courant pulsé. Lorsque la densité de courant est importante,

le placage recouvre rapidement la totalité de la surface et se densifie. Le dépôt devient de plus en plus dense en raison de la formation continue de petites particules qui s'empilent les uns sur les autres en plus de remplir les parties toujours non recouvertes. Ce mécanisme de formation, pour lequel des événements de germination rapides et où la croissance des germes est contrôlée, est typique d'un procédé d'électrodéposition réalisé avec une valeur élevée de i_p [33]. Lorsque i_p est faible, les particules ont une taille uniforme et sont bien dispersées sur la surface du substrat. Au cours de la croissance du placage, le nombre de particules sur la surface reste plus ou moins constant, suggérant que la germination est limitée. Mais, il est tout de même possible d'obtenir une bonne densité en raison de la croissance latérale des micro-grains [33].

1.1.3 Caractérisation microstructurale

Cette section sera vouée à la caractérisation microstructurale du Co-P et à l'étude de certains phénomènes se produisant à l'échelle nanoscopique. Ainsi, il sera question de grains et non de micro-grains. Différents sujets sont abordés comme l'influence du phosphore ainsi que de sa répartition à travers le placage sur la microstructure. En outre, la texture cristallographique et la propreté des placages obtenus par électrodéposition pulsée sont traitées.

1.1.3.1 Influence du phosphore

Généralement, les alliages faits à base d'élément de transition comme le fer, le cobalt et le nickel présentent une structure cristalline. Cependant, l'ajout du phosphore et/ou du bore à ces alliages permet de modifier la nature cristalline [27]. Notamment, plusieurs études [27, 34-36] montrent que le nano Co-P peut aussi bien présenter une structure amorphe que cristalline. La différence est expliquée par la présence et la teneur en phosphore dans le placage. La transition est observée lorsque la composition de phosphore varie autour de 10% atomique [27, 34-36]. Le phosphore jouerait le rôle d'un affineur de grain puisque ce passage à l'état amorphe est caractérisé par une diminution de la taille de grain [37, 38].

D'autres études [39, 40] montrent que le phosphore a une influence sur la température de transformation allotropique du cobalt. Le cobalt pur microcristallin connaît une transformation allotropique lorsque sa température atteint 422°C [41, 42]. À la température ambiante, le cobalt est stable sous sa phase martensitique (ϵ) qui possède une structure hexagonale compacte (HC). Au-delà de 422°C, c'est la phase austénitique (α) cubique à faces centrées (CFC) qui devient stable. Lorsque le cobalt est nanocristallin [43], la transformation allotropique s'effectue autour de 300°C, température inférieure à celle de transformation du Co microcristallin. La présence du phosphore dans le cobalt permet de stabiliser la phase martensitique [41, 42]. La Figure 1.5 montre des clichés de diffraction des rayons X pour un échantillon de Co-1.1%P et de Co-3.2%P dans des conditions brutes de placage et après un traitement thermique d'une heure à différentes températures. La transformation allotropique du cobalt se situe entre 400°C et 460°C lorsqu'il contient 1.1% atomique de phosphore, soit 100°C à 160°C plus élevé que le nano-Co [41, 42]. La température de transformation allotropique du cobalt peut diminuer lorsque la teneur en phosphore augmente, entre 400°C et 450°C pour du Co-3.2%P (Figure 1.5 b) [41, 42]. Toutefois, il n'est pas possible d'être catégorique puisque les plages de température se chevauchent pour les deux compositions.

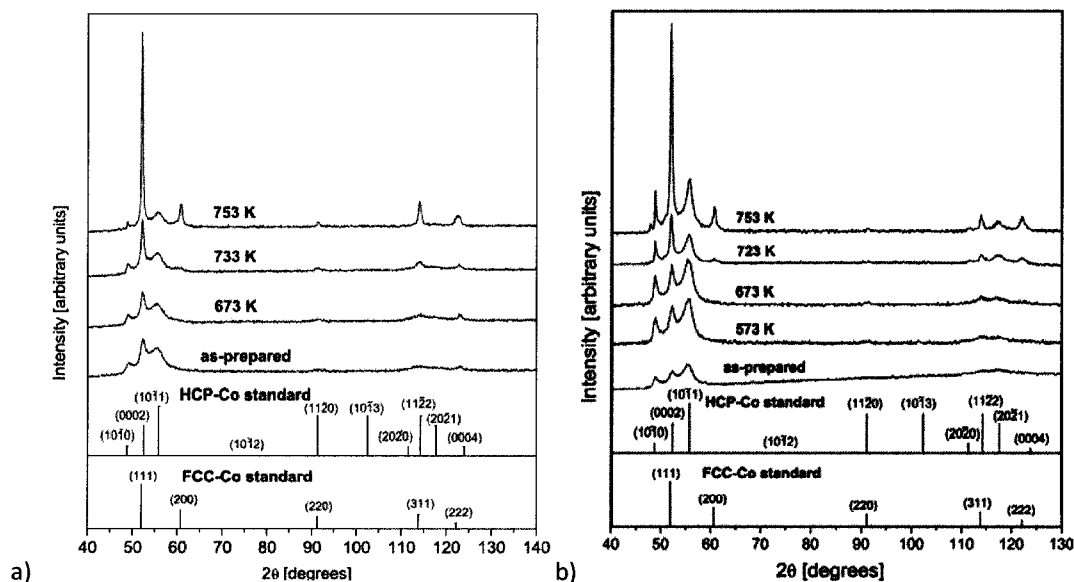


Figure 1.5 : clichés de diffraction au rayons X pour un d'un échantillon a) de Co-1.1at.%P et b) de Co-3.2at.%P dans des conditions brutes de placage et après un traitement thermique d'une heure à différentes températures [41, 42]. Les standards sont obtenus à partir de poudre de cobalt ([44] pour CFC et [45] pour HC).

1.1.3.2 Distribution du phosphore

À l'instar du Ni-P [46, 47], des travaux sur le Co-P [39, 40] montrent que des zones plus riches que d'autre en phosphore ont été détectées même si la concentration globale dans le placage varie peu à travers l'épaisseur. Selon ces résultats, la microstructure d'un placage de Co-P est constituée de grains de cobalt contenant du phosphore et qui sont délimités par des joints de grains très riches en P. Les joints de grains possèdent des teneurs en phosphore d'environ 5% atomique pour un alliage nanocristallin de Co- 1.1% P. Cette concentration est largement supérieure à la concentration globale de l'alliage. Les diagrammes en escalier obtenus pour un placage de Co-3.2%P (Figure 1.6) montrent que les joints de grains contiennent entre 16% et 26% de phosphore, ce qui est exceptionnellement élevé comparé aux 5% atomique du Co-1.1%P.

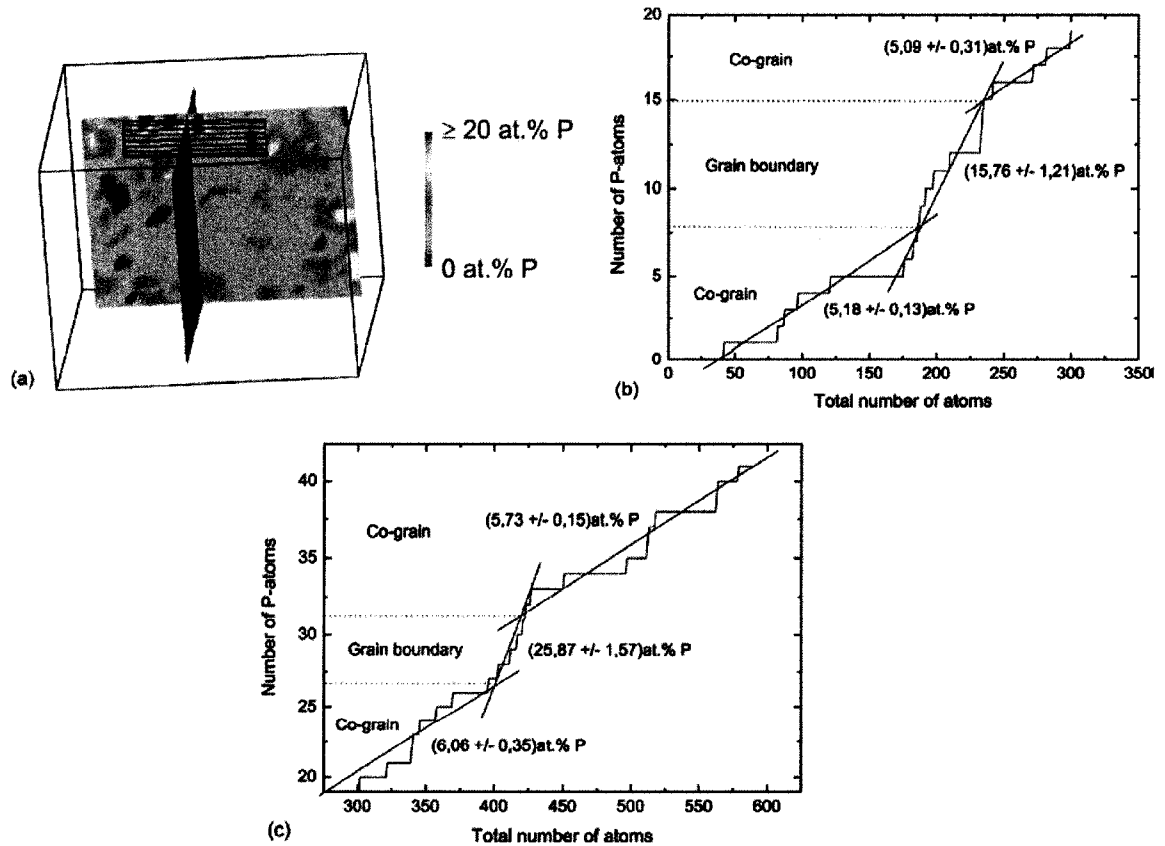


Figure 1.6: distribution spatiale du P pour un échantillon de Co-3.2% P dans l'état brut de dépôt (a) et selon deux directions perpendiculaires du volume analysé (b) et (c) [39].

1.1.3.3 Texture cristalline

Lorsque du cobalt nanocristallin est obtenu par électrodéposition, la structure cristalline brute de dépôt est purement hexagonale compact (phase ϵ) comme le montre bien la Figure 1.7. Cependant, on constate que les intensités des pics ne coïncident pas avec celles du cobalt pur en poudre qui servent de référence. Un signal beaucoup plus important pour le plan basal (0002) suggère une texture cristallographique par rapport aux standards [41, 43, 48, 49]. Cette texture est aussi observée lorsque du phosphore est allié au cobalt (Figure 1.5). Des études [39, 40] montrent que l'intensité du pic pour le plan (0002) diminue quand la teneur en P diminue. Cette amplification traduit une croissance préférentielle des grains orientés selon (002).

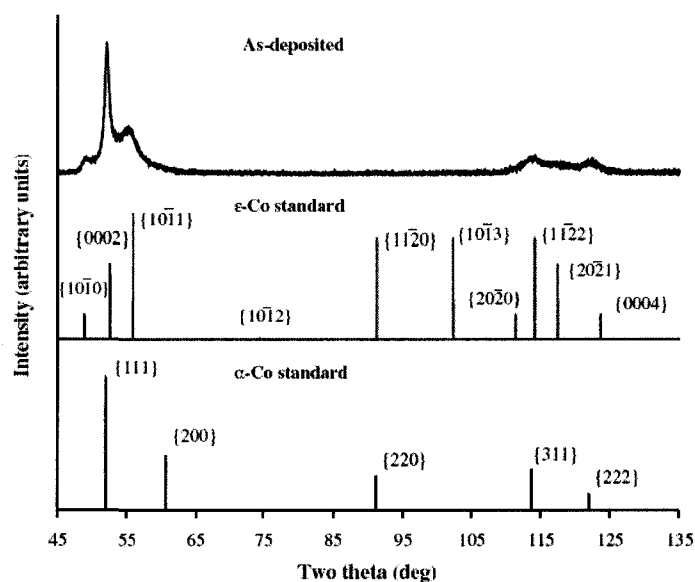


Figure 1.7 : clichés de diffraction par rayons X pour un échantillon de Co nanocristallin dans des conditions brut de placage [43]. Les standards sont obtenus à partir de poudre de cobalt ([44] pour CFC et [45] pour HC).

1.1.3.4 Propreté du dépôt

Il est impossible d'éviter la présence d'impuretés comme le H_2 , O_2 , S et C dans le placage, même si l'électrodéposition est une des méthodes de dépôt qui permet d'obtenir des métaux et alliage de très grande pureté [20]. De manière intrinsèque, le revêtement contient toujours des traces d'hydrogène et/ou d'oxygène provenant de la décomposition de l'eau

pendant le dépôt. La présence de ces gaz a un impact important quant à la diminution de la densité du placage et à l'augmentation des contraintes internes. Le carbone et le soufre proviennent généralement du bain d'électrolytes et sont le plus souvent ségrégés aux joints de grains, ce qui améliore la stabilité thermique [49, 50]. Pour ce qui est de du Co-P, la teneur en impureté est relativement faible et tend à diminuer quand la proportion de phosphore augmente ce qui explique partiellement pourquoi le Co-1.1%P possède une meilleure stabilité thermique que celui contenant 3.2% de phosphore.

1.1.3.5 Taille et distribution des grains

Dans les conditions brutes de placage, le Co-P présente une structure cristalline dont la taille des grains est de l'ordre de quelques nanomètres. Comme mentionné précédemment, il est possible de faire varier la taille des grains en modifiant les paramètres de déposition. La taille moyenne des grains des revêtements de Co-P varie entre 10 nm et 20 nm dans la littérature [39, 40, 51]. Des études montrent que la taille initiale des grains diminue lorsque la teneur en phosphore augmente [39, 40, 51]. Cette diminution est aussi observée pour le système Ni-P comme l'illustre la Figure 1.8 [46]. Différentes études montrent que la distribution de la taille des grains suit une loi normale logarithmique assez étroite [39, 40, 48, 49, 52]. Un exemple est donné pour le Co-P à la Figure 1.9.

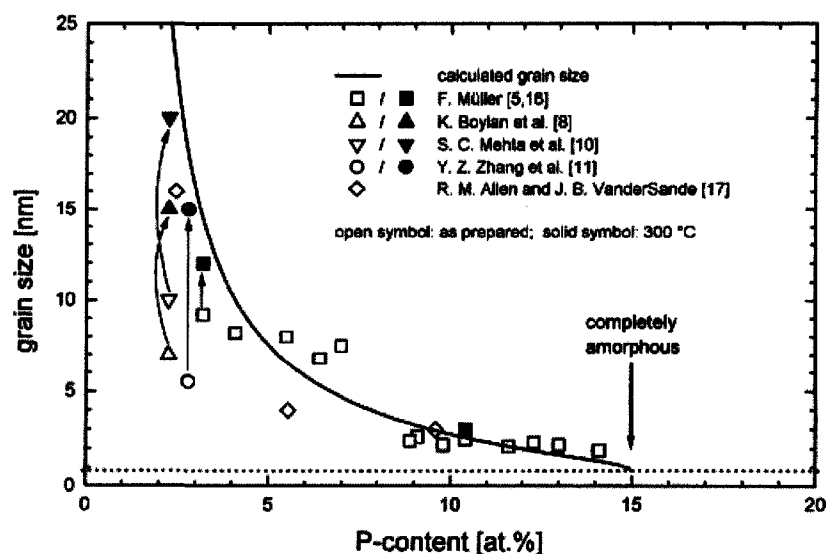


Figure 1.8 : évolution de la taille des grains du Ni-P en fonction de la teneur en phosphore [46].

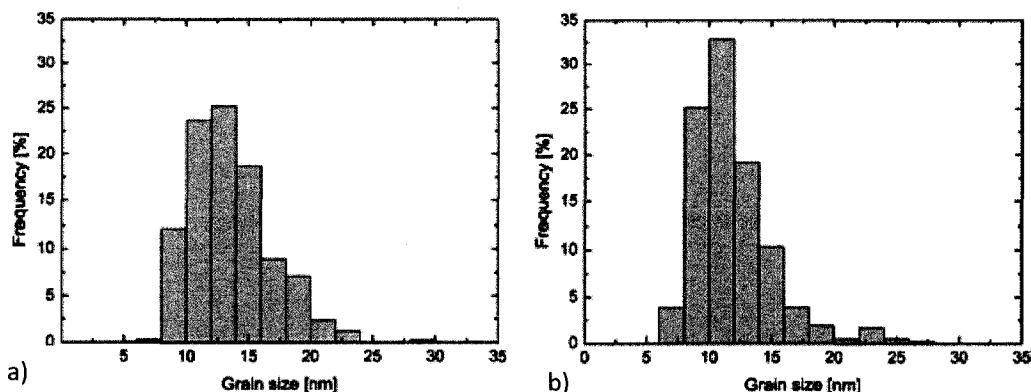


Figure 1.9 : histogrammes montrant la distribution de la taille des grains pour du a)Co-1.1 at.% P et b) Co-3.2 at.% P [39, 40].

1.1.3.6 Croissance des grains

Étant donné la très petite taille des grains, les matériaux nanocristallins sont sujets à une croissance des grains plus rapides que les microcristallins lorsqu'ils subissent un traitement thermique. Les nanomatériaux possèdent une grande densité de joints de grains qui sont très énergétiques. Ainsi, la réduction du nombre de joints de grains constitue la force motrice pour la croissance des grains puisque cela permet de stabiliser la microstructure. L'étude de la stabilité thermique du nickel nanocristallin montre que la microstructure devient instable, c'est-à-dire qu'il y a une croissance préférentielle de certains grains par rapport à d'autres, à une température aussi faible que 80°C [39, 47, 48, 52-55]. Il est suggéré que la croissance des grains intervient par la coalescence de sous-grains en éliminant les joints de grains de faible angle. Le cobalt nanocristallin, quant à lui, présente une croissance anormale des grains qu'à partir de 450°C [48]. Ce qui signifie que le cobalt offre une meilleure stabilité thermique que le nano-Ni. Il est pertinent de remarquer que ces températures de stabilité thermique dans le cas du nano-Co coïncident avec les températures de transformation allotropique (voir Figure 1.5), ce qui permet d'avancer que la croissance anormale des grains intervient simultanément avec la transformation allotropique. Cette constatation est en accord avec les observations faites par Hibbard et *al.* [48, 49].

La stabilité thermique des matériaux nanocristallins augmente en général quand ils sont alliés avec des éléments en solution solide. C'est le cas du nano-Ni lorsqu'il est allié avec

du fer, du tungstène ou du phosphore [39, 47, 54, 55]. Toutefois, une composition plus importante de phosphore abaisse les températures pour lesquelles la croissance des grains de Co-P devient instable (Figure 1.10), soit 440°C et 460°C respectivement pour l'alliage de Co-3.2%P et celui qui en contient 1.1%P [40]. En fait, ces alliages forment des précipités qui se localisent aux joints de grains et entravent le mouvement des joints de grains pendant la croissance [39, 40]. La Figure 1.11 montre que le phosphore présent dans les grains de cobalt diffuse vers les joints de grains où la teneur atteint des niveaux critiques de 33% et 50% qui sont respectivement les teneurs des phases Co_2P et CoP [39, 40]. La saturation en phosphore aux joints de grains des placages de Co-P est la force motrice pour relaxer la microstructure lors d'un traitement thermique.

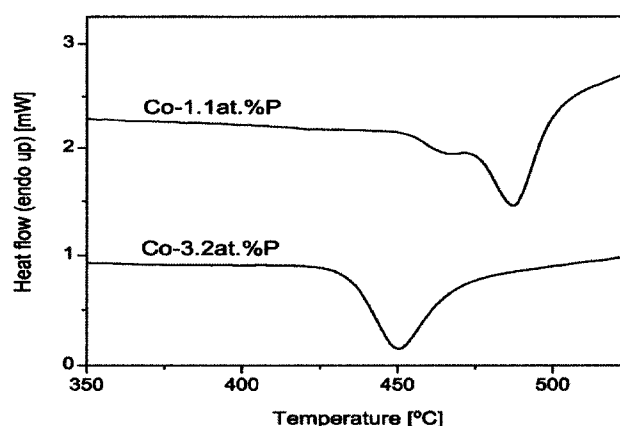


Figure 1.10 : courbes de calorimétrie à balayage différentiel pour deux alliages de Co-P avec 1.1%P at. et 3.2%P at.; le taux de chauffage est de 10°K/min [39].

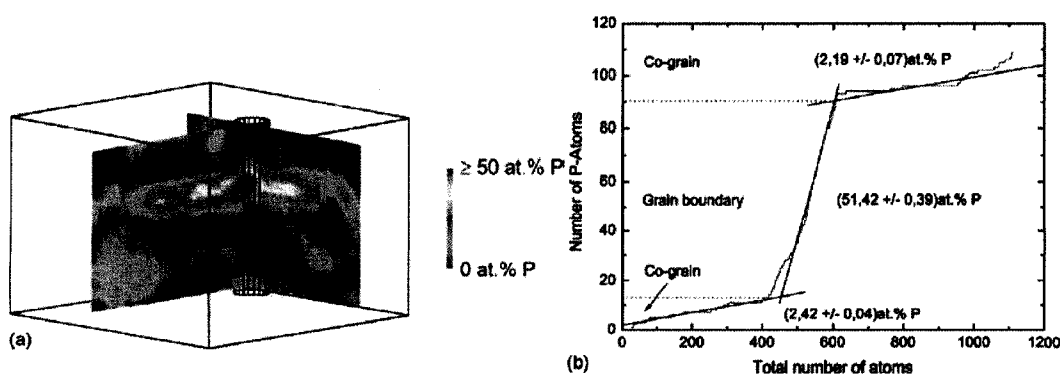


Figure 1.11 : distribution spatiale(a) et (b) linéaire du P pour un échantillon de Co-3.2% P après un recuit de 1h à 673°K [39].

La précipitation des deux phases n'est pas toujours observée. Le processus de précipitation s'effectue plus rapidement pour le Co-3.2%P et à des températures plus faibles que dans le cas où l'alliage ne contient que 1.1% de phosphore. Lorsque la teneur en phosphore de l'alliage est faible (1.1%) l'enrichissement aux joints de grains passe d'abord par la précipitation de Co_2P (33%P) et ensuite par celle de la phase hors-équilibre CoP [39, 40]. Tandis que pour une composition initiale plus importante de P (3.2%), il n'y aura que la précipitation de CoP puisque les joints de grains du Co-3.2%P contiennent déjà énormément de phosphore [40].

La croissance des grains est caractérisée par le mouvement de joint de grains. Ce mouvement peut être défini par la vitesse (v) des joints de grains qui s'exprime en fonction de la mobilité des joints des grains et de la force motrice (P) à exercer pour qu'il y ait croissance des grains [39]. Ainsi, il est possible de retarder ou inhiber la croissance des grains en diminuant soit l'un ou l'autre des facteurs influençant v . Dans le cas où il y a formation de précipités, la mobilité du joint de grains peut être affectée de deux manières. Premièrement, les précipités peuvent créer une force de traînée qui viendra ralentir le mouvement du joint de grains. Dans le cas où la ségrégation est importante, la vitesse du joint de grains peut s'exprimer comme suit :

$$v = PD/k\Psi\Gamma \quad (1.8)$$

où D est constant et représente le coefficient de diffusion du soluté dans le matériau (ici P dans Co), Ψ est la température, k la constante de Boltzman et Γ est la densité surfacique de soluté en excès dans le joint de grains qui est calculé en divisant la quantité d'atomes de soluté en excès par la surface du joint de grains [39]. Si le précipité possède une forme sphérique, il est possible d'approximer la force motrice P_m comme suit :

$$P_m \approx 4\gamma/d \quad (1.9)$$

Où γ est l'énergie superficielle du joint de grains et d est la taille des grains. Pour ce qui est du Co-P, Choi et al. [39] ont prouvé que la bonne stabilité thermique ne s'explique pas par le mécanisme de traînée (« drag effect ») car le terme $D/k\Psi\Gamma$ est trop grand pour stabiliser la

croissance des grains. C'est-à-dire que la vitesse des joints de grains est trop grande puisque la taille des grains observée au MET est bien plus petite que celle calculée.

Une autre façon de ralentir la croissance des grains est de diminuer la mobilité des joints de grains. La précipitation de Ni_3P aux joints de cristaux pour le Ni-P empêche la croissance des grains par un mécanisme d'ancrage (« Zener pinning ») [47, 54]. Toutefois, ce mécanisme est peu probable pour le Co-P puisque l'étude de Choi et *al.* [39] sur le Co-1.1%P montre que la croissance anormale des grains se produit pour une température inférieure à celle qui donne lieu à la précipitation. De plus, une réduction de phosphore en excès dans les joints de grains est observée lorsqu'il y a précipitation [39], ce qui se traduit par une vitesse des joints de grains qui augmente.

Choi et *al.* [39] ont démontré que la précipitation faisait diminuer l'énergie des joints de grains. La précipitation de P relaxe les joints de grains et abaisse γ , ce qui permet de minimiser l'énergie du système. La diminution de γ permet de ralentir le mouvement des joints de grains et inhibe la croissance [39].

Une nuance important est à apporter sur les différents mécanismes mentionnés précédemment pour expliquer l'influence des précipités sur la croissance des grains. En effet, les considérations faites sur la réduction de la mobilité des joints de grains ou bien l'abaissement de leur niveau énergie sont basés sur l'hypothèse d'une précipitation homogène à travers le volume. Toutefois, il a été montré que la précipitation est hétérogène ce qui ne permet pas d'affirmer catégoriquement que les mécanismes décrits plus haut sont valides pour les alliages de Co-P.

1.2 Propriétés mécaniques et physiques

L'étude des matériaux et alliages nanocristallins séduit de plus en plus les industries si l'on en croit les nombreuses publications au cours des ces dernières décennies. Ces matériaux possèdent des propriétés physiques et mécaniques très intéressantes provenant principalement de la réduction de la taille de leurs grains. Normalement, l'affinement des grains pour les matériaux microcristallins, c'est-à-dire dont la taille des grains est supérieure à 1 μm , est technologiquement attirant parce qu'il améliore la résistance des matériaux et leur dureté sans affecter leur ductilité [12, 13]. Avec les actuelles possibilités technologiques, l'élaboration de matériau dont la taille de grains est très fine est possible et constitue un intérêt marqué pour des applications où les propriétés mécaniques très supérieures sont demandées. Diverses études [56-58] sur le cobalt nanocristallin mentionne que les nanomatériaux possèdent généralement une contrainte d'écoulement (R_e), une dureté (H) et une contrainte maximale avant la rupture (R_{max}) plus importantes que les matériaux microcristallins. Par contre, les matériaux nanocristallins montrent des allongements à la rupture (%A), des coefficients d'écrouissage (n) et des modules d'Young (E) plus faibles que leurs homologues microcristallins.

Le Tableau 1.1 résume les différentes valeurs retrouvées dans la littérature qui regroupe des résultats qui sont aussi bien issus de travaux expérimentaux que provenant de différentes simulations. Le recours à la simulation est devenu très populaire en raison de la difficulté à identifier et comprendre les mécanismes de déformation en action par la voie expérimentale pour des matériaux présentant une microstructure aussi petite et complexe que les nanomatériaux. Les propriétés listées dans le tableau sont intimement liées aux mécanismes de déformation de ces matériaux. Il est possible de classer les mécanismes de déformation en trois catégories qui sont dépendantes de la taille des grains [13]. La déformation est gouvernée par la formation et le mouvement des dislocations dans les grains lorsque $d > 1 \mu\text{m}$ et par le glissement des grains aux joints de grains lorsque $d < 10 \text{ nm}$. Toutefois, les mécanismes de déformation sont moins compris pour des tailles de grains intermédiaires où plusieurs mécanismes ont été proposés. De plus, il a été suggéré d'ajouter des éléments tels que le phosphore à certains placages comme le nickel et le cobalt afin d'en

améliorer les propriétés mécaniques. Dans cette section, il sera question de rapporter les connaissances cumulées sur le Co, le Ni et Ni-P nanocristallins afin d'essayer de comprendre l'influence de la microstructure et de la présence du phosphore sur le comportement mécanique du Co-P.

Tableau 1.1 : quelques propriétés mécaniques du cobalt nanocristallin

Taille de grain d	Vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ [s^{-1}]	H^* [HV convertie]	E [GPa]	R_e [MPa]	R_{max} [MPa]	%A [%]	n
Résultats obtenus par simulation à 300°K [59, 60]							
7 nm	2×10^7		162	900			
10,4 nm	2×10^8		169	900			
Résultats expérimentaux [56, 57]							
12 nm	5×10^{-4}	510 ± 18	209 ± 6	1002 ± 58	1907 ± 72	6 ± 1	$0,20 \pm 0,01$
4,8 μm	5×10^{-4}	283 ± 7	223 ± 32	398 ± 19	892 ± 26	19 ± 4	$0,19 \pm 0,03$

* Micro-dureté avec une charge de 1N (100gF) et un maintien de charge de 15 secondes

1.2.1 Impact de la taille des grains

L'influence de la taille des grains sur les propriétés mécaniques des métaux a fait l'objet de nombreux travaux depuis la relation proposée par Hall et Petch dans les années 1950. Cette relation a le plus souvent été utilisée pour exprimer l'évolution de la limite d'élasticité, R_e ou σ_y , pour des matériaux microcristallin et s'exprime selon l'équation :

$$\sigma_y = \sigma_o + k_p d^{-1/2} \quad (1.10)$$

où d est le diamètre des grains, σ_o est la contrainte de friction intrinsèque du réseau cristallin et k_p est le coefficient de Petch. σ_o et k_p sont des constantes du matériau. La première constante s'exprime en MPa alors que k_p s'exprime en $Pa/m^{1/2}$. Selon la relation d'Hall-Petch, le matériau devient plus résistant à l'apparition de l'écoulement plastique lorsque les grains s'affinent. Toutefois, cette amélioration est conditionnée par la valeur de k_p , qui prend en considération

la contribution des joints entre les grains. Comme cette valeur est faible pour les matériaux de structure CFC et HC, leurs propriétés mécaniques varient peu en fonction de la taille de grain [18].

Pour les matériaux microcristallins, les joints de grains agissent simultanément comme des sources de Frank-Read et comme des barrières au mouvement des dislocations, les empêchant de passer d'un grain à l'autre [18, 61]. Lorsque la taille de grain diminue, il devient très difficile aux joints de grains de continuer à produire des dislocations car la cission nécessaire est inversement proportionnelle à la taille de grain [18]. De plus, la proportion de joints de grains augmente avec l'affinement des grains de sorte qu'il y a plus de barrières à la propagation des dislocations [18, 61, 62]. Il est donc légitime d'anticiper une amélioration des propriétés mécaniques en extrapolant la relation d'Hall-Petch pour des matériaux nanocristallins.

La littérature montre que la dureté obéit aussi à une loi de Hall-Petch pour plusieurs matériaux nanocristallins, dont le nickel [17, 63]. Pourtant, il est possible d'observer une déviation par rapport au comportement prévu par Hall-Petch lorsque la taille des grains devient plus petite qu'une taille critique, d_c . Cet écart s'exprime le plus souvent par une diminution du facteur k_p dans l'équation de Hall-Petch. D'ailleurs, une étude de Wang et al. [17] met en évidence cette déviation pour la dureté d'un placage de cobalt pur nanocristallin lorsque la taille des grains devient inférieure à 50 nm. D'autres études montrent qu'il est possible d'obtenir un facteur k_p négatif. Dans ses travaux, Zheng [64] montre une diminution de R_e du cobalt pur nanocristallin lorsque les grains deviennent plus petits que 10 nm. Ce comportement est communément appelé «effet Hall-Petch inverse».

En outre, le Tableau 1.1 indique que le module d'Young diminue avec la réduction de la taille des grains. Une tendance similaire est observée pour d'autres matériaux [65-68] comme le montre la Figure 1.12. En effet, le module d'Young est au plus bas pour un matériau amorphe car la structure cristalline n'est pas conservée à grande échelle [69]. En considérant que les joints de grains sont amorphes, le module d'Young augmente avec la taille des grains puisque la proportion de joint de grains diminue.

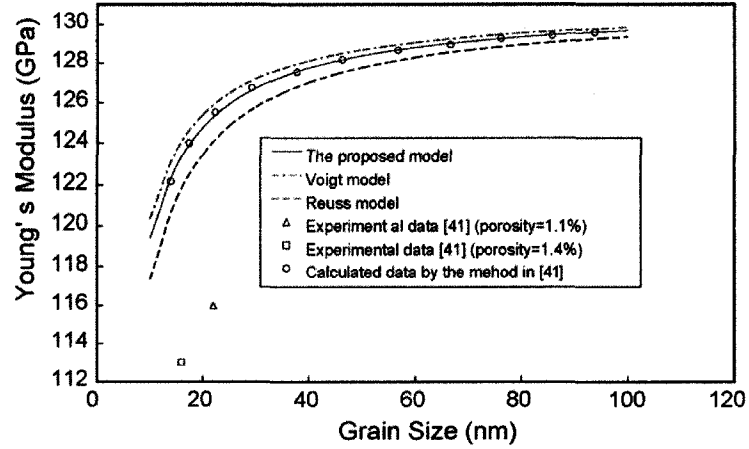


Figure 1.12 : évolution du module d'Young en fonction de la taille de grain pour du cuivre nanocristallin [67].

La relation « Hall-Petch inverse » oblige à revoir les mécanismes de déformation lorsque les grains sont plus petits que d_c . En effet, la théorie des dislocations n'est plus valide puisque la présence de plus d'une dislocation à l'intérieur des grains devient difficile à concevoir comme l'illustre l'équation développée par Wadsworth et Nieh [70] qui relie la dureté du matériau (H) et la taille de grain :

$$l_c = d_c = \frac{3Gb}{\pi(1-\nu)H} \quad (1.11)$$

où l_c est la distance critique entre deux dislocations, G est le module de cisaillement du matériau, ν est le coefficient de Poisson du matériau et b , le vecteur de Burgers caractérisant la dislocation.

Il est à prévoir que les joints de grains jouent un rôle plus prépondérant lorsque la taille des grains diminue [71]. Dans le cas du cobalt pur nanocristallin, différents mécanismes de déformation sont recensés dans la littérature pour une taille de grain avoisinant d_c , soit 10 nm [17, 56-60, 72] : le glissement aux joints de grains, la formation de segments atomiques désordonnés (« Disordered Atomic Segment »), le mouvement de dislocations partielles et la formation de faute d'empilement.

Tous s'accordent pour dire qu'en dessous de d_c , le cobalt peut se déformer par glissement des grains au niveau des joints de grains. Cependant, ce mécanisme n'est pas celui dominant en raison de la structure HC du cobalt qui présente peu de système de glissement [64]. Le cobalt microcristallin est connu pour former des fautes d'empilement. Ces dernières accommodent le grain à la déformation plastique après le passage d'une dislocation partielle. Les simulations pour le nano-Co montrent la présence de fautes d'empilement de déformation. Les dislocations partielles proviennent aussi bien des joints de grains que de l'intérieur du grain. Dans le second cas, elles sont issues de l'interaction entre les fautes d'empilement et les segments atomiques désordonnés. La présence des dislocations partielles et des fautes d'empilement est expliquée par la faible énergie de faute d'empilement du cobalt ($\gamma_{FE} = 20-64$ mJ/m²) [60, 64].

En outre, des simulations montrent l'apparition de défauts cristallin sous la forme de segments atomiques qui seraient désordonnées par rapport à l'arrangement initial [59, 60, 64]. Ces segments sont en fait des agrégats atomiques qui se forment à l'intérieur des grains. La génération de ces agrégats n'est pas liée aux dislocations [60, 64]. Selon les résultats des simulations, la présence de ses segments contribue à la déformation plastique du nano cobalt, mais leur implication n'est pas claire. Certains pensent que ces segments peuvent faciliter la formation de faute d'empilement alors que d'autre évoquent qu'ils agissent comme un point d'ancrage pour ralentir ou générer des fautes d'empilement.

Les fautes d'empilement peuvent aussi donner naissance à des macles de déformation si les deux dislocations partielles peuvent être contenues dans le grain (la distance séparant deux dislocations partielles est inversement proportionnelle à γ_{FE}). Cependant, la déformation par maclage ne fait pas l'unanimité dans la littérature. La présence de macles a été confirmée expérimentalement par les travaux de Karimpoor et *al.* [57]. Tandis que les études par simulation atomique [59, 60, 64] ne révèlent pas la présence de macles, mais plutôt des rubans de fautes d'empilement [59, 60]. Ces derniers interagiraient avec les segments atomiques désordonnés et donneraient naissance, après avoir subi une transformation allotropique HC → CFC, à des lamelles. Celles-ci seraient responsables du phénomène de consolidation [59,

60, 64] et expliqueraient la bonne ductilité du cobalt par rapport à d'autres matériaux nanocristallins [58, 72] puisque la structure CFC possède plus de plans de glissement.

1.2.2 Impact de la présence du phosphore

La présence d'un élément d'alliage comme le phosphore dans les métaux de transition, peut avoir une grande influence sur les propriétés du matériau. Il a été mentionné plus haut que le nickel possède un comportement mécanique semblable au cobalt lorsque la taille des grains diminue. La littérature réunit plus d'information sur les propriétés du Ni-P que celles du Co-P. Ainsi, il sera d'avantage question du Ni-P dans cette section même si quelques allusions au Co-P seront faites.

L'influence de l'incorporation du phosphore au nickel sur sa dureté s'opère sur deux niveaux. D'une part, des travaux montrent que la dureté du Ni-P à l'état brute de dépôt suit une relation de type «Hall-Petch inverse» avec l'affinement de la taille des grains. La réduction de la taille peut provenir de la composition de l'alliage [63, 73-75] ou bien des paramètres de déposition [69, 76]. Dans le cas du Co-P, des travaux réalisés par Integran [51] montrent que la dureté augmente de 150% lorsque la teneur en phosphore atteint 8%. Cependant, aucune diminution de la dureté au-delà d'une teneur critique n'est observée.

D'autre part, des études montrent que la dureté du Ni-P augmente lorsqu'il subit un traitement thermique approprié (Figure 1.13) [63, 73, 75, 77]. En général, un matériau possédant un élément d'alliage en solution solide produit des précipités s'il subit un traitement thermique. Ces précipités se forment aux joints de grains et viennent inhiber les mécanismes de déformation. Les différents travaux sur le sujet montrent que la précipitation est accompagnée d'une augmentation de la taille de grain, ce qui peut expliquer pourquoi la dureté suit une relation Hall-Petch inverse lorsque la teneur en phosphore augmente. Cependant, selon la teneur en phosphore, la précipitation du Ni_3P lors du traitement thermique permet d'avantage augmenter la dureté que par une simple réduction de la taille de grain. Certains auteurs pensent que la variation de la taille de grain a un impact plus important que la présence de précipités dans l'évolution de la dureté du Ni-P. En effet, une chute de la dureté est aussi observée lorsque des placages de Ni-P de différentes compositions de

phosphore subissent un traitement thermique (Figure 1.14) [73, 75]. D'autres résultats indiquent que la croissance des grains n'est pas suffisante pour expliquer ce phénomène, mais que l'évolution de la dureté est grandement influencée par le phénomène de précipitation de Ni_3P (Figure 1.13), qui est lui-même fonction de la température et de la durée du traitement thermique [73, 75, 78]. D'ailleurs, les travaux d'Integran sur le Co-P aboutissent aux mêmes conclusions [51]. Selon la théorie du durcissement par précipitation, les dislocations créées qui rencontrent un précipité doivent soit cisiller la particule, si elle est petite et cohérente cristallographiquement avec la matrice, ou bien elles doivent la contourner (mécanisme d'Orwan), si la particule est grosse et incohérente, pour qu'un matériau puisse se déformer [12, 18]. Un mécanisme de déformation dominera selon la taille des précipités qui dépend de la quantité de chaleur fournie au matériau pendant le traitement thermique.

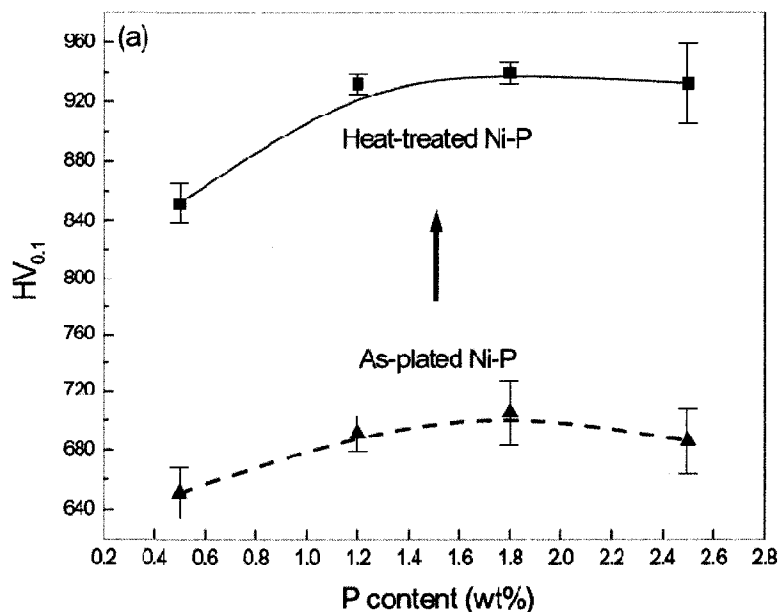


Figure 1.13 : différence de l'évolution de la dureté en fonction de la teneur en phosphore entre un placage de Ni-P brut de dépôt et traité thermiquement [63]

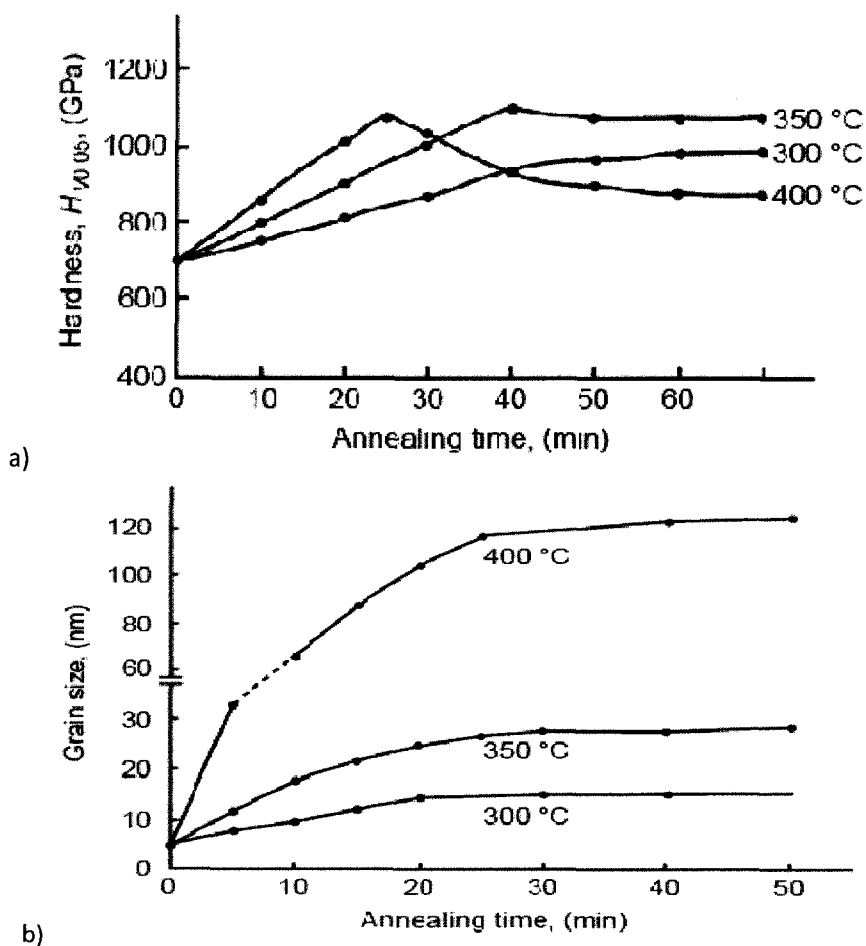


Figure 1.14 : variation de a) la dureté et de b) la taille de grain d'un placage de Ni-1,5%P en fonction de la durée du traitement thermique pour différentes températures [78].

Pour ce qui est du module d'Young, l'influence du phosphore sur n'est pas très clair car aucune étude comparative avec du nickel nanocristallin n'a été réalisée. Toutefois, il est possible d'affirmer qu'à l'instar du nano-Ni, le module d'Young du Ni-P diminue lorsque la taille de grain diminue (Figure 1.15) [69, 76].

Enfin, les travaux réalisés par Integran [51] montrent que la limite d'élasticité et la contrainte maximale à la rupture du Co-P augmentent aussi avec la présence du phosphore. Cette amélioration serait due au mécanisme de durcissement par solution solide de P dans le cobalt. En outre, une augmentation de la quantité de P cause une diminution de la ductilité du

placage. Toutefois, les allongements à la rupture obtenus au cours de ces travaux indiquent que le Co-P demeure toujours plus ductile que le chrome qui offre une ductilité de 0,1%.

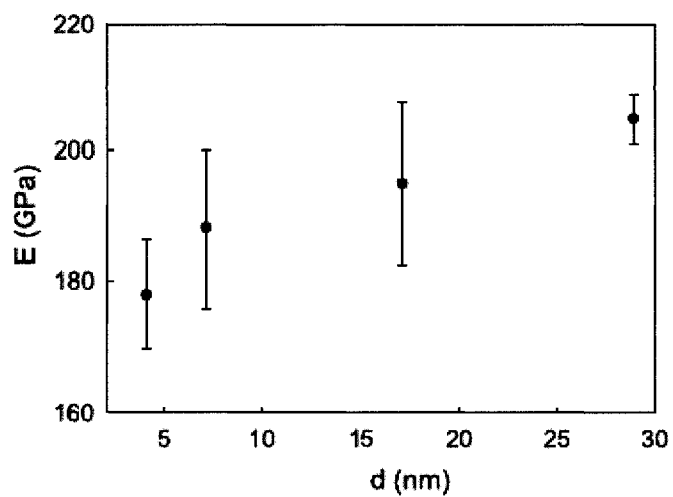


Figure 1.15 : variation du module d'Young d'un placage de Ni-2%P en fonction de la taille de grain [76].

1.3 Résistance à la corrosion

1.3.1 Corrosion du cobalt microcristallin

Le cobalt forme une couche native d'oxyde de CoO ou de $\text{CoO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ lorsqu'il est en contact avec de l'oxygène [79]. Il est alors dans un état d'oxydation de Co(II) . Quand il est immergé dans une solution aqueuse, la résistance à la corrosion du cobalt microcristallin se produit par la dissolution du métal qui dépend de la nature des électrolytes, de la composition ainsi que du pH de la solution utilisée. Selon l'agressivité du milieu, la surface du cobalt passivera en formant une couche d'oxyde dont la réactivité dictera la résistance à la corrosion du cobalt [79]. La résistance à la corrosion du cobalt est meilleure dans une solution basique ou neutre que dans une solution acide. La surface est toujours active (aucune passivation n'est montrée) dans une solution acide. La couche native d'oxyde devient alors poreuse et instable en raison d'une dissolution constante du métal du cobalt et/ou de sa couche native, tandis que la surface se passive lorsque le cobalt est dans une solution neutre ou basique. La couche de CoO s'épaissit et se stabilise freinant de manière importante le passage en solution du cobalt. La couche passivante s'oxyde davantage et forme des composés de Co(III) : le CoO se transforme en CoOOH et/ou en Co_3O_4 selon le potentiel et le pH de la solution.

1.3.2 Effet de la réduction de la taille de grain

Dans le cas des matériaux microcristallin, les joints de grains sont, dans certaines conditions, le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué; c'est de la corrosion intergranulaire. Ce type de corrosion est observé pour le cobalt microcristallin [80]. L'hétérogénéité de la microstructure occasionne l'établissement de plusieurs microcellules électrochimiques entre les joints de grains et la matrice qui favorise l'attaque des joints de grains. La corrosion intergranulaire peut être due à la présence d'impuretés dans le joint, à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants ou bien parce que le désordre cristallin dans les joints de grains augmente leur énergie par rapport à celui des grains avoisinants [18, 81, 82]. Étant donnée l'importante quantité de joints de grains dans les nanomatériaux, la résistance à la corrosion peut être très

affectée. Les différentes études sur la résistance à la corrosion du cobalt nanocristallin montrent des résultats partagés. À l'instar du cobalt microcristallin, la résistance à la corrosion du cobalt nanocristallin semble être très dépendante du pH de la solution aqueuse. Wang et *al.* [82] montre que le cobalt nanocristallin résiste mieux à la corrosion que son homologue microcristallin lorsqu'il est immergé dans des solutions alcaline de NaOH (10% massique) et neutre de NaCl (3,5% massique). D'autres études [80, 83, 84] ne montrent pas d'amélioration significative de la résistance à la corrosion avec l'affinement de la taille de grain lorsque le cobalt est testé dans une solution neutre de Na_2SO_4 et dans une solution basique de NaOH (pH de 13). Une moins bonne résistance à la corrosion du cobalt nanocristallin est observée dans une solution basique de Na_2SO_4 (pH de 10,5) [85] et dans des solutions acides de HCl (10% massique) et de H_2SO_4 (1% massique) [82]. Selon Wang et *al.* [82], cette dépendance de la résistance à la corrosion est aussi reliée à la formation et à la stabilité de la couche de passivation à la surface du cobalt. Dans des milieux neutre et alcalin, la quantité élevée de joint de grains et de défauts cristallins (joints de grains triple et quadruple) favorise la formation d'une couche d'oxyde épaisse, dense et stable par rapport à celle du cobalt microcristallin. Toutefois, ces mêmes structures deviennent des sites préférentiels de corrosion dans des solutions acides, ce qui conduit à la formation d'une couche d'oxyde fine, poreuse et instable. D'ailleurs, la surface du cobalt présente des piqûres lorsqu'elle est immergée dans la solution acide alors que la corrosion est généralisée en milieux basique et neutre.

1.3.3 Effet du phosphore comme élément d'alliage

Le phosphore peut aussi bien améliorer que détériorer la résistance à la corrosion des alliages métalliques [80, 86]. Selon sa teneur, le phosphore permet de modifier la microstructure de l'alliage. Il est possible d'obtenir un verre métallique pour des teneurs élevées de phosphore. Les verres sont des matériaux amorphes qui, dans le cas où ils peuvent passiver, montrent une résistance à la corrosion supérieure aux matériaux cristallins [80, 86]. La bonne tenue des verres métalliques est attribuée à l'absence de joints de grains et à la teneur importante de phosphore (plus de 10% massique pour le cobalt).

L'influence du phosphore sur la résistance du nano Co-P dépend de la composition de l'alliage et du milieu dans lequel il est étudié. Aucune passivation de la surface n'est observée dans le cas où le Co-P est immergé dans une solution acide [80, 86, 87]. La résistance à la corrosion du Co-P est meilleure que celle du cobalt pur et ne cesse de s'améliorer lorsque la composition en phosphore de l'alliage augmente. La meilleure tenue du Co-P est davantage influencée par la teneur en phosphore que par la réduction de la taille de grain. Il est remarqué qu'une répartition plus ou moins homogène du phosphore à la surface du placage permet de considérablement ralentir la dissolution anodique du cobalt [80, 87]. Toutefois, la surface du Co-P piquûre si un important courant anodique est appliqué. Un enrichissement en P est remarqué à la surface. Ceci s'explique par l'instabilité de la couche d'oxyde qui devient poreuse et permet une dissolution accélérée du cobalt.

En milieu basique, le Co-P forme une couche passive à sa surface. Krolikowski [86] montre que la résistance à la corrosion du Co-P microcristallin est davantage influencée par la microstructure que par la composition en phosphore. Il observe que le potentiel de corrosion est au plus bas lorsque la microstructure est soit complètement cristalline (4% massique de P) ou amorphe (au dessus de 16 %P), mais qu'il est très élevé lorsque la microstructure montre la coexistence de grains et de phases amorphes (de 8% à 14% P). Une étude [85] sur le Co-P nanocristallin montre que la présence du phosphore diminue la résistance à la corrosion du placage. Les auteurs avancent que ce résultat est principalement expliqué par la réduction de la taille de grain plutôt que par la présence du phosphore.

1.3.4 Effet du traitement thermique

L'influence du traitement thermique sur la résistance à la corrosion du nano Co-P a très peu été étudiée. La résistance à la corrosion dans un milieu acide se dégrade lorsque le nano Co-P subit un traitement thermique [87, 88]. Ce résultat est surtout expliqué par l'hétérogénéité de la distribution du phosphore dans la microstructure plutôt que par la croissance des grains. Lorsque le Co-P est chauffé à 350°C pendant 4 heures, l'excédent de phosphore dans la matrice

ségrégue aux joints de grains et précipite sous forme de phosphures (CoP et Co₂P) à plus haute température (800°C pendant 2 heures). Il s'en suit une corrosion qui est davantage localisée, ce qui explique la présence de piquûres à la surface.

1.4 Résistance à l'usure

L'usure des pièces mécaniques se produit lorsque la surface entre deux corps en contact se détériore par le mouvement relatif de ces derniers. L'usure est généralement combattue à cause de ses effets négatifs mais elle présente aussi des aspects favorables comme dans le cas de l'affûtage d'un outil. La plupart du temps, l'usure globale est due à plusieurs processus qui agissent simultanément, plus rarement à un processus bien défini et identifiable. Il existe différents mécanismes d'usure. Parmi les plus courants pour l'usure sèche, il y a l'usure par fatigue, par adhésion, par abrasion et par corrosion. Il est courant d'utiliser des revêtements pour protéger les surfaces contre l'usure qui est grandement affectée par le frottement entre les surfaces. Ainsi, en réduisant le frottement, il est possible de minimiser les dommages mécaniques et par le fait même, prolonger la durée de vie des composants.

1.4.1 Généralités

Toutes surfaces possèdent des aspérités microscopiques même si elles ont été polies. Le modèle classique de frottement par glissement admet que la force de frottement résulte de deux sources : une force d'adhésion et une force de déformation au niveau des aspérités des surfaces [89-91]. Lorsque ces surfaces sont maintenues l'une sur l'autre à l'aide d'une force normale F_N , le contact entre ces surfaces est assuré par l'ancrage d'un certain nombre d'aspérités. Ces points de jonction vont se déformer élastiquement sous la charge jusqu'à l'atteinte de la contrainte d'écoulement, σ_y , du matériau le plus mou. Alors la force normale appliquée sur les aspérités s'exprime :

$$F_N = A\sigma_y \quad (1.12)$$

Où A est le contact réel entre les deux surfaces qui est donné par la somme des surfaces des aspérités qui se touchent. Pour que le glissement ait lieu, il faut appliquer une contrainte de cisaillement, τ_y , sur les points de jonction afin qu'ils se déforment. Cette contrainte de cisaillement est le résultat d'une force tangentielle, F_T , qui s'exprime :

$$F_T = A\tau_y \quad (1.13)$$

Dès lors, il est possible d'exprimer le coefficient de friction, μ , par le rapport des forces en présence :

$$\mu = F_N / F_T \quad (1.14)$$

De nombreuses études sur l'usure sèche ont permis d'énoncer quelques postulats sur le coefficient de friction [89, 91]

- μ est proportionnel à F_N
- μ est indépendant de A
- μ dépend peu de la vitesse de glissement
- μ dépend de la rugosité des surfaces

Il faut souligner que le coefficient de friction n'est pas une propriété du matériau. Il demeure une constante seulement pour un couple de matériaux donné étant en glissement relatif dans un milieu donné. Ainsi, sa valeur dépend des matériaux considérés mais surtout du système tribologique (température, ajout de lubrifiant, humidité relative...) dans lequel il est mesuré.

Quant à la résistance à l'usure, ce concept a d'abord été présenté par Holm en 1946 basé sur des observations expérimentales [91]. Ces travaux seront repris par Archard en 1953 qui tenta de relier la vitesse d'usure avec la vitesse de glissement et les caractéristiques mécaniques des corps en contact. Il constate que le taux d'usure sèche par adhésion exprimé en perte de volume, ΔV , par unité de distance parcourue, L , varie généralement de façon linéaire avec la force normale appliquée. Toutefois, le volume usé diminue lorsque la dureté des matériaux augmente. Ces observations vont donner lieu à l'expression suivante, plus communément appelé relation d'Archard :

$$\Delta V = K \frac{F_N}{H} L \quad (1.15)$$

Où ΔV est exprimé en mm^3 , L en mm , F_N en N , H en N/mm^2 et K est un facteur adimensionnel qui représente la résistance à l'usure et qui prend en considération la sévérité de l'usure. Dans

l'industrie, on utilise le taux d'usure k' pour caractériser l'importance de l'usure. Ce facteur s'exprime en mm^3/m et indique à quelle vitesse le revêtement s'use en fonction de la distance parcourue. Ainsi, l'équation 1.15 peut se réécrire comme suit :

$$k' = K \frac{F_N}{H} = \frac{\Delta V}{L} \quad (1.16)$$

Dans une étude portant sur l'usure des métaux et l'interaction de leurs surfaces durant le glissement, Cocks [92] observa que l'usure génère des débris. Ces derniers se forment dans le plan de contact entre les deux premiers corps et provient du cisaillement du corps le plus mou. Il remarqua que lorsqu'un débris se détache du plan de contact un nouveau débris commence à se former ce qui implique que la génération de débris se déroule selon une séquence d'étapes cycliques. La présence de ce troisième corps influence la géométrie et la surface de contact entre les deux corps en mouvement

La présence des débris indique qu'il y a usure des surfaces. En outre, l'usure est plus importante si les forces de friction entre les surfaces sont élevées. D'un autre côté, un coefficient de friction élevée peu aussi être relié à une importante quantité de débris. Donc, la présence des débris, le taux d'usure et le coefficient de friction sont des phénomènes interdépendants. Le frottement entre deux matériaux varie en fonction des propriétés mécaniques, topographiques et chimiques des surfaces en contact, mais aussi des conditions environnementales dans lesquelles l'usure a lieu. Dans cette section, il est d'abord question de définir les différents mécanismes d'usure. Ensuite, le mode d'usure à trois corps est détaillé. Enfin, la littérature est résumée quant à l'influence de la nature des surfaces, des conditions de test et de la dureté des surfaces sur la formation de débris, sur le coefficient de friction et le taux d'usure.

1.4.2 Mécanismes d'usure

La plupart du temps, l'usure globale d'un mécanisme est due à plusieurs processus qui agissent simultanément. Les nombreuses formes d'usure sont classées en plusieurs groupes [89-91, 93, 94]:

- adhésive : par la formation de jonctions métalliques et par le mécanisme de grippage,
- abrasive : par déformation (labourage) ou coupe des matériaux par des corps durs,
- corrosive : formation d'un oxyde en réaction avec l'environnement
- fatigue : endommagement sous des efforts répétés

Ces mécanismes sont plus ou moins importants selon la nature des matériaux, de la topographie des surfaces, de la dureté des matériaux et des conditions environnementales d'usure.

1.4.2.1 Usure par adhésion

L'usure par adhésion intervient quand deux surfaces lisses et propres glissent l'une sur l'autre. L'adhésion pendant le mouvement est assurée par le soudage en phase solide des deux surfaces en contact. Les métaux, s'ils sont mutuellement solubles, collent plus facilement les uns aux autres. De plus, la sévérité de l'usure sera plus importante lorsque la différence de dureté entre les surfaces en contact diminue. Généralement le coefficient de friction est élevé et de brusques changements de régime d'usure peuvent résulter de légères modifications des paramètres. L'aspect que présentent les surfaces usées par adhésion montre une couche de transfert constituée de débris solidement soudés sur l'une et/ou l'autre des surfaces. La couche de transfert la plus épaisse se trouve habituellement sur la surface la plus dure. La surface présente des stries qui sont chaotiques, avec des traces d'arrachements caractéristiques de l'usure adhésive. Le stade suivant est le grippage qui est signe d'une usure sévère.

Pour limiter l'usure adhésive il faut choisir des couples de matériaux n'offrant aucune affinité chimique afin de réduire la tendance au grippage. L'utilisation de surface rugueuse permet de

répartir la charge et de diminuer le grippage. Dans le cas d'une surface plane, l'échauffement est concentré sur des zones étroites et le contact est prolongé, ce qui favorise le grippage. L'utilisation de métaux de duretés trop voisines augmente l'aire de contact et les risques de grippage. Une haute limite d'élasticité, une bonne différence de dureté limitent l'adhésion. Le matériau le plus dur doit être le mieux poli pour ne pas limer l'autre mais aussi pour limiter la déformation des aspérités.

1.4.2.2 Usure par abrasion

Cette forme de dégradation est généralement combattue car elle est très sévère, mais aussi utilisée dans d'autres situations comme pour l'usinage et le polissage de pièces. L'usure par abrasion peut résulter des protubérances d'une des pièces ou des particules qui circulent dans l'interface. On peut distinguer deux modes d'usure par abrasion :

- l'abrasion à deux corps, dans laquelle la pièce la plus dure « râpe » la plus tendre,
- l'abrasion à trois corps, dans laquelle des éléments plus durs que les pièces en présence s'incrusteront dans les pièces les moins dures.

L'usure à trois corps intervient quand les débris restent suffisamment longtemps entre les surfaces afin d'acquies, par des phénomènes d'écrouissage et d'oxydation, une dureté supérieure à celle des matériaux en présence.

Les surfaces ayant subi de l'usure abrasive présentent des sillons de profondeur variable, parallèles au déplacement. Les dégâts causés par l'usure abrasive sont une combinaison du labourage et de la coupe des surfaces (Figure 1.16). La surface est d'abord labourée, ce qui crée des sillons sous l'effet de la déformation plastique. Si la contrainte appliquée dépasse les capacités de déformation du matériau le plus mou, l'usure abrasive entraîne l'enlèvement des microcopeaux. La formation des débris est assurée par le détachement de matière provenant des bourrelets latéraux des sillons après plusieurs passages ou directement de la formation de microcopeaux.

La perte de matière dépend à la fois du matériau usé et de la dureté de l'abrasif. L'usure dépend des vitesses relatives des surfaces et des débris, de leur forme et de leur

dureté. Le taux d'usure varie selon que les contraintes sont faibles ou fortes, les charges agissent directement ou indirectement, en brisant ou en déformant les grains abrasifs. L'usure croît avec la taille de débris et la sévérité varie selon la forme des arêtes du débris. Des débris arrondis attaquent moins sévèrement la surface que des arêtes tranchantes. Le mode d'usure passe du labourage à la coupe quand l'angle d'attaque dépasse un angle critique.

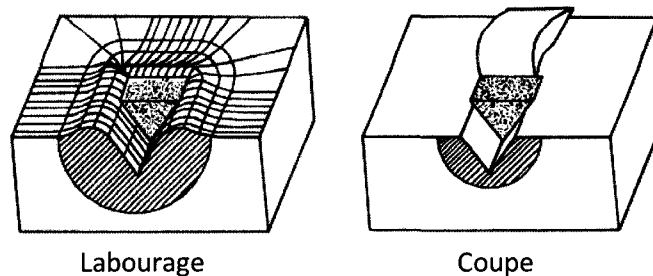


Figure 1.16 : schématisation des dommages occasionnés par l'usure abrasive a) par déformation plastique en formant des stries de labourage et b) par l'enlèvement de matière sous forme de microcopeaux [93].

Généralement on diminue l'abrasion en augmentant la dureté superficielle sur une profondeur importante. L'usure croît dès que la dureté de l'abrasif atteint 0,8 fois celle de la surface usée sinon le débris se déforme sous la contrainte. L'écrouissage augmente la dureté et la résistance à l'usure. Une meilleure résistance à l'oxydation et à la corrosion donne moins d'oxydes abrasifs et améliore la résistance à l'usure abrasive.

1.4.2.3 Usure par corrosion, usure chimique

La corrosion n'est pas directement liée aux mouvements des pièces, mais elle interagit avec le frottement. Les surfaces réagissent avec les environnements agressifs. L'attaque chimique ou électrochimique est en général d'abord rapide, puis ralentie par la formation de films plus ou moins protecteurs qui peuvent passiver les matériaux et stopper, du moins provisoirement, le processus de corrosion.

Le frottement peut accélérer la corrosion s'il élimine des films d'oxydes peu résistants, ce qui augmente le taux d'usure. Inversement, la corrosion peut réduire le coefficient de friction et

améliorer la résistance l'usure car les couches superficielles d'oxydes qui sont durs peuvent diminuer l'adhésion entre les surfaces. Toutefois, ils risquent de favoriser l'abrasion s'ils se détachent sous forme de débris.

1.4.2.4 Fatigue

L'usure par fatigue est lente et habituellement masquée par l'abrasion ou l'adhésion. Elle est induite par le frottement de roulement ou de roulement avec glissement sous fortes charges répétées. Les aspérités recevant des pressions cycliques se dégradent par fatigue, même lorsqu'elles sont séparées par un lubrifiant. Lors du contact de deux corps, le cisaillement est maximal à une certaine profondeur sous la surface. Cette zone de cisaillement se déplace sous la surface, créant un endommagement progressif à partir de défauts localisés ou de joints de grains par la création de fissures normales à la surface.

Pour minimiser l'usure par fatigue, il faut diminuer les contraintes au contact et réduire le frottement en évitant absolument l'adhésion pour réduire la transmission des efforts vers le matériau. On doit aussi utiliser des matériaux avec aussi peu de défauts que possible et une bonne ténacité afin de minimiser la propagation de fissure. On choisira des traitements augmentant la dureté afin de retarder la formation de fissures et engendrant des contraintes résiduelles de compression afin de ralentir la propagation de fissure.

1.4.3 Usure à trois corps

Dans le cas d'usure sèche des métaux dans un milieu ambiant, l'usure par adhésion, par abrasion et par fatigue sont les plus courants. Ces formes d'usure sont le plus souvent assistées d'usure par corrosion reliée à la réactivité avec l'environnement. Toutefois la présence de débris dans le plan de contact vient grandement influencer le comportement en usure. C'est pourquoi l'usure à trois corps sera davantage détaillée dans cette section.

Cocks [92] remarqua que l'usure génère des débris qui se forment dans le plan de contact entre les deux premiers corps. La nature chimique des débris consiste, la plupart du

temps, en un mélange des matériaux constituant les corps en mouvement [95]. Si les débris demeurent dans le plan de contact, ils participent à l'usure entre les deux surfaces en mouvement et deviennent alors le troisième corps du système étudié. Ceux-ci sont formés à partir des particules détachées provenant du corps le moins résistant. Les débris d'usure proviennent aussi de l'arrachement et de la fragmentation de la couche de transfert (processus d'usure adhésive). Des études [93, 96] montrent qu'en fonction de leur nature physico-chimique, de leur forme et leur taille, les débris engendrent une usure abrasive plus ou moins sévère se manifestant par l'apparition de rayures, de microsillons sur la surface de frottement. Ce type d'usure se traduit par un enlèvement de matière (rupture) accompagné par un effet de labourage (déformation plastique).

D'autres travaux ont relié l'évolution du coefficient de friction durant un test d'usure en fonction de la taille et de la forme des débris. Le coefficient de friction d'un système d'usure à trois corps peut être maintenu à de faibles valeurs lorsque les débris sont systématiquement enlevés de l'interface de contact. Généralement, le coefficient de friction augmente significativement dès qu'il y a formation de la première grosse particule comme le montre la Figure 1.17 pour un couple Ti-Ni testé avec une configuration pion-disque [97]. Le coefficient de friction est relativement faible au début du test et augmente graduellement vers un maximum. En cours de route, à partir du minimum 1, l'augmentation de μ est expliquée par la présence d'un débris d'usure qui reste coincé à l'interface de contact [97-101]. Plus tard, le coefficient de friction se stabilise où l'on remarque que les débris passent par des étapes cycliques d'agglomération et de désagrégation.

Les coefficients de friction les plus importants sont observés pour les gros débris et inversement quand les débris sont petits [97, 99]. Les mécanismes par lesquels s'assemblent les particules sont compliqués et peuvent être expliqués par l'adhésion entre les débris et/ou par ancrage mécanique [97].

Quant à la forme des débris, il existe plusieurs modèles. Cock [92] propose que les débris s'agglomèrent sous une forme sphérique alors que Sasada et *al.* [95] ont présenté un modèle suggérant une agglomération sous forme de flocon allongé résultant des efforts de cisaillement. On observe les deux formes de particules : une plus ou moins sphérique de petite

taille qui se trouve à l'extérieur de la trace, et l'autre relativement plat de plus grande taille qui se trouve dans la trace. La taille relative de chacune des formes de débris suggère que les débris commencent avec une forme sphérique (après détachement de la surface) et s'aplatissent sous l'effet de la contrainte par déformation plastique [99]. Toutefois, si les particules demeurent angulaires et si leur dureté est suffisante pour résister à la déformation, ils rayeront la surface comme des abrasifs.

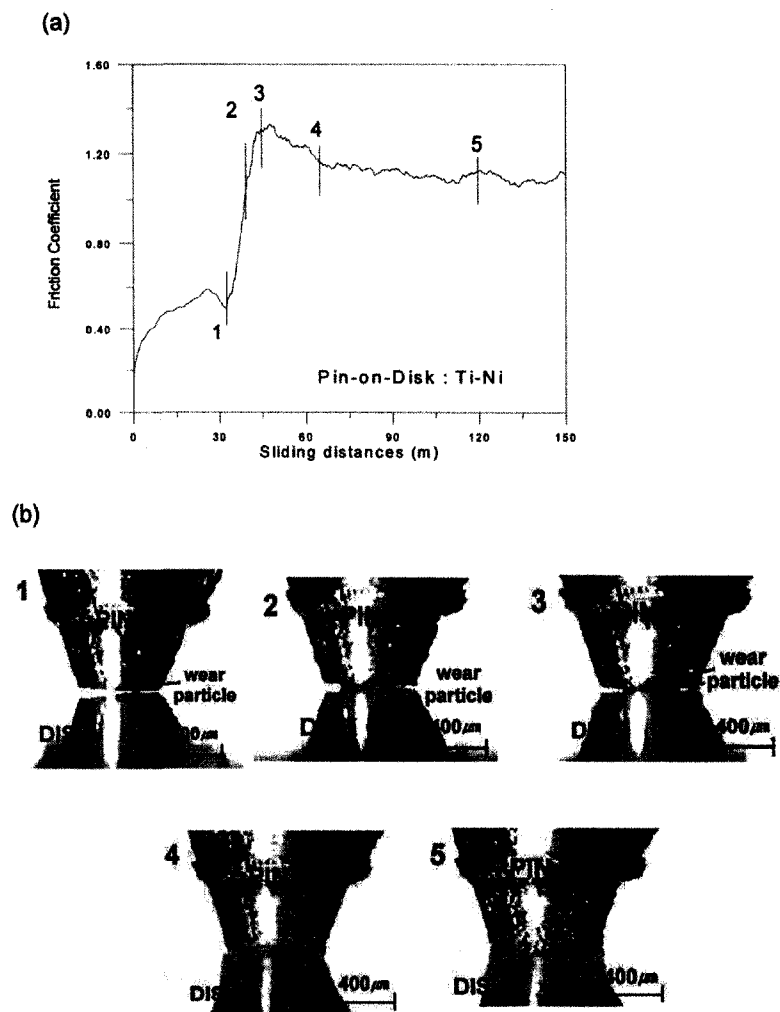


Figure 1.17 : évolution du a) coefficient de friction et b) de l'interface d'un système d'usure de Ti-Ni [97].

1.4.4 Nature des surface

La force de friction se manifestant à l'interface entre deux matériaux dépend de la charge appliquée, de la surface de contact et des propriétés mécaniques des aspérités. Il est cependant difficile de prédire les forces de friction en jeu puisque les propriétés mécaniques des aspérités et la surface de contact dépendent de plusieurs facteurs. En effet, les surfaces ne sont généralement pas «propres» et peuvent être constituées d'une couche d'oxyde naturelle, de molécules chimisorbées ou d'une couche de contaminant [102]. De plus, l'aire réelle de contact est souvent plus petite que l'aire apparente car les surfaces ne sont jamais totalement polies. C'est parce que le frottement est intimement lié à la topographie et à la physico-chimie des surface que ces deux aspect sont traités dans cette partie.

1.4.4.1 Topographie

Toutes les surfaces présentent une certaine rugosité. Il est important de distinguer deux éléments qui caractérisent la topographie des surfaces : les ondulations et la rugosité (Figure 1.18) [102]. Les ondulations sont des particularités géométriques macroscopiques et périodiques de la surface, provenant essentiellement des imperfections d'usinage, et dont la périodicité est caractérisée par une longueur d'onde moyenne ou pas moyen, A_o , de l'ordre du millimètre. La rugosité est caractérisée par des micro-ondulations qui sont le résultat des vibrations de hautes fréquences qui accompagnent le passage des outils coupants et l'enlèvement de la matière. Ces micro-ondulations sont des défauts apériodiques ou pseudopériodiques de pas A_R mesurant près d'un micron.

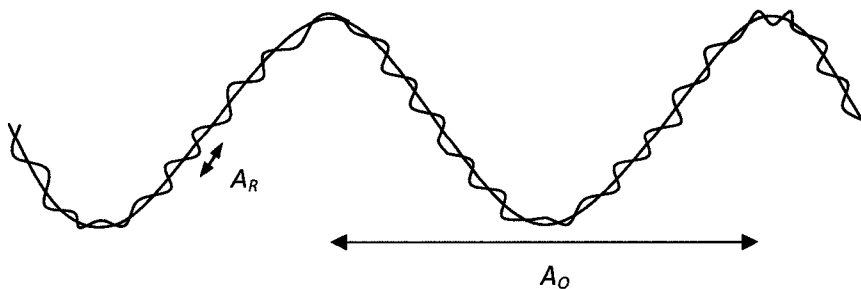


Figure 1.18 : illustration représentant l'ondulation et la rugosité d'une surface

Des travaux [99, 100, 103] montrent que les surfaces ondulées, constituées de plusieurs séries de microsillons disposées parallèlement ou orthogonalement les unes aux autres, agissent comme un lubrifiant. D'une part, les sillons limitent le labourage de la surface, ce qui réduit la production de débris. D'autre part, la géométrie des ondulations facilite l'évacuation des débris de la trace d'usure ce qui retarde leur agglomération (Figure 1.19) et donc diminue le coefficient de friction. Ainsi, l'usure en volume intervient beaucoup plus tardivement que dans le cas d'une surface plane.

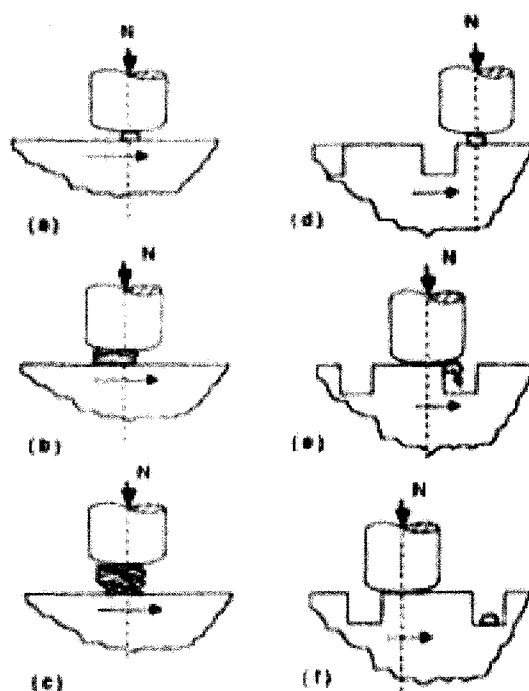


Figure 1.19 : mécanisme d'agglomération des débris dans le cas de surfaces planes (a-c) et évacuation des débris diminuant le phénomène d'agglomération pour des surfaces ondulées (d-f) [99].

Toutefois, le comportement en friction est partagé lorsqu'on s'attarde sur la rugosité. La forme et la taille des aspérités jouent un rôle important dans les mécanismes de friction et d'usure. Svahn et *al.* [104] ont observé une augmentation du coefficient de friction ainsi que du taux d'usure quand des billes d'acier glissent sur des disques de plus en plus rugueux de

carbone amorphe contenant du chrome. Selon les auteurs, les particules s'accumulent rapidement entre les aspérités. Cette augmentation est d'autant plus marquée quand un matériau mou frotte sur un matériau dur et rugueux. [105]. Cependant, Ohana et *al.* [103] constatent, en étudiant l'influence de la rugosité sur l'usure de revêtements de diamant synthétiques «DLC» (Diamond Like Carbon) ayant des finis de surface différents, que le revêtement ayant la surface la moins rugueuse a subi des dommages plus sévères que la surface la plus rugueuse. Ce comportement, qui est indépendant de la force normale appliquée, est principalement expliqué par la nature adhésive du contact lorsque la surface est moins rugueuse [89, 91]. Cependant l'usure de la bille augmente avec la rugosité du substrat et avec la force appliquée.

1.4.4.2 Nature chimique des matériaux

La théorie de l'adhésion met beaucoup d'emphasis sur la nature adhésive du contact entre les aspérités qui est fonction de la compatibilité chimique des surfaces [91]. Il est généralement accepté que les couples de matériaux ayant de grandes solubilités vont plus facilement former des «microsoudures» (Figure 1.20). Ainsi, les surfaces vont davantage «coller» l'une à l'autre occasionnant des taux d'usure et des coefficients de friction plus importants que ceux des couples de matériaux incompatibles chimiquement.

L'affinité chimique est souvent mentionnée pour expliquer la formation de débris lors de l'usure adhésive. Toutefois, des études montrent que la ductilité et la dureté semblent davantage influencer l'ancrage des débris à l'agglomérat que leur affinité chimique [97, 99]. Ces études montrent qu'un couple de matériau présentant le plus grand écart de dureté, indépendamment de leur compatibilité métallurgique, forme des débris beaucoup plus grands que le couple ayant des duretés similaires. Cette différence est principalement expliquée par la déformation plastique plus importante dans le cas où un matériau est beaucoup plus dur que l'autre [99].

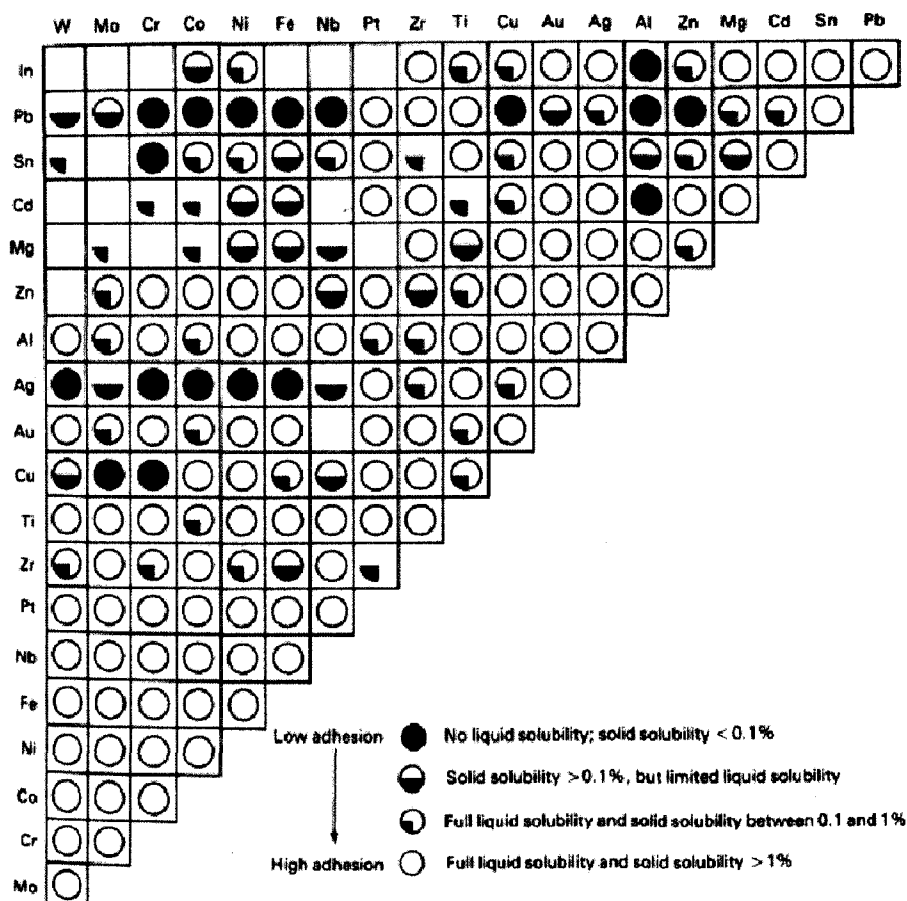


Figure 1.20 : importance de la force d'adhésion pour des couples de matériaux en fonction de leur solubilité réciproque [91].

1.4.4.3 Cristallographie

Pour des raisons qui ne semblent pas totalement claires, la structure cristalline joue un rôle dans le comportement en usure. En effet les métaux ayant une structure hexagonale compacte (HC) montrent des résistances à l'usure supérieures aux structures cubique centrée (CC) et cubique à faces centrées (CFC) [89, 91]. La différence entre les HC et les CFC est d'autant plus surprenante que le nombre de coordination est identique, soit 12 atomes voisins par atomes. Il est suggéré que c'est la résistance à la déformation plastique qui est en cause [91, 106]. Le métal hexagonal compact possède 5 systèmes de glissement contrairement aux CFC qui en possèdent 12. Ce nombre limité de système de glissement limite l'accommodation

des surfaces ce qui crée beaucoup de discontinuité dans le contact (Figure 1.21). Ces dernières réduisent la surface réelle de contact et favorisent l'oxydation des surface ce qui limite l'adhésion entre les aspérités. Selon Buckley [106], les coefficients de friction obtenus sous vides sont les plus faibles pour les plans de contact ayant les plus grandes densités atomiques, soit les plans (111) pour les CFC et les plans basaux pour les hexagonaux compacts

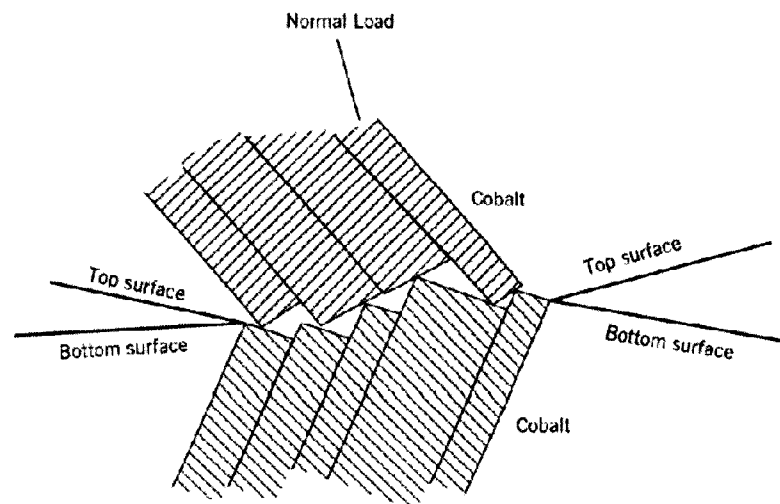


Figure 1.21 : schématisation de la déformation plastique pour les métaux hexagonaux. Les deux surfaces ne s'accommodent pas parfaitement en raison du nombre limité de plans de glissement, ce qui réduit l'adhésion entre les surfaces [91].

D'autres travaux ont aussi étudié le comportement des ces différentes structures cristallines en fonction de la température [89, 106, 107] où il est remarqué que, contrairement aux matériaux CC et les CFC, le coefficient de friction demeure inchangé pour des matériaux hexagonaux compact avec une variation de la température. Toutefois, une étude sur le cobalt montre que le coefficient de friction augmente lorsque la température dépasse 300°C [106] en raison de sa transformation allotropique (HC → CFC).

1.4.5 Paramètres environnementaux des tests

Des études [108-110] montrent que le taux d'usure est influencé par la vitesse de déplacement et la force appliquée. Dans un système pion-disque, le temps pendant lequel les

aspérités des deux surfaces sont en contact diminue quand la vitesse angulaire du disque augmente. Cette diminution permet ainsi de diminuer le taux d'usure. Ce dernier augmente cependant avec F_N puisque la surface totale de déformation s'élargie.

La nature du mouvement influence aussi le comportement de friction. Les tests d'usure bidirectionnelle montrent des coefficients de friction ainsi que des taux d'usure inférieurs à ceux obtenus dans le cas de tests d'usure unidirectionnel [97, 98]. Cela est attribuable au fait que le mouvement bidirectionnelle facilite l'effritement des débris ce qui diminue la tendance à l'agglomération.

L'environnement dans lequel se produit l'usure dicte le comportement de friction. Généralement, les surfaces sont rarement propres et dans l'atmosphère, elles sont instantanément recouvertes d'une couche adsorbée formée surtout d'oxygène. Ces couches ne sont pas épaisses, de l'ordre de quelques nanomètres, mais leur présence est suffisante pour altérer le comportement en friction des surfaces. Des tests d'usure réalisés sous une atmosphère d'argon, sous vide (10^{-6} torr) et à l'air ambiant sur des placages nanocristallins de Ni-P, de Ni et de Co [17, 74, 77, 111] ont montré que le coefficient de friction ainsi que le taux d'usure sont plus faibles pour les tests en présence d'oxygène. Les résultats indiquent la présence d'un film d'oxyde qui est plus important à l'air ambiant. Cette couche d'oxyde agit comme un lubrifiant solide qui permet de réduire les forces de friction entre les corps en mouvement. L'avantage des oxydes est que leurs résistance au cisaillement est moins grande que celle des métaux, ce qui permet de réduire les forces transmises à la surface et donc le coefficient de friction. Toutefois, la dureté de l'oxyde doit être tout au plus trois fois plus importante que celle de son métal pour qu'il agisse comme un lubrifiant solide [91]. Sinon, les débris agissent comme des abrasifs endommageant la surface au lieu de la protéger.

1.4.6 Influence de la dureté

La dureté a un impact direct sur le comportement en friction et en l'occurrence sur la formation de débris. Le mécanisme d'agglomération, qui est à l'origine de l'augmentation du coefficient de friction, est ralenti quand les débris sont durs et fragiles étant donné que

l'agglomération des débris est favorisée par l'ancrage mécanique et l'accommodation des aspérités [99]. Par conséquent, le coefficient de friction sera plus bas lorsque les matériaux sont plus durs. Une étude sur les aciers [101] montre que le coefficient de friction varie avec la distance parcourue. Durant le test d'usure, la dureté de la surface peut augmenter par les passages répétitifs de la bille qui écrouissent la surface. Ce phénomène d'écrouissage est aussi mentionné dans les travaux de Shafiei et Alpas [111] portant sur le comportement en usure du Ni nanocristallin. Par ailleurs, l'augmentation de la dureté de la surface pendant l'usure peut dans certains cas être expliquée par la présence de précipités. Dans le cas d'alliage comme le Ni-P, le traitement thermique permet d'augmenter la dureté de l'alliage par précipitation. Lors de l'usure, la température au point de contact peut atteindre 500°C ce qui est suffisamment élevé pour activer la précipitation de Ni₃P qui s'opère à 400°C [74, 77].

Une dureté élevée permet de réduire le taux d'usure. Plusieurs travaux ont exploité cette voie pour améliorer la résistance à l'usure de certains matériaux [17, 63, 73-75, 111-113]. Comme il l'a été mentionné à la section 1.2, il est possible d'augmenter la dureté pour les nanomatériaux possédant un élément d'alliage durcissant soit en affinant la taille de grain ou bien en effectuant un traitement thermique qui permet un durcissement par précipitation. Plusieurs travaux ont montré que la dureté est dépendante de la taille de grain selon la loi de Hall-Petch. Farat et *al.* [114] ont proposé une relation d'Archard modifiée à partir de travaux réalisés sur de l'aluminium nanocristallin pour exprimer le taux d'usure en fonction de la taille de grain. La dureté dans l'équation 1.15 est réécrite dans le formalisme de Hall-Petch afin d'inclure l'influence de la taille de grain. Cette relation s'exprime comme suit :

$$\Delta V = \Delta V_0 + K \left[\frac{F_N}{(H_0 + k_p d^{-0.5})} \right] \quad (1.17)$$

Le terme ΔV_0 représente la partie du volume d'usure qui est indépendant de la taille de grain. Ce comportement est aussi observé pour le nickel nanocristallin [17, 63, 111, 112]. Toutefois, le volume d'usure ne diminue pas toujours avec la taille de grain. Au même titre que la dureté, certains matériaux présentent un comportement inverse à celui prédit par la relation d'Archard modifiée alors que le taux d'usure augmente avec une diminution de la taille de grain. C'est le cas du nano cobalt [17] et du Ni-P [73-75].

Pour ce qui est du durcissement par précipitation, il a été montré dans la section 1.2 que la dureté dépend de la teneur en P dans le cas du Ni-P et du Co-P pour des conditions aussi bien à l'état brut de dépôt que lorsque traité thermiquement. Dans le cas du Ni-P nanocristallin, le durcissement par précipitation permet d'améliorer la résistance à l'usure comme le montre la Figure 1.22.

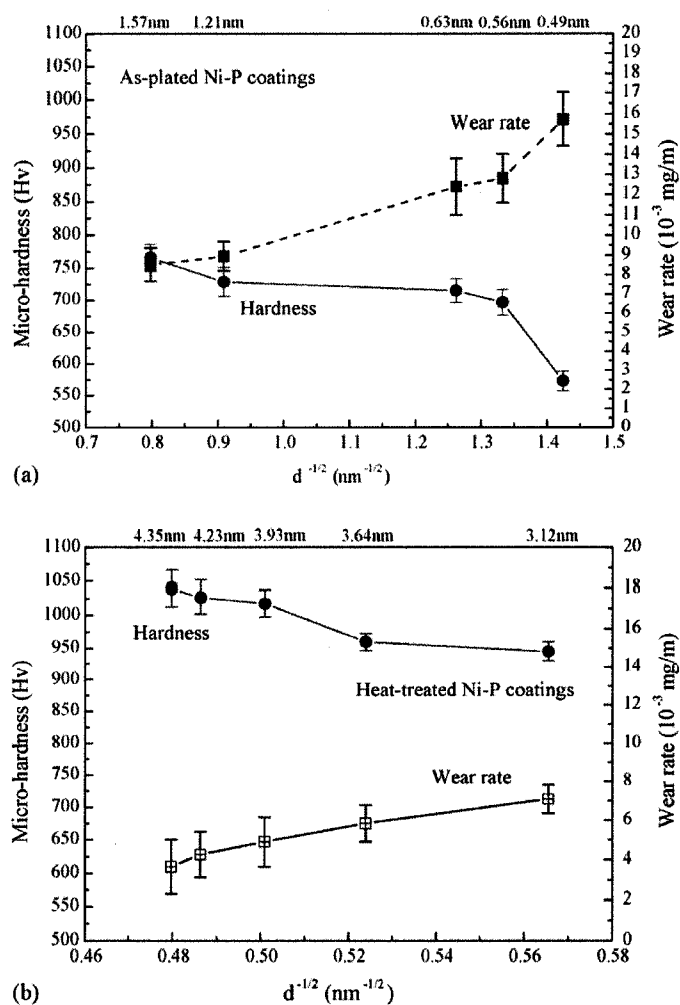


Figure 1.22 : relation entre la dureté et le taux d'usure en fonction de la taille de grain pour un alliage de Ni-P nanocristallin a) brut de dépôt et b) traité thermiquement à 400°C pendant 1 heure [73].

1.5 La tribocorrosion

La tribocorrosion est la dégradation des surfaces métalliques issue de l'interaction de phénomènes mécanique et chimique (ou électrochimique) pendant le frottement de surfaces exposées ou immergées dans des environnements corrosifs [11, 115-126].

La plupart des métaux réagissent spontanément dans des solutions aqueuses et forment des couches superficielles d'oxyde de quelques nm d'épaisseur. Ces couches passives constituent une barrière séparant le métal de la solution et, donc, elles protègent le métal de base contre la corrosion. Il existe deux mécanismes qui conduisent à la perte de matière d'un métal placé dans des conditions de tribocorrosion : l'usure mécanique et la corrosion accélérée par l'usure. Le premier mécanisme implique l'enlèvement de matière par le frottement des aspérités entre les surfaces. La corrosion accélérée par l'usure résulte du fait qu'une aspérité frottant sur une surface métallique produit une trace qui expose de nouveau le métal de base dont la susceptibilité à la corrosion est importante.

À cause de la synergie possible entre les facteurs chimiques et mécaniques, le comportement en tribocorrosion ne peut pas toujours être prédit à partir d'expériences isolées d'usure et de corrosion. L'immersion d'un échantillon dans une solution électrolytique dans des essais de tribocorrosion permet la caractérisation in situ de la réactivité superficielle du métal et son évolution pendant le frottement. Les tribomètres utilisés permettent un mouvement unidirectionnel ou bidirectionnel selon des configurations de type « bille sur disque » ou « bille sur plan ». L'état de surface peut être suivi par des différentes techniques électrochimiques comme des mesures de potentiel en circuit ouvert, des mesures de polarisation et des mesures d'impédance. Les mesures électrochimiques sont souvent accompagnées de mesures mécaniques in situ, comme l'enregistrement de la force de friction pendant le glissement, mais aussi des mesures d'émission acoustiques révélant la formation de fissure. Généralement, la surface est caractérisée pendant et après le test de tribocorrosion avec des techniques de caractérisation comme la spectroscopie Raman, la diffraction par rayons X et par microscopie électronique à balayage. De cette façon, il est possible de relier des

différentes observations afin d'avoir une vue d'ensemble sur les différents processus de dégradation et de protection ayant lieu pendant la tribocorrosion des surfaces métalliques.

La tribocorrosion est un phénomène encore mal connu dont l'étude est très récente. D'ailleurs aucune étude n'est recensée sur le cobalt ou le nickel nanocristallins ainsi que sur le nano Co-P et nano Ni-P. Cependant, quelques études révèlent que la couche passive à la surface des échantillons testés en tribocorrosion est continuellement détruite et reformée après chaque passage de la bille. Ainsi, la tenue en tribocorrosion d'un métal sera liée à la qualité sa couche d'oxyde (épaisseur, densité, dureté et composition chimique) et de la manière qu'elle se comporte sous les effets simultanés du frottement et de la corrosion.

CHAPITRE 2: MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

2.1 Les matériaux

Dans ce travail, le nano cobalt-phosphore est comparé à d'autres revêtements utilisés dans l'industrie aéronautique pour des fins différentes. Ces revêtements sont appliqués sur plusieurs matériaux étant donné leur utilisation différente. Dans cette section sera détaillé la nature des placages testés ainsi que les substrats qui sont employés.

2.1.1 Les placages

Les différents revêtements étudiés sont le chrome, le cadmium et l'Alseal. Leur spécification ainsi que les conditions de placage sont précisées dans les paragraphes suivants.

2.1.1.1 Le nano Co-P

Les placages de Co-P ont été réalisés par la compagnie Integran (Mississauga, ON) par électrodéposition pulsée. Les paramètres de dépôt ne peuvent malheureusement pas être divulgués, mais la technique est expliquée dans la revue de littérature. Dans ce travail, l'influence de l'épaisseur du placage est étudiée ainsi que l'impact du traitement thermique. Pour ce faire, trois épaisseurs moyennes sont plaquées : 10 μm , 120 μm et 280 μm . Certaines de ces épaisseurs ont subi un traitement thermique à 260°C (500°F) pendant 24 heures alors que d'autres sont restés dans un état brut de dépôt.

2.1.1.2 Les autres revêtements

Le nano cobalt-phosphore est comparé à d'autres revêtements utilisés dans l'industrie aéronautique qui sont le chrome, le cadmium et l'Alseal. La majorité de ces revêtements sont obtenus par voie électrochimique; c'est le cas du chrome et du cadmium. Quant à l'Alseal, c'est une peinture qu'on applique sur le substrat. Les paramètres de dépôt et d'application sont détaillés dans les standards qui les accompagnent.

Le principal objectif pour le nano Co-P est de remplacer le chrome dur qui est largement utilisé pour sa résistance à l'usure. Le chrome étudié est réalisé par la compagnie CPTech (St-Laurent, QC) selon l'AMS2406 [127]. Le placage possède une épaisseur d'environ 120 μm .

Le Co-P est aussi caractérisé dans le but de mettre en évidence son aptitude à protéger contre la corrosion. Les revêtements tels que le cadmium et l'Alseal, un revêtement à base d'aluminium qui diffuse en surface, qui sont actuellement utilisés doivent aussi être remplacés pour des raisons environnementales car il contient du chrome hexavalent. Les revêtements de cadmium et d'Alseal sont appliqués à P&WC (St-Hubert, QC). Le cadmium est obtenu selon l'AMS2400 [128] et l'Alseal selon le CPW608 [129] ayant respectivement une épaisseur de 15 μm et de 50 μm . Le placage de cadmium et le revêtement d'aluminium serviront de référence pour le Co-P lors des tests de corrosion.

2.1.2 Les substrats

Les revêtements de chrome, de cadmium et d'Alseal sont retrouvés dans plusieurs composants du moteur fabriqués avec différents matériaux. Puisque le Co-P doit remplacer ces revêtements, il convient de vérifier si l'adhésion et les performances du Co-P sont affectées par la nature du substrat sur lequel il est plaqué. Pour ce travail, plusieurs substrats sont utilisés. Parmi eux sont testés un superalliage de nickel Inconel 718 élaboré selon l'AMS5596 [130] et un alliage de titane Ti-6Al-4V selon l'AMS4911 [131]. Des substrats d'aciers sont aussi testés, comme le AISI 4340 réalisé selon l'AMS6414 [132] avec une dureté de 40-45 HRC, l'AISI 9310 selon l'AMS6265 [133] avec 35-41 HRC et du HCM3, un acier faiblement allié et résistant à haute température, d'une dureté de 45-50 HRC.

Ces substrats sont plaqués avec les revêtements qui sont détaillés plus haut dans la section 2.1.1. Selon la nature du placage, les substrats subiront des traitements particuliers qui prépareront la surface aussi bien de manière mécanique que chimique :

- AISI 4340 : la surface est d'abord activée mécaniquement à l'aide d'un papier abrasif. Ensuite, la surface est décapée dans une solution alcaline suivie d'un décapage anodique dans un acide avant que le Co-P ne soit appliqué.
- AISI 9310, acier HCM3 et Inconel 718 : la surface est préparée selon la même procédure que l'AISI 4340, excepté qu'un dépôt d'amorce de cobalt est appliqué. Ce dépôt d'amorce est un mince film métallique déposé électrolytiquement pour faciliter l'accrochage du Co-P.
- Ti-6Al-4V : la surface est d'abord activée mécaniquement par un jet de sable puis par du papier abrasif. Ensuite, la surface subit une succession de décapages et dégraissages en milieu acide avant de recevoir un dépôt d'amorce.

Le Tableau 2.1 résume pour chacun des tests les échantillons sélectionnés en fonction de la nature du revêtement et du substrat sur lesquels ils sont déposés.

Tableau 2.1 : matrice résumant les différents substrats et conditions des revêtements pour chacun des tests effectués

Test	Placage	Substrats	Épaisseurs [µm]	Traitement thermique	Brut de dépôt	Commentaires
Pliage	Co-P	4340	120	X	X	
			280	X		
		9310	120		X	
		Ti-6-4	120		X	
		IN718	120		X	
		HCM3	10		X	
	Cr	4340	120		X	
Micro-indentation	Co-P	4340	120	X	X	
			280	X	X	
	Cr	4340	120		x	
Nano-indentation	Co-P	4340	10		X	
			120	X	X	
			280	X	X	
	Cr	4340	120		X	
Immersion dans l'huile	Co-P	4340	120	X	X	Testés à Ψ ambiante et à 200°C
	Alseal	4340	50		X	
Immersion dans l'essence	Co-P	HCM3	10		X	Suivi d'un test de pliage
	Cr	4340	120		X	
Brouillard salin	Cr	4340	120		X	Testés seulement avec surface non rayée
	Co-P	HCM3	10	X	X	Testés avec surface rayée et non rayée
		4340	120	X	X	
	Cd	4340	15		X	
	Alseal	4340	50		X	
Usure sèche	Cr	4340	120		X	Testés avec des billes d'acier 52100
	Co-P	4340	120	X	X	
			280	X	X	
Tribocorrosion	-	4340				Testés avec des billes d'alumine
	Cr	4340	120		X	
	Co-P	4341	120	X	X	

2.2 Caractérisation microstructurale

2.2.1 Métallographie optique et électronique

Lorsque nécessaire, l'observation des surfaces a été réalisée avec différents outils. À un grossissement inférieur à 10X, les observations sont réalisées avec un stéréomicroscope, SM, Leica MZ12 et le traitement de l'image est obtenu avec le logiciel Captiva de Clemex. Pour un grossissement allant de 10X à 500X, l'étude des surfaces se fait avec un microscope optique, MO, Leica CTR6000 et l'image est traitée avec le logiciel Clemex PS³.

Au-delà de ce grossissement, un microscope électronique à balayage, MEB, S-3500N_0 de marque Hitachi est utilisé. Le MEB est aussi employé pour des fins d'analyse chimique semi-quantitative car il est muni d'un détecteur EDS (Energy Dispersion X ray Spectroscopy) Link ISIS de la compagnie Oxford Instrument. Le détecteur EDS permet d'étudier la composition chimique à partir du spectre d'énergie des rayons X provenant de la surface étudiée.

La préparation des échantillons dépend de la nature du test à réaliser ou de l'observation à effectuer. Elle sera différente si on s'attarde sur les propriétés en surface ou en volume du placage. Avant même de procéder aux tests ou à toutes autres analyses, les échantillons sont inspectés au SM à un faible grossissement (4 à 10X) pour vérifier la qualité du dépôt et s'assurer qu'il n'y a pas de défaut majeur à la surface ou de décollement (gap) entre le métal de base et le placage. Ensuite, les échantillons sélectionnés pour les observations microstructurales en surface avec un microscope optique et un MEB sont au préalable nettoyés par ultrason pendant 10 minutes dans de l'acétone. En outre, d'autres observations sont faites sur des coupes transversales des échantillons lorsqu'il s'agit d'étudier les propriétés en volume du placage (porosité, inclusion...) et l'interface avec le substrat. Les coupes transversales sont obtenues en coupant les échantillons à la scie. Ensuite, les échantillons sont enrobés dans de la bakélite afin de subir un polissage avec une polisseuse RotoPol-31 de Struers. La séquence de polissage comprend des étapes de dégrossissement d'une durée de 30 secondes avec des papiers sablés de 116 μm (120 mesh), 36 μm (320 mesh), 16 μm (600 mesh) et 12,2 μm (800 mesh) consécutivement où la force appliquée est de 70 N par échantillon. Enfin, les

échantillons passent à travers les étapes de finition sur des tapis avec des suspensions de diamant polycristallin de 3 μm et 1 μm ainsi qu'une suspension de silice colloïdale de 0,05 μm . La force par échantillon diminue à 60N et la durée de polissage augmente à 2 minutes par tapis.

Pour visualiser la microstructure du placage à l'échelle nanoscopique, un microscope électronique à transmission, TEM, JEM 2100F de marque JEOL est utilisé. Les observations au MET sont réalisées avec une tension d'accélération de 200 kV sur une lame mince de Co-P prélevée par un faisceau ionique focalisé d'atomes de gallium. La gravure par faisceau ionique focalisé est réalisée avec un appareil de marque Hitachi, le FB 2000A. La lame mince ainsi obtenue mesure 10 μm de long sur 10 μm de large avec une épaisseur allant de 50 à 100 nm.

2.2.2 Diffraction des rayons X

Les études de diffraction par rayon X, DRX, sont faites avec un appareil X'Pert MPD de marque Philipps avec une tension de 50 kV et un courant de 40 mA selon une configuration Bragg-Brentano (Figure 2.1). La configuration du montage est dite « θ - 2θ » où l'échantillon est immobile. Le tube et le détecteur de rayons X bougent asymétriquement de sorte que si le plan de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident, le détecteur se déplace de manière à faire un angle 2θ avec le même faisceau. Ainsi, le détecteur se déplace deux fois plus rapidement que le tube à rayons X pendant le balayage.

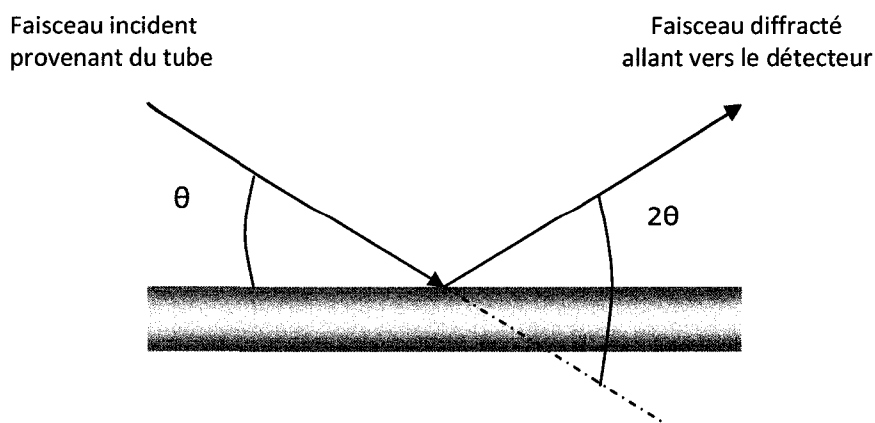


Figure 2.1 : configuration Bragg-Brentano pour la diffraction des rayons X.

Les mesures prises par diffraction proviennent de la surface des échantillons qui ont été préalablement nettoyés par ultrason pendant 10 minutes dans de l'acétone. Le montage de Bragg-Brentano présente l'avantage de récolter un maximum de signal. L'appareil possède un goniomètre qui a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur et l'autre pour le tube à rayons X. Le rayonnement provient d'une anticathode de cuivre qui produit des rayons K_{α} possédant une longueur d'onde moyenne $\lambda = 1,542 \text{ nm}$ (le ratio $K_{\alpha 1} / K_{\alpha 2} = 0,5$). Le balayage s'effectue pour des angles allant de 30° à 110° . Deux mesures sont prises pour chacun des échantillons : une pour obtenir une bonne résolution angulaire afin de déterminer avec une bonne précision la position des pics et une autre lecture pour maximiser le signal des pics de diffraction. Les spectres de diffraction sont traités par le logiciel X'Pert Analyser où les différents pics sont indexés selon la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

où λ est la longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} est la distance interréticulaire et θ est la position angulaire des pics. Les résultats sont comparés à ceux des standards de Co polycristallin [134], de CoP [135] et du Co_2P [136] qui sont les phases pouvant être présentes dans le Co-P. La taille de grain, d , est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic, LMH, selon la formule de Scherrer:

$$d = \frac{0,89\lambda}{LMH \cos \theta} \quad (2.2)$$

2.3 Caractérisation physico-mécanique

2.3.1 Tests d'adhésion

2.3.1.1 Test de pliage

Le test de pliage permet d'étudier qualitativement l'adhérence entre le substrat et le revêtement et d'observer le mode de « décollement » du revêtement s'il ya lieu. Le Tableau 2.1 résume les conditions des échantillons pour le test de pliage. Les échantillons qui mesurent 25 mm de large, 76 mm de long et 1,3 mm d'épaisseur sont inspectés au SM pour vérifier la qualité du dépôt. Le test est réalisé selon la norme ASTM B571 [137]. Il consiste à coincer le tiers de l'échantillon dans un mandrin ou un étau et de le plier une première fois d'un angle de 90°. Ensuite, l'échantillon est plié de nouveau à 180° en effectuant des va-et-vient jusqu'à la rupture du métal de base. La surface de rupture est observée au SM et ne doit présenter ni de séparation du revêtement par rapport au métal de base (spalling) ni d'écaillage du revêtement (peeling) pour que le test soit concluant. Le revêtement est aussi testé au point de rupture (prying) avec un couteau. Le test est non concluant si le revêtement se détache facilement et la longueur sur laquelle le métal de base est découvert est mesurée.

2.3.1.2 Test de rayure

Le test de rayure permet de quantifier l'adhérence entre le substrat et le revêtement et d'observer le mode de « décollement » du revêtement s'il ya lieu. Le test est conduit selon l'ASTM C1624 [138]. Les échantillons mesurent 25 mm de large, 76 mm de long et 1,3 mm d'épaisseur. Ils sont préalablement inspectés au SM pour vérifier la qualité du dépôt et nettoyés par ultrason pendant 10 minutes dans de l'acétone. Le test consiste à effectuer une rayure sur la surface à l'aide d'une pointe en diamant sur laquelle est appliquée une force constante ou croissante. Dès que la rayure est effectuée, l'échantillon se déplace sous le système de visualisation afin d'examiner les différents types de dégâts obtenus par la pointe et les corrélés avec la charge appliquée. Dans le cadre de ce travail, le test de rayure est réalisé dans le laboratoire du LaRFIS à l'École Polytechnique de Montréal (Montréal, QC) avec un

« Micro Scratch Tester » (MST®) dans les conditions les plus sévères possibles réalisables : soit une pointe de type Rockwell C ayant 25 μm de rayon de courbure et une force normale constante de 30N. La longueur de la rayure est de 10 mm et la pointe se déplace avec une vitesse de 10 mm/min. Puisque cette méthode est normalisée, elle permet de comparer différents revêtements quant à leur adhérence avec le substrat et leur résistance à la rayure. Le test a d'abord été réalisé sur un échantillon de 320 μm d'épais traité thermiquement pour étudier la résistance à la rayure du nano Co-P. Ensuite, un échantillon de 10 μm brut de dépôt a été testé pour quantifier l'adhérence.

2.3.2 Tests de dureté

2.3.2.1 La micro-dureté

Les mesures de dureté prises par micro-indentation font partie des procédures de contrôle de la qualité couramment effectuées dans l'industrie. Ce sont des mesures rapides à effectuer et prises à température ambiante sur des matériaux plans ainsi que sur des revêtements (vernis, peinture, dépôt métallique...). Les tests sont effectués à Pratt & Whitney Canada (Longueuil, QC) avec un Micro Hardness Tester de la compagnie Future Tech selon la norme ASTM E384 [139]. La pointe qui a une forme pyramidale de type Vickers est pilotée par un microscope optique intégré (zoom de 100X et 400X). La taille de l'empreinte est traitée avec le logiciel Clemex CMT. La charge appliquée est de 2N (200 gf). Les mesures de dureté sont prises sur les coupes transversales des échantillons afin d'avoir une dureté en volume et de s'affranchir des effets de substrat. Les coupes sont obtenues selon la procédure décrite en 2.2.1. Deux échantillons par revêtement sont testés afin de s'assurer de la répétabilité des résultats.

2.3.2.2 La nano-indentation

Les techniques d'indentation ou de micro-indentation classiques, utilisant la mesure des dimensions latérales de l'empreinte laissée par l'indentation sous une charge donnée, ne permettent pas l'évaluation précise de la dureté d'une couche mince. En effet les phénomènes

de retour élastique entraînent généralement une sous-estimation des dimensions de l'empreinte et donc une surestimation de la dureté du matériau. La nano-indentation est une technique permettant l'évaluation de la dureté et du module d'élasticité d'un matériau par l'enfoncement d'une pointe. Cela demande des appareils très sensibles et précis et la mesure nécessite d'appliquer et de contrôler des charges aussi faibles que quelques micro-newtons (μN). La méthode d'indentation résolue en profondeur est employée lors de ce test et consiste à mesurer de façon continue la charge ainsi que la position de la pointe lors du chargement et du déchargement d'un échantillon. Elle permet de contourner les problèmes retrouvés en indentation statique puisqu'elle suit le comportement du matériau durant l'indentation plutôt que d'utiliser la trace finale laissée par la pointe. L'avantage de cette technique est sa capacité de mesurer la profondeur de pénétration de la pointe jusqu'à quelques nanomètres. À cette échelle, les indentations permettent d'évaluer les propriétés mécaniques des couches minces sans qu'elles soient influencées par le substrat. La nano-dureté, H , et le module d'élasticité, E , sont en effet déduits de l'analyse des courbes charge-déplacement ($P-h$) (Figure 2.2).

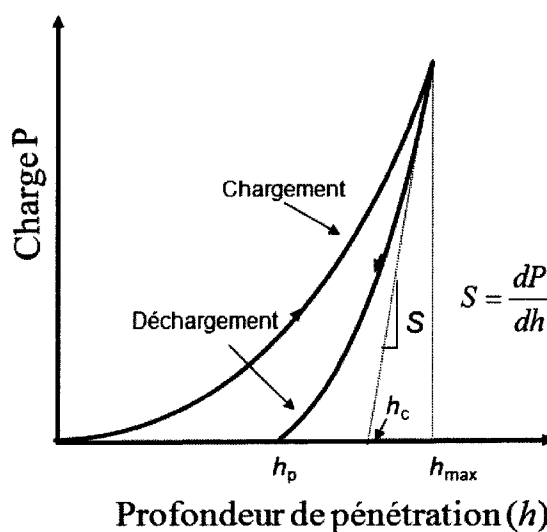


Figure 2.2 : courbe schématisé d'un cycle de mise en charge et du déchargement en fonction de la profondeur de pénétration lors d'une nano-indentation.

La courbe de chargement est caractéristique de la réponse élastoplastique du matériau. En diminuant graduellement la charge (phase de déchargement), le comportement mesuré lors du retrait de la pointe, est principalement élastique. Cela permet d'évaluer le module d'Young et la dureté du matériau. Ces grandeurs sont obtenues selon la méthode développée par Oliver et Pharr [140] qui est présentée dans l'Annexe I. Ils montrent que la dureté de l'échantillon, H , est donnée par :

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (2.3)$$

où A_c est la fonction d'aire du contact projetée entre la pointe et la surface. Le module d'élasticité est donné à partir de la raideur de contact S et de l'aire de contact selon :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (2.4)$$

Le module ainsi déterminé, appelé module réduit, E_r , est une grandeur caractéristique du couple matériau-pointe qui prend en compte que la rigidité de la pointe n'est pas infinie. Le module réel, E_f , du placage est obtenu par :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_f^2)}{E_f} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (2.5)$$

où ν_f est le coefficient de Poisson du matériau indenté. E_i et ν_i sont respectivement le module d'élasticité et le coefficient de Poisson de la pointe. La pointe choisie est en diamant, d'une part pour ses excellentes propriétés mécaniques et d'autre part pour son caractère hydrophobe, limitant les effets potentiels d'un ménisque d'eau sur la mesure. La pointe est de type Berkovich dont les caractéristiques sont : $E_i = 1017$ GPa et $\nu_i = 0,07$.

Avec les courbes de charge-déplacement, il est possible d'obtenir un indice de plasticité, IP , défini par le rapport du déplacement total sur le déplacement après déchargement total ($P=0$). Ce rapport définit le pourcentage d'énergie dépensée par déformation plastique. En considérant que l'énergie appliquée lors d'une indentation est totalement libérée sous forme de travail plastique (W_p) et élastique (W_e), il est possible

d'évaluer l'importance de chacun par l'aire sous la courbe P-h (Figure 2.3). L'aire est approximée en calculant l'aire d'un triangle déterminé par les valeurs des déplacements :

$$W_p \approx \frac{1}{2} (h_p \times P_{max}) \quad (2.6)$$

$$W_e \approx \frac{1}{2} ([h_{max} - h_p] \times P_{max}) \quad (2.7)$$

$$W = W_p + W_e \approx \frac{1}{2} (h_{max} \times P_{max}) \quad (2.8)$$

$$IP = \frac{W_p}{W} \approx \frac{h_p}{h_{max}} \quad (2.9)$$

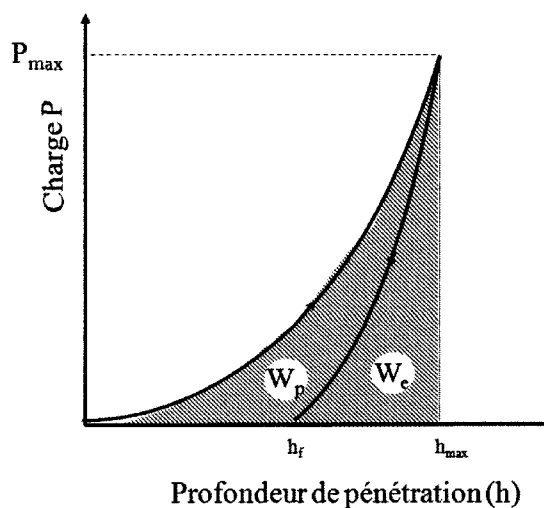


Figure 2.3 : énergie dépensée lors d'une nano-indentation statique ($h_f = h_p$).

Les essais de nano-indentation sont effectués à l'École Polytechnique de Montréal selon la norme ISO 14577 [141] au moyen d'un nano-indenteur « Triboindenter » d'Hysitron qui est schématisé à la Figure 2.4. La machine est équipée d'une pointe Berkovich en diamant, de forme pyramidale à base triangulaire. Une table X-Y à commande numérique est employée pour positionner avec précision la pointe, la distance la séparant du microscope optique étant calibrée. Les mesures de dureté sont prises sur les coupes transversales des échantillons afin d'avoir une dureté en volume et de s'affranchir des effets de substrat. Les coupes sont obtenues selon la procédure décrite en 2.2.1. Deux échantillons par revêtement sont testés afin de s'assurer de la répétabilité des résultats. Un pas de 10 μm dans toutes les directions entre les empreintes d'indentation est choisi pour minimiser l'interaction des zones déformées

plastiquement induites par les indentations adjacentes. Des mesures avec une charge variant de 0,1 mN à 10 mN ont permis de remarquer que les mesures de dureté ainsi que de module d'élasticité varient très peu entre 2000 à 8000 μN . Les mesures ont été prises pour une charge constante de 5000 μN en prenant trois séries de 20 mesures, chacune faite à la surface ainsi qu'au milieu du placage et à l'interface avec le substrat. Tous les échantillons ont ainsi été testés à l'exception du Co-P mesurant 10 μm d'épaisseur où, pour des raisons de résolution d'imagerie du microscope, une seule série de 15 indentations est prise au milieu du placage avec une force de 3000 μN .

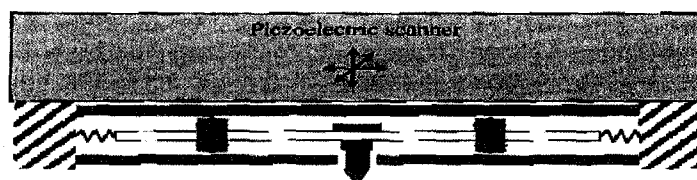


Figure 2.4 : schéma du système de nano-indentation *Triboindenter* d'Hysitron.

2.4 Caractérisation des propriétés en service

2.4.1 Tests de corrosion

2.4.1.1 Immersion dans des huiles

Ce test sert à qualifier la résistance à la corrosion en mesurant la perte de masse et en observant s'il y a présence de cloquage (blistering) et/ou d'écaillage (peeling) du revêtement. Le Co-P est comparé au Alseal qui est un des revêtements actuellement utilisés pour assurer une bonne résistance à la corrosion. Tous les placages testés sont résumés dans le Tableau 2.1. Le test est réalisé sur des coupons d'acier 4340 mesurant 25 mm de large, 51 mm de long et 1,3 mm d'épaisseur. Ces derniers sont d'abord inspectés pour s'assurer de la qualité du dépôt puis sont nettoyés par ultrason pendant 10 minutes dans de l'acétone. Trois huiles à moteur sont testées selon la norme ASTM G31 [142] : une huile conventionnelle (BP 2380) et deux huiles à haute stabilité thermique (BP 2197 et MJO 254). Deux séries de test sont effectuées où dans un premier temps, l'immersion est réalisée dans des huiles à température ambiante pendant 240 heures. Dans un second temps, le test est complété avec des huiles chauffées à 205 °C (400°F) pendant 8 heures. L'huile est prélevée à la fin du test afin de faire une analyse chimique par spectrométrie de masse couplée à un plasma induit qui permet de vérifier s'il y a eu dissolution du placage dans l'huile. Les échantillons sont pesés avant et après le test pour mesurer la variation de masse.

2.4.1.2 Immersion dans de l'essence

Ce test sert à qualifier aussi bien la résistance à la corrosion du placage que de la bonne adhérence de ce dernier après immersion dans l'essence. Le test est conduit selon les normes ASTM G31 et CPW 608. La résistance à la corrosion est établie selon la norme ASTM B537 [143] qui permet une classification en fonction du nombre de piqûres et de l'apparence du coupon après le test. Les substrats et les revêtements testés sont énumérés dans le Tableau 2.1. Tous les échantillons mesurent 25 mm de large, 102 mm de long et 1,3 mm d'épaisseur. La préparation des échantillons est identique à celle du test d'immersion dans l'huile présenté

dans la section précédente. Un test de pliage est effectué 23 heures après avoir retiré les coupons de l'essence selon la procédure donnée en 2.3.1.1.

2.4.1.3 *Brouillard salin*

Le test de corrosion en brouillard salin est un test accéléré qui vise à caractériser la résistance à la corrosion du Co-P. Ce test permet de classer le Co-P par rapport aux autres placages actuellement utilisés dans l'industrie pour résister à la corrosion. De plus, ce test permet de vérifier si le Co-P est sacrificiel quand une rayure le traverse, exposant ainsi le substrat. Le test est conduit selon la norme ASTM B117 [144] avec des échantillons ayant deux tailles différentes : certains mesurent 25 mm de large, 51 mm de long et 1,3 mm d'épaisseur alors que les autres mesurent 25 mm de large, 102 mm de long et 1,3 mm d'épaisseur. Les coupons sont d'abord inspectés pour s'assurer de la qualité du dépôt puis sont nettoyés par ultrason pendant 10 minutes dans de l'acétone. Une fois nettoyé, les coupons sont placés dans la chambre et y resteront pour une durée maximale de 400 heures. Les échantillons sont retirés de la chambre et observés quotidiennement. Le pourcentage de surface corrodée est évalué selon la norme ASTM B537 et la morphologie des évidences de corrosion est décrite. Ces observations permettent de noter le placage en termes de résistance à la corrosion et en termes d'apparence. Plusieurs placages sont testés pour lesquels un minimum d'heures de séjour est requis pour passer le test. Le chrome est testé à titre de référence bien qu'il n'y ait pas d'exigence au niveau de la résistance à la corrosion. Le cadmium doit résister à un minimum de 200 heures selon AMS 2400, le Alseal à au moins 400 heures selon un standard interne de P&WC (CPW 420). Le critère d'acceptation de ces placages est qu'il n'y ait aucune évidence visible de corrosion provenant du métal de base, ni de corrosion localisée du placage.

Pour les échantillons rayés, la durée de séjour sera fonction de la capacité du placage à protéger le substrat. À cet effet, le cadmium est reconnu pour être sacrificiel. Ainsi, le Co-P sera comparé au cadmium pour savoir s'il a cette capacité. En raison de la dureté élevée du Co-P, seuls les échantillons de 10 μm d'épaisseur du Co-P sont testés. Les rayures sont réalisées avec une fraiseuse possédant un outil de HSS-Co (High Speed Stainless Cobalt) qui forme des rainures à queue d'aronde (dovetail) comme le montre la Figure 2.5. L'échantillon est placé

perpendiculairement à la pointe de l'outil qui pénètre de 50 μm dans la surface et qui avance avec une vitesse de 5 mm/sec. Dans ces conditions, la technique utilisée consiste à enlever de la matière. Cette méthode s'est avérée très sévère pour le test de corrosion étant donné que le substrat ainsi révélé se trouve affecté mécaniquement. Le substrat est donc plus sensibilisé à la corrosion. Le Tableau 2.1 permet de faire la mise au point des conditions des échantillons des différents placages pour les tests de corrosion.

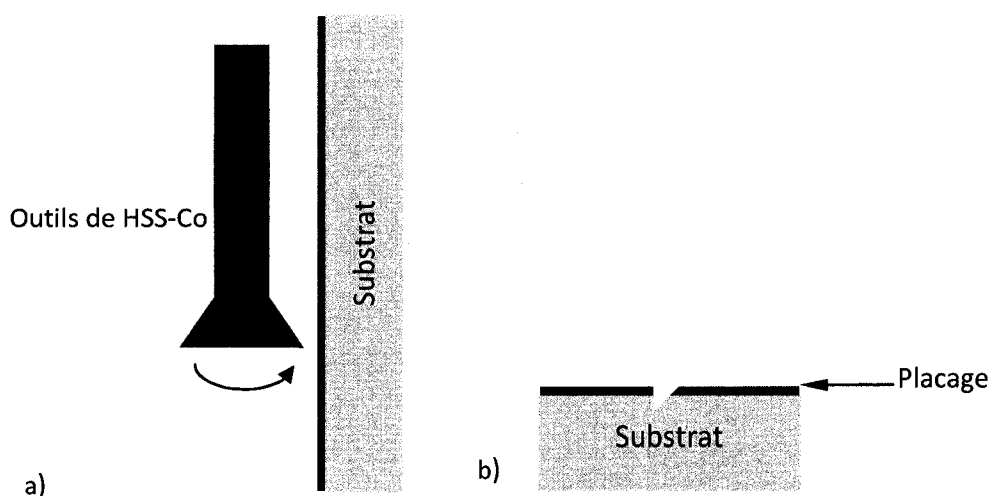


Figure 2.5 : Schéma montrant la technique utilisé pour rayé les échantillons

2.4.2 Tests d'usure

2.4.2.1 Usure sèche réciproque unidirectionnelle

Le test d'usure sèche réciproque est réalisé dans le laboratoire du LaRFIS de l'École Polytechnique de Montréal sur une machine de type « pin on disc ». Ce test est réalisé selon la norme ASTM G99 [145] et consiste à faire bouger une bille sur la surface d'un échantillon plat. Ce dernier est fixé sur un disque tournant à une vitesse angulaire choisie alors qu'une bille qui est fixée à une tige pouvant se déplacer verticalement est appuyée sur la surface à étudier. Les billes employées sont des billes à roulement d'acier 52100 d'un diamètre de 4,76 mm (3/16 po) et dont la dureté est d'environ 60 HRC. La force appliquée sur l'échantillon est ajustée à l'aide de poids calibrés. Chacun des échantillons est testé avec une force normale de 2 N et 5 N.

Quant à la vitesse, elle est ajustée grâce à un boîtier de commande. Deux vitesses sont testées, soit 100 tr/min et 300 tr/min, pour des diamètres de trace variant entre 4,5 mm et 5 mm. La durée totale d'usure est fixée à 30 000 tours. Les échantillons utilisés sont nettoyés à l'ultrason pendant 10 minutes dans de l'acétone et 10 autres minutes dans de l'isopropanol. La bille ainsi que le support à bille sont nettoyés de la même manière avant de procéder au test.

Le test permet de déterminer les propriétés tribologiques des revêtements tel que la résistance à l'usure et le coefficient de friction. La première est donnée par un coefficient d'usure de placage, k_p , qui s'obtient à partir des expressions suivantes :

$$k_p = \Delta V_p / L \quad (2.10)$$

$$\Delta V_p = SU\pi\phi_{moy} \quad (2.11)$$

$$L = 30\,000 \pi\phi_{moy} \quad (2.12)$$

où ΔV_p représente le volume total d'usure du placage en mm^3 et L , la distance totale d'usure en mètre. Le volume total d'usure est obtenu en multipliant la surface d'usure moyenne, SU , par le périmètre moyen de la trace (où ϕ_{moy} est le diamètre moyen de la trace) comme le montre l'équation 2.11. Le périmètre moyen est mesuré avec un stéréomicroscope tandis que la surface d'usure est obtenue avec un DEKTAK 3030 qui est un profilomètre 2D avec contact. Ce dispositif utilise un stylet avec une pointe diamant ayant $12,5 \mu\text{m}$ de rayon sur lequel une force de 0,1 nN est appliquée. Une fois le profil de la trace obtenu, le Dektak donne plusieurs caractéristiques de la trace comme l'illustre la Figure 2.6, soit la profondeur de la trace, sa largeur et la surface usée en 2D. Les mesures sont prises à quatre endroits différents (Figure 2.7) ce qui permet d'obtenir les caractéristiques moyennes de la trace dont la surface moyenne, SU , nécessaire dans l'équation 2.11.

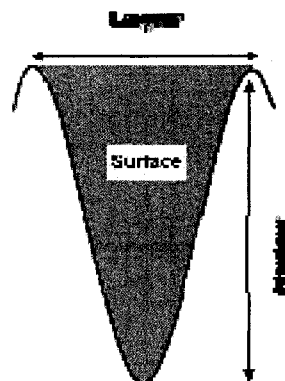


Figure 2.6 : mesures données par le profilomètre 2D.

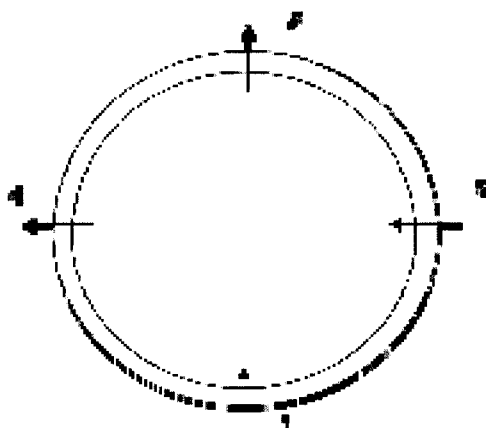


Figure 2.7 : endroits sur la trace où les mesures sont prises. Les flèches indiquent le sens de la lecture.

Puisque dans notre cas la bille est en acier, l'usure est réciproque avec le placage. Un autre coefficient d'usure, k_b , est alors évalué afin d'observer les dommages sur la bille. Pour l'évaluer, un rayon équivalent, $r_{\text{équi}}$, est calculé à partir de la surface difforme de l'empreinte sur la bille qui est estimée avec un microscope optique (Figure 2.8).

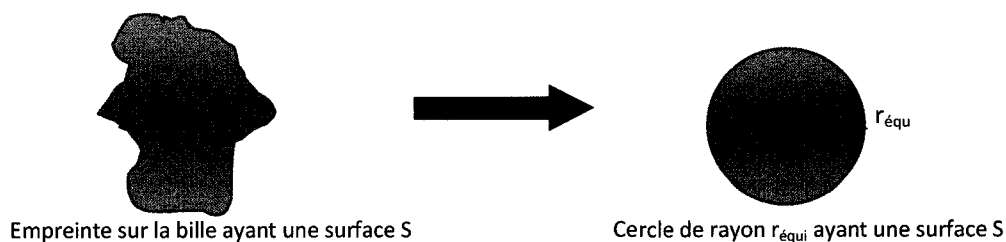


Figure 2.8 : méthode pour obtenir un rayon équivalent d'usure pour la bille.

Une fois le rayon équivalent d'usure calculé, il est possible d'estimer le volume d'usure de la bille ΔV_b . Par analogie à k_p , k_b est calculé à partir de l'équation 2.10.

$$\Delta V_b = \frac{\pi q}{6} \left(\frac{3r_{\text{équi}}^2}{16} + q^2 \right) \quad (2.13)$$

$$q = r - \sqrt{\left(r^2 - \frac{r_{\text{équi}}^2}{16} \right)} \quad (2.14)$$

où r est le diamètre de la bille en mm. Le coefficient de friction, μ , est obtenu en divisant la force tangentielle, qui s'exerce au point de contact entre la bille et la surface, avec la force nominale choisie (2N ou 5N). Les échantillons testés en usure sèche sont résumés dans le Tableau 2.1. Les résultats du Co-P seront comparés à ceux du chrome.

2.4.2.2 Usure humide réciproque bidirectionnelle (tribocorrosion)

Le test d'usure humide réciproque est un test de tribocorrosion qui combine les effets de l'usure avec celui de la corrosion car l'échantillon est immergé dans une solution aqueuse à 3,6% de NaCl. Les expériences de tribocorrosion sont réalisées à l'université McGill (Montréal, QC) avec un tribomètre de type « ball on flat » qui est schématisé à la Figure 2.9. Les échantillons sont nettoyés à l'ultrason pendant 10 minutes dans de l'acétone et 10 autres minutes dans de l'isopropanol. La bille ainsi que le support à bille sont nettoyés de la même

manière avant de procéder au test. Ce dernier consiste à produire un déplacement linéaire réciproque entre deux pièces en contact à l'aide d'un vérin mécanique. Une bille en alumine polycristallin de 4,76 mm de rayon effectue des va-et-vient sur l'échantillon plat sans jamais quitter la surface qui est immergée dans la solution. La force normale sur la bille lors des tests est de 4,45 N (1 lbf). Cette dernière est appliquée au moyen d'un ressort comprimé qu'il faut ajuster tout au long de l'expérience. La bille effectue un parcours de 20 mm sur la surface (10 mm pour l'aller et pour le retour) à une fréquence de 1Hz. Le test est arrêté lorsque la bille atteint un déplacement total de 100 m, soit après 5000 secondes. L'essai est instrumenté de façon à permettre l'acquisition de l'évolution de la force tangentielle en fonction de la distance parcourue par la bille et ainsi obtenir le coefficient de friction. La synergie entre ces deux phénomènes fait que la dégradation du revêtement sera fonction de la nature et de la stabilité de l'oxyde formé qui agira comme troisième corps.

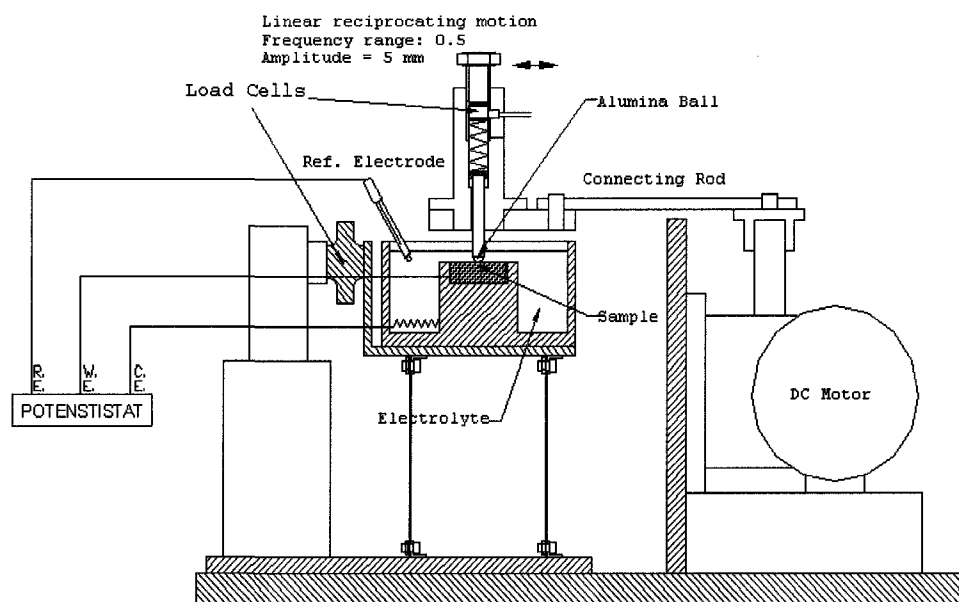


Figure 2.9 : système de tribocorrosion [115].

La séquence des opérations et des mesures électrochimiques pendant le test de tribocorrosion est détaillée dans l'Annexe II. L'échantillon sert d'électrode d'étude dont la

différence de potentiel est contrôlée avec un potentiostat Autolab PGSTAT302 équipé d'un analyseur de fréquences de réponses. Le circuit électrique est complété d'une contre-électrode en platine et d'une électrode de référence au calomel (+241 mV par rapport à une électrode standard d'hydrogène). Les mesures de potentiel en circuit ouvert (PCO) sont prises avant, pendant et après le test d'usure. Les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique, SIE, sont prises pour caractériser le comportement électrochimique de la surface avant et après le test. Le spectre est obtenu en balayant les fréquences allant de 10^{-2} Hz à 10^5 Hz en utilisant un courant modulé de 10 mV. La surface étudiée pour la SIE mesure $2,83 \text{ cm}^2$. Une autre mesure par SIE est prise 24h après la fin du test uniquement pour le Co-P non traité thermiquement afin de mesurer la variation de l'épaisseur et de la résistance à la corrosion du nano-cobalt.

Les échantillons utilisés lors de ce test sont donnés dans le Tableau 2.1. Le Co-P est comparé au chrome. Un échantillon d'acier 4340 est aussi testé à titre de référence. Les taux d'usure des placages sont estimés de la même manière que pour le test d'usure sèche expliqué en 2.4.2.1 à l'exception que les mesures de la trace sont prises à trois endroits différents comme l'illustre la Figure 2.10.

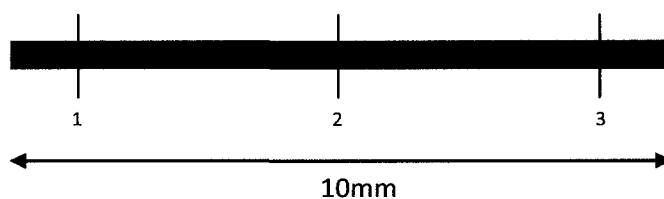


Figure 2.10: endroits sur la trace où les mesures sont prises pour la trace du « ball on flat ».

CHAPITRE 3: RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

3.1 Caractérisation du placage

3.1.1 Morphologie de la surface brute du placage

Le revêtement de Co-P à l'état brut de dépôt possède une structure nodulaire. La Figure 3.1 illustre la morphologie retrouvée à la surface d'un placage à l'état brut de dépôt. Cette structure est retrouvée indépendamment de la nature du substrat (Figure 3.1 et Figure 3.2) et de l'épaisseur du placage. Les nodules sont observés pour les placages traités thermiquement, TT, et bruts de dépôt (non TT).

La distribution de la taille des nodules semble être bimodale où des gros nodules (de 50 μm à 75 μm) sont parsemés à travers des nodules plus petits (Figure 3.2 et Figure 3.5). Certains nodules mesurant plus de 150 μm sont retrouvés à l'occasion sur certains échantillons (Figure 3.6). En outre, la disposition des nodules est toujours alignée sur la surface des échantillons (Figure 3.3).

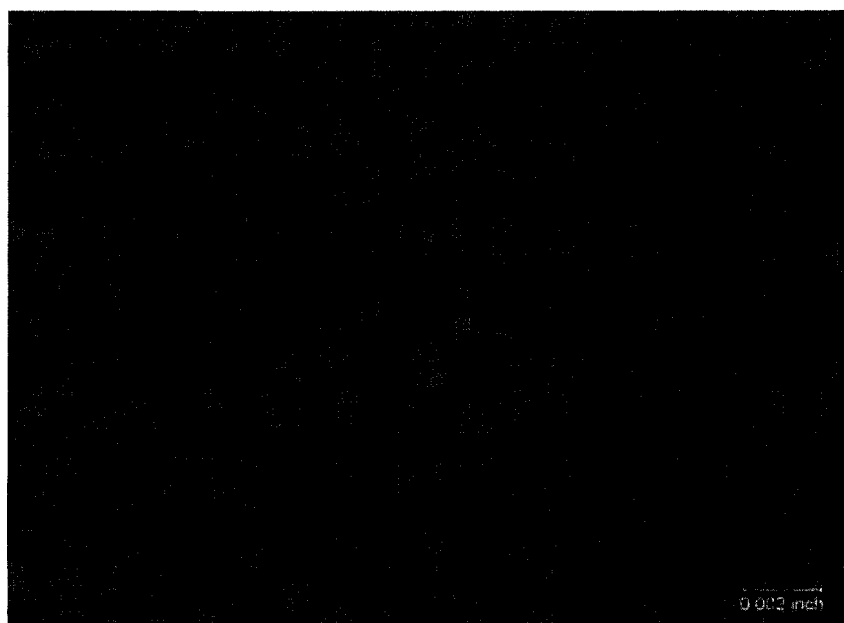


Figure 3.1 : micrographie prise au MO montrant la structure nodulaire à la surface d'un placage de Co-P (120 μm non TT) déposé sur un substrat d'acier 4340.

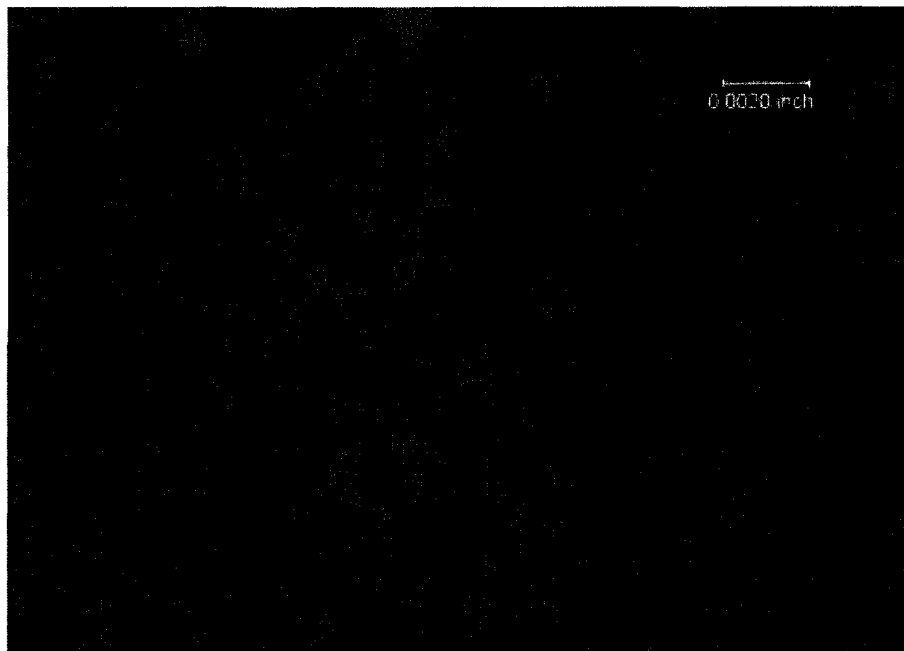


Figure 3.2: micrographie prise au MO montrant la structure nodulaire à la surface d'un placage de Co-P (120 μm non TT) déposé sur un superalliage de Ni IN718.

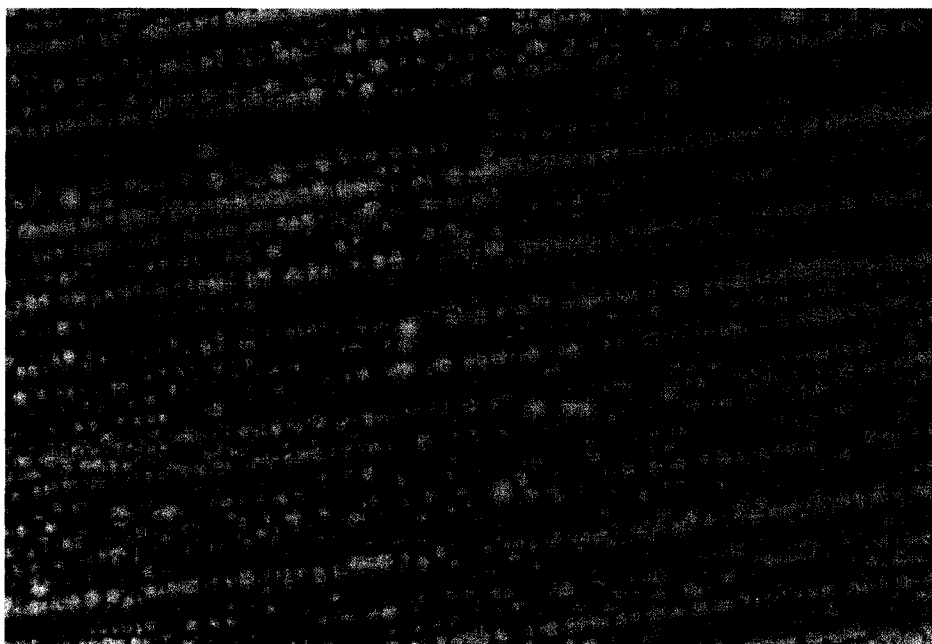


Figure 3.3 : micrographie prise au MO montrant un alignement des nodules à la surface d'un placage de Co-P (120 μm TT) déposé sur un acier 4340.



Figure 3.4 : micrographie prise au MO montrant un défaut en surface ainsi que la structure nodulaire à la surface d'un placage de Co-P (280 μm non TT) déposé sur un substrat d'acier 4340.

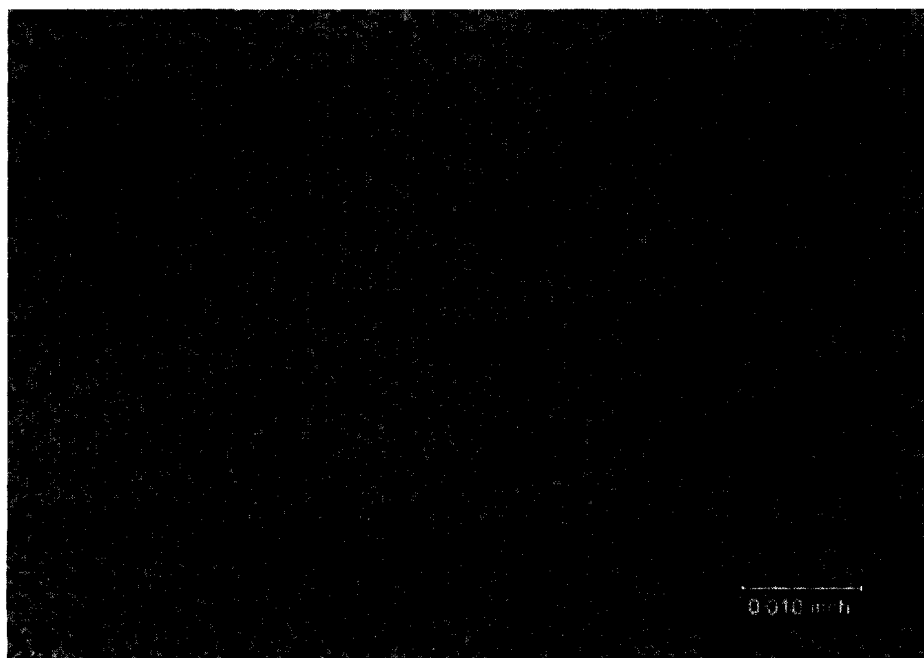


Figure 3.5 : micrographie prise au MO montrant la distribution de la taille des nodules à la surface d'un placage de Co-P (120 μm non TT) déposé sur un superalliage de Ni IN718.

Le placage ne présente généralement pas de défauts à la surface comme des fissures ou de la porosité. Cependant, il est possible de trouver à l'occasion ces défauts sur un échantillon. La Figure 3.4 montre un défaut de placage probablement causé par la présence d'une poussière ou corps étranger présent sur la surface lors du dépôt et qui se serait détaché par la suite.



Figure 3.6 : micrographie prise au MEB montrant un nodule de 115 µm beaucoup plus grand que les autres à la surface d'un placage de Co-P (120 µm TT) déposé sur du 4340 ayant subi un test de corrosion en brouillard salin.

3.1.2 Intégrité du placage

Le nano-CoP est un placage dense qui présente peu ou pas de porosité à travers l'épaisseur. Ce placage ne montre aucune fissure contrairement au placage de chrome (Figure 3.7).

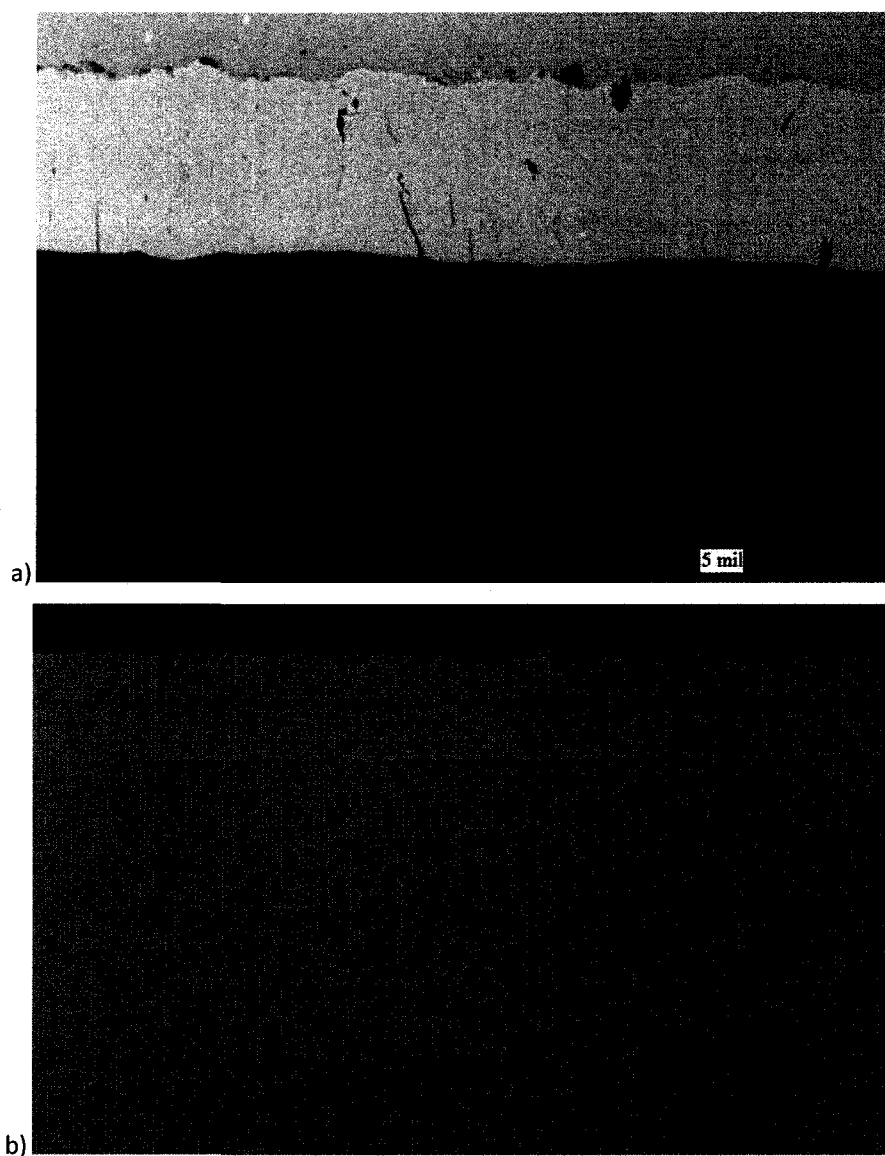


Figure 3.7 : coupe transversale du placage a) de chrome (120 μm) et de b) Co-P (120 μm) sur un substrat de 4340.

L'électrodéposition par courant pulsé permet d'obtenir un placage dont l'épaisseur est constante sur toute la surface plaquée. Cette régularité est observée pour toutes les épaisseurs étudiées comme l'illustre la Figure 3.8 pour des placages ayant des épaisseurs de 120 μm et 280 μm respectivement.

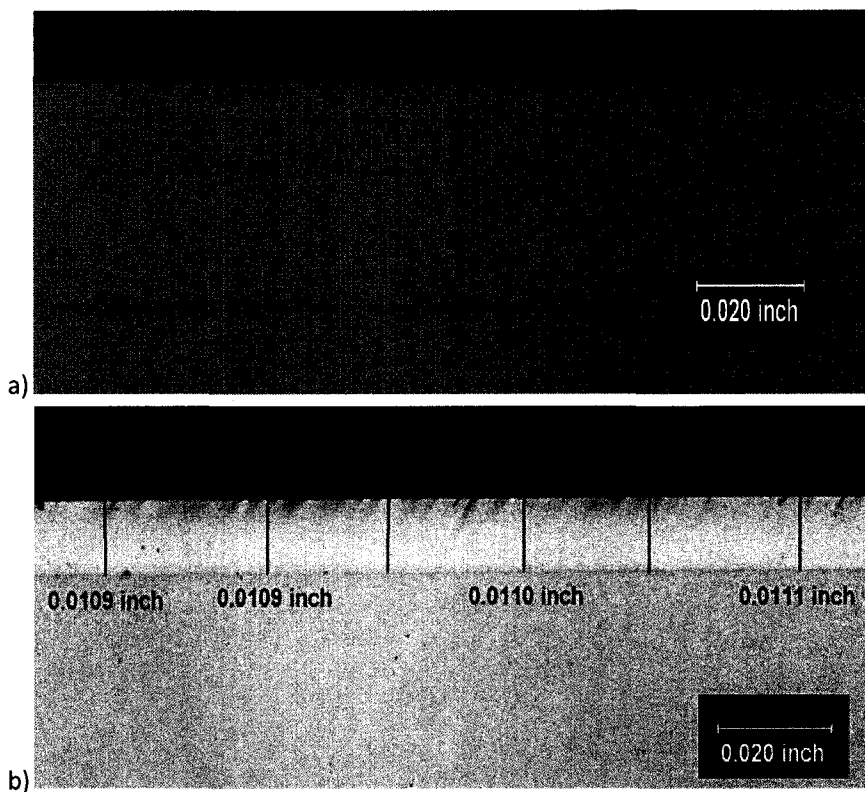


Figure 3.8 : coupe transversale montrant la régularité de l'épaisseur pour un revêtement de Co-P de a) 120 μm et b) 280 μm d'épaisseur.

Contrairement au chrome, le revêtement de Co-P épouse bien le fini du substrat issu de l'usinage comme le montre la Figure 3.9. Cette fidélité est bien montrée à la Figure 3.10 qui est une micrographie prise au MO d'une coupe transversale d'un placage de Co-P de 10 μm . En comparant cette figure à la Figure 3.7 b), on remarque que les aspérités tendent à s'effacer lorsque l'épaisseur augmente.

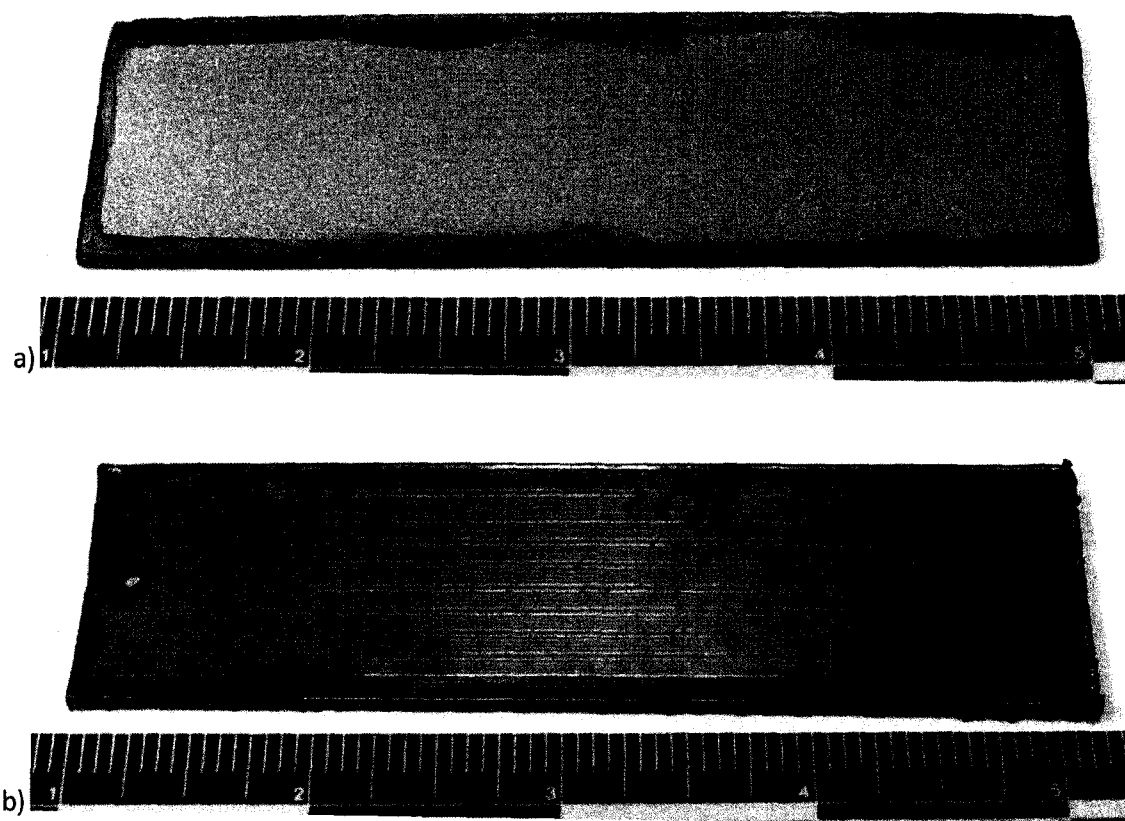


Figure 3.9 : échantillons de corrosion montrant la différence de fini de surface entre un placage de a) Cr et de b)Co-P tous deux ayant 120 μm d'épaisseur.

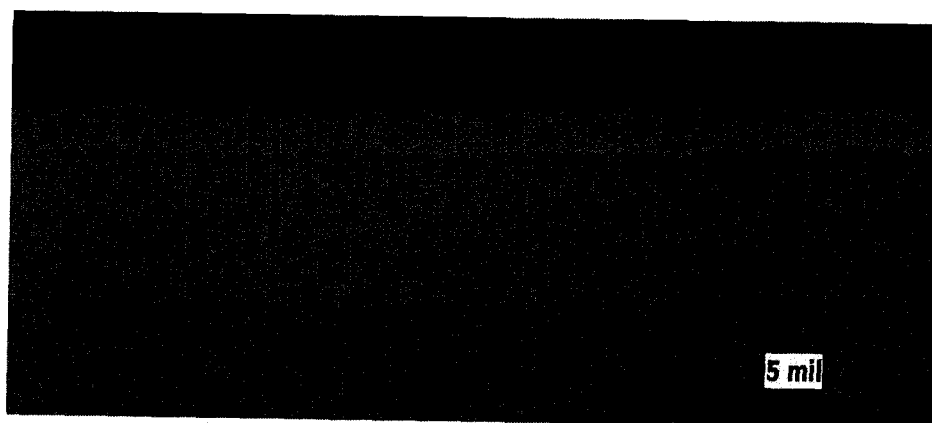


Figure 3.10 : coupe transversale montrant la fidélité du revêtement de Co-P de 10 μm d'épaisseur.

3.1.3 Microstructure du placage

Le placage de Co-P est cristallin comme l'illustrent les diffractogrammes obtenus au MET (Figure 3.11) et par DRX (Figure 3.12). Le cobalt constitue la matrice du placage et possède une structure hexagonale compacte (HC) comme la montre les anneaux de diffraction pris en MET (Figure 3.11) et le spectre de diffraction de rayons X (Figure 3.12).

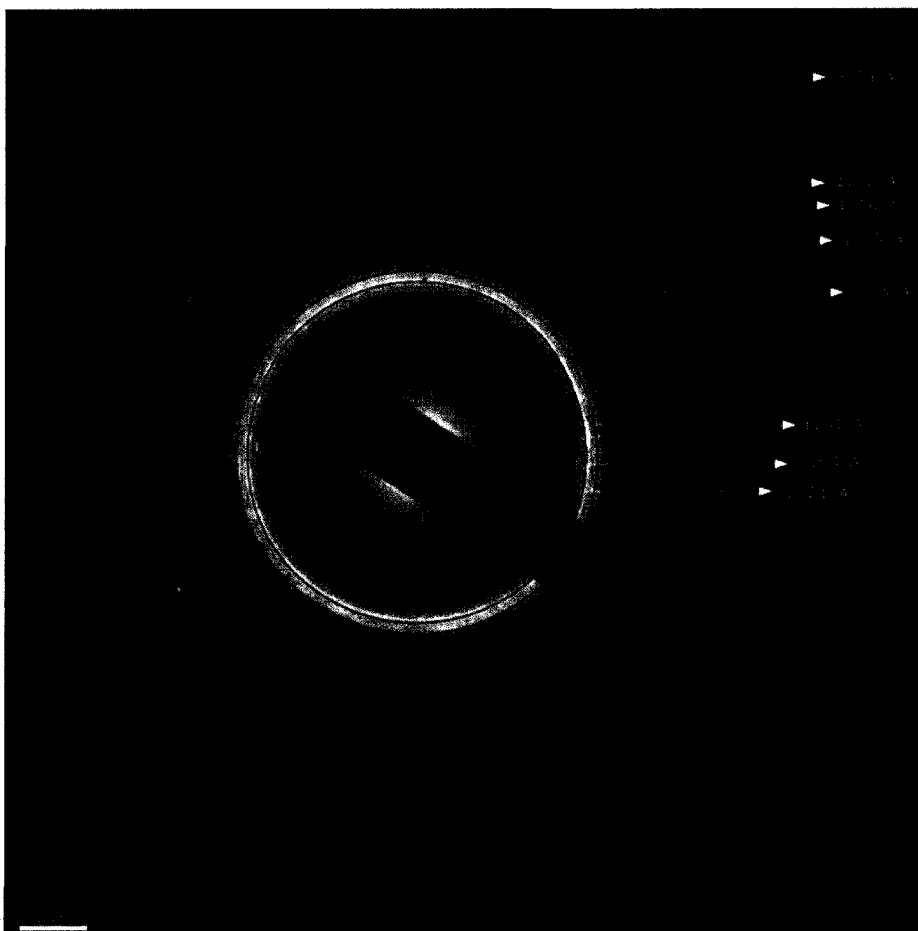


Figure 3.11 : diffractogramme pris au MET d'un placage de Co-P (120 μm TT) déposé sur un substrat d'acier 4340.

Tableau 3.1 : indexation des anneaux de diffraction pour un placage de Co-P (120 μm TT) déposé sur un substrat d'acier 4340.

Diamètre [Å]	Plan (hkl)
2,21	(100)
2,03	(002)
1,91	(101)
1,25	(110)
1,15	(103)
1,06	(112)
1,02	(201)
0,79	(004)

La Figure 3.12 montre que les pics de diffraction sont positionnés à des angles semblables à un échantillon témoin de Co HC polycristallin. Les Tableau 3.2 et Tableau 3.3 donnent les positions angulaires 2θ , les distances interréticulaires d_{hkl} , les intensités I et les largeurs de pic à mi-hauteur LMH pour chaque plan diffracté des placages de Co-P par rapport au standard de cobalt microcristallin. En comparant les intensités relatives des pics, on remarque que le placage de nano Co-P présente une texture puisque le plan (002) du Co-P est le plus intense, contrairement au Co polycristallin où c'est le plan (101) qui est plus intense.

Les micrographies prises au MET montrent que le placage de Co-P est polycristallin et que les grains sont équiaxes (Figure 3.13). La taille de grain est de l'ordre du nanomètre et varie selon l'épaisseur du placage et du traitement thermique. En général, la taille de grain varie entre 5 nm et 18 nm. Le Tableau 3.4 donne les différentes tailles de grains mesurées par DRX pour chacune des conditions de placage.

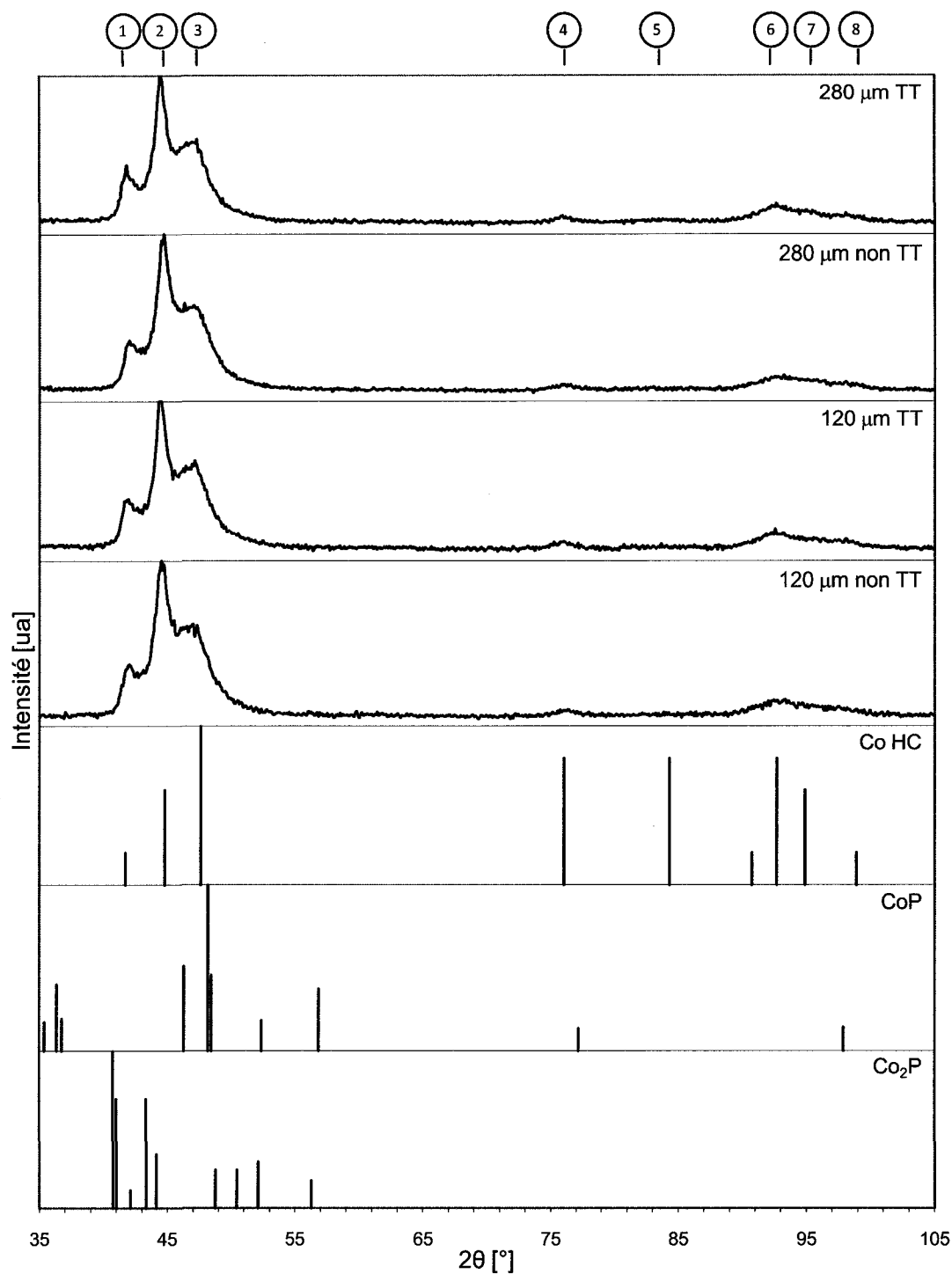


Figure 3.12 : spectres de diffraction par rayons X du placage de Co-P déposé dans différentes conditions de placage (TT et non TT) et pour deux épaisseurs (120 et 280 μm) sur un substrat d'acier 4340. La numérotation des pics correspond aux plans : 1-(100), 2-(002), 3-(101), 4-(110), 5-(103), 6-(112), 7-(201) et 8-(004).

Tableau 3.2 : résultats de diffraction rayon X pour le Co-P faisant 120 μm d'épaisseur.

Plan	Cobalt microcristallin HC			Co-P 120 μm non TT				Co-P 120 μm TT			
	2θ [°]	d_{hkl} [Å]	I [%]	2θ [°]	d_{hkl} [Å]	I [%]	LMH [°]	2θ [°]	d_{hkl} [Å]	I [%]	LMH [°]
1 0 0	41,738	2,165	20	42,045	2,149	33	0,984	41,834	2,159	31	0,492
0 0 2	44,820	2,023	60	44,592	2,032	100	0,689	44,475	2,037	100	0,590
1 0 1	47,631	1,910	100	46,622	1,948	55	1,771	47,129	1,928	58	0,492
1 1 0	76,050	1,252	80	76,190	1,250	4	1,181	75,987	1,252	4	0,787
1 1 2	92,686	1,084	20	92,869	1,064	8	1,968	92,507	1,067	10	1,574
0 0 4	98,900	1,015	20	98,163	1,019	2	2,400	98,273	1,019	4	0,787

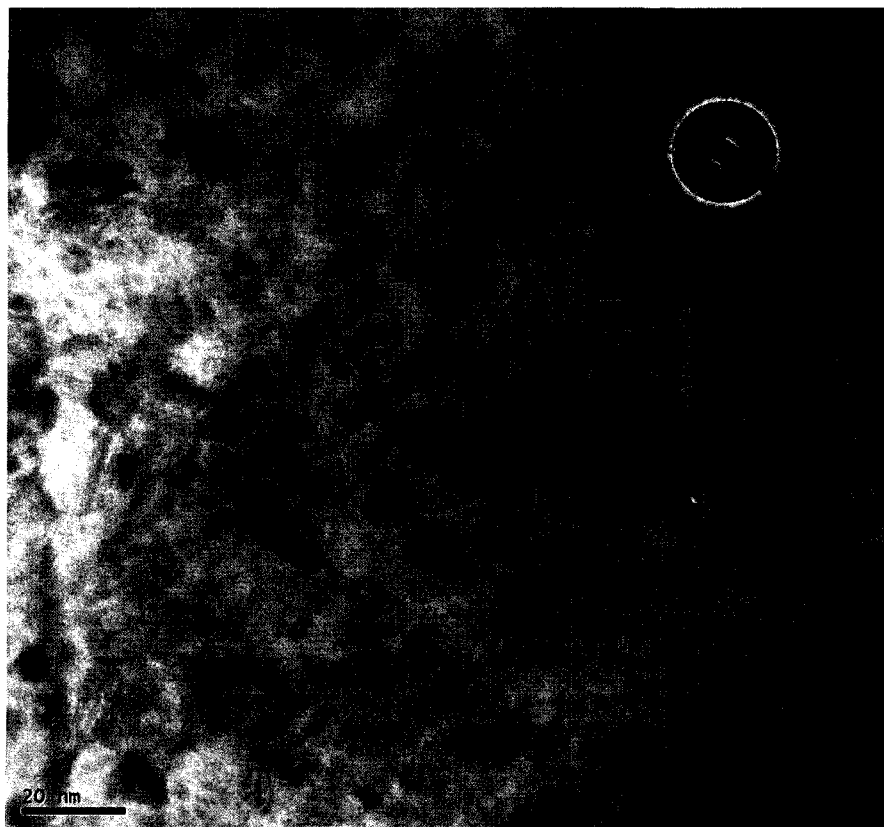
Tableau 3.3 : résultats de diffraction rayon X pour le Co-P faisant 280 μm d'épaisseur.

Plan	Cobalt microcristallin HC			Co-P 280 μm non TT				Co-P 280 μm TT			
	2θ [°]	d_{hkl} [Å]	I [%]	2θ [°]	d_{hkl} [Å]	I [%]	LMH [°]	2θ [°]	d_{hkl} [Å]	I [%]	LMH [°]
1 0 0	41,738	2,165	20	41,991	2,152	32	0,787	41,855	2,158	37	0,590
0 0 2	44,820	2,023	60	44,693	2,028	100	0,590	44,496	2,036	100	0,590
1 0 1	47,631	1,91	100	47,114	1,929	56	0,689	47,003	1,933	53	1,574
1 1 0	76,050	1,252	80	76,164	1,250	3	0,984	75,924	1,253	4	0,787
1 0 3	84,323	1,149	80					84,016	1,152	2	1,574
1 1 2	92,686	1,066	80	92,804	1,064	7	1,378	92,527	1,067	11	1,378
2 0 1	94,888	1,047	60	95,688	1,040	5	1,181	95,297	1,043	6	1,181
0 0 4	98,900	1,015	20	98,435	1,018	2	1,181	97,785	1,022	4	1,920

Le placage est principalement constitué de cobalt contenant du phosphore dans une proportion atomique moyenne de 2%. Même si la présence du phosphore est démontrée par EDS, aucun pic d'un composé de phosphore n'est retrouvé dans les spectres de diffraction. Aucune nouvelle phase n'apparaît après le recuit comme les montrent la Figure 3.12 et les Tableau 3.2 et Tableau 3.3.

Tableau 3.4 : taille de grain obtenue par DRX pour le Co-P dans ses différents états.

Plan	Taille de grains [nm]			
	120 μm non TT	120 μm TT	280 μm non TT	280 μm TT
1 0 0	8,6	17,3	10,8	14,4
0 0 2	12,5	14,5	14,5	14,5
1 0 1	4,9	17,6	12,6	5,5
1 1 0	8,6	12,8	10,3	12,8
1 0 3				6,8
1 1 2	5,9	7,3	8,4	8,3
2 0 1			10,0	10,0
0 0 4	5,1	15,4	10,3	6,3

Figure 3.13 : micrographie en fond clair prise au MET d'un placage de Co-P (120 μm TT) déposé sur un substrat d'acier 4340 montrant la microstructure du placage à l'échelle nanométrique.

3.2 Caractérisation mécanique

3.2.1 Adhésion

L'adhésion est par définition un phénomène interfacial par lequel deux surfaces sont maintenues ensemble par des forces chimiques, physiques ou physicochimiques. L'adhésion est une propriété importante du revêtement car une bonne adhésion permet de s'assurer que ce dernier ne se décolle pas du substrat qu'il doit protéger malgré les sollicitations thermomécaniques.

3.2.1.1 Propreté de l'interface

L'interface entre le nano Co-P et le substrat est très propre et ne montre ni inclusions, ni porosité (Figure 3.7b et Figure 3.10). Cependant, il est possible de trouver, à l'occasion, des porosités (petits trous noirs) et des particules de SiC (particules angulaires) comme le montre la Figure 3.14. Les particules de carbure de silicium proviennent possiblement de l'activation mécanique de la surface du substrat avec du «scotch bright» avant placage.

Le nano Co-P montre généralement une très bonne adhésion avec les différents substrats utilisés même si l'interface peut quelquefois contenir des défauts (Figure 3.15 a et b). Toutefois, les résultats du test de pliage montrent que l'adhésion est très mauvaise avec les substrats de titane (Ti-6Al-4V) où le placage décolle avant même que le métal de base ne se rompe (Figure 3.16). Le placage de Co-P présente la particularité de se décoller sur tout le long de l'échantillon. Pour les autres substrats, la bonne adhésion n'est ni influencée par le traitement thermique, ni par l'épaisseur du placage adhésion du Co-P. La Figure 3.15 indique que les surfaces de rupture après le test de pliage ne présentent ni séparation du revêtement par rapport au métal de base, ni d'écaillage du revêtement.

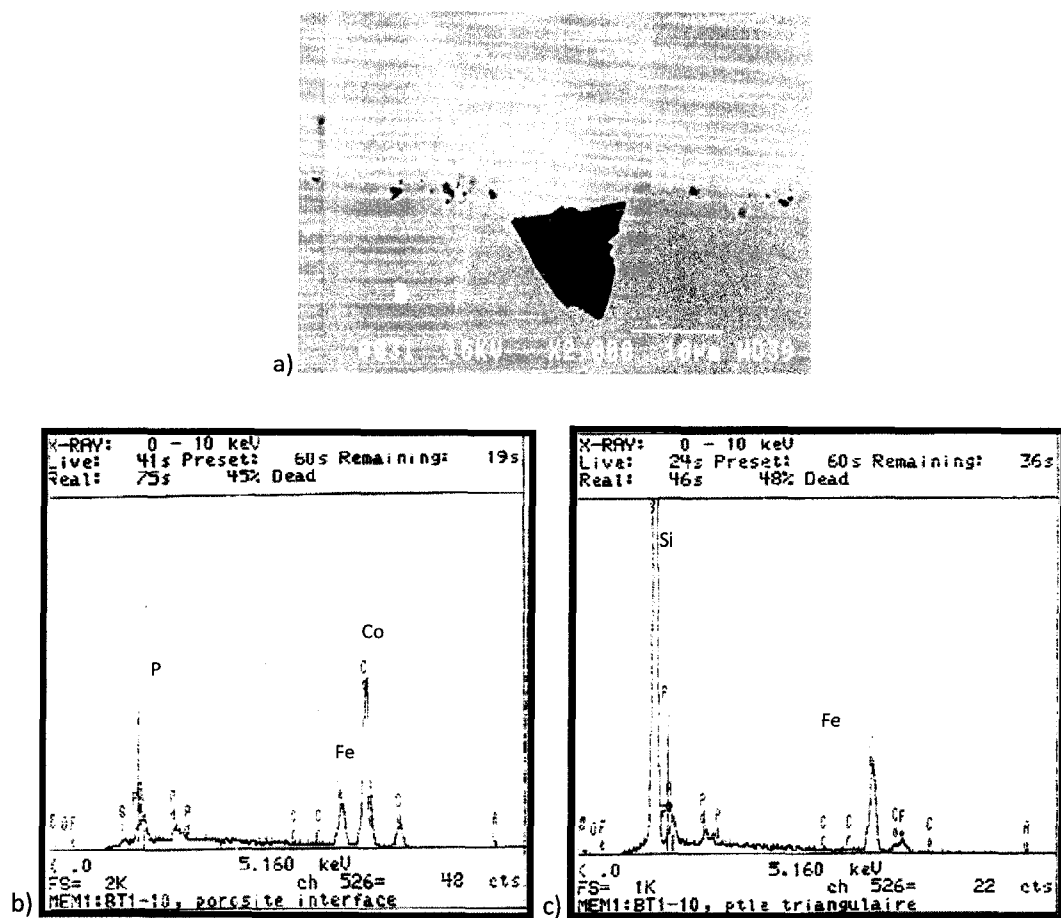
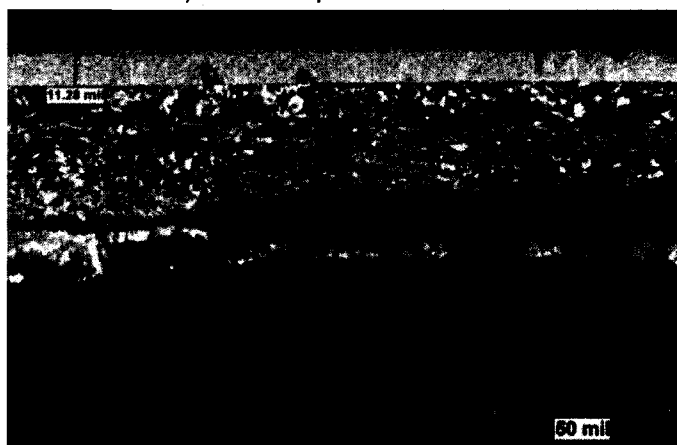


Figure 3.14 : micrographie d'une coupe transversale prise au MEB montrant a) la présence de porosité et d'inclusion à l'interface du revêtement de Co-P de 280 μm d'épaisseur plaqué sur un substrat de 4340. Spectres de dispersion d'énergie des rayons X pour b) la porosité à l'interface (les petites trous noirs) et pour c) la particule triangulaire de SiC.



a) nCo-P 120 μm TT sur du 4340



b) nCo-P 280 μm non TT sur du 4340



c) Cr 120 μm sur du 4340

Figure 3.15 : micrographies faites au stéréo-microscope des surfaces de ruptures après le test de pliage.

Cependant, il est possible d'observer des fissures parallèles à la surface de rupture (Figure 3.17). Ces fissures ne sont pas le signe d'une mauvaise adhésion car le revêtement ne s'est pas détaché («prying») lorsque soulevé avec un couteau. On remarque que ces fissures sont plus nombreuses et plus resserrées lorsque l'épaisseur diminue. Cela est probablement dû au plus grand rayon de courbure au point de pliage lorsque l'épaisseur augmente. Des fissures semblables ont aussi été observées sur les surfaces de rupture après un test de pliage pour des échantillons de nickel nanocristallin déposé sur des substrats d'acier doux, de cuivre et de bronze [15]. Les auteurs affirment aussi que ces craquelures n'affectent pas la bonne adhésion entre le nickel et ses substrats. D'ailleurs, la rupture entre le placage et le substrat est cohésive ce qui explique en partie la bonne adhésion du Co-P (Figure 3.18). De son côté, le placage de chrome montre aussi une bonne adhésion (Figure 3.15 c).

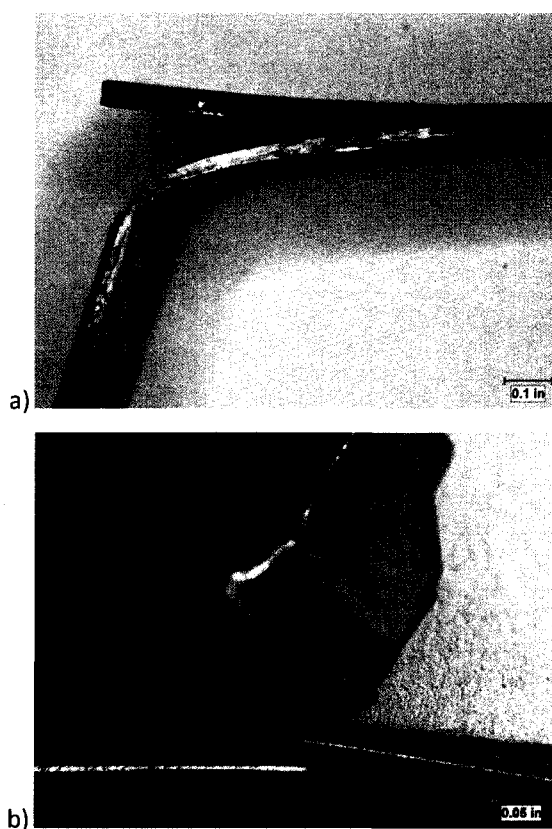


Figure 3.16 : micrographies prises au stéréo-microscope des surfaces de ruptures après le test de pliage du placage de Co-P sur un substrat de Ti-6Al-4V.

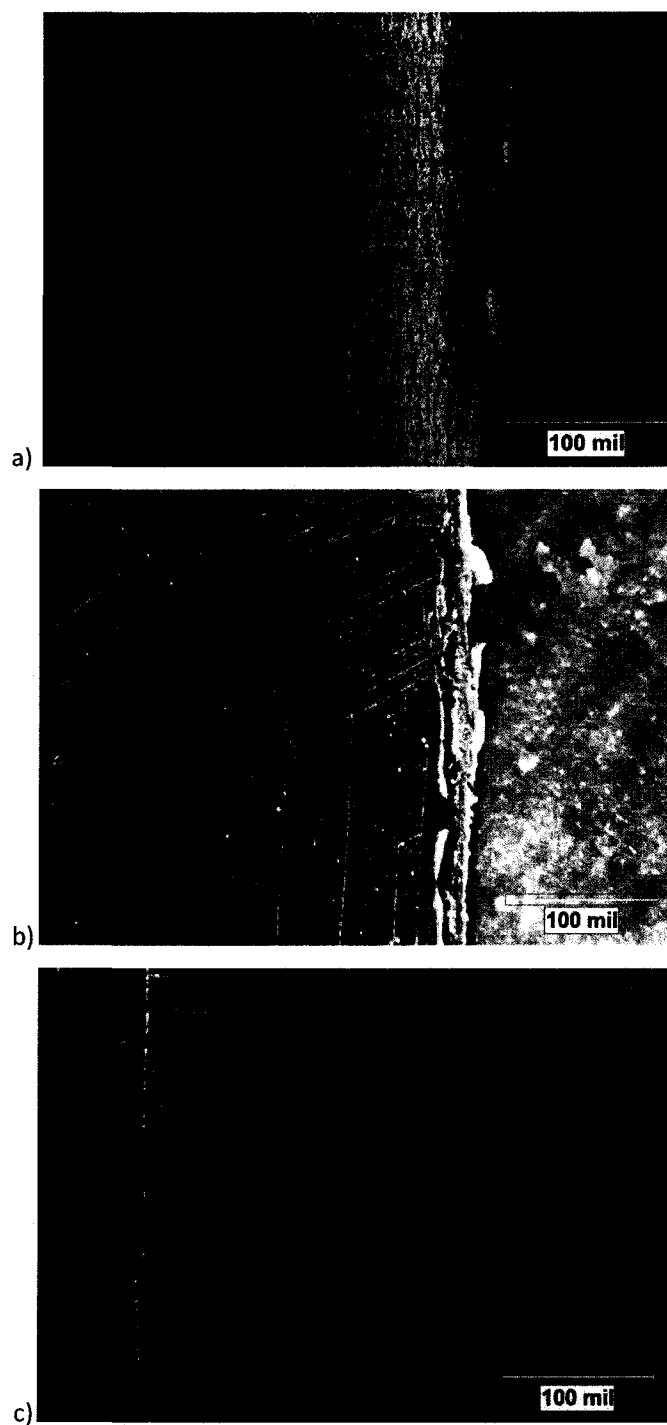


Figure 3.17 : micrographies prises au stéréo-microscope des surfaces du placage de Co-P au point de rupture après le test de pliage. Les placages de Co-P, qui sont déposés sur des substrats d'acier 4340, possèdent des épaisseurs de a) 10 μm , b) 120 μm et c) 280 μm .

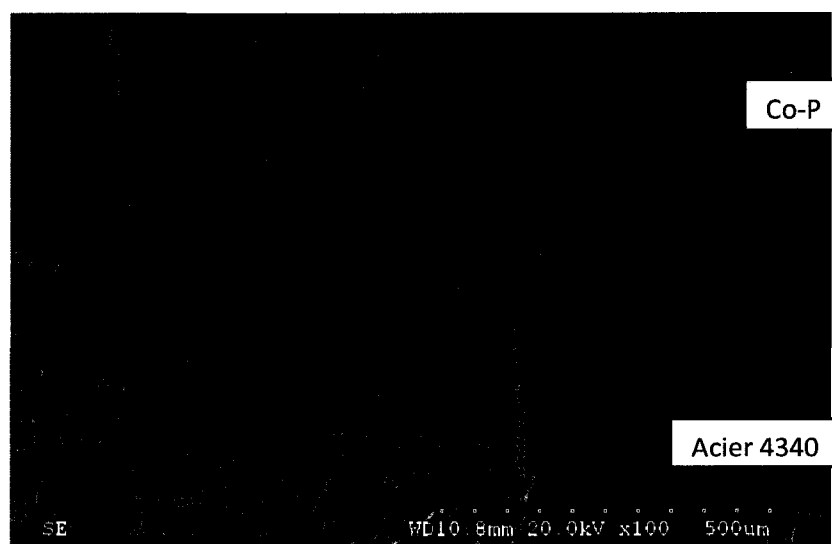


Figure 3.18 : micrographie faite au MEB montrant la rupture cohésive pour un placage de Co-P de 280 μm non TT sur un substrat d'acier 4340.

3.2.1.2 Plasticité du placage

Le placage de chrome est connu pour avoir une faible ductilité. Afin d'avoir une idée sur la plasticité de Co-P, un test de rayure («scratch test») est réalisé. Ce test produit une rayure d'une profondeur d'environ 10 μm sur du Co-P de 320 μm d'épaisseur traité thermiquement même s'il est réalisé dans les conditions les plus sévères possibles réalisables (Figure 3.19). Toutefois, la technique utilisée n'a pas permis de passer à travers le placage de Co-P de 10 microns. Le placage semble s'écouler sous la contrainte créant des bourrelets de déformation de chaque côté de la rayure (Figure 3.19). La ductilité du Co-P est aussi observée lorsque la rayure est produite avec une fraiseuse comme l'illustre la Figure 3.20. Cette dernière montre que l'acier se déforme aussi sous la contrainte et que le placage accompagne cette déformation du substrat sans qu'il y ait décollement à l'interface. En outre, la Figure 3.20 montre que le placage ne s'est pas délaminé malgré la présence de fissures qui se sont formées pour une rayure produite avec une fraiseuse.

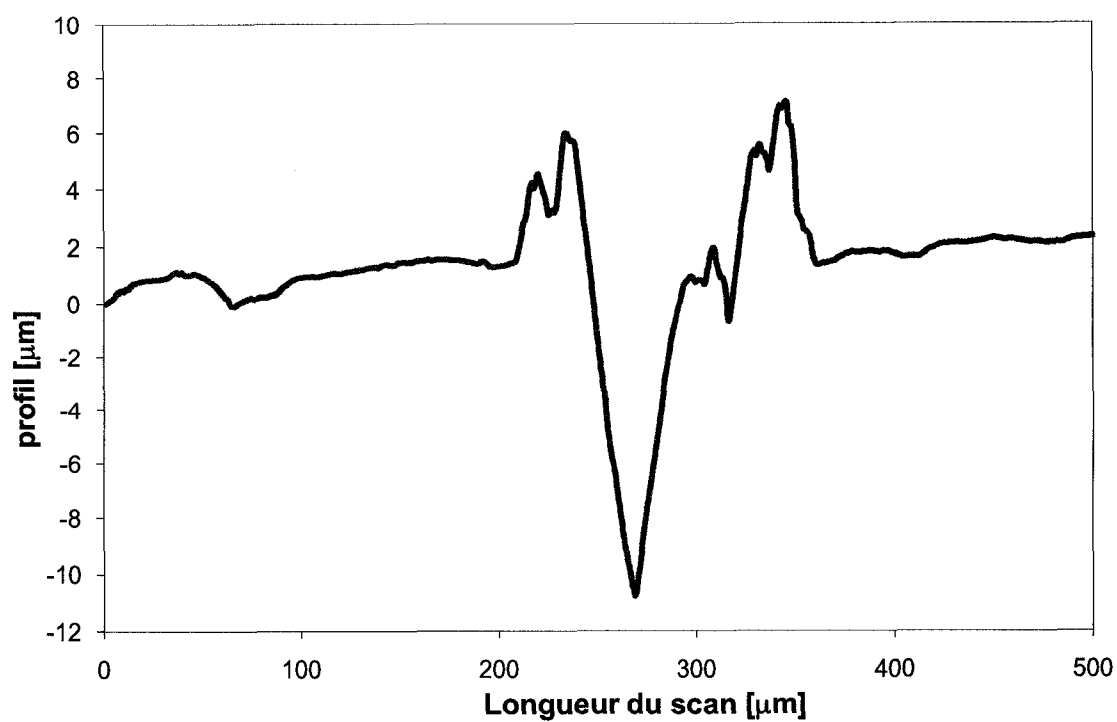


Figure 3.19 : profil d'une rayure faite par un « Microscratch tester » sur un placage de Co-P de 280 μm (750 HV) sur du 4340.



Figure 3.20 : micrographie faite au MO d'une coupe transversale d'une rayure produite par une fraiseuse sur un placage de Co-P 120 μm TT sur un substrat d'acier 4340.

La Figure 3.21 présente des courbes de force-déplacement obtenues par nano-indentation. Il est possible d'obtenir un indice de plasticité, IP , qui définit le pourcentage d'énergie dépensée par déformation plastique, en faisant le rapport à la profondeur de l'empreinte après déchargement sur la profondeur à la force maximale. Le Tableau 3.5 donne, d'une part, les valeurs de IP spécifiques aux courbes données à la Figure 3.21. D'autre part, il donne une valeur de IP moyen obtenu à partir de tous les points expérimentaux :

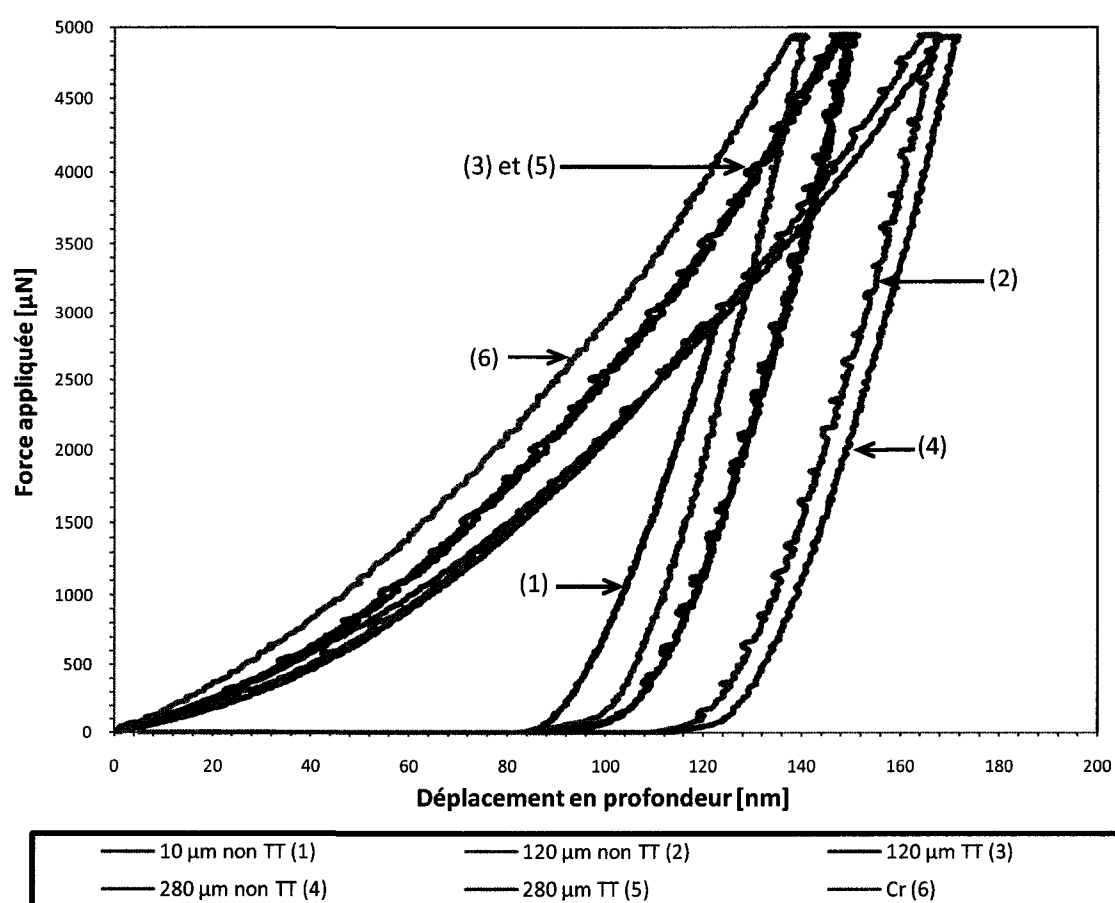


Figure 3.21 : courbes typique de chargement et déchargement lors des essais de nano-indentation pour tous les placages étudiés.

Tableau 3.5 : indice de plasticité tiré des courbes de mise en charge en nano-indentation pour les différents placages.

Mesures	10 μm non TT	120 μm non TT	120 μm TT	280 μm non TT	280 μm TT	Cr
h_{max} (nm)	122,62	164,37	150,17	171,89	151,43	141,08
h_p (nm)	83,21	104,89	89,31	111,52	91,57	81,44
IP	0,68	0,64	0,59	0,65	0,60	0,58
IP moyen	$0,68 \pm 0,01$	$0,67 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,02$	$0,71 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,02$	$0,69 \pm 0,02$

La Figure 3.21 indique que les courbes typiques pour les placages bruts de dépôt ont la même allure indépendamment des épaisseurs considérées. Les deux placages traités thermiquement ont des courbes semblables mais possèdent des déplacements en profondeur plus faibles que ceux non traités. Cependant, les indices de plasticité moyens (pour l'ensemble des résultats cumulés) vont dans le même sens puisque les indices sont plus ou moins identiques. Ceci est surprenant pour le chrome. Cela signifie aussi que la ductilité du Co-P ne semble pas être influencée par l'épaisseur du placage, ni par le traitement thermique.

3.2.2 Dureté

Les résultats de dureté obtenus à partir de la micro-indentation et de la nano-indentation sont résumés dans le Tableau 3.6. Il montre que les mesures obtenues par ces deux techniques ont des tendances similaires même si les valeurs absolues sont différentes. La dureté du Co-P ne semble pas être influencée lorsque l'épaisseur du placage augmente conservant une dureté moyenne semblable. Le traitement thermique, quant à lui, augmente la dureté du revêtement pour les épaisseurs testées. Les courbes de déchargement présentées à la Figure 3.21 viennent d'ailleurs corroborer ces observations. Les Figure 3.22 et Figure 3.24 montrent que le nano Co-P est toujours moins dur que le chrome, mais sa dureté est supérieure ou égale au 600 HV minimalement requis pour un placage de chrome.

Tableau 3.6: mesures de micro-dureté et de nano-dureté pour l'ensemble des placages testés

Échantillon	Micro-dureté [HV]		Nano-dureté [HV convertie] (GPa)	
	moyenne	$\pm 2\sigma$	moyenne	$\pm 2\sigma$
Co-P 10 μm non TT			770 (7,5)	10 (0,1)
Co-P 120 μm non TT	604	3	760 (7,46)	5 (0,05)
Co-P 120 μm TT	746	8	910 (8,91)	9 (0,08)
Co-P 280 μm non TT	600	3	765 (7,49)	7 (0,07)
Co-P 280 μm TT	749	2	900 (8,8)	13 (0,1)
Cr	850	15	1130 (11,1)	27 (0,3)

Contrairement au chrome, les micro-duretés ne varient pas beaucoup de la surface à l'interface des différents placages de Co-P (Figure 3.22). Ce sont les fissures dans le placage de Cr qui explique cette fluctuation comme l'illustre la Figure 3.23.

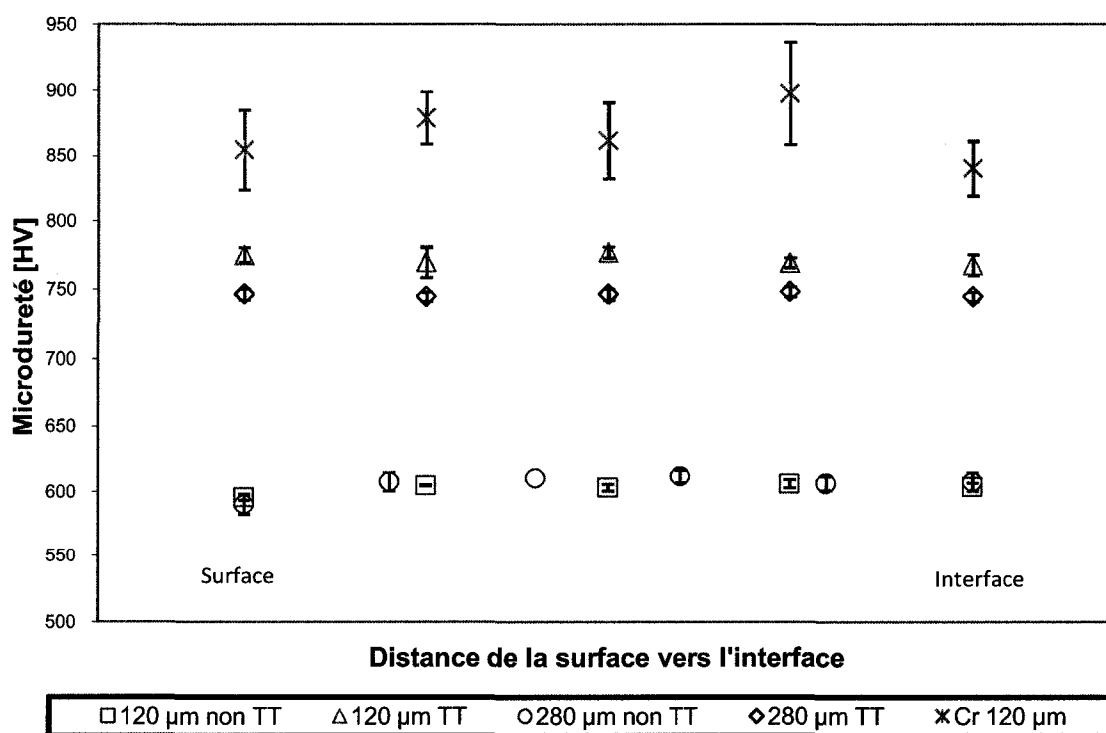


Figure 3.22 : résultats de micro-indentation avec une force de 2 Newtons pour des placages de Co-P à différentes épaisseurs et pour du chrome ayant tous un substrat de 4340.

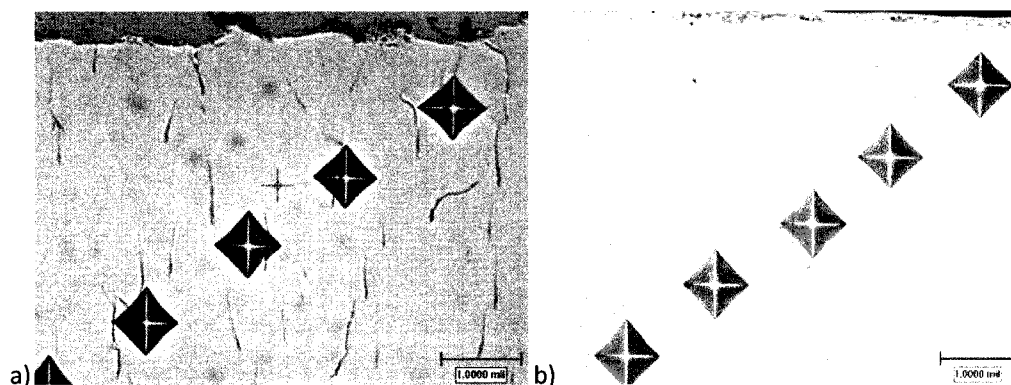


Figure 3.23 : micrographie des empreintes de micro-indentation pour le placage a) de chrome et b) de Co-P. Les deux placages mesurent 120 μm d'épais et sont dans des états bruts de dépôt.

La Figure 3.24 montre un gradient de nano-dureté pour tous les échantillons testés. Le placage de cobalt ne semble pas suivre de tendances particulières. Quant au chrome, il possède une dureté moins importante à la surface qu'à son interface avec l'acier. Toutefois, la Figure 3.24 montre que la différence de dureté entre la surface et l'interface est moins importante dans le cas du Co-P où l'écart se situe entre 20 HV et 40 HV alors que la différence de dureté atteint 100 HV pour le chrome.

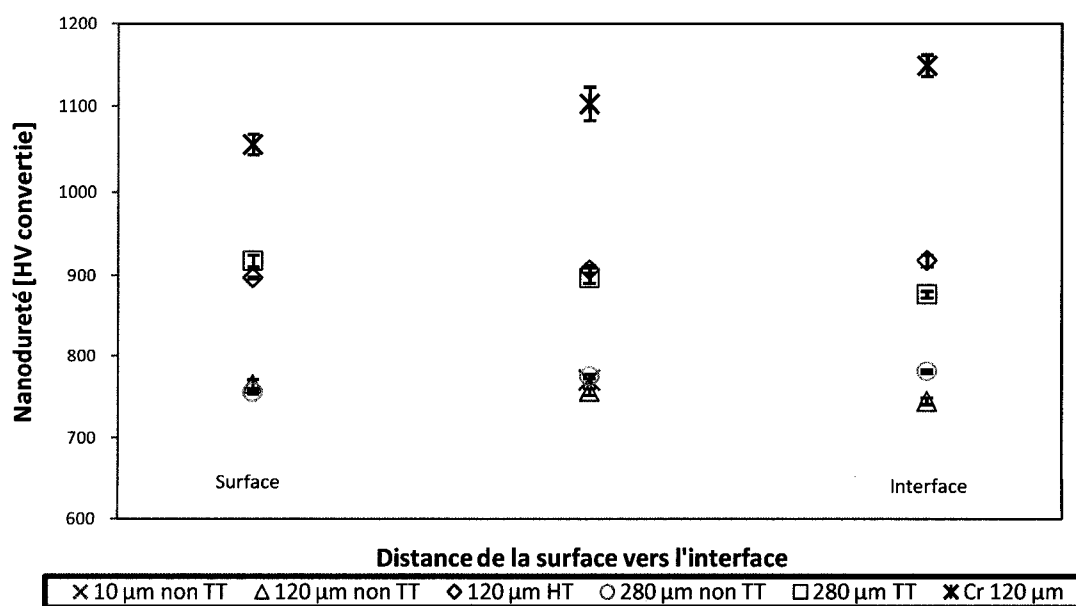


Figure 3.24 : résultats de nano-indentation avec une force de 5000 μN pour des placages de Co-P à différentes épaisseurs et pour du chrome ayant tous un substrat de 4340.

3.2.3 Module d'Young

Les valeurs de module d'élasticité (E_f) non réduits du nano Co-P obtenus par nano-indentation (Tableau 3.7) montrent qu'elles sont inférieures au cobalt microcristallin et cela pour toutes les conditions de placage. Elles ne dépendent pas de l'épaisseur alors que le traitement thermique permet de les augmenter. La variabilité des modules d'Young est très faible à travers les placages comme l'illustre le faible écart type qui accompagne les mesures expérimentales.

Tableau 3.7 : mesures de modules d'Young non réduits obtenus par nano-indentation pour l'ensemble des placages testés

Placage	E_f [GPa]	
	Moyenne	$\pm 2\sigma$
Co-P 10 μm non TT	171	4
Co-P 120 μm non TT	166	3
Co-P 120 μm TT	196	2
Co-P 280 μm non TT	164	3
Co-P 280 μm TT	193	5
Co microcristallin ¹	210	-
Cr 120 μm	255	6

¹ Valeur prise sur www.webelements.com

3.3 Propriétés en service

3.3.1 Résistance à la corrosion

3.3.1.1 Test en brouillard salin

Lorsque placé dans un brouillard salin à 5% NaCl, le nano Co-P subit une corrosion généralisée qui se manifeste dès les premières 24 heures par le ternissement de la surface qui vient de la formation d'un oxyde (Figure 3.25). Cette couche d'oxyde n'est cependant pas suffisamment efficace car la corrosion devient localisée lorsque l'exposition est prolongée alors que des piqûres apparaissent sur la surface (Figure 3.26). Ces piqûres sont retrouvées aléatoirement sur toute la surface exposée et se forment aussi bien dans les nodules que dans les joints inter-nodulaires.

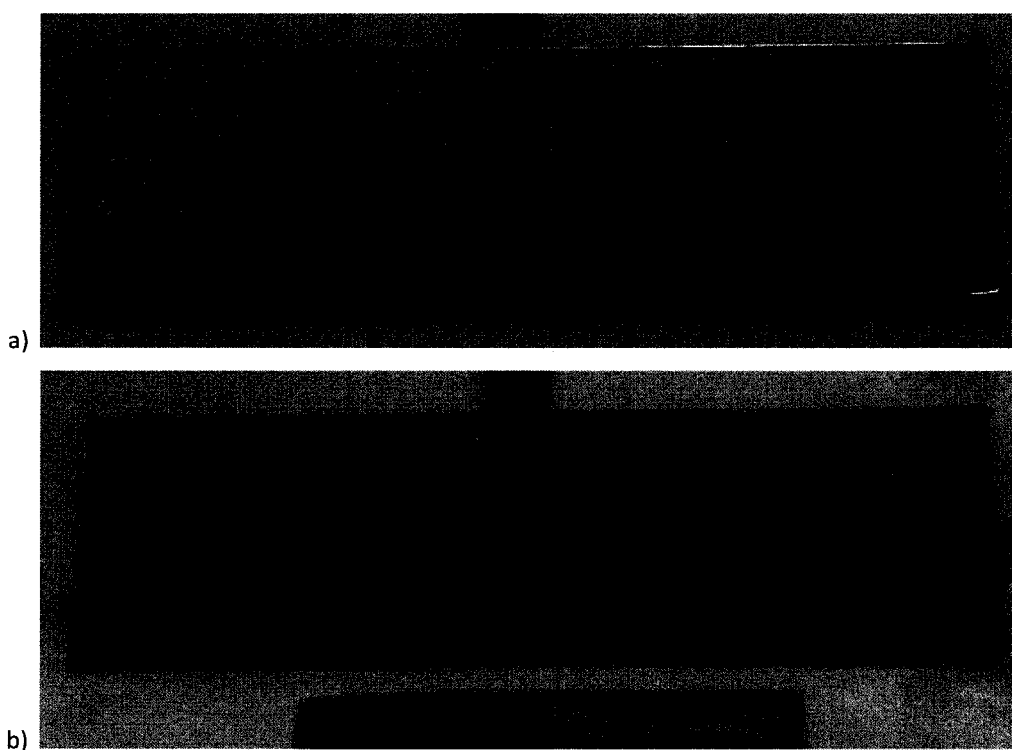


**Figure 3.25 : photographies montrant la décoloration d'un échantillon de Co-P de 120 μ m traité thermiquement
a) avant et b) après un séjour de 24 h dans un brouillard salin.**

Les performances du nano-Co-P dépendent fortement de l'épaisseur du placage. Comme l'illustre le Tableau 3.8, le placage résiste au mieux 96 heures lorsque l'épaisseur n'est que de 10 μm comparativement à 454 heures pour les échantillons de 120 μm . Malgré l'apparition de piqûres, la corrosion reste dans le placage et ne s'étend pas jusqu'au métal de base étant donné qu'aucun produit de corrosion n'est observé pour le placage le plus épais après un séjour de plus de 454 heures. Pour le placage de 10 μm , les piqûres grossissent vite comme le montre la Figure 3.27. Cependant, aucune différence significative de résistance à la corrosion n'est observée lorsque le nano-Co-P est traité thermiquement. La Figure 3.28 montre un échantillon de cobalt brut de dépôt et un autre traité thermiquement après un séjour de 454 heures dans un brouillard salin.

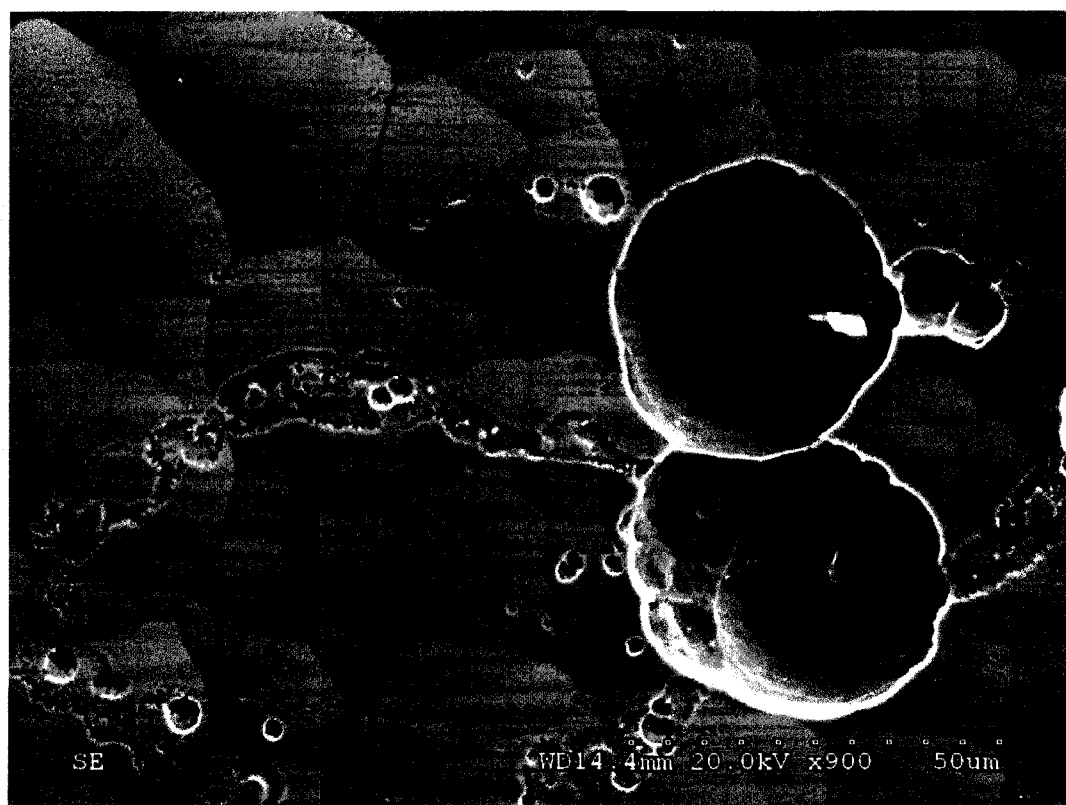


Figure 3.26 : micrographie prise au MEB montrant la formation de piqûres à la surface d'un placage de Co-P de 120 μm brut de dépôt après 400h de test.

Tableau 3.8 : récapitulatif des résultats de résistance à la corrosion en brouillard salin pour différents placages.

Placage	Durée du séjour avant l'apparition de piqûres	Score de performance (ASTM B537)
Chrome	Moins de 24h	0
Co-P 120 μm	Pas de piqûres après 454h	10
Co-P 10 μm	24-96 h	5-9
Cadmium	Pas de piqûres après 454h	10
Alseal	24-96 h	9

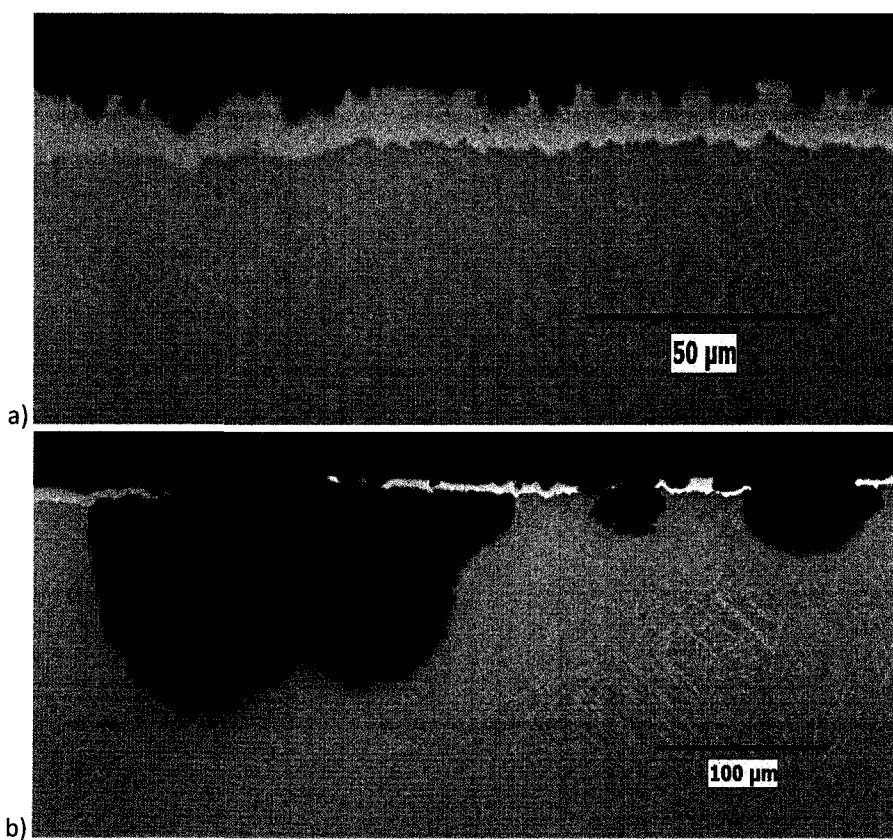


Figure 3.27 : micrographies prise au MO montrant l'évolution de la formation de piqûres à la surface d'un placage de Co-P de 10 μm brut de dépôt : a) formation de plusieurs cavités plus ou moins profondes qui finissent par b) atteindre la surface et corroder le substrat.

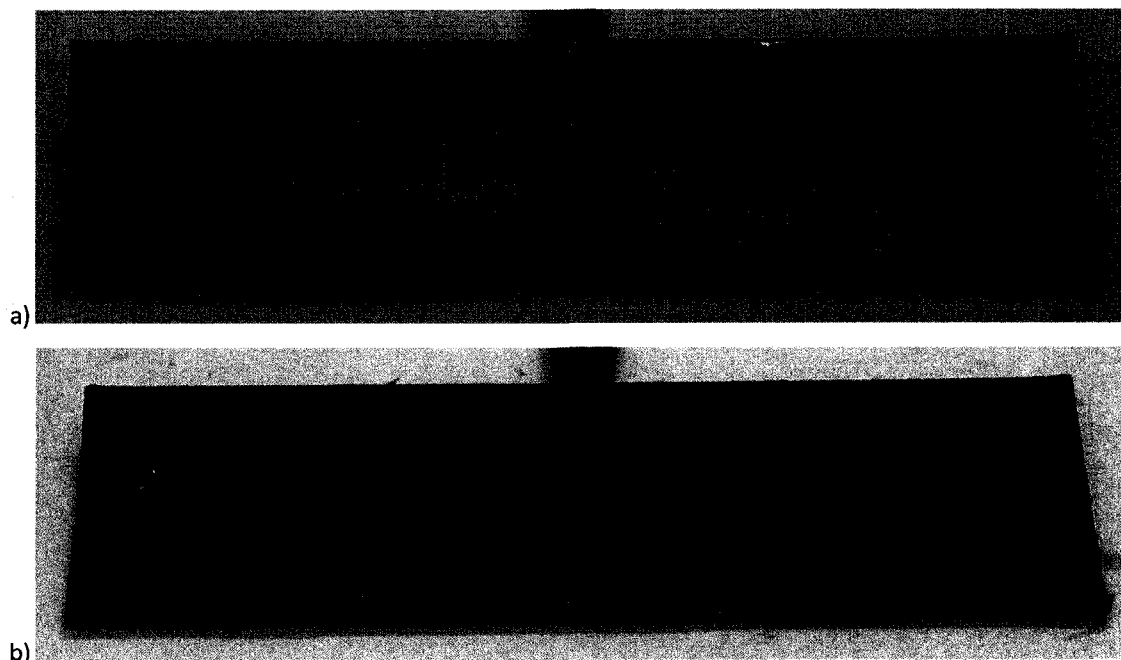


Figure 3.28 : photographies montrant des échantillons de Co-P de 120 μm a) brut de dépôt et b) traité thermiquement après un séjour de 454 h dans le brouillard salin.

Le Tableau 3.8 permet de comparer la résistance des placages en fonction de la durée de séjour dans le brouillard salin et du score de performance selon l'ASTM B537. Les échantillons plaqués au chrome offrent une mauvaise résistance à la corrosion puisque des produits de corrosion provenant du substrat d'acier est visible seulement 24 heures après le début du test. Le Co-P résiste beaucoup mieux puisqu'il offre une résistance semblable au cadmium et meilleure que l'Alseal lorsque l'épaisseur est de 120 μm .

Le test de corrosion en brouillard salin a permis aussi de montrer que le Co-P n'est pas un placage sacrificiel lorsque sa surface est rayée. Les rayures à la surface traversent le placage et exposent le substrat au brouillard. Dans ces conditions, le substrat corrode après 24 heures aussi bien pour le Co-P que le cadmium et le Alseal (Figure 3.29). Toutefois, ces derniers montrent une corrosion moins excessive du substrat que le nano-Co-P. Il est utile de rappeler quand dans ce test, la création des rayures est très sévère ce qui sensibilise d'avantage le substrat à son environnement et accélère le processus de corrosion

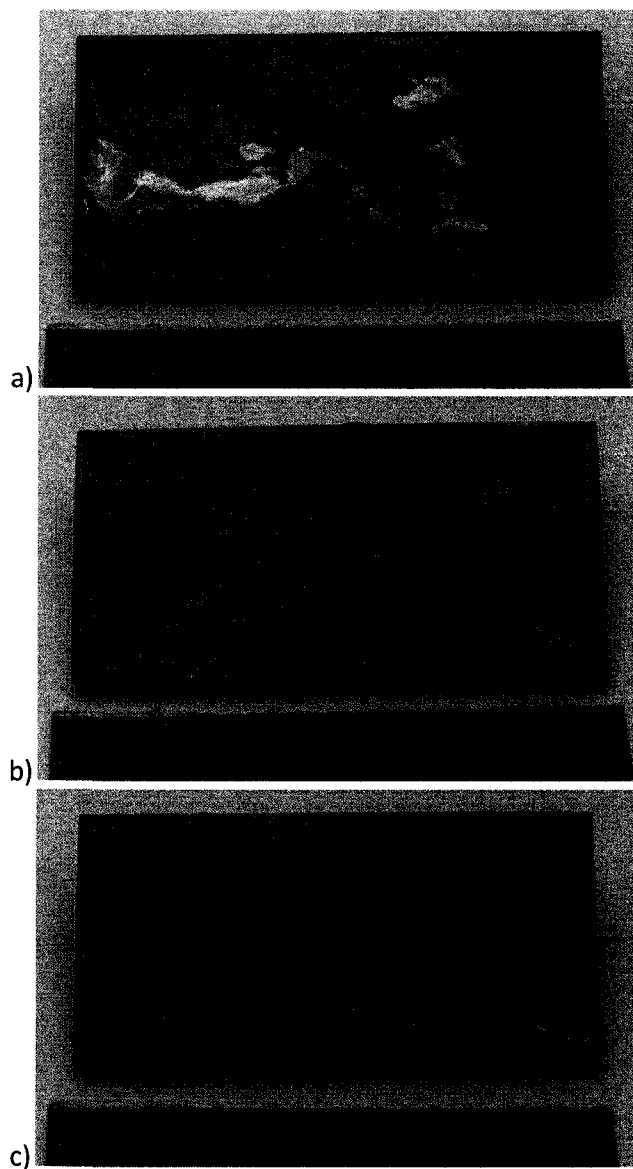


Figure 3.29 : photographies montrant la résistance à la corrosion pour des échantillons rayés de a) Co-P de 10 µm, b) cadmium et c) de Alseal après un séjour de 24 h dans le brouillard salin.

3.3.1.2 Tests d'immersion

Les tests d'immersion permettent de vérifier s'il y a une possible dissolution du placage dans les huiles et dans l'essence utilisés dans les composants de moteurs d'avion.

3.3.1.2.1 Immersion dans l'huile

Les échantillons utilisés pour les tests d'immersion dans des huiles n'ont montré aucune décoloration du placage aussi bien pour les huiles testées à température ambiante qu'à 200°C. De plus, aucune différence n'est observée lorsque les placages de Co-P sont dans un état brut de dépôt ou TT (Tableau 3.9).

Tableau 3.9 : récapitulatif des résultats d'immersion dans l'huile pour le placage de Co-P

Quantité d'échantillons*	Type d'huile	T° [°C]	Durée d'immersion [h]
4	BP 2380	25	240
4	BP 2197	25	240
4	MJO 254	25	240
4	BP 2380	200	12
4	BP 2197	200	12
4	MJO 254	200	12

* Les 4 échantillons comprennent 2 bruts de dépôt et 2 traités thermiquement

Par ailleurs, aucun signe de cloquage (blistering) et/ou d'écaillage (peeling) sur le revêtement n'est visible à la surface des échantillons comme l'illustre la Figure 3.30. Aucune perte de masse n'a été détectée à la fin des tests signifiant que le cobalt ne se dissout pas dans les huiles. Ces constatations sont aussi bien valides pour un échantillon de Co-P plongé dans une huile à température ambiante que dans des huiles maintenues à 200°C. Les résultats obtenus

sont comparables à l'Alseal qui est actuellement utilisé pour la résistance à la corrosion de certaines pièces du moteur.

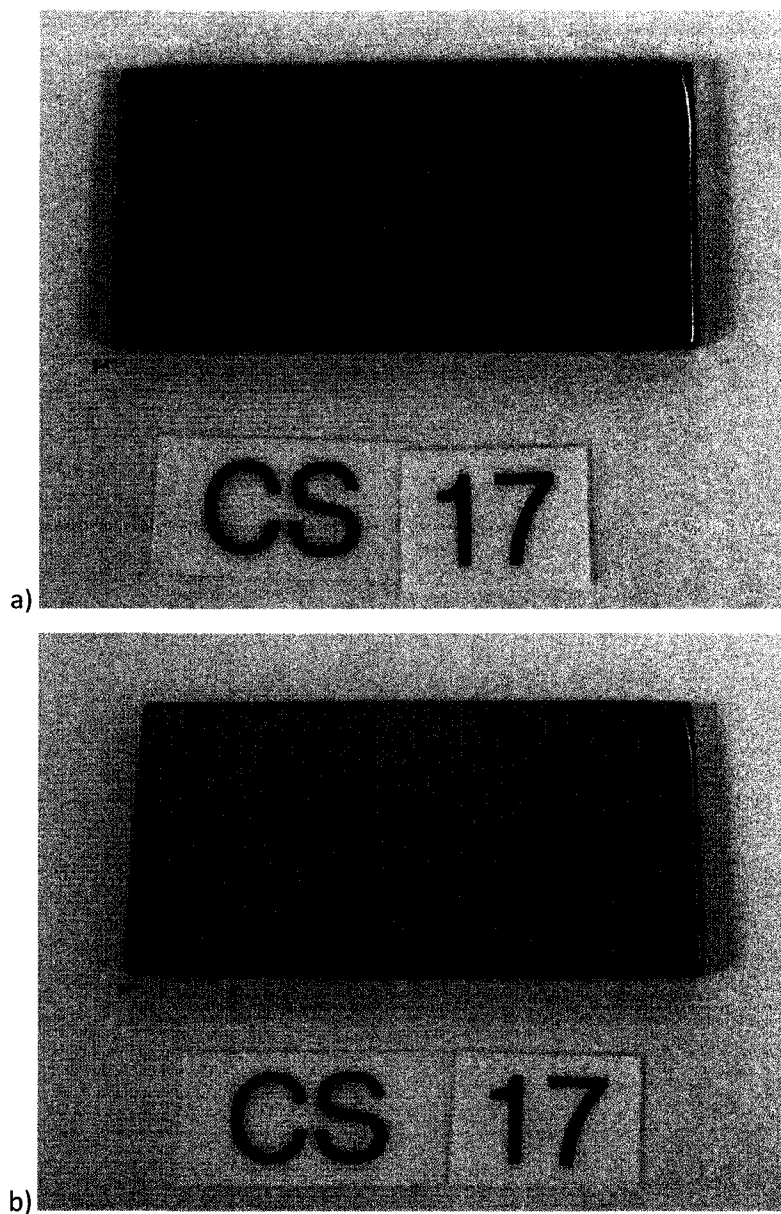


Figure 3.30 : photos d'un échantillon de Co-P de 120 μm traité thermiquement a) avant et b) après 240h d'immersion dans l'huile MJO 254 à la température ambiante.

3.3.1.2.2 Immersion dans l'essence

Un test d'immersion dans de l'essence, indique que la surface des échantillons ne montre aucun signe de corrosion généralisée ou localisée, ni aucune évidence de cloquage et/ou d'écaillage (Figure 3.31). De plus, aucun signe de décollement du revêtement par rapport au métal de base, ni d'écaillage du revêtement n'a été décelé lorsque les échantillons ont subi un test de pliage pour vérifier la bonne adhérence après le test d'immersion.

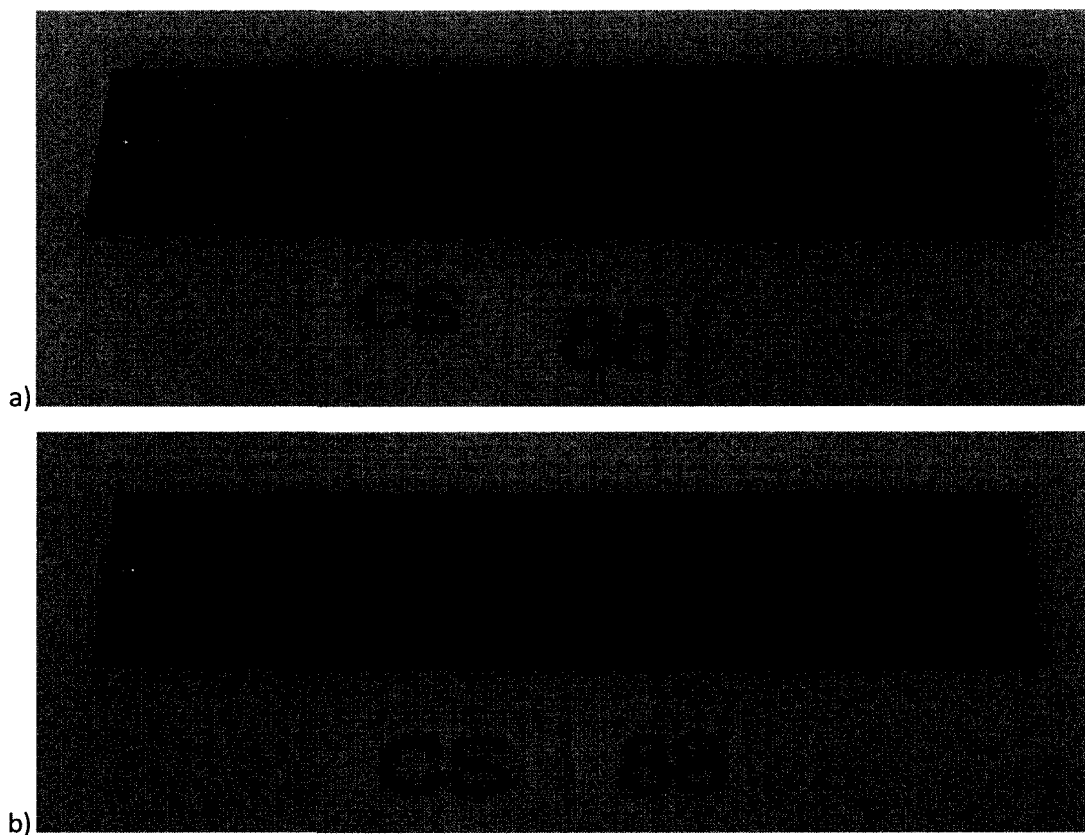


Figure 3.31 : photos d'un échantillon de Co-P de 10 μm brut de dépôt a) avant et b) après 4h d'immersion dans de l'essence.

3.3.1.3 Tests électrochimiques en milieu salin (3.6%NaCl)

Le placage a été testé électrochimiquement lors des essais de tribocorrosion dans une solution aqueuse contenant 3,6 % massique de NaCl. Des mesures d'impédance électrochimique (Figure 3.32) et de potentiel en circuit ouvert (Figure 3.33) permettent de quantifier la résistance à la corrosion des différents revêtements pour une épaisseur de 120 μm . Les résultats sont résumés dans le

Tableau 3.10. Les mesures d'impédance sont présentées sous un formalisme développé par Nyquist dont les détails sont fournis dans l'Annexe III. Les différents résultats montrent que le traitement thermique améliore légèrement les aptitudes protectrice du Co-P. Le diagramme de Nyquist présenté à la Figure 3.32 montre que le rayon des demi-cercles des deux revêtements de Co-P est semblable, le rayon du demi-cercle étant proportionnel à la résistance à la dissolution du placage.

Tableau 3.10 : mesures électrochimiques des différents placages prises après 1h d'immersion dans de l'eau contenant 3,6% massique de NaCl

Placages	Potentiel circuit ouvert [V]	Impédance [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
Substrat (acier 4340)	-0,62	379
Co-P 120 μm non TT	-0,51	3300
Co-P 120 μm TT	-0,50	3250
Cr 120 μm	-0,49	4510

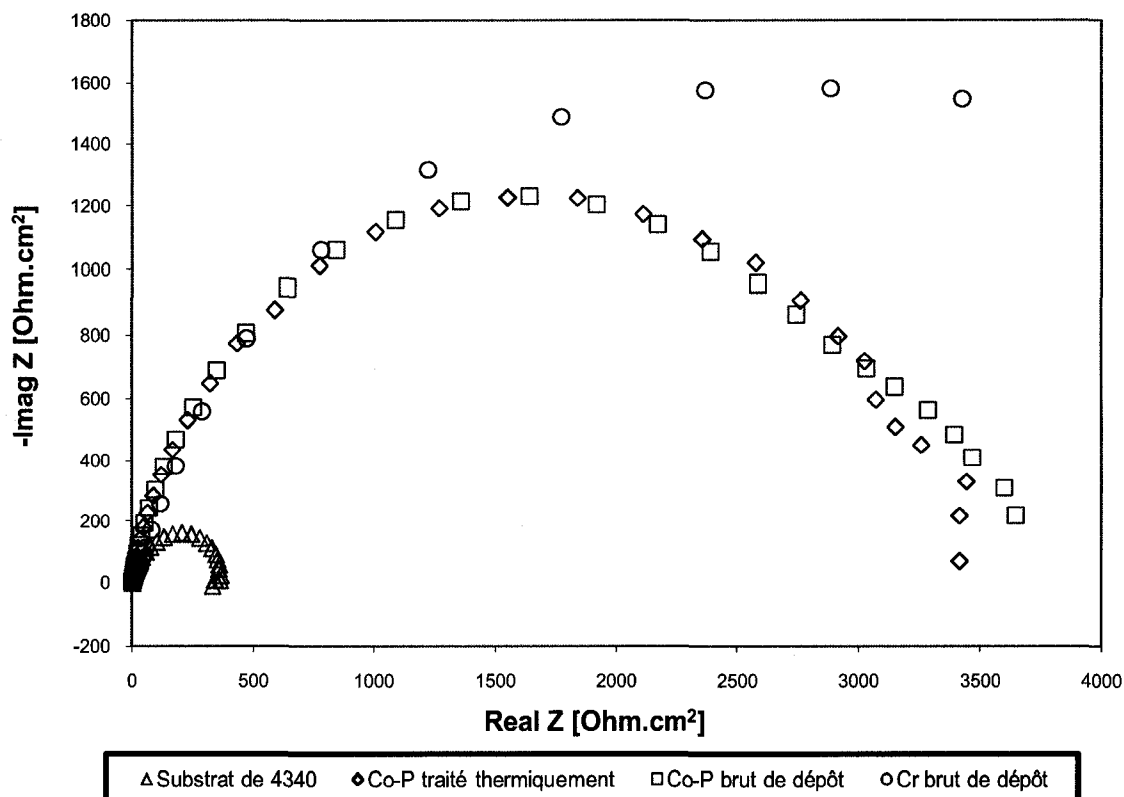


Figure 3.32 : diagrammes d'impédance électrochimique du Cr et du Co-P de 120 μm après 1h d'immersion dans de l'eau contenant 3,6% massique de NaCl.

Les courbes de potentiel à circuit ouvert montrent que les deux placages adoptent un comportement semblables même si les potentiels diffèrent entre le non traité thermiquement et celui traité thermiquement (Figure 3.33). La courbe du Co-P brut de dépôt commence avec un potentiel de -0,44V, puis diminue jusqu'à -0,52V avant de remonter et de se stabiliser à un potentiel de -0,51V. Quant au traité thermiquement, il débute avec un potentiel inférieur au Co-P brut de dépôt, soit -0,40V et passe par un minimum à -0,53V avant de remonter et de se stabiliser à un potentiel de -0,50V. En outre, les mesures d'impédance ainsi que les valeurs de potentiel à circuit ouvert montrent que le Co-P permet de ralentir la corrosion du substrat d'acier 4340 puisque son demi-cercle est largement plus petit que ceux des Co-P. D'autant plus que la valeur du potentiel du 4340 après stabilisation est de -0,62V, ce qui est plus faible que les potentiels pour le Co-P. Intrinsèquement, le chrome est le placage qui protège le mieux l'acier puisque le rayon de son demi-cercle est plus grand que celui du Co-P. Toutefois les mesures de potentiel en circuit ouvert après 1 heure d'immersion montrent que le potentiel du

chrome ne cesse de chuter de sorte qu'il avoisine presque celui du Co-P. Cela est dû aux fissures présentes dans le chrome qui permettent aux médias de s'infiltrer dans le placage. Aucun produit de corrosion n'est vu après l'heure d'immersion pour le placage de chrome, mais l'allure de la courbe de potentiel en circuit ouvert indique qu'une immersion prolongée permettrait éventuellement à l'eau salée d'atteindre l'interface entre le placage et le substrat où la corrosion de l'acier se produirait.

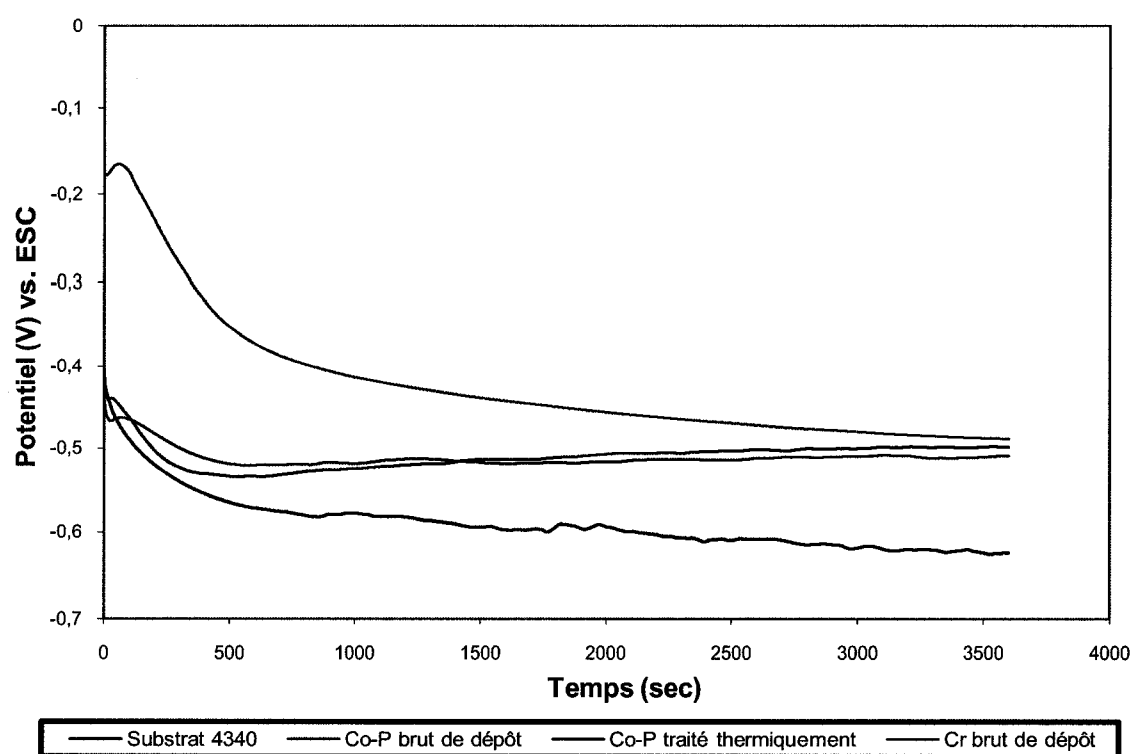


Figure 3.33 : courbes de potentiel en circuit ouvert du Cr et Co-P de 120 μm après 1h d'immersion dans de l'eau contenant 3,6% massique de NaCl.

3.3.2 Résistance à l'usure

3.3.2.1 Test d'usure sèche (ball on disc)

3.3.2.1.1 Résultats du test

La surface des échantillons testés en usure par bille sur disque présente une topographie particulière montrant une alternance de vallées et d'aspérités disposées linéairement qui correspondent aux lignes d'usinage du substrat avant placage. La rugosité est mesurée pour tous les échantillons étant donnée l'influence qu'elle peut avoir sur l'usure. Les mesures sont prises de manière longitudinale (parallèle) et transversale (perpendiculaire) aux lignes. Ainsi, les rugosités mesurées sont influencées par la direction de lecture où les rugosités perpendiculaires sont systématiquement plus grandes que les rugosités parallèles. Les rugosités de chaque échantillon testé sont données dans le Tableau 3.11.

Tableau 3.11 : rugosité des échantillons pour le test d'usure sèche.

Échantillons	300 tr/min				100 tr/min			
	longitudinale		transversale		longitudinale		transversale	
	μm (Ra)	σ^2	μm (Ra)	σ^2	μm (Ra)	σ^2	μm (Ra)	σ^2
120 μm non TT*	0,32 (13)	0,10 (4)	0,51 (20)	0,07 (3)	0,25 (10)	0,06 (3)	0,30 (12)	0,02 (1)
120 μm TT*	0,16 (6)	0,03 (1)	0,22 (8)	0,03 (1)	0,26 (10)	0,05 (2)	0,30 (12)	0,04 (1)
280 μm non TT	0,23 (9)	0,04 (2)	0,27 (11)	0,03 (1)	0,23 (9)	0,04 (2)	0,27 (11)	0,03 (1)
280 μm TT	0,30 (12)	0,03 (1)	0,35 (14)	0,03 (1)	0,30 (12)	0,03 (1)	0,35 (14)	0,03 (1)

* Les mesures sont prises sur 2 échantillons différents: 1 pour les essais à 300 tr/min et 1 pour ceux à 100 tr/min

Deux mesures importantes sont tirées du test d'usure sèche réciproque unidirectionnelle, soit le coefficient d'usure et le coefficient de friction. Le Tableau 3.12 résume les coefficients

d'usure obtenus ainsi que l'indice H^3/E_r^2 , où H est la nano-dureté et E_r est le module réduit d'élasticité. Ce rapport est un indice de résistance à la déformation plastique [146-149]. On remarque que contrairement au chrome où ce n'est que la bille qui s'use, les résultats concernant le nano-Co-P présentent une usure simultanée de la bille et du revêtement. Toutefois, l'usure des billes d'acier est en moyenne 10 fois plus importante pour le chrome que pour le cobalt-phosphore. Cette différence est illustrée à la Figure 3.34.

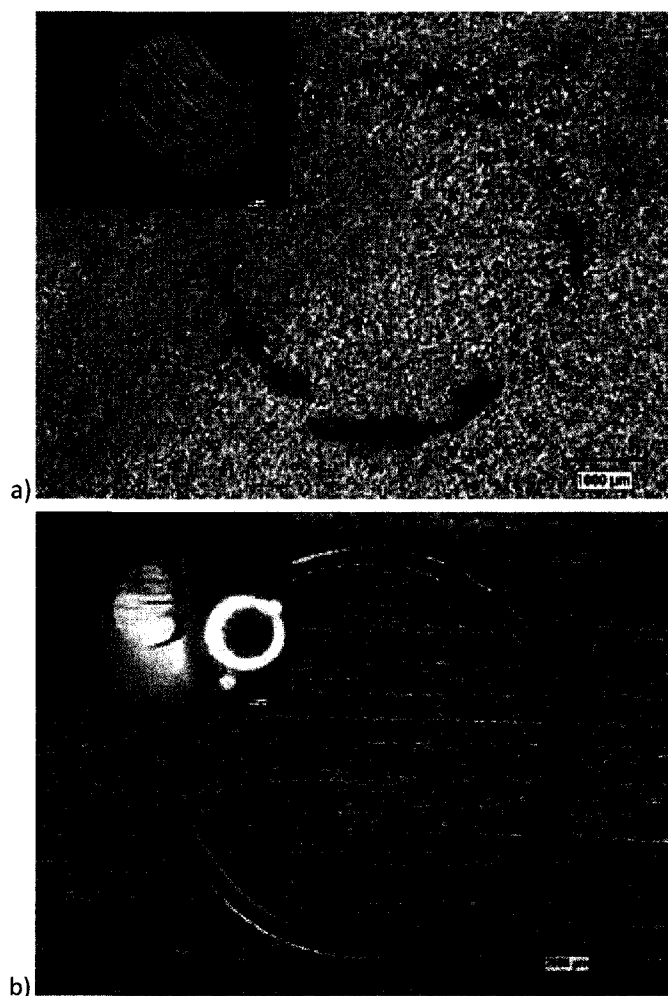


Figure 3.34 : micrographies prises au MO après un test d'usure réciproque unidirectionnelle sèche à 100 *tr/min* et 2N montrant la trace d'usure sur les billes (en haut à gauche) et les surfaces des placages de a) Cr de 120 μm et de b) Co-P 280 μm TT.

Étant donnée la différence de rugosité des échantillons utilisés, il n'est pas possible de comparer tous les échantillons et de dire si l'épaisseur du placage a une influence sur le taux

d'usure du Co-P. Cependant, il est possible de ressortir l'impact du traitement thermique, de la force appliquée ainsi que de la vitesse angulaire sur la résistance à l'usure du Co-P en comparant les test effectués pour le placage le plus épais.

Pour le placage de Co-P, l'usure diminue quand la vitesse angulaire augmente mais aussi quand la force appliquée sur la bille diminue. Pour ce qui du taux d'usure de la bille, il diminue quand la vitesse angulaire augmente et quand la force appliquée diminue. L'effet du traitement thermique sur le coefficient d'usure difficile à déterminer, mais il semble qu'il n'influence pas significativement la résistance à l'usure après les 30 000 tours effectués. Quant au placage de chrome, le Tableau 3.12 indique que la bille s'use davantage aussi bien quand la vitesse angulaire que la force appliquée sur la bille augmente.

Tableau 3.12 : coefficient d'usure sèche réciproque unidirectionnelle et indice de résistance à la déformation plastique pour les différents placages testés.

Placage	Coefficient d'usure [10 ⁻⁵ mm ³ /mj]*								Indice (GPa) H ³ /Er ²
	2N @ 100 tr/min		2N @ 300 tr/min		5N @ 100 tr/min		5N @ 300 tr/min		
	placage	bille**	placage	bille**	placage	bille**	placage	bille**	
Co-P 120 µm non TT***	36	0,38	8,5	1,3	43	2,3	19	1,8	1,7
Co-P 120 µm TT***	36	0,40	16	0,98	45	1,6	26	1,6	2,2
Co-P 280 µm non TT	23	2,9	9,4	0,98	37	3,9	30	0,89	1,7
Co-P 280 µm TT	24	2,1	12	0,80	44	1,9	26	1,2	2,2
Cr 120 µm	0	18	0	39	0	34	0	77	2,9

* Coefficient établi sur une moyenne de trois essais pour les tests à 300 tr/min et de deux essais pour ceux à 100 tr/min

** Billes d'acier 52100 (60-62 HRC)

*** Les tests sont réalisés sur 2 échantillons différents: 1 pour les essais à 300 tr/min et 1 pour ceux à 100 tr/min

Les coefficients de friction en fin de test obtenus pour les différents placages sont résumés dans le Tableau 3.13. Dépendamment des conditions de test, le cobalt possède des coefficients de friction pouvant être 2 à 3 fois plus faibles que ceux obtenus pour le chrome. Pour ce dernier, le coefficient de friction augmente aussi bien quand la force appliquée que la

vitesse angulaire augmente. Quant au Co-P, les coefficients de friction ne varient pas de manière significative ni avec la vitesse angulaire, ni quand la force augmente. En outre, il y a globalement peu d'influence du traitement thermique et de l'épaisseur sur les coefficients de friction pour le Co-P.

Tableau 3.13 : coefficient de friction pour le test d'usure sèche unidirectionnelle pour les différents placages testés.

Placage	Coefficient de friction*			
	5N		2N	
	100 tr/min	300 tr/min	100 tr/min	300 tr/min
Co-P 120 μm non TT	0,35	0.35-0.42	0,34-0,36	0.38-0.50
Co-P 120 μm TT	0,33-0,36	0.30-0.35	0,34-0,35	0.22-0.25
Co-P 280 μm non TT	0,28	0.30-0.35	0,27	0.24-0.40
Co-P 280 μm TT	0,27	0.30-0.43	0,27	0,23-0,25
Cr 120 μm	0,6	0,95	0,57	0,62

* Coefficient établi sur une moyenne de trois essais pour les tests à 300 tr/min et de deux essais pour ceux à 100 tr/min

La Figure 3.35 montre une courbe typique indiquant à quels endroits sont prélevés les coefficients de frictions μ_i , μ_m et μ_s . Les Figure 3.36 et 3.37Figure 3.37 donnent l'évolution typique du coefficient de friction en fonction du nombre de tours parcourus dans des conditions d'usure sèche réciproque unidirectionnelle pour différents placages testés à 2N avec une vitesse angulaire de 300 tr/min. Le comportement est globalement identique pour tous les placages de Co-P testés dans ces conditions. Le coefficient de friction passe par une valeur intermédiaire, μ_i , avant d'atteindre une valeur maximale, μ_m . Les valeurs de μ_i changent d'un échantillon à l'autre et sont donnée dans le Tableau 3.14. Une fois la valeur maximale atteinte, le coefficient de friction demeure plus ou moins constant pour un certain nombre de cycles. La longueur de ce plateau diffère selon l'échantillon considéré, ainsi le coefficient de friction du 120 μm non TT demeure le plus longtemps à une valeur maximale alors que le 120 μm TT reste à μ_m le moins longtemps. Ensuite, le coefficient de friction chute et se stabilise à une valeur μ_s . Celle-ci semble être identique pour tous les échantillons de Co-P à l'exception du 120 μm non TT. Ce dernier possède un μ_s plus élevé que les autres, mais le coefficient de

friction diminue progressivement. Pour ce qui est du chrome, le coefficient de friction atteint aussi un plateau avant d'atteindre une valeur maximale. Une fois le plateau atteint, le coefficient de friction ne diminue pas et devient μ_s .

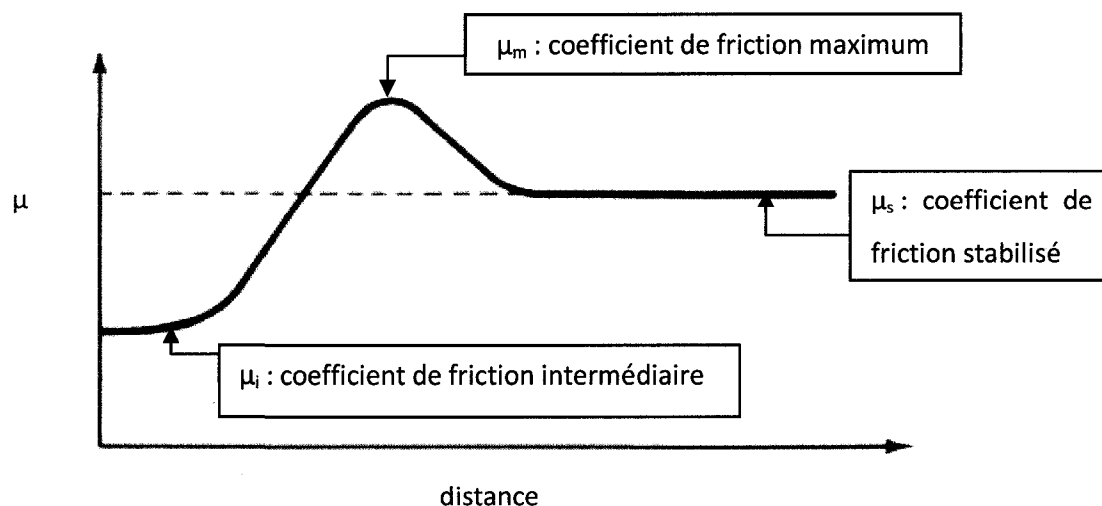


Figure 3.35 : courbe typique de l'évolution du coefficient de friction pendant un test d'usure de bille sur disque

Tableau 3.14 : différents coefficients de friction obtenus pour les courbes typiques des placages usés par bille sur disque à 300 tr/min.

Échantillons	2N			5N		
	μ_i	μ_m	μ_s	μ_i	μ_m	μ_s
120 μm	0,18	0,61	0,38	0,10	0,64	0,35-0,42
120 μm TT	0,15	0,61	0,23	0,36	0,40	0,30-0,35
280 μm	0,20	0,60	0,26	0,44	0,55	0,30-0,35
280 μm TT	0,12	0,58	0,24	0,40	0,57	0,30-0,43
Cr	0,40	0,98	0,62	0,10	0,86	0,95

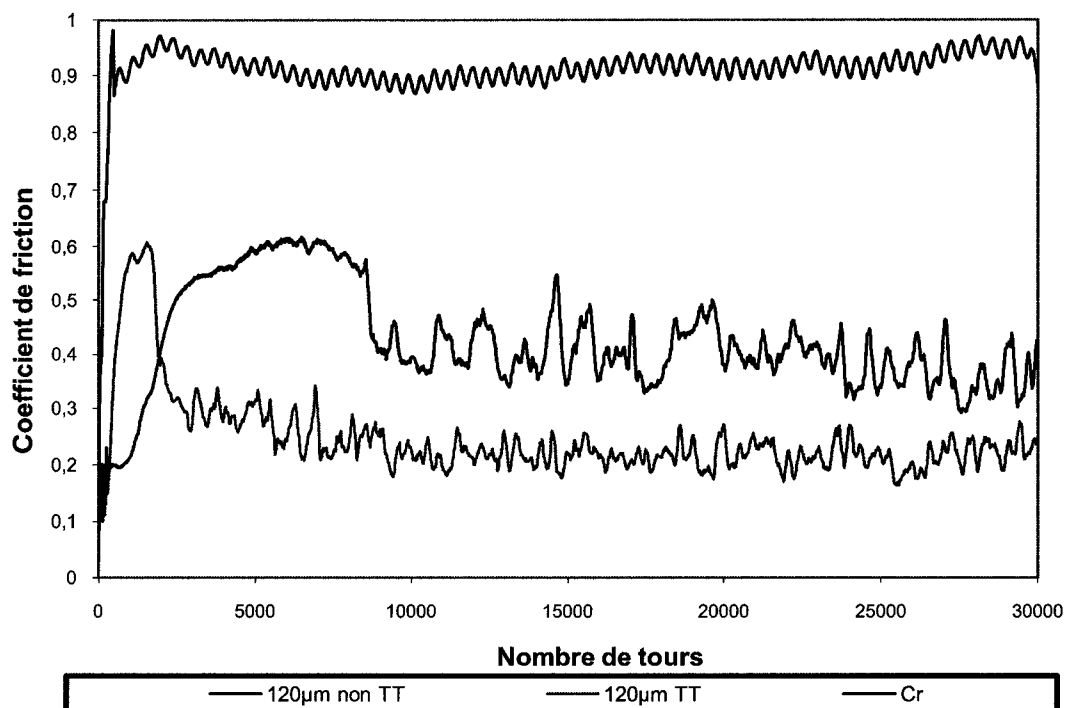


Figure 3.36 : coefficient de friction du test d'usure sèche unidirectionnelle pour les placages de Cr et Co-P de 120 µm testés avec une force de 2N et une vitesse angulaire de 300 tr/min.

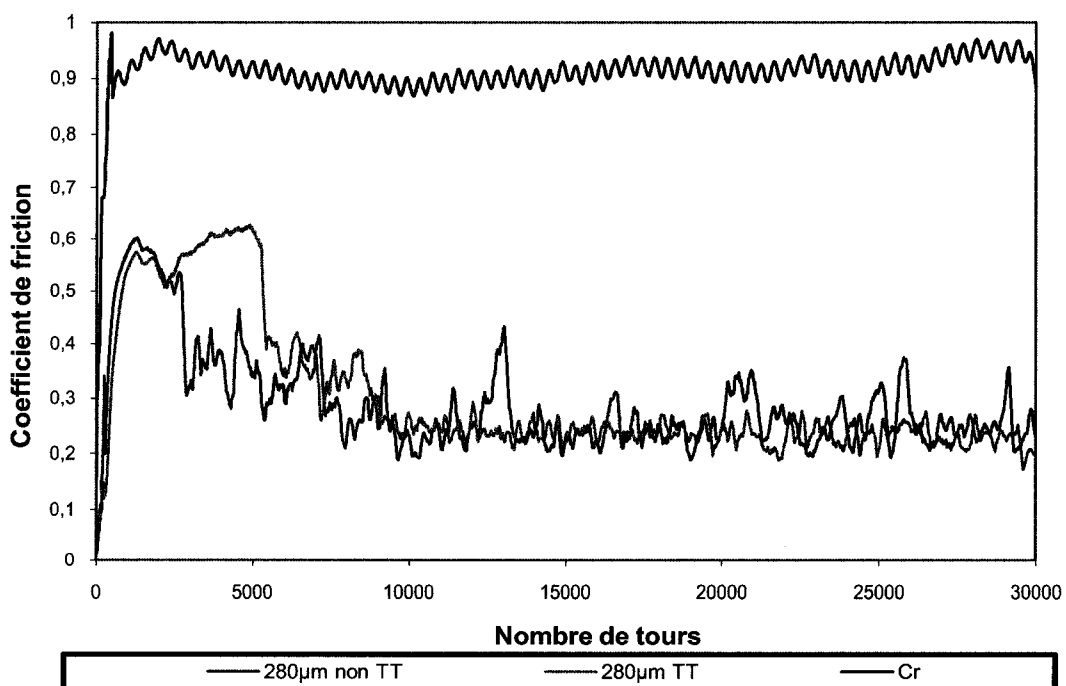


Figure 3.37: coefficient de friction du test d'usure sèche unidirectionnelle pour les placages de Cr et Co-P de 280 µm testés avec une force de 2N et une vitesse angulaire de 300 tr/min.

Le comportement général en usure sèche ne semble pas trop changer lorsque la force appliquée augmente à 5N (Figure 3.38 et Figure 3.39). Les trois étapes sont aussi observées pour le Co-P sauf que les valeurs absolues des μ_i augmentent comparé au test réalisé avec une force de 2N, μ_m ne semble pas changer avec la force tandis que la longueur du palier à μ_m diminue. Cependant, le coefficient de friction de l'échantillon de Co-P de 120 μm TT se stabilise sans passer par un maximum. Le chrome, quant à lui, adopte le même comportement que le Co-P à plus grande charge, ce qui suggère que les mécanismes d'usure soient semblables.

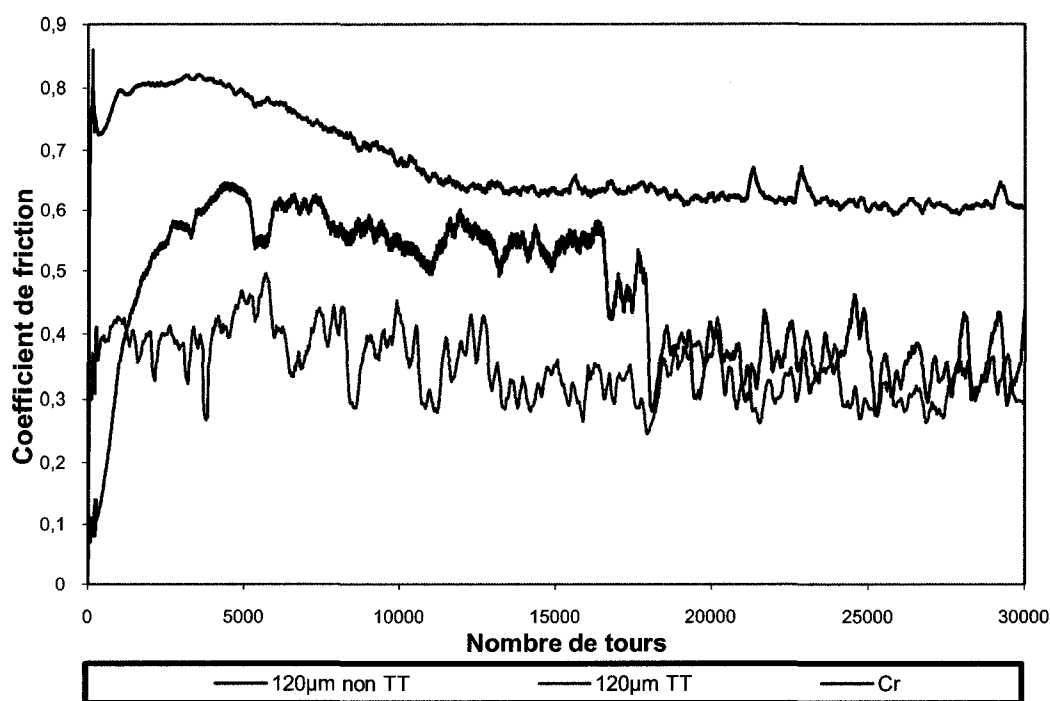


Figure 3.38 : coefficient de friction du test d'usure sèche unidirectionnelle pour les placages de Cr et Co-P de 120 μm testés avec une force de 5N et une vitesse angulaire de 300 tr/min.

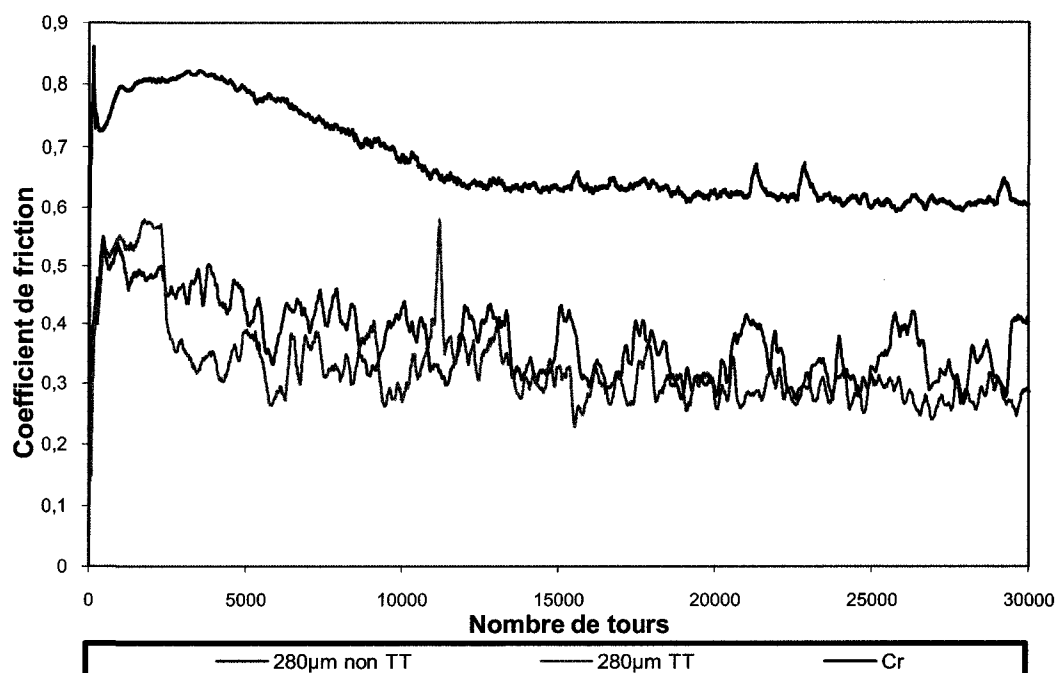


Figure 3.39: coefficient de friction pour le test d'usure sèche unidirectionnelle pour les placages de Cr et Co-P de 280 μm testés avec une force de 5N et une vitesse angulaire de 300 tr/min.

Lorsque la vitesse de rotation diminue à 100 tr/min, le comportement du coefficient de friction en fonction de la distance parcourue est semblable à celui obtenu à 300 tr/min pour la force la plus élevée (Figure 3.40 à Figure 3.43). À 100 tr/min, les échantillons passent tous par une valeur intermédiaire avant d'atteindre μ_m indépendamment de la force appliquée. Tandis que certains passent par un plateau avant de voir leur coefficient de friction chuter, d'autres atteignent déjà leur valeur μ_s . Pour les premiers, la diminution du coefficient de friction peut être abrupte ou bien progressive. Même si le comportement est semblable à lorsque la vitesse angulaire est de 300 tr/min et $P=5N$, les temps pour lesquels ces valeurs sont obtenues sont beaucoup plus courts. Le chrome passe aussi par une valeur intermédiaire avant d'atteindre une valeur «pivot» qui n'est pas maximale, mais à partir duquel le taux de variation du Coefficient de friction en fonction de la distance parcourue change. En effet, le taux diminue après le point pivot ce qui peut indiquer un changement au niveau du mécanisme d'usure. Il faut aussi dire qu'une fois le pivot atteint, le coefficient de friction augmente constamment et ne passe jamais par un coefficient de friction d'équilibre.

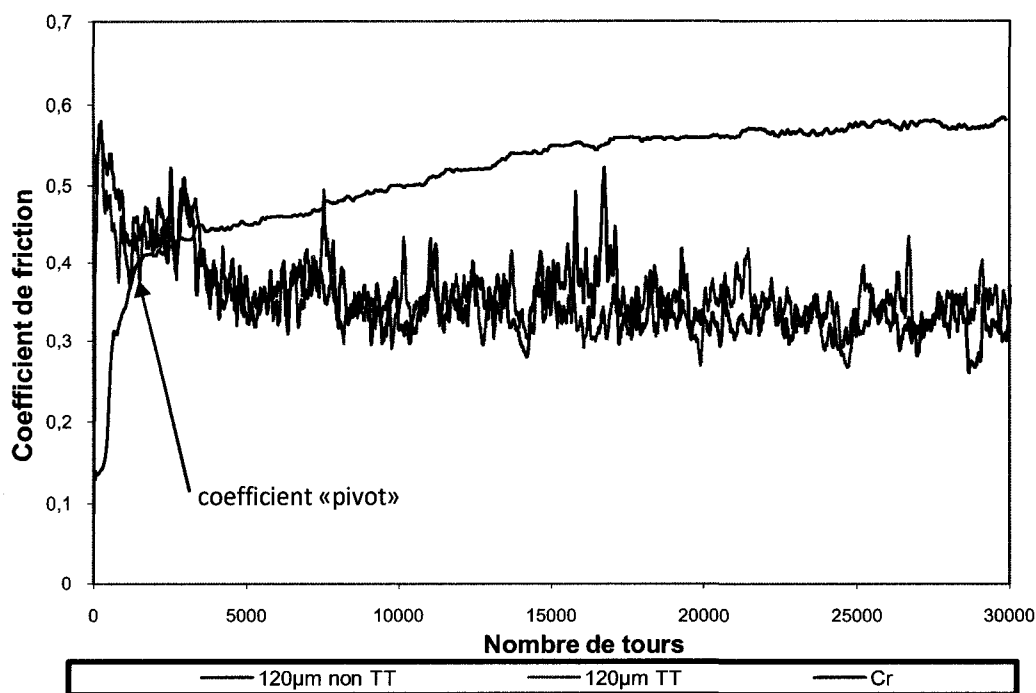


Figure 3.40 : coefficient de friction pour le test d'usure sèche unidirectionnelle pour les placages de Cr et Co-P de 120 µm testés avec une force de 2N et une vitesse angulaire de 100 tr/min.

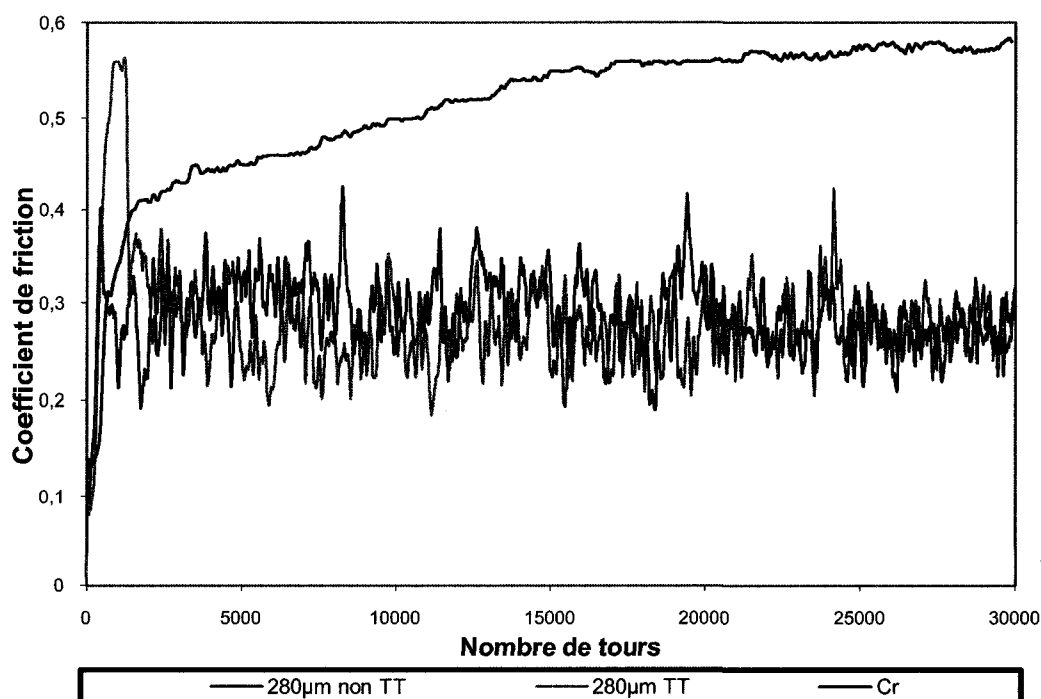


Figure 3.41 : coefficient de friction pour le test d'usure sèche unidirectionnelle pour les placages de Cr et Co-P de 280 µm testés avec une force de 2N et une vitesse angulaire de 100 tr/min.

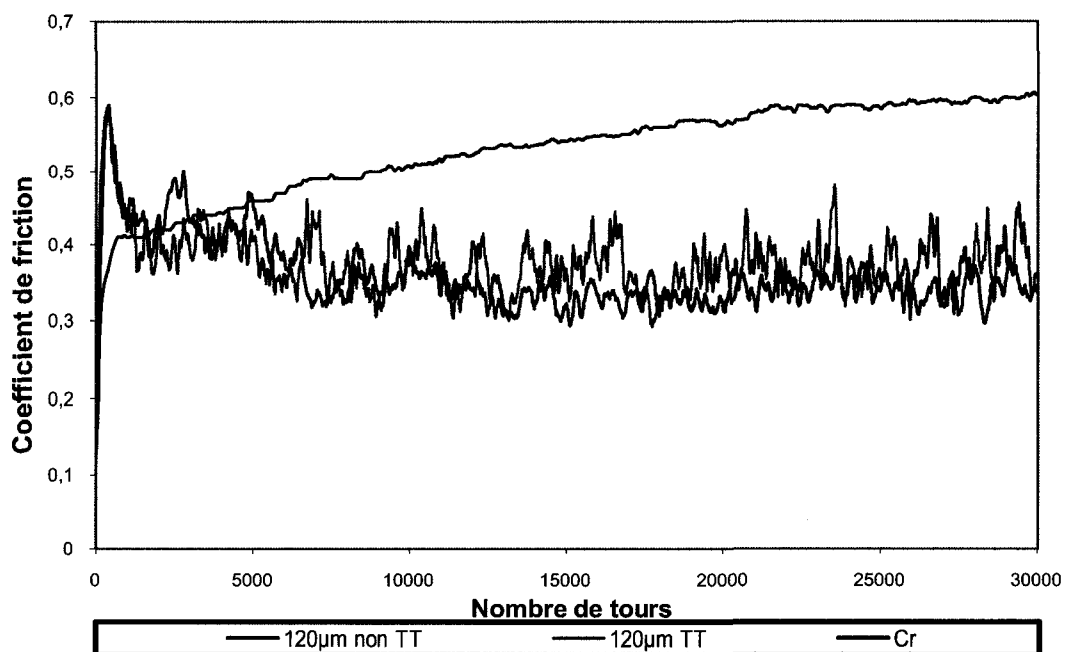


Figure 3.42 : coefficient de friction pour le test d'usure sèche unidirectionnelle pour les placages de Cr et Co-P de 120 µm testés avec une force de 5N et une vitesse angulaire de 100 tr/min.

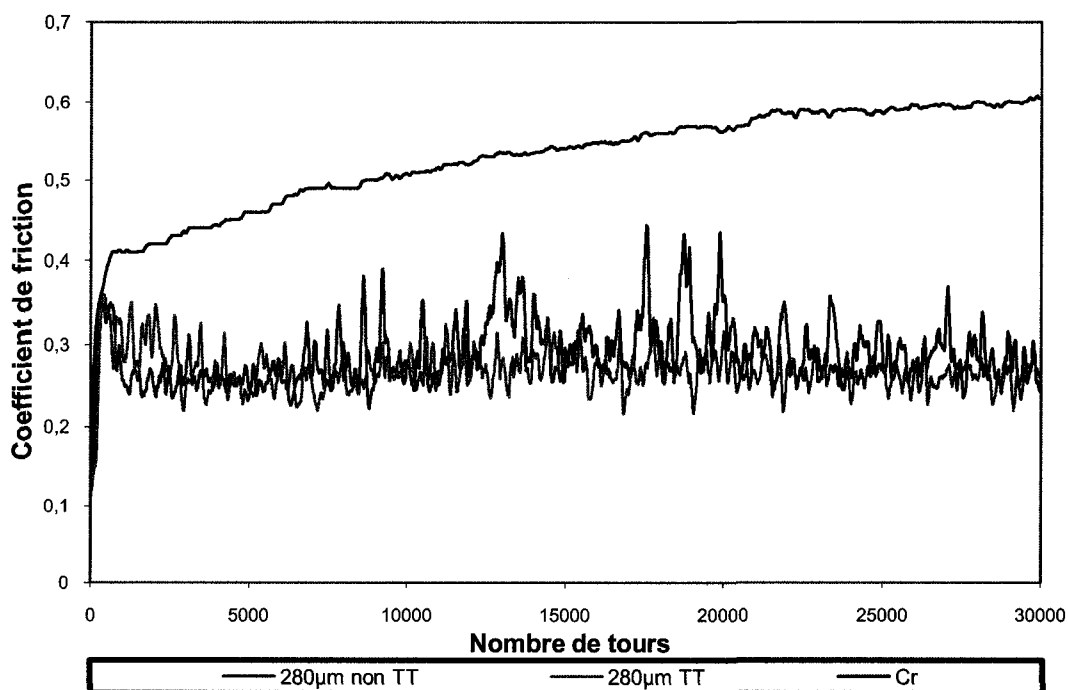


Figure 3.43 : coefficient de friction pour le test d'usure sèche unidirectionnelle pour les placages de Cr et Co-P de 280 µm testés avec une force de 5N et une vitesse angulaire de 100 tr/min.

3.3.2.1.2

3.3.2.1.3 *Observation des surfaces usées*

Les débris générés lors de l'usure présentent un aspect pulvérulent (Figure 3.44). Ces débris forment des anneaux qui sont retrouvés de part et d'autre autour de la trace d'usure. Les débris s'accumulent à quelques mm de la trace d'usure plutôt qu'à proximité des bords. Il est difficile de dire si la taille des débris varie en fonction des paramètres de tests et du traitement du placage puisque les prélèvements de débris montrent systématiquement un large éventail de tailles allant de quelques microns à plus de 200 microns (Figure 3.45). La composition des débris semble être divisée en deux catégories. Certains présentent du fer (Figure 3.46) et d'autres n'en possèdent pas ou très peu, moins de 1% massique (Figure 3.47). Les premiers sont ceux qui présentent habituellement la plus grande teneur en oxygène. Les débris pauvres en fer possèdent habituellement de l'oxygène en moins grande quantité. Toutefois, il est possible de trouver des débris riches en oxygène et présentant peu de fer (Figure 3.47). La taille des débris pauvres en fer semblent avoir des plus petites dimensions que ceux qui sont en contiennent davantage. Quant à la forme des débris, ils sont plats. Néanmoins, les débris riches en fer sont d'avantage ronds qu'allongé contrairement à ceux pauvres en fer.

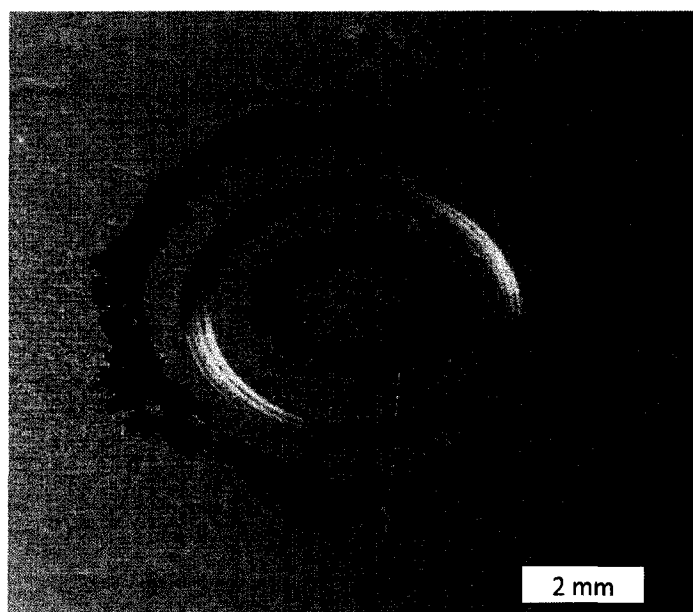


Figure 3.44 : trace de l'empreinte laissée sur le placage de Co-P après un test d'usure « pin-on-disc ».



Figure 3.45: débris provenant de l'usure d'un placage de Co-P TT testé à 300 tr/min et à 5N

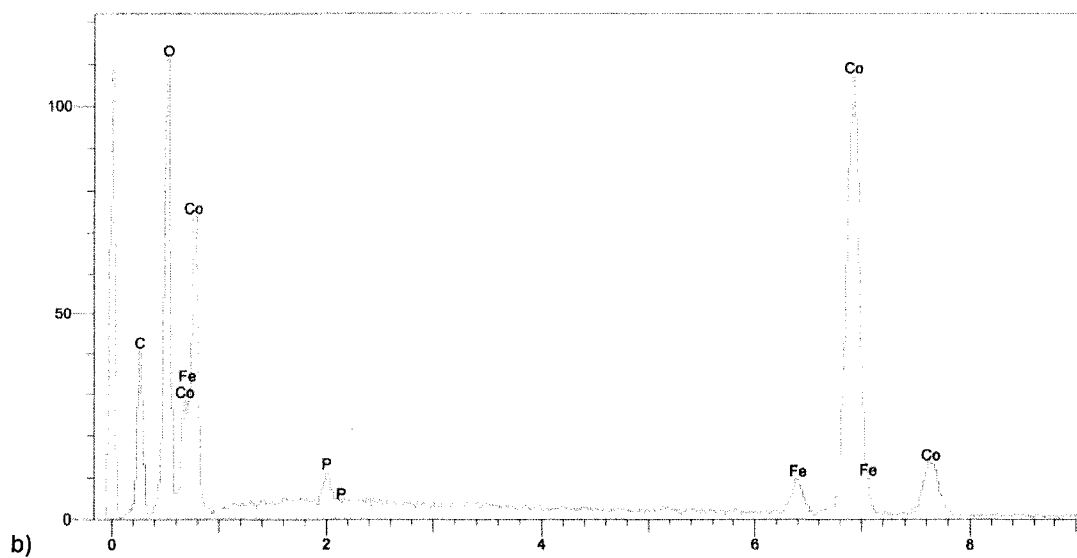
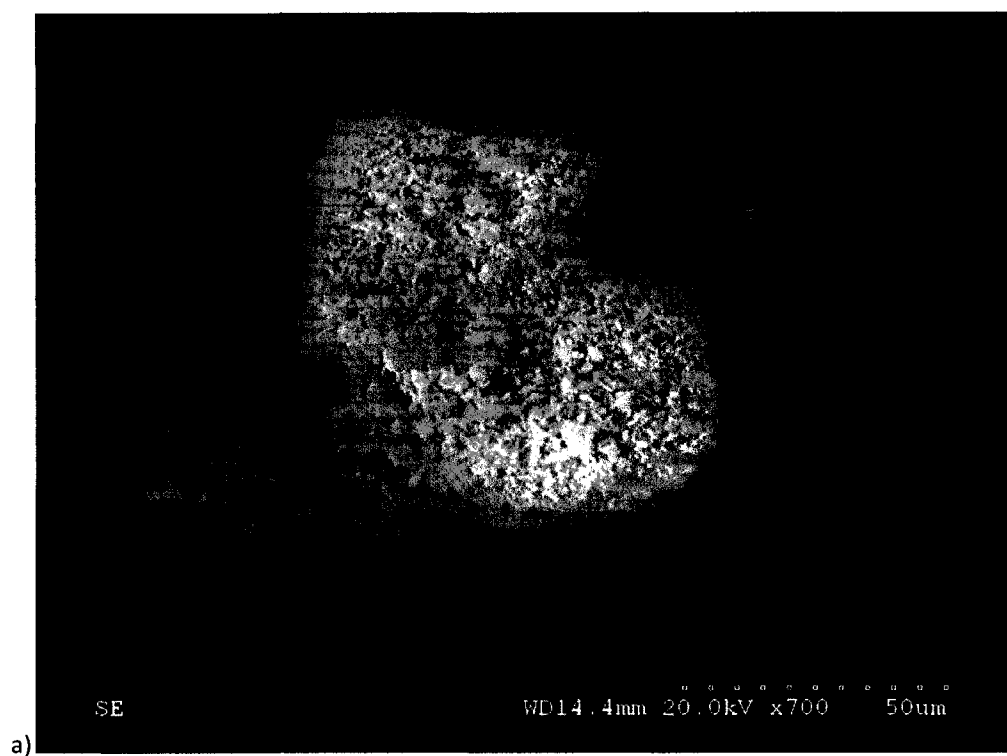


Figure 3.46 : a) débris provenant de l'usure d'un placage de Co-P TT testé à 300 tr/min et à 5N et b) spectre EDS du débris qui contient $\pm 5\%$ de fer et il est riche en oxygène.

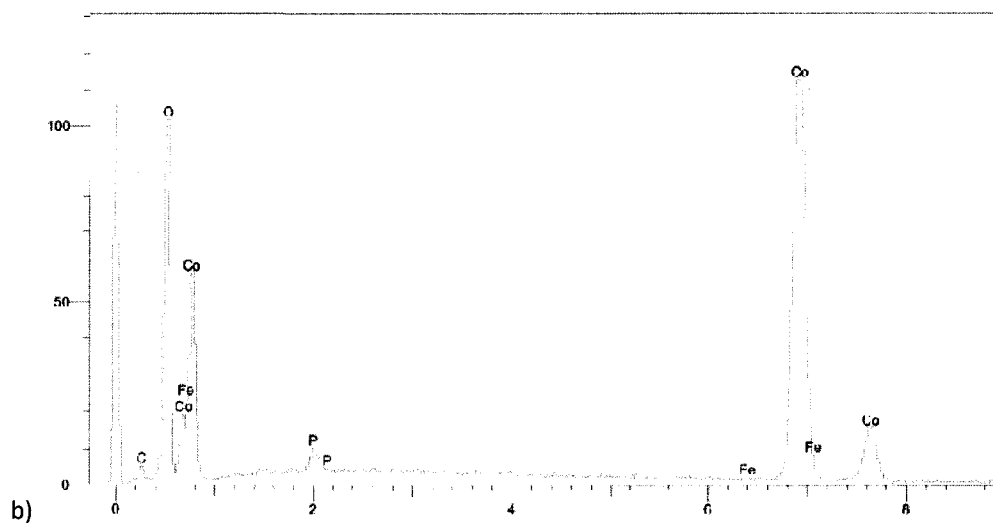
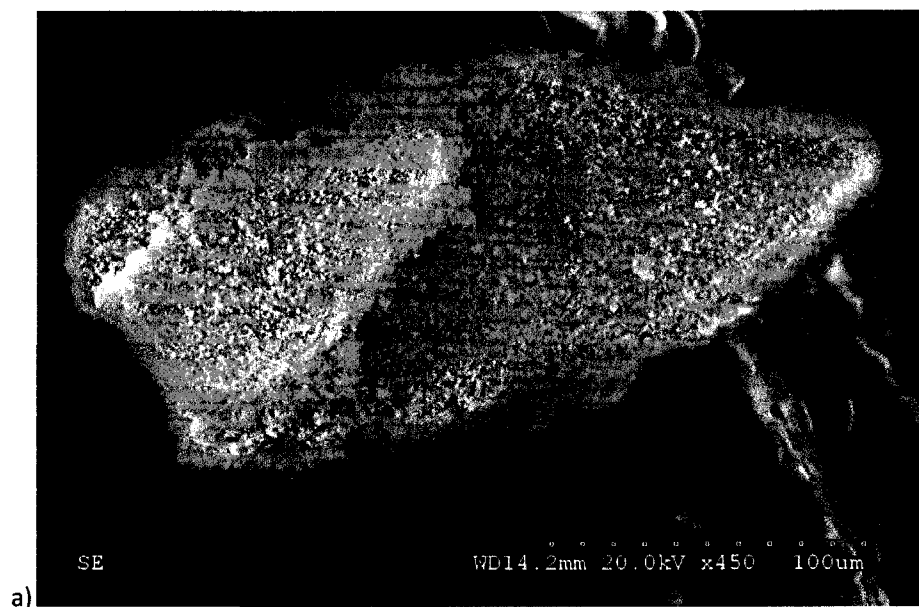


Figure 3.47 : débris provenant de l'usure d'un placage de Co-P TT testé à 300 tr/min et à 5N et b) spectre EDS du débris qui ne contient pas de fer et il est riche en oxygène.

Des micrographies au MEB sont prises pour les trois valeurs qui caractérisent l'évolution du coefficient de friction (une valeur intermédiaire, maximale et stabilisée) pour un placage de Co-P de 280 μm TT testé avec une force de 5N et une vitesse de 300 tr/min.

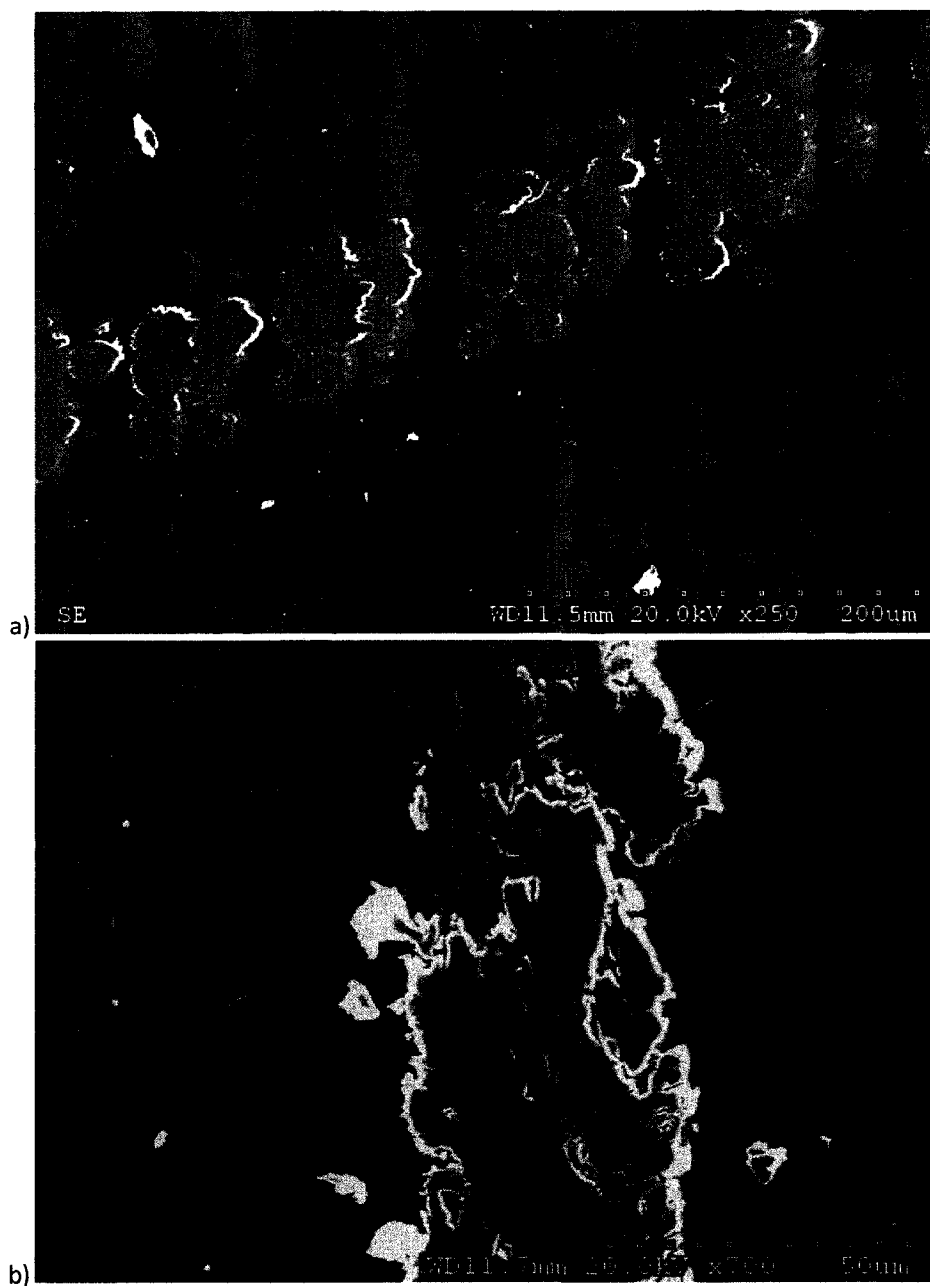


Figure 3.48 : micrographies de la trace d'usure au coefficient de friction intermédiaire pour un placage de Co-P de 280 μm TT.

La Figure 3.48 a) montre que le contact est intermittent à cause de la structure nodulaire du placage et de la rugosité de la surface. On observe que les nodules sont légèrement déformés suivant la direction du glissement. La présence de microsillons discontinus sur la surface suggère une usure abrasive légère par les aspérités de la bille ou par un troisième corps. La

Figure 3.48 b) montre une couche de transfert contenant des traces de fer et qui s'étale sous l'effet du glissement, ce qui révèle un mode d'usure adhésive. Cette couche est légèrement oxydée et contient peu ou pas de fer. Certains morceaux de la couche de transfert sont sur le point de se rompre, ce qui expliquerait la présence de débris à ce stade-ci de l'usure.

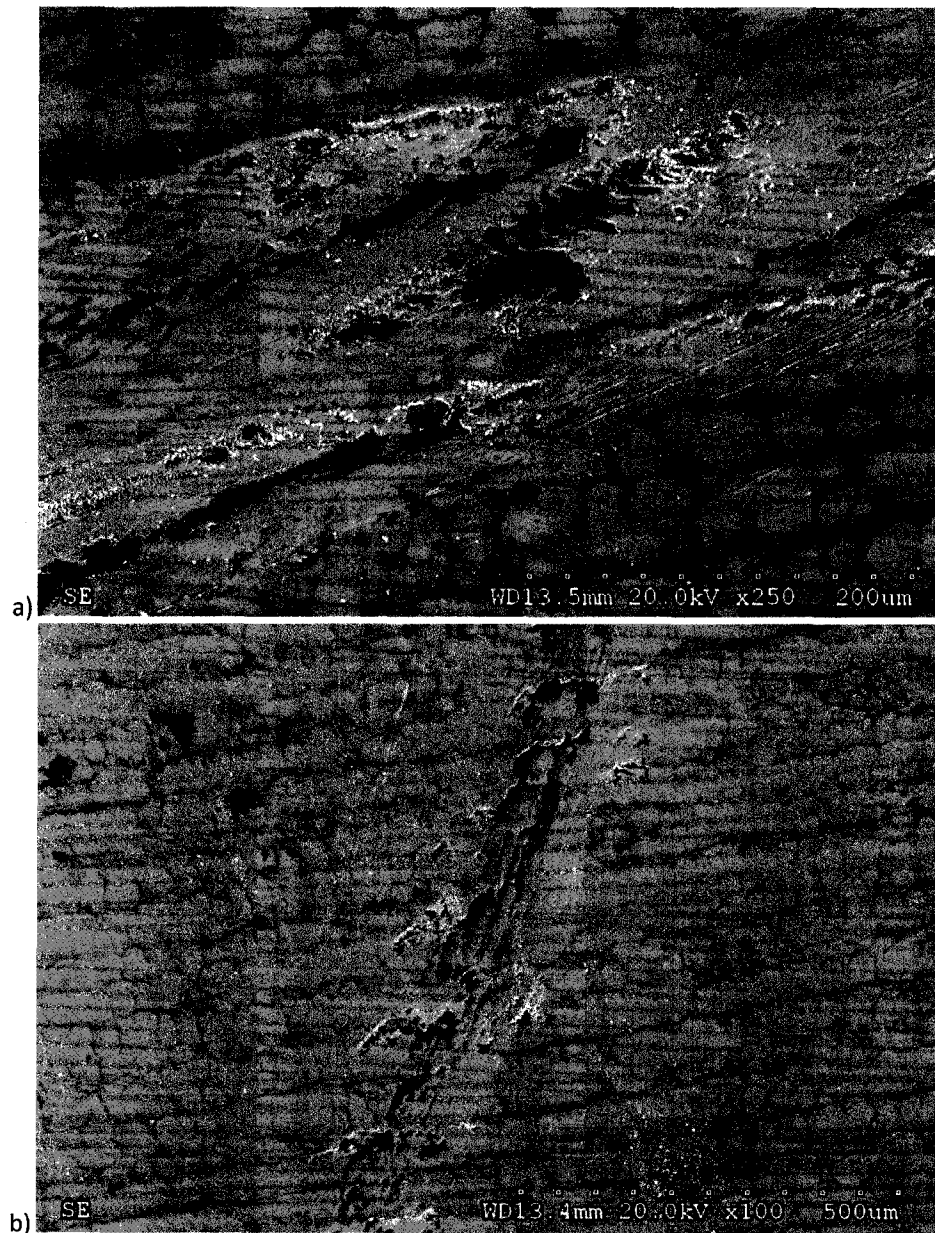


Figure 3.49 : micrographies de la trace d'usure au coefficient de friction maximal pour le placage de Co-P de 280 μm TT.

La Figure 3.49 a) montre que la surface s'aplanit lorsque le coefficient de friction est maximal étant donné que la structure nodulaire disparaît. La trace d'usure possède une surface qui est légèrement oxydée ainsi que des traînées de couches de transfert. Ces couches se déforment sous l'effet du glissement malgré que leur composition en oxygène et en fer soit plus importante qu'à l'étape précédente. La Figure 3.49 a) révèle aussi la présence de microsillons qui ont différentes profondeurs et qui se présentent de manière discontinue. Ces rayures sont plus profondes et nombreuses que pour le coefficient de friction intermédiaire. Lors de l'usure, les débris formés semblent s'accumuler davantage entre les rangées de nodules comme l'illustre la Figure 3.49 b). Leur grande teneur en oxygène suggère que la composition en O augmente lorsqu'on passe de la surface du placage à la couche de transfert jusqu'au débris

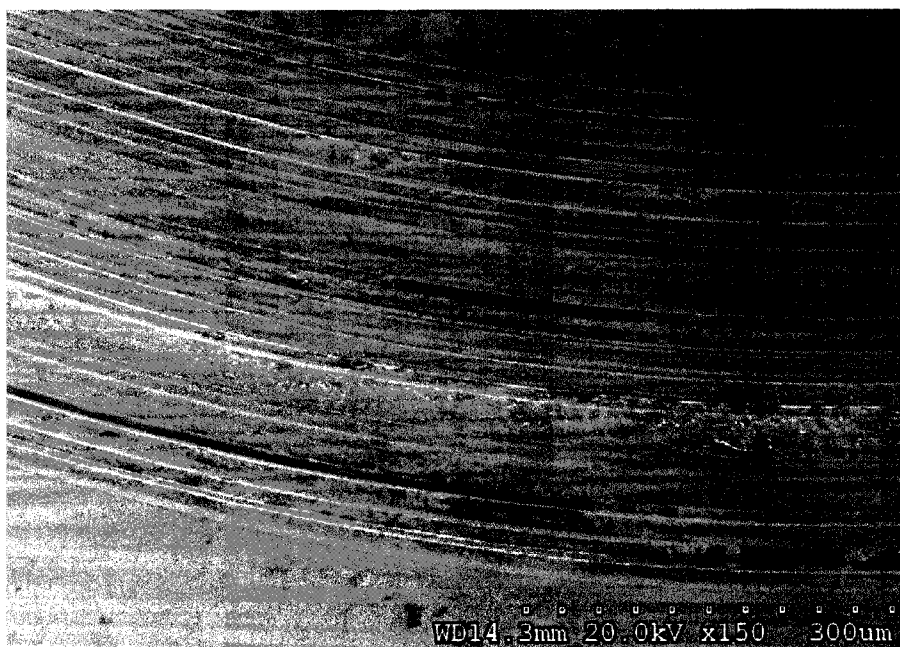


Figure 3.50 : micrographies de la trace d'usure en fin de test pour un placage de Co-P de 280 µm TT.

Le dernier stade de l'usure est représenté à la Figure 3.50 qui indique la présence de microsillons. Ces micro-rayures sont plus continues, plus profondes et plus nombreuses à partir du coefficient de friction maximal. Ainsi, l'usure serait d'avantage de nature abrasive.

L'usure de la bille d'acier 52100 utilisée pour les tests de « pin-on-disc » montre les mêmes particularités que l'usure du placage de Co-P (Figure 3.51). On observe une couche de transfert qui est très adhérente à la surface de la bille. Cette couche est formée de trois oxydes différents à base de cobalt:

- un oxyde clair très riche en O et avec un peu de fer
- un oxyde noir très riche en fer avec moins en O
- un oxyde gris qui est riche en O et dont la composition en fer est intermédiaire aux deux précédents

En outre, la surface usée présente des facettes, qui pourraient être expliquée par une légère rotation de la bille pendant le test. Les micro-rayures suggèrent un mode d'usure abrasive légère par un troisième corps. On remarque aussi qu'il ya une accumulation de débris en haut de la bille sur la Figure 3.51. Les débris s'agglomèrent à cet endroit de la bille, avant de s'en détacher, ce qui correspond à la partie arrière du point du contact.

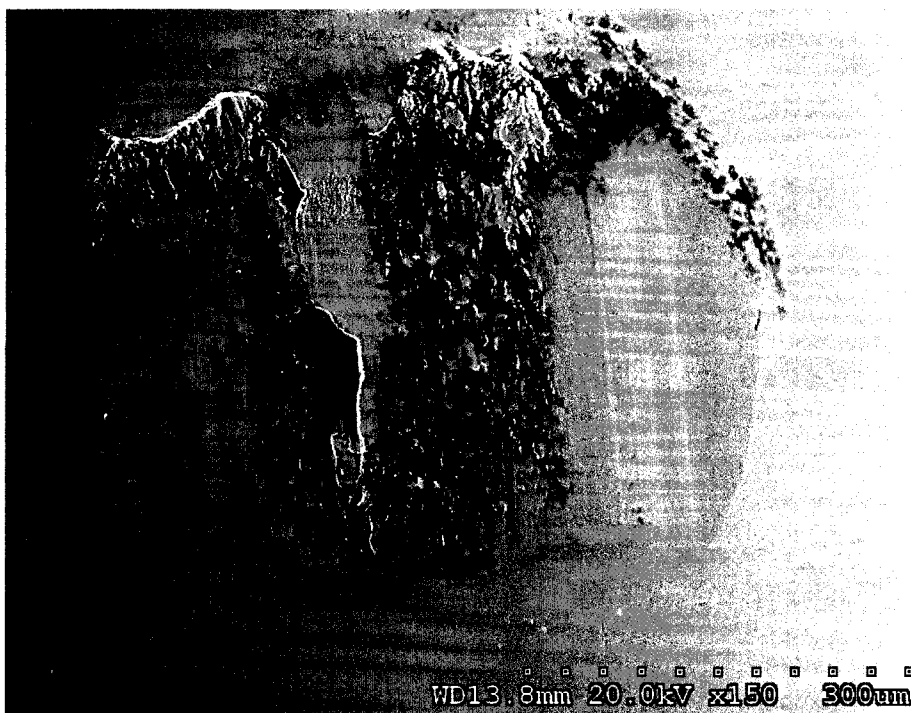


Figure 3.51 : usure sur la bille d'acier 52100 en fin de test pour un placage de Co-P de 280 µm TT.

3.3.2.2 Test d'usure en milieu humide (Tribocorrosion : ball on flat)

3.3.2.2.1 Comportement en usure

Les coefficients d'usure résultants du test de tribocorrosion sont donnés à la Figure 3.52. Le taux d'usure du Co-P est identique pour le traité thermiquement que pour celui qui ne l'est pas. Avec un taux d'usure de $2 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{m}$, le Co-P présente un coefficient d'usure humide 50 fois inférieure au Cr. Les résultats indiquent aussi que le taux d'usure de l'acier 4340 est réduit d'un facteur de 10 lorsque plaqué avec du Co-P. Quand le substrat est plaqué avec du chrome, la résistance à l'usure est 5 fois pire que l'acier 4340 non plaqué. Cette différence se manifeste aussi bien lorsque les traces d'usures sont comparées (Figure 3.53). La profondeur de la trace est respectivement $1,3 \text{ } \mu\text{m}$, $8,2 \text{ } \mu\text{m}$ et $20,5 \text{ } \mu\text{m}$ pour le Co-P, le substrat d'acier 4340 et le chrome.

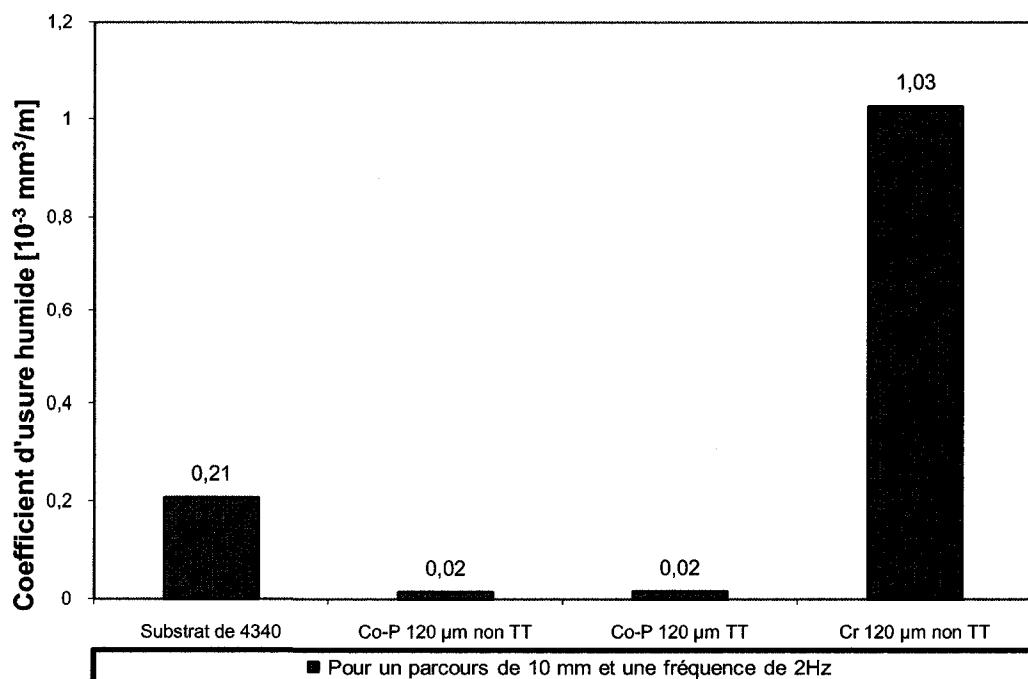


Figure 3.52 : coefficient d'usure humide réciproque bidirectionnelle pour différents placages testé à 4.45N pour une distance de 100m dans de l'eau contenant 3,6% massique de NaCl.

Les coefficients de friction pour le test de tribocorrosion sont donnés dans le Tableau 3.15. Le coefficient de friction de l'acier 4340 débute à une valeur de 0,20 et augmente à 0,25

vers la fin du teste alors que pour le placage de chrome, il commence à 0,30 avant de diminuer à 0,25. Quant aux coefficients de friction du nano Co-P, il augmente avec le traitement thermique. Le coefficient de friction initial du Co-P (0,20-0,25) se trouve entre celui du métal de base et de celui du placage de chrome. Il est d'ailleurs le seul placage dont le coefficient de friction diminue (0,15) pendant le test avant de remonter à une valeur d'équilibre qui est identique aux valeurs de départ.

Tableau 3.15: différents coefficients de friction lors du test de tribocorrosion.

Échantillons	4,45 N		
	μ_0	μ_i	μ_e
Acier 4340	0,20	-	0,25
120 μm non TT	0,20	0,15	0,20
120 μm TT	0,25	0,15	0,25
Cr	0,30	-	0,25

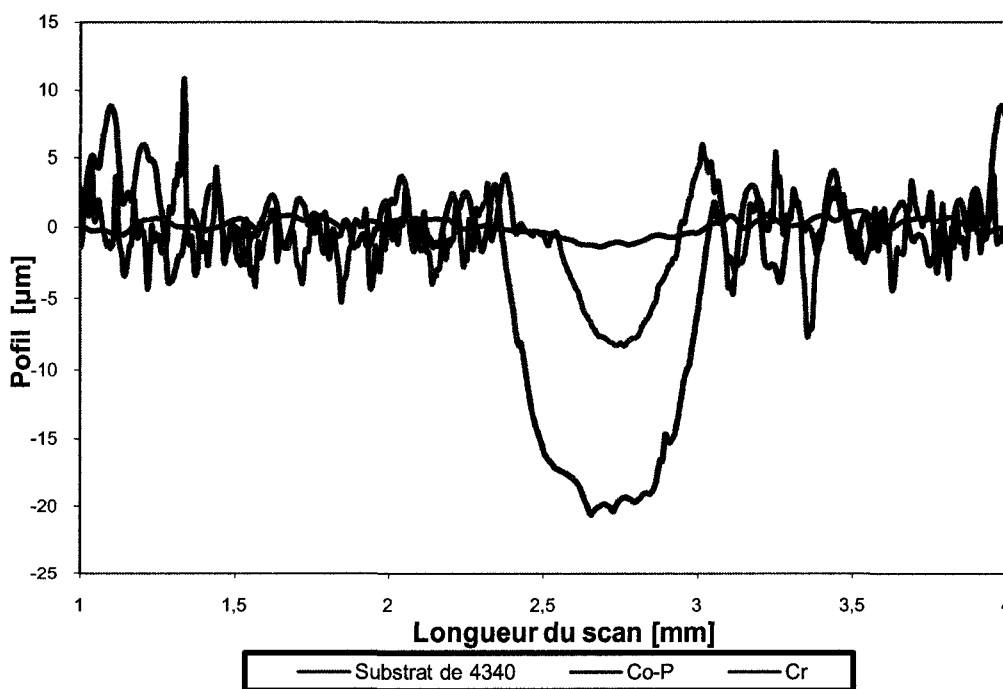


Figure 3.53 : profils des traces d'usure humide réciproque bidirectionnelle pour différents placages testé à 2Hz, 4,45N et pour une distance de 100m dans de l'eau contenant 3,6% massique de NaCl.

3.3.2.2.2 *Observation des surfaces usées*

Les surfaces du placage et de la bille sont systématiquement étudiées à la fin du test. La Figure 3.54 montre la surface du placage de chrome à la fin du test. La trace présente des rayures de différentes profondeurs. La structure nodulaire n'est plus retrouvée dans la trace tandis que les fissures sont toujours visibles. La Figure 3.54 révèle la présence de débris autour et dans la trace d'usure. L'analyse chimique par EDS indique que les débris sont des oxydes de chrome possédant des traces d'aluminium provenant de la bille. La Figure 3.54 b) montre une couche d'oxyde écrouie de 25 μm de large et la répétition de plus petites rayures discontinues dans lesquelles se trouvent des particules.

La Figure 3.55 montre la surface du placage de cobalt traité thermiquement à la fin du test. La trace présente de nombreuses rayures discontinues et peu profondes. La structure nodulaire est toujours visible dans la trace. La Figure 3.55 a) Figure 3.54 révèle la présence de débris dans la trace d'usure, mais surtout entre les nodules. Les débris sont des oxydes de cobalt possédant très peu d'aluminium. La Figure 3.55 montre que la couche d'oxyde ne recouvre pas également la surface du placage. D'ailleurs, des couches d'oxyde écroui sont régulièrement retrouvées dans la trace d'usure.

La Figure 3.56 montre l'usure des billes d'alumine (2700 HV) après le test de tribocorrosion avec le placage de chrome et de Co-P traité thermiquement. On remarque que l'usure est plus importante et uniforme dans le cas où la bille frotte sur le placage de chrome que sur le placage de Co-P. Dans les deux cas, la bille présente des débris oxydés provenant du placage.

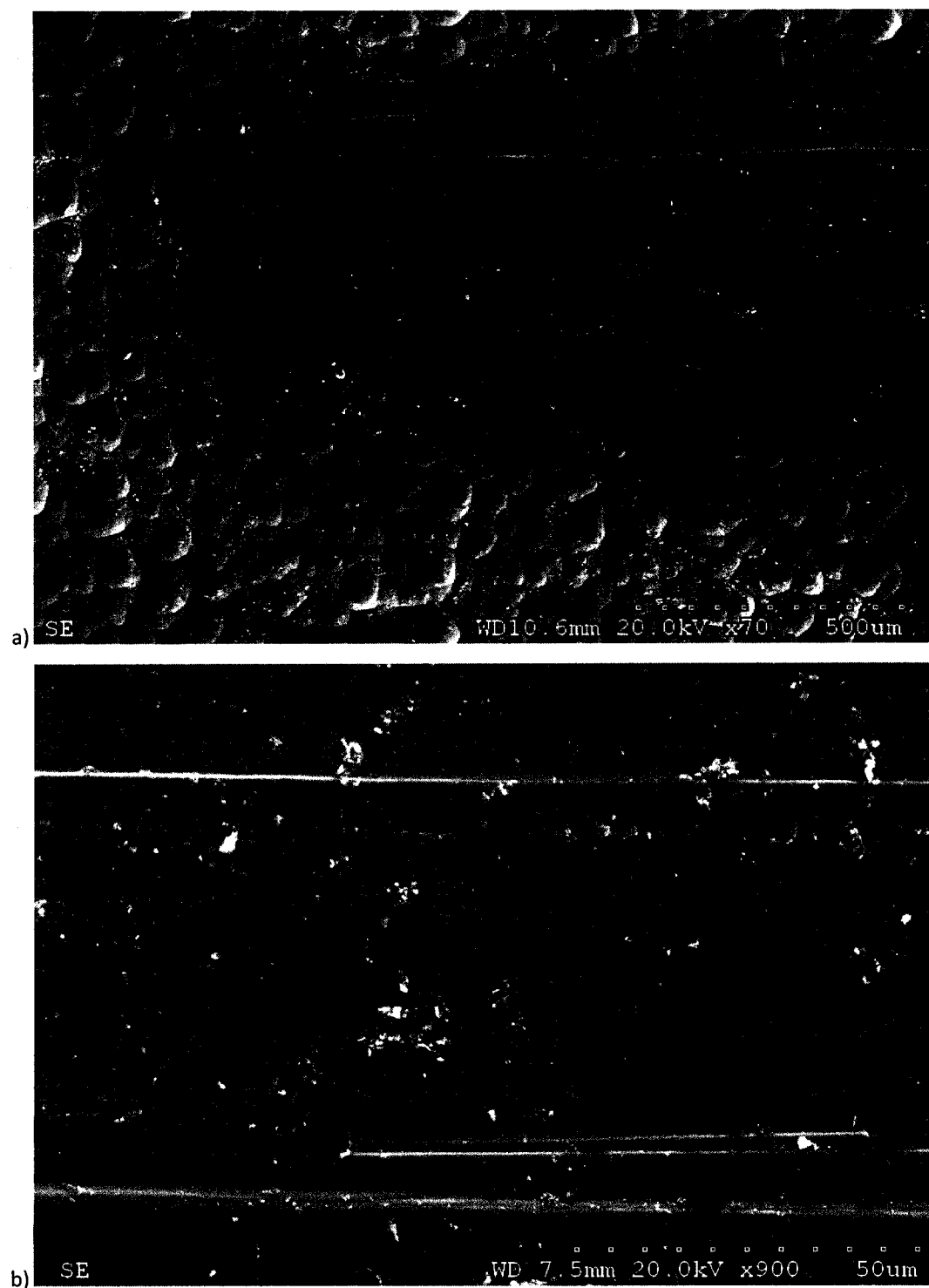


Figure 3.54 : micrographies de la trace d'usure à la fin du test de tribocorrosion pour le placage de chrome. La figure en b) est un agrandissement de la zone encadrée en a).

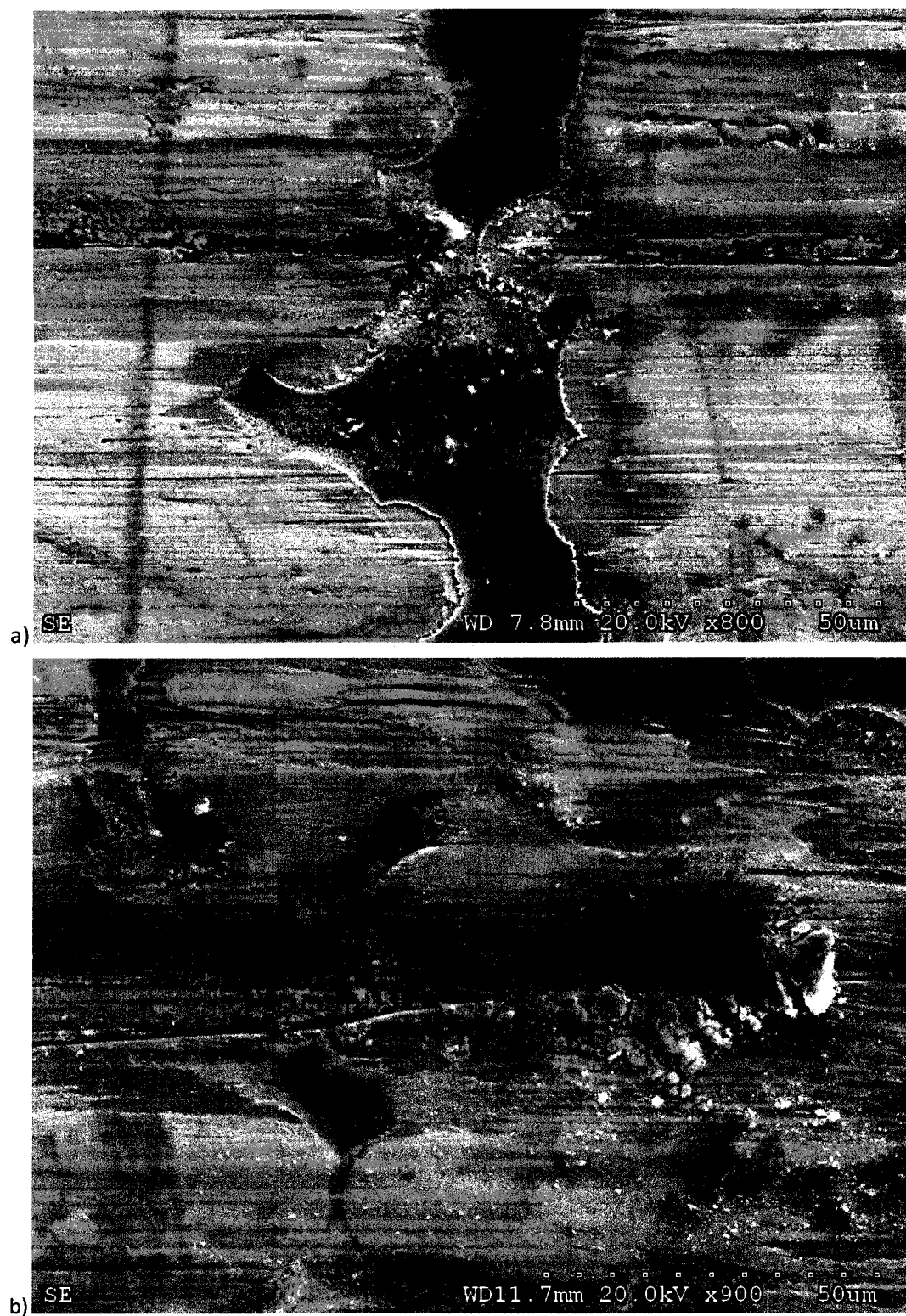


Figure 3.55 : micrographie de la trace d'usure à la fin du test de tribocorrosion pour le placage de Co-P TT.

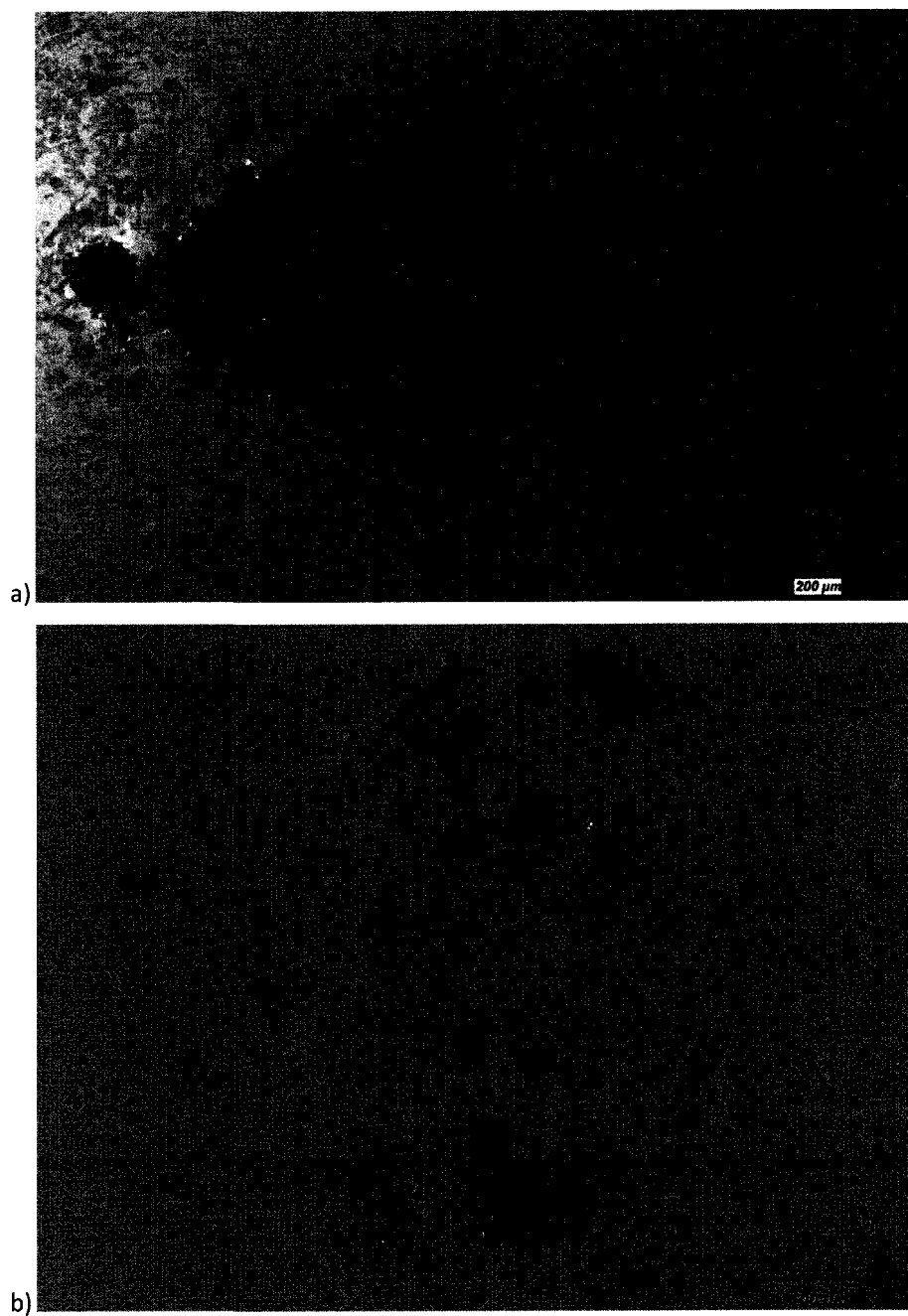


Figure 3.56 : micrographies montrant la surface usée de la bille d'alumine après le test de tribocorrosion avec a) le placage de chrome et b) le placage de Co-P TT.

3.3.2.2.3 *Comportement électrochimique*

Les résultats de potentiel en circuit ouvert qui sont recueillis tout au long du test de tribocorrosion sont montrés à la Figure 3.57. Les changements brusques de potentiel au début et à la fin des courbes sont respectivement causés par l'immersion de la bille dans le liquide et le retrait de la bille de la solution. Une fois le test débuté, les placages adoptent des comportements différents. La valeur du potentiel du substrat de 4340 qui est testé à titre de référence augmente à -0,55V dès le début du test avant de diminuer progressivement jusqu'à -0,58V après une heure de test. Le test terminé, le potentiel chute davantage pour atteindre -0,66V. Le potentiel du placage de chrome diminue drastiquement à -0,63V lorsque le test débute. Très rapidement, le potentiel chute jusqu'à -0,70V, valeur autour de laquelle il oscillera durant le test. La valeur du potentiel remonte à -0,43V lorsque la bille est retirée puis redescend tranquillement à -0,49V qui est le potentiel du chrome avant le test.

Le potentiel du Co-P brut de dépôt augmente à -0,48V dès que le test débute puis chute à -0,56V dans les 90 secondes qui suivent. Ensuite, le potentiel remonte graduellement et se stabilise à une valeur de -0,51V à la fin du test. Cette dernière valeur est celle de nouveau atteinte 30 minutes après avoir retiré la bille. Pour ce qui est du Co-P traité thermiquement, le potentiel commence à -0,47V puis redescend à -0,54V après 105 secondes de test. Le potentiel remonte pendant le test en passant par trois étapes. Premièrement, il atteint graduellement -0,502V après 1000 secondes. Ensuite, le potentiel reste plus ou moins stable autour de cette valeur pendant les 400 secondes suivantes avant de finalement légèrement diminuer de nouveau à -0,51V pour le reste du test. Cette valeur est aussi la valeur du potentiel en fin de test pour le non traité thermiquement. Une fois la bille retirée, le potentiel du Co-P brut de dépôt remonte à -0,43V puis redescend lentement à -0,47V.

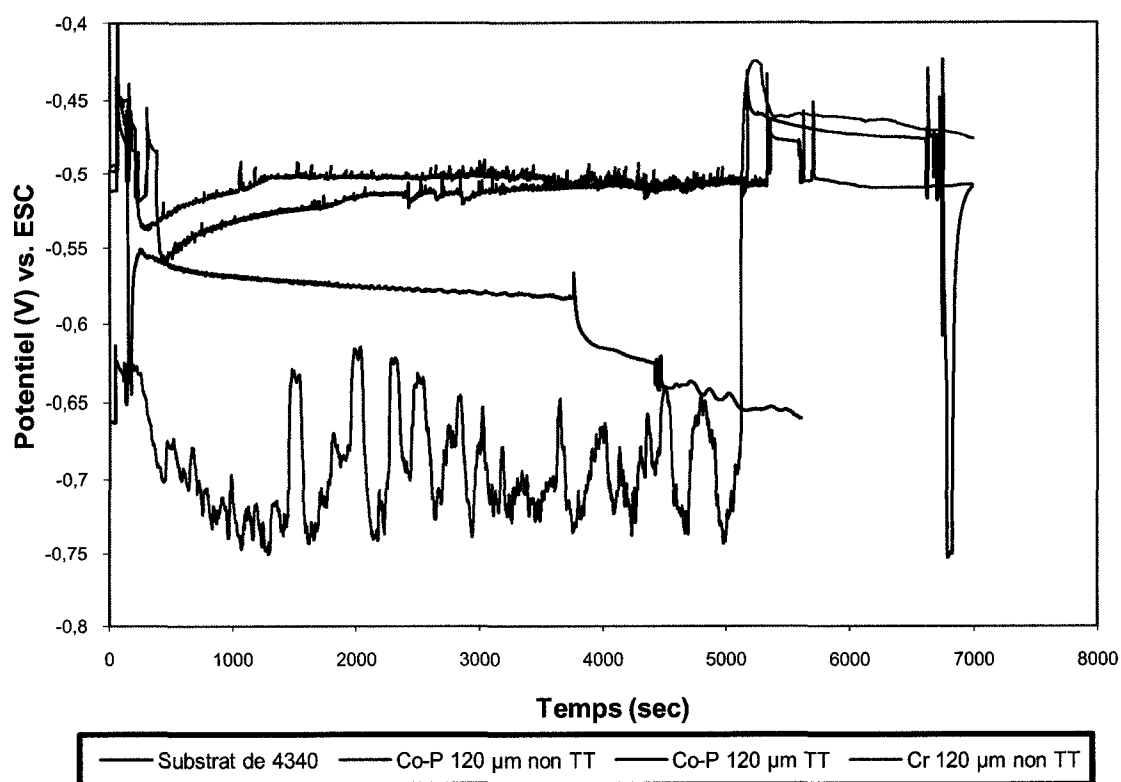


Figure 3.57 : résultat du potentiel en circuit ouvert pour les différents placages pendant et après le test de tribocorrosion.

3.3.2.2.4 Modélisation du circuit électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est réalisée avant et après le test de tribocorrosion. Les résultats lissés sont présentés à la Figure 3.58 dans un diagramme de Bode (voir Annexe III:) où le logarithme du module d'impédance électrochimique $|Z_o(\omega)|$ et le déphasage de l'impédance sont tracés en fonction du logarithme de la fréquence. Le lissage provient de la modélisation du comportement basé sur la notion du circuit électrique équivalent (voir Annexe III:). Les circuits équivalents sont traditionnellement utilisés pour modéliser les mesures d'impédance.

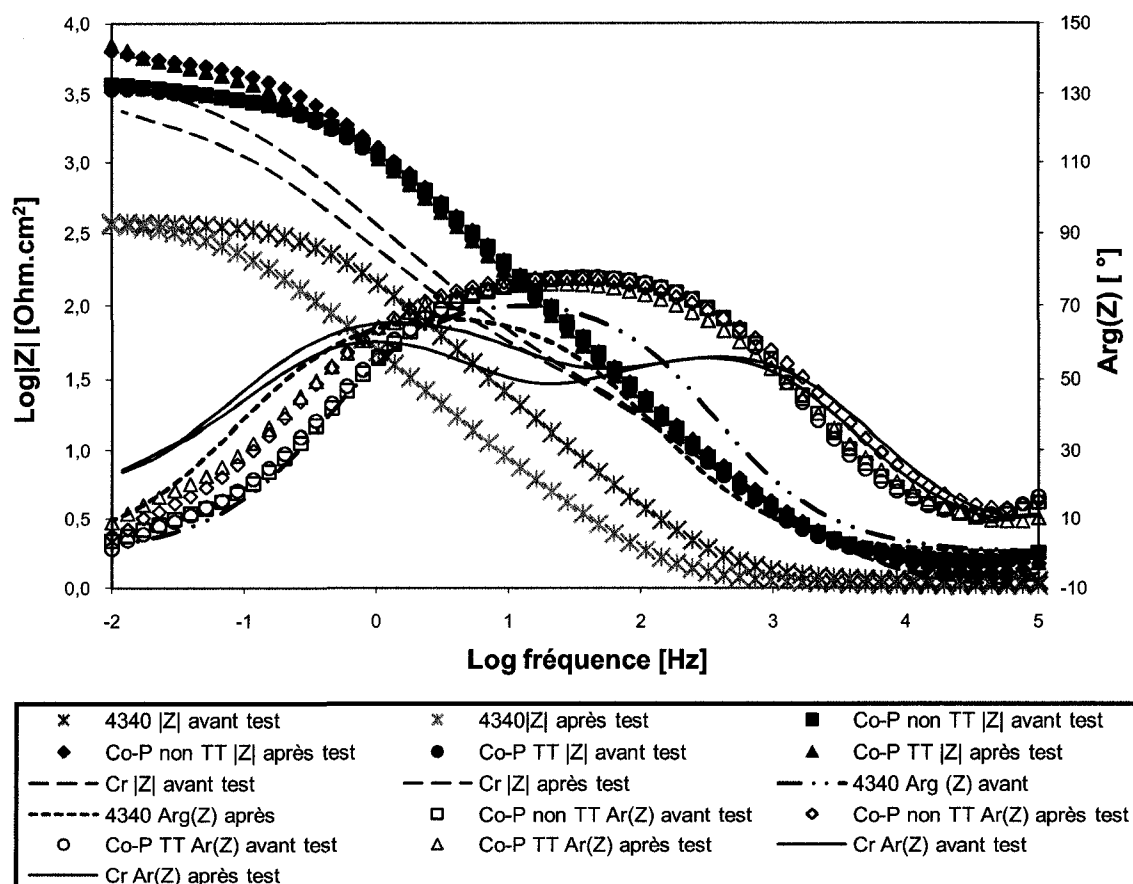


Figure 3.58 : diagrammes de Bode donnant les résultats de SIE pour les différents placages avant et après le test de tribocorrosion.

La Figure 3.58 montre que le substrat ainsi que les placages de Co-P TT et non TT possèdent une allure semblable qui est assimilable à un circuit de Randle montré à la Figure 3.59. Ce dernier est un circuit de base qui comprend les éléments suivants et qui sont davantage expliqués dans Annexe III: R_s correspond à la résistance de la solution salée mesurée entre l'électrode de référence en platine et le placage, R_{tc} est la résistance au transfert de charge entre le placage et la solution salée en plus de renseigner sur la vitesse de corrosion et C_f est la valeur de la capacité du condensateur que forme la surface du métal de base ou des placages de Co-P qui sont conducteurs et l'électrolyte (oxyde de fer et oxyde de cobalt). Ce

modèle est aussi appelé « one-time constante model » puisque le diagramme de Bode ne possède qu'un angle maximal de déphasage (un seul pic).

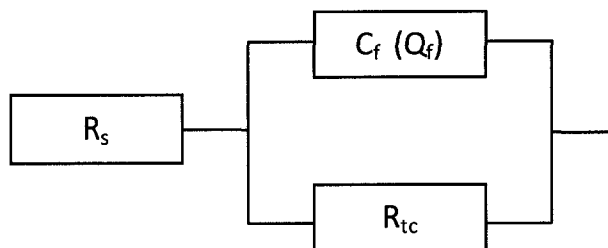


Figure 3.59 : circuit équivalent (de Randle) pour le substrat de 4340 et des placages de Co-P.

Pour le placage de chrome, la Figure 3.58 montre deux angles maximaux de déphasage (deux pics) ce qui permet d'associer le système à un modèle du type « two-time constante parallel model » montré à la Figure 3.60. Ce modèle est souvent utilisé pour des électrodes poreuses. Un des pics est associé à la cinétique de transfert de charge et le second à la porosité. Le modèle comprend les éléments suivants : R_s qui correspond à la résistance de la solution salée, C_f qui est la valeur de la capacité du condensateur que forme la surface du placage (oxyde de chrome), R_p qui correspond à la résistance de la solution salée dans les pores ou fissures à travers le chrome et l'électrolyte, R_{tc} et C_{dc} qui sont respectivement la résistance au transfert de charge entre le placage et la solution salée dans les pores et la capacitance de la double couche à l'interface entre le substrat et le liquide infiltré dans les fissures. Comme dans le cas du Co-P, C_f et C_{dc} sont remplacés par d'élément de phase constante Q_f et Q_{dc} .

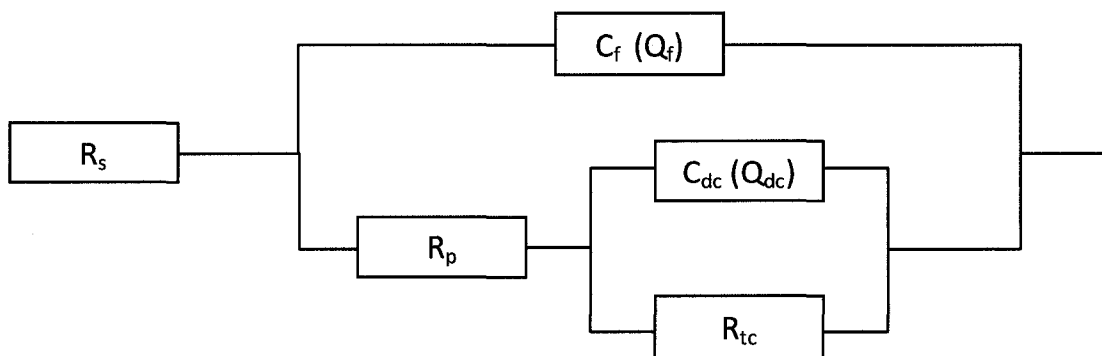


Figure 3.60 : circuit équivalent pour le placage de chrome.

Le Tableau 3.16 résume les valeurs de paramètres obtenues par SIE. Les résultats ne sont pas normalisés par rapport à la surface de l'échantillon qui est exposée à l'eau salée, soit une aire de $2,83 \text{ cm}^2$, car une grande partie de la surface ne subit pas le test d'usure. La surface totale exposée est considérée hétérogène dont une partie n'est pas usée et une autre qui l'est. Celle-ci représente en moyenne environs 3% de la surface totale pour tous les placages testés. Les résultats de R_{tc} indiquent que la résistance à la corrosion du Co-P diminue s'il est traité thermiquement. Avant l'usure, les valeurs de résistance au transfert de charge sont respectivement de 3300Ω et 3250Ω pour celui brut de dépôt et le traité thermiquement. Avec une valeur de 4510Ω , le chrome offre la meilleure résistance à la corrosion comparativement au substrat de 4340 qui a une résistance de 379Ω . Toutefois le pouvoir protecteur du chrome est perdu après le test d'usure car la résistance du Cr chute à 2839Ω après le test. Cette valeur est deux fois moins grande que pour le Co-P qui devient 5810Ω pour le brut de dépôt et 5650Ω pour le traité thermiquement. La R_{tc} du Co-P brut de dépôt continue à augmenter lorsque l'échantillon demeure 24 heures de plus dans la solution saline après avoir subi le test d'usure passant de 5810Ω à 9940Ω . Quant au substrat d'acier 4340, sa résistance à la corrosion est à toute fin pratique inchangée après le test d'usure.

Tableau 3.16 : résultats de SIE obtenu pour les différents placages avant et après le test de tribocorrosion (la surface exposée est de $2,83 \text{ cm}^2$).

Échantillon	R_i (Ω)	C_i (Q_i) (F)	n (Q_i)	R_{tc} (Ω)	C_{dc} (Q_p) (F)	n (Q_p)	R_p (Ω)
substrat 4340 avant	1,111	1,24E-03	0,844	379			
substrat 4340 après ½h	1,035	4,37E-03	0,799	391			
Co-P non TT avant	1,528	1,50E-04	0,871	3300			
Co-P non TT après ½h	1,269	1,53E-04	0,855	5810			
Co-P non TT après 24h	1,047	1,46E-04	0,835	9940			
Co-P TT avant	1,505	1,59E-04	0,874	3250			
Co-P TT après ½h	1,431	1,90E-04	0,843	5650			
Cr avant	0,991	2,98E-04	0,778	4510	3,58E-04	0,776	46,3
Cr après ½h	1,097	3,31E-04	0,780	2839	7,15E-04	0,733	50,6

CHAPITRE 4: DISCUSSION

4.1 Caractérisation du placage de Co-P

4.1.1 Morphologie de la surface du placage et de l'interface avec le substrat

Le revêtement de Co-P à l'état brut de dépôt possède une structure nodulaire comme l'illustre les Figure 3.1 à Figure 3.4. Cette structure est typiquement retrouvée pour les revêtements obtenus par électrodéposition pulsée puisqu'elle est reliée à la densité de courant pulsé [21, 27], à la durée d'impulsion [24] et à la fréquence des pulsations [26].

Ces nodules sont alignés et forment des tranchées à la surface des échantillons (Figure 3.3). Le placage épouse bien le fini de surface (Figure 3.9). Cette fidélité est expliquée par la méthode de dépôt. Selon le modèle proposé par Ilb (section 1.1.2.2) [19], l'électrodéposition pulsée permet d'avoir une couche de diffusion qui est plus faible que la rugosité du substrat. Alors, la croissance du placage est plus homogène sur toute la surface et l'information de la surface initiale est conservée pendant le dépôt. D'ailleurs, le modèle d'Ilb permet d'expliquer l'homogénéité de l'épaisseur du Co-P sur la surface plaquée.

La seconde explication à cet alignement des nodules serait reliée au mouvement dans la solution pendant le dépôt. Des résultats semblables ont été rapportés par des chercheurs de General Motors pour du Ni-P obtenu par électrodéposition [150] en utilisant un système spécial d'agitation du bain. Ils ont observé que la disposition des nodules suit la direction de l'écoulement dans le bain. En outre, Djokić [27] montre dans son étude portant sur des placages de Ni-P et Co-P amorphes obtenu par électrodéposition pulsée, que les nodules sont alignés à la surface même si le bain n'est pas agité mécaniquement. Selon lui, ce résultat est attribuable au dégagement hydrogène qui, en se faisant le long de la surface de l'échantillon, peut engendrer un écoulement convectif dans la solution et l'alignement des nodules.

Le placage de Co-P présente une excellente adhésion avec les différents substrats utilisés. D'ailleurs, la rupture entre le placage et le substrat est cohésive ce qui démontre en partie la bonne adhésion du Co-P (Figure 3.18). Toutefois, les résultats du test de pliage

montrent que l'adhésion est très mauvaise avec les substrats de titane (Ti-6Al-4V). Le placage de Co-P présente la particularité de céder dès le premier pliage en plus de se décoller sur tout le long de l'échantillon (Figure 3.16). Cette mauvaise adhésion sur le substrat en alliage de titane est commune à tous les placages à cause de la difficulté à activer la surface du substrat. En effet, l'alliage de titane forme instantanément une couche d'oxyde protectrice après l'activation rendant ainsi l'accrochage du placage à la surface difficile. Pour les autres substrats, la bonne adhésion n'est ni influencé par le traitement thermique, ni par l'épaisseur du placage. C'est la capacité du Co-P à s'adapter à toutes perturbations de la surface qui permet de donner une aussi bonne adhésion. Sinon, la qualité de l'interface est un autre facteur qui permet d'expliquer la bonne adhésion du Co-P. En général, l'interface est très propre montrant peu d'inclusions et peu de porosité (Figure 3.7b et Figure 3.10). Ainsi, les étapes de nettoyage et d'activation de surface préalables au placage ont permis d'améliorer l'adhésion entre les différents substrats et le Co-P même s'il est possible de trouver à l'occasion des particules de SiC à l'interface (Figure 3.14) qui proviennent possiblement de l'activation mécanique de la surface du substrat avec du «scotch bright» préalablement au placage. D'ailleurs, l'activation mécanique confère une topographie rugueuse à la surface du substrat ce qui permet une meilleure prise du placage puisqu'il possède un bon recouvrement surfacique.

La caractérisation microstructurale montre que le placage de Co-P obtenu par électrodéposition pulsé est dense et ne possède pas de fissures contrairement au placage de chrome dur qui contient très souvent des fissures comme nous l'avons déjà montré à la Figure 3.7 ainsi qu'aux dépôts obtenus en régime continu qui sont généralement poreux comme le montre une étude sur le cuivre faite par Popov et *al.* [28]. Il existe un intérêt particulier à densifier les revêtements car la porosité présente dans un placage affecte ses propriétés en service. En outre, l'épaisseur du placage de Co-P est relativement constante à travers la surface plaquée. Ces particularités du Co-P sont expliqués par un bon recouvrement du substrat et du mécanisme de cristallisation pendant le placage en courant pulsé [25, 29-32].

Le nanoplacage de Co-P montre une structure nodulaire qui est indépendante de la nature du substrat, de l'épaisseur plaquée ou même du traitement thermique. Ceci est attribué au régime pulsé de placage. Il présente une épaisseur constante sur toute la surface plaquée exempte de défauts (tels que fissures ou porosité) normalement observés dans d'autres placages. L'absence de ces défauts ainsi que l'aptitude à épouser les irrégularités des surfaces permet d'améliorer l'adhésion du Co-P aux différents substrats testés.

4.1.2 Microstructure du placage

4.1.2.1 Structure cristalline et contrainte internes

Le placage de Co-P contient 2% massique de phosphore. Il possède une structure hexagonale compacte (HC) qui ne dépend ni de l'épaisseur plaquée, ni du traitement thermique appliqué (Figure 3.11 et Figure 3.12). La structure HC est celle normalement obtenu pour du cobalt pur à la température ambiante.

La texture observée par diffraction des rayons X pour le nano Co-P indique que les plans (002) sont préférentiellement orientés parallèlement à la surface. Elle est aussi observée pour un dépôt de cobalt pur nanocristallin [43, 48, 49] obtenu par électrodéposition comme le montre la Figure 1.7. Une étude [151] sur les mécanismes de formation du Co-P nanocristallin montre qu'il est possible de décrire la structure cristalline du dépôt en fonction de l'énergie élémentaire associée à l'ajout d'un atome à différents endroits d'un cristal en croissance. Ainsi, la probabilité ξ , qu'un atome s'ajoute au cristal déjà existant à une position spécifique dépend de l'énergie de liaison atomique, E_a , à cette position. La probabilité suit une loi d'Arrhenius :

$$\xi = f(\exp[-E_a/k\Psi]) \quad (4.1)$$

où k est la constante de Boltzmann et Ψ la température de dépôt.

Si l'énergie de liaison d'un atome isolé dépend de la densité atomique du plan considéré du cristal, alors les plans les moins denses seront favorisés (les plans basaux en l'occurrence) ce qui explique pourquoi les grains (002) croissent plus rapidement que les autres. D'ailleurs, cette texture est aussi observée lorsque du phosphore est allié au cobalt (Figure 1.5) [39, 40].

Les pics de diffraction ont montré que l'état de contrainte de la maille du placage de Co-P brut de dépôt ne varie pas avec l'augmentation de l'épaisseur. De plus, la DRX indique que les micro-contraintes (contraintes non uniformes) augmentent avec l'accroissement de l'épaisseur du placage de Co-P. On observe un affinement des pics de diffraction avec

l'augmentation de l'épaisseur qui ne peut être expliquée que par une augmentation de l'état de micro-contrainte dans le placage puisque la taille de grain ne dépend pas de l'épaisseur.

La présence du phosphore dans le cobalt affecte la microstructure du placage. Tout d'abord, les Tableaux 3.2 et 3.3 indiquent que les angles de diffraction du nano Co-P à l'état brut de dépôt sont plus grands que ceux du cobalt polycristallin. Selon l'équation de Bragg, plus l'angle de diffraction est grand, plus petite est la distance interréticulaire. Les contraintes en tension augmentent d ce qui se traduit par des angles plus faibles de diffraction et inversement lorsque les contraintes sont en compression. Les distances interréticulaires de la maille élémentaire du Co-P nanocristallin sont plus petites que celui du Co pur microcristallin. Cela signifie que la maille du Co est comprimée. D'ailleurs, si on examine les résultats par diffraction des rayons X (Tableau 3.2 et Tableau 3.3) pour le plan (110) et sachant que la distance interplanaire pour un plan hkl d'une maille hexagonale est directement lié au paramètre de maille selon :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (4.2)$$

on constate que a pour le placage nanocristallin est plus petit que celui du microcristallin puisque $d_{(110)\text{nano}} > d_{(110)\text{micro}}$. L'absence de pics de composés de phosphore suggère que le phosphore se trouve en solution solide dans le cobalt. Le phosphore peut soit être en substitution dans la maille du cobalt, où le phosphore remplace un atome de cobalt, ou bien en insertion dans la maille. Une structure hexagonale compacte possède 12 sites tétraédriques et 6 sites octaédriques [18]. Afin que l'atome en solution solide y soit en insertion, il faut que le ratio des rayons atomiques (r_P/r_{Co}) soit de 0,225 pour le site tétraédrique et 0,414 pour celui octaédrique [18]. Or, le ratio est de 0,74 entre le phosphore ($0,100 \text{ nm}$)² et le cobalt ($0,135 \text{ nm}$)³. Donc, le phosphore se trouve en substitution dans la maille de Co. Le fait que le rayon atomique de ce dernier soit plus grand que celui du

² www.webelements.com

³ idem

phosphore explique que la maille du cobalt soit en compression. Ces conclusions sont valables quelque soit l'épaisseur du placage considérée.

4.1.2.2 Phases en présence

Malgré la présence du phosphore dans l'alliage, aucun composé n'est retrouvé dans le spectre de diffraction, que ce soit pour les placages bruts de dépôt ou bien pour ceux qui ont subi un recuit. Selon le diagramme d'équilibre du Co-P [41], les phases d'équilibre sont le (Co) et le Co_2P pour 2% massique de phosphore.

L'obtention d'une matrice de cobalt sursaturée de phosphore en solution solide est surprenante compte tenu de la faible solubilité de ce dernier dans le cobalt. Mais ce résultat est aussi trouvé par da Silva et *al.* [39, 40] qui observent que les grains de cobalt peuvent contenir 5 à 6 % atomique de P alors que globalement l'alliage en contient 3,3%.

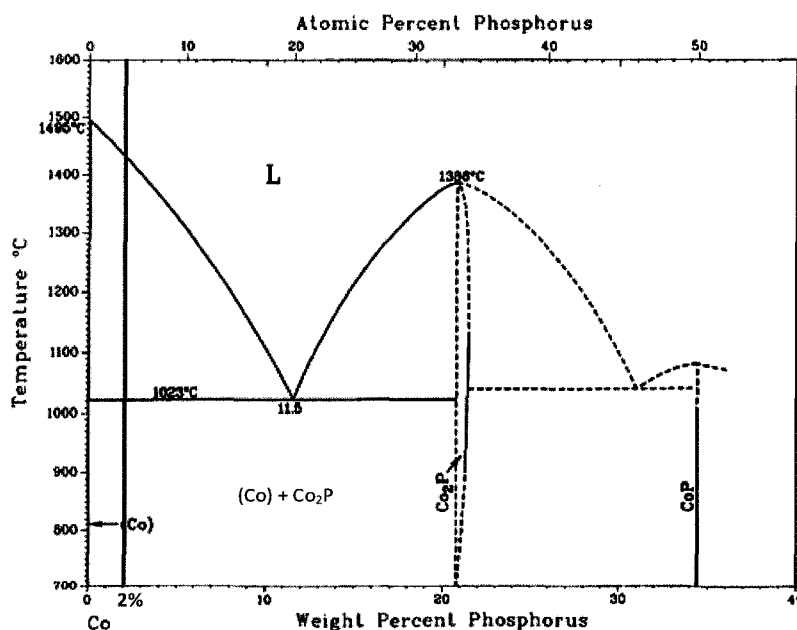


Figure 4.1 : diagramme d'équilibre Co-P [41].

Selon Sui et Lu [38] qui ont travaillé sur un placage de Ni-P, la sursaturation du phosphore dans la matrice peut être expliquée par la taille des grains. Les auteurs ont suggéré qu'une diminution dans la taille des grains (d) d'un matériau polycristallin donne lieu à une hausse de l'énergie libre des grains (ΔG) :

$$\Delta G = \frac{4\gamma\Omega}{\theta d} \quad (4.3)$$

Où γ est l'énergie libre de surface et Ω représente le volume atomique du cristal. L'accroissement du ΔG augmentera la solubilité (C^x) d'un atome en solution (x) dans la maille du cristal (assumé pour être proportionnel à l'énergie libre des cristaux) et peut être exprimé dans le formalisme de Gibbs-Thomson [38] :

$$\Delta C^x = \frac{4C_0^x\gamma\Omega}{k\theta d} \quad (4.4)$$

où C_0^x est la solubilité d'équilibre dans le cristal et k est la constante de Boltzmann.

Selon la dernière équation, on s'attend à ce que la solubilité du phosphore dans le cobalt augmente significativement avec une réduction de la taille des grains.

En outre, da Silva et *al.* [39, 40] ont montré que les joints des grains sont très riches en phosphore puisqu'ils en contiennent entre 16% et 26% de P. Ainsi, la microstructure d'un placage de Co-P est constituée des grains de cobalt contenant du phosphore et qui sont délimités par des joints des grains très riches en P. Il est donc permis de penser qu'un traitement adéquat permettrait la formation de précipités de CoP ou de Co_2P . Or, aucune évidence de tels précipités n'a été trouvée par diffraction des rayons X ni par microscopie électronique à transmission. Avec la diffraction par rayons X, aucun pic associé aux précipités n'est clairement discernable de ceux de la matrice. Il est possible que des pics de diffraction des précipités soient cachés par ceux du cobalt en raison de la faible proportion volumique des précipités par rapport à la matrice de Co et par la convolution des pics due à la proximité des positions angulaires. Pour ce qui est du MET, il est possible que le volume sondé au MET ne contiennent pas de précipités. Des études [39, 40] montrent que même si la présence du phosphore est homogène dans l'épaisseur du placage de Co-P, la distribution du phosphore est localement hétérogène à travers la microstructure (Figure 1.6).

Le traitement thermique à 260°C pendant 24h conduit à un affinement de la largeur des pics et à une augmentation de la distance interréticulaire. Ces deux phénomènes indiquent, d'une part, que la matrice a relâchée ses contraintes de compression. Il est fort probable que la matrice ait libéré le phosphore qui précipite possiblement aux joints de grains, mais ce travail n'a pas permis pas de le prouver. D'autre part, le traitement thermique a engendré une augmentation de la taille des grains.

Le placage de Co-P possède une structure hexagonale compacte. La microstructure présente une texture selon le plan (002) qui est reliée à la technique de placage. Le phosphore présent dans le placage se trouve en solution solide de substitution et la maille du Co-P à l'état brut de dépôt est en compression. L'augmentation de l'épaisseur n'affecte pas la taille des grains. Toutefois, on note un accroissement du niveau de déformation non uniforme avec l'augmentation de l'épaisseur. Le traitement thermique à 260°C pendant 24 heures a permis de relâcher les contraintes de compression dans la maille et une légère croissance de la taille de grains est observée.

4.1.3 Taille de grain et impact sur les propriétés mécaniques

Les observations faites par microscopie électronique par transmission en champs clair (Figure 3.13) ainsi que par DRX montrent que la microstructure du Co-P est polycristalline constituée de grains equiaxes dont la taille varie entre 5 nm et 15 nm pour le placage brut de dépôt et entre 6 nm et 18 nm pour ceux traités thermiquement. Cette structure cristalline reste donc stable à la température de 260°C, bien qu'une légère variation de la taille des grains soit observée. Cette petite augmentation est toutefois suffisante pour affecter le module d'élasticité du placage et les propriétés mécaniques du placage.

4.1.3.1 Élasticité

Le module d'Young du Co-P est peu sensible à la variation de l'épaisseur, mais il est très influencé par la taille de grain. La nano-indentation donne des valeurs entre 165 GPa et 170 GPa pour le placage à l'état brut de dépôt. Cette valeur concorde avec le résultat des simulations réalisées par Zheng [60] qui trouve un E de 162 GPa pour une taille moyenne de grains de 7 nm. Les valeurs obtenues pour le nano Co-P à l'état brut de dépôt sont très inférieures au Co microcristallin (210 GPa)⁴. Certains travaux mentionnent que cette différence entre le placage nanocristallin et son homologue microcristallin serait reliée au niveau de porosité et de défauts présents dans le revêtement [152-154]. Cette explication semble peu probable puisqu'il a été montré que l'électrodéposition pulsée offre un placage propre et d'une grande densité. De plus, aucune différence n'est remarquée entre le placage brut de dépôt et celui traité thermiquement en ce qui concerne la qualité du placage. En fait, la grande différence entre les placages de Co-P avant et après le traitement thermique se trouve dans la taille des grains.

Une diminution du module d'élasticité est constatée avec l'affinement de la taille des grains pour les placages nanocristallins étudiés. Cette observation est retrouvée ailleurs dans la littérature, aussi bien expérimentalement que par la modélisation atomique, pour le Co [56]

⁴ www.webelements.com

pour du Ni-P [69, 76] et d'autres systèmes [66-69, 71]. La dépendance du module d'Young avec la taille de grain est exprimée selon une loi des mélanges qui prend compte de la proportion volumique du grain et des joints de grains [61, 62, 66, 69, 76].

4.1.3.2 Ductilité

Ce travail a permis d'observer qualitativement la ductilité des placages de Co-P et de le comparer avec le chrome. Les courbes de charge-déplacement (Figure 3.21) obtenues par nano-indentation et le Tableau 3.5 révèlent que le placage de chrome montre une ductilité (en compression) qui serait semblable à celle du Co-P. Cela est surprenant car le chrome est réputé pour avoir une très faible ductilité comme en témoigne la présence de nombreuses fissures (Figure 3.7a) qui limitent la résistance du chrome. Il est possible que le chrome tolère une certaine déformation plastique avec la nano-indentation puisque la résolution spatiale de la mesure permet de confiner la zone de déformation et de s'affranchir des fissures à l'intérieur du placage. Pour ce qui est du Co-P, le Tableau 3.5 indique que la ductilité du Co-P ne semble ni être influencée par l'épaisseur du placage, ni par le traitement thermique puisque toutes les conditions mènent aux mêmes indices de plasticité. Cet indice indique le pourcentage de l'énergie totale dépensée lors d'une indentation, mais ne permet pas de donner un allongement à la rupture. La ductilité du placage de Co-2%P a aussi été confirmée lorsque sollicité en tension par Integran qui a récemment effectué des tests de traction [Mémo d'Integran]. Les tests effectués lors de cette étude ne permettent pas d'identifier les mécanismes de déformation du Co-P. Étant donné la très petite taille des grains, les mécanismes connus pour le cobalt pur (section 1.2.1) impliquent des mouvements atomiques qui nécessitent une étude plus approfondie au MET.

La plasticité de Co-P a aussi été observée lors du test de rayure («scratch test») réalisé dans des conditions sévères. Il n'a pas été possible de passer à travers le placage de Co-P de 10 microns car ce dernier semble s'écouler sous la contrainte. Cet écoulement explique la présence des bourrelets de déformation de chaque côté de la rayure faite avec la fraiseuse pour les tests de corrosion (Figure 3.20) et sans qu'il y ait décollement à l'interface même si le substrat se déforme sous l'effet de la contrainte. Cet écoulement indique que le placage

possède une ductilité suffisante pour suivre la déformation du substrat, ce qui pourrait aussi expliquer la bonne adhésion du Co-P.

4.1.3.3 Mécanismes de durcissement du nano Co-P

Les résultats indiquent que l'épaisseur du placage n'influence pas la dureté du Co-P alors que le traitement thermique permet de l'augmenter. La hausse est autour de 20%. Cette différence de dureté n'est pas négligeable et peut être expliquée par deux facteurs : la présence de précipités aux joints de grains et la taille des grains. Des études sur le Ni-P [73-75, 77] font le lien entre l'augmentation de la dureté et la présence de Ni_3P dans la microstructure. Selon la théorie du durcissement des matériaux, une barrière supplémentaire au mouvement de dislocations est créée lorsque des précipités sont formés dans une solution solide. Il existe deux façon pour qu'une dislocation se propage quand il rencontre un précipité: elle cisaille la particule si elle est petite et cohérente cristallographiquement avec la matrice ou bien, si la particule est grosse et incohérente, la dislocation la contourne en laissant derrière elle une boucle de dislocation autour du précipité (mécanisme d'Orowan). Dans les deux cas, une contrainte supplémentaire doit être appliquée pour faire déplacer la dislocation. Sinon, il a été montré dans le cas d'un alliage de Co-1.1%P que la précipitation de phosphore relaxe les joints des grains et abaissent γ , l'énergie du joint des grains, ce qui permet de minimiser l'énergie du système. Cette diminution de γ permet de ralentir le mouvement des joints des grains et inhibe la croissance [39]. Il est donc possible que le Co-P durcisse par précipitation. Toutefois, leur présence n'a pu être prouvée par cette étude, mais a clairement été mise en évidence par les travaux de da Silva et al. [39, 40].

L'influence de la taille des grains est classiquement exprimée par la loi de Hall-Petch, selon laquelle il est possible d'améliorer certaines propriétés mécaniques en réduisant la taille de grain. Dans une étude visant à comparer la résistance à l'usure du nickel nanocristallin et du cobalt nanocristallin, Wang et al. [17] ont montré que la dureté de ces derniers augmente selon une relation de Hall-Petch avec l'affinement de la taille des grains. Cependant, les deux matériaux deviennent moins sensibles à cet effet au fur et à mesure de l'affinement de la taille des grains. D'autres études [73-75] montrent une diminution de la dureté avec la réduction de

la taille des grains lorsque du phosphore est allié au nickel. Selon elles, les différents mécanismes de déformation pouvant expliquer la déviation de la relation d'Hall-Petch s'opèrent au niveau des interfaces des grains au lieu de se dérouler à l'intérieur. La croissance des grains permet de réduire la proportion volumique de joints de grains, ce qui améliore la dureté. Ainsi, il est probable que le Co-P, comme le Ni-P, connaisse une diminution de la dureté en dessous d'une taille critique étant donné la similarité du comportement entre le Ni pur nanocristallin et le Co pur nanocristallin.

Le comportement mécanique du placage de Co-P est principalement gouverné par la taille des grains et possiblement par la présence de précipités. Le placage de Co-P semble obéir à une relation Hall-Petch inverse alors que la dureté et le module d'Young augmentent avec la taille des grains. Cette corrélation avec la taille des grains explique pourquoi H et E augmentent après un traitement thermique et qu'ils sont insensibles à la variation de l'épaisseur du placage. Quant à la présence de précipités de CoP et Co_2P aux joints de grains, elle demeure hypothétique pour expliquer l'augmentation de la dureté puisqu'aucune évidence de la présence de tels précipités n'a été possible au cours de ce travail. Les tests de rayure et de nano-indentation indiquent aussi que le Co-P est ductile et qu'il montre une bonne adhésion avec son substrat même si sa surface est sévèrement gravée.

4.2 *Propriétés en service*

4.2.1 *Résistance à la corrosion*

Dans un environnement corrosif salin, le Co-P corrode d'abord selon un mécanisme de corrosion généralisée (Figure 3.25), par la dissolution du cobalt, puis la corrosion devient localisée (Figure 3.26) comme le suggère la présence de piqûres à la surface. Les potentiels en circuit ouvert (Figure 3.33) indiquent que la surface du Co-P se protège en formant une couche de passivation après 500 secondes lorsqu'immergée dans une solution saline à 3,6% NaCl qui conduit au ternissement de sa surface (Figure 3.25). Cette couche passivante se densifie et se stabilise comme le suggère la bonne performance du Co-P pour le test de corrosion en brouillard salin (Figure 3.28). La croissance d'une telle couche de passivation à la surface du nano Co-P est aussi observée dans d'autres études [80, 87] alors que le placage est immergé dans des solutions acides. La couche foncée d'oxyde devient instable après un maintien prolongé dans le brouillard salin comme le montre la présence de piqûres à la surface à cause de la présence d'ions chlorures dans la solution aqueuse [79, 155]. Les anions Cl^- augmentent la sévérité des milieux salins qui profitent de la faiblesse des surfaces et vont s'attaquer à toutes hétérogénéités présentes dans le placage, comme l'hétérogénéité de la distribution du phosphore [80, 86, 87]. En outre, la surface du Co-P après 24 heures en brouillard salin montre que la couche initiale d'oxyde ne recouvre pas également toute la surface, laissant des zones non protégées qui peuvent favoriser une corrosion localisée. Ceci peut aussi être le résultat d'une répartition non homogène du phosphore [80, 87].

La résistance à la corrosion du placage nanocristallin de Co-2%P dépend fortement de l'épaisseur du placage comme l'indique les résultats des tests en brouillard salin (Tableau 3.8). Le placage de 10 μm résiste moins à la corrosion que celui à 120 μm d'épaisseur. Le substrat est atteint plus rapidement lorsque le placage de Co-P est plus mince.

Le traitement thermique diminue très légèrement la résistance à la corrosion du Co-P. Les résultats des tests en brouillard salin n'a pas permis de déterminer qualitativement si le traitement thermique influençait la résistance du Co-P étant donné leur performance identique

et de la similarité de la morphologie des surface en fin de test (Figure 3.30). Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (Tableau 3.10 et Figure 3.32), qui permettent une comparaison quantitative, montrent une légère diminution de la résistance au transfert de charge (R_{tc}). Ce résultat vient nuancer les propos de Jung et Alfantazi [87] qui prétendent que le traitement thermique détériore la résistance à la corrosion du Co-P en favorisant la formation de piqûres à la surface. Ces derniers sont expliquées par la ségrégation du phosphore aux joints de grains qui précipite sous forme de phosphures (CoP et Co_2P). La discordance entre les résultats provient, d'une part, par le fait que la résistance à la corrosion du Co-P est différente selon le pH des milieux : les tests de corrosion effectués dans ce travail sont faits en milieu neutre contrairement à l'étude de Jung et Alfantazi qui est réalisée en milieu acide. D'autre part, aucun phosphure n'a été trouvé dans cette étude, mais une redistribution du phosphore a été montrée par diffraction des rayons X. Cette réorganisation du phosphore lors du traitement thermique peut expliquer la légère diminution de R_{tc} .

Enfin, certains revêtements de Co-P et d'Alseal ont été rayés afin de savoir s'ils sont sacrificiels comme le placage de cadmium. Les résultats montrent qu'aucun de ces placages ne l'est puisque du produit de corrosion provenant du substrat d'acier est visible après 24 heures. Il est cependant important de souligner que les échantillons ont été rayés avec une fraiseuse en raison de la dureté élevée du nano Co-P, ce qui peut compromettre les résultats étant donné que le substrat est sévèrement gravé mécaniquement, pouvant le rendre plus sensible à la corrosion [125, 126] et explique pourquoi même le cadmium ne l'a pas protégé.

Le placage nanocristallin de Co-2%P offre une bonne résistance à la corrosion généralisée. Le placage forme une couche native d'oxyde qui l'empêche de se dissoudre dans l'essence et dans l'huile à moteur. Le placage de 120 μm d'épaisseur performe aussi bien ou mieux que les revêtements de cadmium et d'Alseal quand il est placé dans un brouillard salin. Dans cet environnement, le placage de Co-P n'est pas sacrificiel, mais il est possible que les résultats soient compromis par la méthode sévère de rayure. La dégradation du placage de Co-P dans un environnement salé se fait par piqûration de la surface ce qui explique la présence de produit de corrosion lorsque le placage de Co-P est plus mince. Quant au traitement thermique, il baisse légèrement la résistance à la corrosion du placage.

4.2.2 Résistance à l'usure sèche

Les résultats des tests de « pin on disc » avec des billes en acier AINSI 52100 (65HRC) indiquent que la résistance à l'usure du placage de chrome est supérieure à celui de tous les placages de Co-P. La Figure 3.34 et le Tableau 3.12 montrent que l'usure est simultanée entre la bille et le placage de cobalt, tandis que seule la bille s'use lors des tests avec le placage de chrome. Ces performances sont principalement expliquées par la différence de dureté entre la bille et le placage qui est plus importante dans le cas du chrome que pour le placage de cobalt. La dureté élevée du placage de chrome ainsi que sa rugosité entraîne une usure abrasive sévère de la bille d'acier. L'usure du Co-P s'opère selon une combinaison d'usure adhésive et d'usure abrasive légère par un troisième corps. La présence de couches de transfert sur la bille et sur le placage, ainsi que la présence de fer dans certains débris collectés à la fin du test d'usure confirment l'usure adhésive du Co-P. De plus, la présence de débris et la répétition de micro-rayures peu profondes à la surface du placage et de la bille corroborent le mécanisme d'usure par un troisième corps.

Les coefficients d'usure et les coefficients de friction obtenus dans ce travail pour le Co-P non traité thermiquement sont semblables aux résultats présentés dans une étude sur un placage de cobalt nanocristallin [17]. Les auteurs, qui soulignent la bonne résistance à l'usure du nano Co, ont obtenu un coefficient de friction de 0,28 pour une taille moyenne de grain de 18 nm qui est plus faible que celui obtenu pour le Co-P de 120 μm (entre 0,38 et 0,50). Le plus grand coefficient de friction pourrait être expliqué par la relation d'Hall-Petch inverse du nano Co et nano Co-P (d varie entre 5 nm et 15 nm) [17].

Le comportement en usure du placage de Co-P est principalement influencé par la rugosité de surface. De manière générale, l'usure du Co-P diminue lorsque la rugosité du placage augmente contrairement à la bille qui subit plus de dommages (Tableau 3.12). L'évolution du coefficient de friction (Figure 3.37 à Figure 3.40) ainsi que les micrographies au MEB (Figure 3.48 à Figure 3.50) indiquent que le comportement en friction est influencé par la rugosité initiale du placage. Lorsque le coefficient de friction atteint sa valeur intermédiaire, la

trace d'usure, qui est discontinue, ne mesure que 50 μm de largeur et la surface du placage commence à être polie (Figure 3.48). Ensuite, la trace d'usure devient continue comme l'indique la Figure 3.49. La structure nodulaire disparaît peu à peu dans la trace d'usure qui s'élargit et le coefficient de friction augmente à une valeur maximale, μ_m . Le coefficient de friction demeure maximal pendant un certain nombre de tours. La longueur du plateau à μ_m est plus importante lorsque la rugosité initiale de surface du placage est grande. À ce stade de l'usure, on observe que les débris s'accumulent entre les rangées de nodules, suggérant que l'usure en volume du placage n'a pas encore commencé (Figure 3.49). Celle-ci débute au moment où le coefficient de friction diminue : l'importante quantité de débris dans la trace à la fin du test suggère que ces débris, qui sont des oxydes, permettent de diminuer la force de friction entre la bille et la surface et agissent comme un lubrifiant solide. Ainsi, l'usure du placage en volume, est retardée lorsque la rugosité initiale du placage est plus importante. La longueur du plateau de μ_m diminue lorsque la charge appliquée augmente et peut même disparaître pour le placage le moins rugueux lorsque testé à 300 tr/min (Figure 3.38 et Figure 3.39). Donc, l'aplanissement de la surface se fait plus rapidement et explique les coefficients d'usure plus importants lorsque la force appliquée augmente.

Il n'est pas possible de dire si l'épaisseur du placage a une influence sur le taux d'usure du Co-P en raison de la différence de rugosité des échantillons utilisés et de l'impact que celle-ci peut avoir sur l'usure. Cependant, il est possible d'évaluer l'impact du traitement thermique, de la vitesse de rotation ainsi que de la force appliquée sur la résistance à l'usure du Co-P en comparant les résultats obtenus pour les placages le plus épais qui ont des rugosités semblables (Tableau 3.11). L'augmentation de la dureté ne semble pas être significative pour améliorer le comportement en usure du Co-P puisque le coefficient d'usure ainsi que le coefficient de friction à la fin des tests ne varient pas entre le placage brut de dépôt et celui traité thermiquement. Ceci s'explique par le fait que le module d'Young augmente aussi après traitement thermique, ce qui ne fait pas varier l'indice d'usure H^3/E^2 .

Le coefficient d'usure des placages de Co-P diminue lorsque la vitesse angulaire augmente. Étant donnée la nature adhésive du contact lors des premiers instants de l'usure,

une augmentation de la vitesse de friction minimise l'interaction entre les aspérités des surfaces en contact comme l'indique la disparition du plateau au coefficient maximal lorsque la vitesse est de 100 tr/min. En outre, la température dans le plan de contact augmente de sorte que la formation d'oxyde est favorisée. Le coefficient de friction mesuré à la fin du test varie très peu pour les vitesses angulaires testées, probablement en raison des duretés similaires entre les différents échantillons de Co-P.

Les résultats d'usure sèche indiquent que le coefficient d'usure augmente avec la force appliquée. Les coefficients d'usure (Tableau 3.12) sont deux à trois fois plus importants lorsque la force passe de 2N à 5N pour les tests réalisés à 300 tr/min. Cette augmentation est conforme à la loi d'Archand qui prédit un accroissement linéaire du volume usé lorsque la force normale augmente. Toutefois, cette augmentation des coefficients d'usure est une fois et demie à deux fois plus importante pour les tests à 100 tr/min.

Le placage de Co-P s'use plus que le placage de chrome. Toutefois, il endommage moins les billes de roulement que le placage de chrome. L'usure du placage de Co-P, qui n'est malgré tout pas très élevée, diminue quand la rugosité du placage est plus importante. L'augmentation de la dureté par le traitement thermique n'influence pas significativement le comportement en frottement du Co-P qui s'opère selon des modes d'usure adhésif et d'usure à trois corps. La présence de débris oxydés, qui agissent comme lubrifiant solide, favorise la formation de couches de transfert qui réduit la friction entre la bille et le placage.

4.2.3 Résistance à l'usure humide (Tribocorrosion)

L'immersion du Co-P dans de l'eau salée (3,5 % de NaCl) promeut la formation d'un oxyde protégeant le placage. La formation d'un oxyde est aussi observée pour le chrome, mais ce dernier ne semble pas protéger le placage comme le fait l'oxyde de cobalt puisque les coefficients d'usure du Co-P sont deux à dix fois inférieurs au coefficient d'usure du chrome (Figure 3.52). Cette différence de comportement s'explique par les caractéristiques de l'oxyde formé comme l'indiquent les courbes de potentiel en circuit ouvert (Figure 3.57) et l'évolution du coefficient de friction (Tableau 3.15).

Pendant les tests de tribocorrosion, la couche d'oxyde à la surface est constamment détruite et reformée étant donné que la surface se passive presque instantanément. Les surfaces des placages de Cr et de Co-P sont très réactives dès le début de l'usure comme le montre la chute de potentiel (Figure 3.57). La corrosion des surfaces est facilitée par l'enlèvement partiel ou total de la couche d'oxyde protecteur et par le rayage de la surface lors des passages de la bille [115, 119, 122]. La chute de potentiel est aussi liée à l'élargissement de la trace d'usure [122]. Les mesures de potentiel en circuit ouvert montrent que la baisse du potentiel est plus lente pour le placage de chrome que pour les placages de cobalt. Cette différence de temps peut être expliquée par la plus grande dureté de l'oxyde de chrome. Malgré ce délai, le placage de chrome s'use plus que celui de Co-P car, contrairement au placage de chrome, le potentiel du Co-P remonte par la suite (Figure 3.57). Une telle augmentation du potentiel expliquerait pourquoi la trace d'usure s'élargit moins pour le Co-P (Figure 3.54 et Figure 3.55) que pour le chrome ainsi que le plus faible coefficient d'usure du Co-P.

La chute du potentiel coïncide avec une diminution du coefficient de friction pour les différents placages testés. Dans le cas du placage de chrome, la diminution du coefficient de friction est causée par un changement dans le mécanisme d'usure qui passe d'un mode abrasif, comme l'indique la présence de rayures sur le placage (Figure 3.54), à un mode adhésif, étant donné la présence de transfert de Cr sur la bille (Figure 3.56) [117]. La surface de chrome révèle que l'usure du placage s'effectue aussi selon une mode d'usure abrasive légère à trois corps comme le suggère la présence de débris et de rayures fines et discontinues (Figure 3.54).

La présence d'un troisième corps entre la bille et la surface du placage permet de diminuer le coefficient de friction [11, 116, 120] et explique les fluctuations de potentiel observées dans le cas du chrome. Les pics de potentiel, quant à eux, serraient expliqués par la corrosion localisée du placage qui est exposé après l'arrachement de la couche d'oxyde [11].

Par contre, les mécanismes d'usure sont différents pour le placage de Co-P. d'une part, la remontée du potentiel en circuit ouvert indique que la dissolution du placage est ralentie probablement par la formation d'une couche de passivation de meilleure qualité. D'autre part, l'absence de pics de tensions, comme ceux retrouvés pour le chrome, révèlent que le placage de Co-P est constamment protégé par la couche d'oxyde.

Le Co-P montre un mode d'usure à trois corps comme l'indiquent les petites oscillations de potentiel et la diminution du coefficient de friction (Figure 3.55). Il est montré dans une autre étude [121] que le mouvement de la bille d'alumine, plus dure que le placage de Co-P et que son oxyde, écroute la surface du placage, ce qui explique la diminution du coefficient de friction. De plus, la surface du placage de Co-P montre des couches compactes d'oxydes ainsi que des traînées d'oxydes formées de débris écrasés sur la surface du placage (Figure 3.55). La présence de ces couches d'oxyde contribue aussi à diminuer le coefficient de friction [118]. Le comportement en usure devient davantage adhésif vers la fin du test. L'augmentation du coefficient de friction et la présence de débris d'oxyde de cobalt sur la bille d'alumine suggèrent que le mode d'usure est adhésif. En outre, la stabilisation du potentiel en fin de test indique un état d'équilibre entre la dégradation et la repassivation de la surface d'oxyde après chaque passage de la bille [123].

On remarque que le potentiel en circuit ouvert de chacun des placages en fin de test se stabilise à des valeurs identiques à celles mesurées avant le test de tribocorrosion. Toutefois, le placage de chrome perd de son aptitude à se protéger contre la corrosion comme l'indique la diminution de la résistance au transfert de charge, R_{tc} (Tableau 3.16). La coupe métallographique du placage de chrome (Figure 3.7 a) ainsi que le circuit électrique équivalent (Figure 3.60) déterminé par le diagramme de Bode (Figure 3.58) expliquent la diminution de R_{tc} par la présence de fissures dans le placage qui permettent au liquide d'atteindre le substrat. Le temps de repos plus court après le test de tribocorrosion (30 minutes comparativement aux 60 minutes avant le test) peut aussi expliquer cette diminution de résistance à la corrosion.

Quant au placage de Co-P, sa couche d'oxyde à la fin du test possède des propriétés différentes de celle au début du test. La spectroscopie d'impédance électrochimique montre que la couche d'oxyde du Co-P à la fin de l'usure est plus mince mais protège mieux le placage contre la corrosion. Cette amélioration est obtenue aussi bien pour le placage traité thermiquement que celui à l'état brut de dépôt. Toutefois, l'état de la couche d'oxyde ne s'est pas stabilisé comme l'indique l'augmentation de la résistance de transfert de charge après 24 heures d'immersion dans l'eau salée pour le placage de Co-P non traité thermiquement.

Le coefficient de friction du Co-P à la fin du test de tribocorrosion est similaire à celui obtenu par le test d'usure sèche malgré la dureté élevée de la bille d'alumine par rapport à la bille d'acier AISI 52100. Cela confirme l'effet autolubrifiant des débris oxydés dans le mécanisme d'usure du Co-P. Toutefois, le coefficient du chrome en tribocorrosion est beaucoup plus bas que celui du test d'usure sèche. La présence de l'oxyde de chrome et la dureté de la bille d'alumine favorisent une usure moins sévère.

Le traitement thermique semble changer la nature de l'oxyde formé du placage de Co-P comme en témoignent la chute de potentiel plus hâtive et le plus grand coefficient de friction pour le placage de Co-P traité thermiquement. Ces différences peuvent être attribuables à la moins bonne qualité de la couche d'oxyde sur le placage traité thermiquement avant le test de tribocorrosion comme le montrent les mesures de résistance au transfert de charge (Tableau 3.16) ou bien par une plus faible épaisseur de la couche d'oxyde sur le Co-P traité thermiquement.

Le placage de Co-P possède une meilleure résistance à la tribocorrosion dans une solution saline par rapport au placage de chrome. Cette excellente tenue du Co-P est expliquée par la formation d'une couche de passivation stable et dense qui recouvre la trace d'usure et permet à la fois d'inhiber la dissolution du cobalt et de diminuer la force de frottement entre la bille et le placage. Le Co-P se dégrade selon un mode d'usure légère à trois corps et d'usure adhésive. Le placage de chrome montre des signes d'usure abrasive (avec usure légère à trois corps) et d'usure adhésive.

CONCLUSION

Ce travail a permis de caractériser un placage nanocristallin de Co-2%P réalisé par électrodéposition pulsée. Divers aspects du placage ont été étudiés comme sa microstructure ainsi que ses propriétés mécaniques. La résistance à la corrosion du Co-P dans différents média a été observée et confrontée aux performances du placage de cadmium et du revêtement d'Alseal qui sont présentement utilisés chez P&WC. Ce travail a permis de comparer la résistance à l'usure sèche ainsi que la résistance à la tribocorrosion du Co-P à celles du placage de chrome. L'influence de l'épaisseur et du traitement thermique sur les propriétés du placage de Co-P a aussi été étudiée. Les principaux résultats peuvent être résumés comme suit :

- L'électrodéposition pulsée a permis d'obtenir un placage d'une grande densité et dont l'épaisseur est constante à travers la surface plaquée. La surface présente une structure nodulaire qui est propre à la technique de dépôt. Le placage présente très peu d'inclusions et de défauts de surface. Les caractéristiques morphologiques du placage du Co-P brut de placage ne dépendent pas de la nature du substrat, de l'épaisseur plaquée ou même du traitement thermique appliqué.
- Le placage possède une structure hexagonale compacte (HC) et présente une texture selon le plan (002). La microstructure est principalement constituée de grains équiaxes de cobalt mesurant 5 nm à 15 nm et qui contiennent 2% massique de phosphore en solution solide de substitution. La présence du phosphore explique les contraintes résiduelles en compression du Co-P à l'état brut de dépôt. Le traitement thermique à 260°C pendant 24 heures a permis de relaxer la maille en relâchant le phosphore en excès hors des grains et a entraîné une légère croissance de grains (6 nm à 18 nm). Aucun précipité de CoP ou de Co₂P n'a été observé dans ce travail
- À l'exception du substrat de Ti-6Al-4V, le placage de Co-P présente une excellente adhésion avec les différents substrats utilisés. Cette bonne adhésion est

principalement attribuée à la capacité du placage de Co-P à s'adapter à la rugosité du placage. De plus, la bonne adhésion peut être expliquée par une préparation adéquate de la surface des substrats et par la ductilité du placage. L'épaisseur du placage ainsi que le traitement thermique n'ont pas influencé l'adhésion du Co-P.

- Le comportement mécanique du Co-P est principalement gouverné par la taille des grains. Le placage de Co-P semble obéir à une relation Hall-Petch inverse alors que la dureté et le module d'Young augmentent après le traitement thermique. Il est possible que l'augmentation de la dureté après le traitement thermique soit aussi liée à la présence de précipités. Toutefois, cela ne demeure qu'une hypothèse car aucune évidence de la présence de tels précipités n'a été observée au cours de ce travail.
- Les résultats obtenus pour les différents tests de résistance à la corrosion indiquent que le placage nanocristallin de Co-2%P ayant une épaisseur de 120 μm offre une bonne résistance à la corrosion. D'une part, la couche native d'oxyde formée à la surface du placage est assez stable pour inhiber la dissolution du cobalt dans l'essence et les différentes huiles testées. D'autre part, le Co-P a résisté plus de 450 heures dans un brouillard salin (5% NaCl) comme l'exige la spécification du cadmium et du Alseal. Les placages de Co-P et de cadmium ont obtenu des scores de performance de 10 sur 10 selon la classification de l'ASTM B537 (Tableau 3.8). Le placage de chrome a montré une mauvaise résistance à la corrosion en brouillard salin. Sa surface présente de nombreuses piqûres après seulement 24 heures d'exposition qui sont expliquées par les nombreuses fissures dans le placage. Quant au revêtement d'Alseal, il se piqûre très rapidement (après 24 à 96 heures) mais ne présente pas de corrosion excessive lorsque le temps passé dans le brouillard se prolonge comme en témoigne son score de performance élevé (9 sur 10).
- Dans le brouillard salin, le placage de Co-P subit une corrosion généralisée en formant une couche de passivation qui ternit la surface après 24 heures d'exposition. Cette couche d'oxyde n'est cependant pas suffisamment stable pour protéger le placage

lorsque l'exposition est prolongée comme en témoigne la formation de piqûres à la surface. La bonne résistance dans le brouillard salin est perdue lorsque l'épaisseur du placage est réduite étant donné le phénomène de piqûration. La SIE a révélé que le traitement thermique diminue légèrement la résistance à la corrosion du Co-P lorsqu'il est immergé dans une solution saline à 3,6% NaCl. Cet écart n'est pas significatif puisqu'aucune différence n'a été observée pendant le test en brouillard salin.

- Le test de corrosion en brouillard salin a montré que le Co-P n'est pas un placage sacrificiel lorsque sa surface est rayée. Les placages de cadmium, Alseal et Co-P ont protégé le substrat pendant moins de 24 heures. Les échantillons ont été rayés avec une fraiseuse en raison de la dureté élevée du nano Co-P. Cette manière de faire n'est pas standardisée et peut compromettre les résultats étant donné que le substrat est non seulement révélé mais aussi sévèrement gravé mécaniquement, ce qui peut le rendre plus sensible à la corrosion
- La plus faible dureté du placage de Co-P explique sa moins bonne résistance à l'usure sèche par rapport à celui du placage de chrome. L'augmentation de la dureté après le traitement thermique n'est pas suffisante pour améliorer la résistance à l'usure du Co-P. L'usure du placage de Co-P diminue quand la vitesse angulaire augmente mais aussi quand la force appliquée sur la bille diminue. Toutefois, le placage de Co-P montre des aptitudes intéressantes par rapport au placage de chrome. Il a des coefficients de friction qui sont 2 à 3 fois moins élevés que pour le chrome. De plus, l'usure de la bille d'acier de roulement AISI 52100 est 10 à 70 fois moins importante lorsque celle-ci frotte sur un placage de Co-P plutôt que sur un placage de chrome. La rugosité en surface issue de l'usinage des échantillons joue un rôle important dans l'usure du placage de Co-P puisqu'il a été montré que le coefficient d'usure diminue avec la rugosité du placage.
- Le placage de Co-P se dégrade selon différents mécanismes d'usure. L'usure est d'abord adhésive puis se transforme en usure à trois corps. La formation de débris au

cours de l'usure favorise la formation d'une couche d'oxyde de cobalt. Celle-ci lubrifie le contact entre la bille et la surface du placage et minimise l'usure du Co-P.

- Le taux d'usure du placage de Co-P en tribocorrosion est 50 fois moins important que celui du placage de chrome. La meilleure résistance du Co-P est expliquée par la formation d'une couche d'oxyde à la surface qui permet de protéger le placage simultanément contre la corrosion et l'usure. Quant au placage chrome, il se dégrade par l'action simultanée et perpétuelle de la formation des débris et de la corrosion de la surface qui passive après le détachement des débris. Le traitement thermique n'apporte rien à la résistance à la tribocorrosion du placage de Co-P.

À la lumière de ces conclusions, il est possible d'avancer que le placage nanocristallin de Co-2%P peut remplacer le placage de chrome comme revêtement pour la protection contre l'usure. Le placage de Co-P permet de protéger davantage les roulements à billes par rapport au placage de chrome. Toutefois, il serait pertinent de réviser les paramètres du traitement thermique afin d'augmenter suffisamment la dureté du Co-P afin de réduire l'usure du placage sans compromettre la durée de vie des roulements. En effet, le traitement thermique utilisé dans ce travail n'a fait que légèrement augmenter la dureté ce qui n'a pas significativement influencé le comportement en usure.

Le Co-P est aussi un excellent candidat pour remplacer les placages de cadmium et d'Alseal pour la protection contre la corrosion. Il est cependant suggéré d'avoir un placage d'une épaisseur suffisante afin de se prémunir d'une corrosion localisée prématurée. À cet effet, il serait intéressant de tester différentes épaisseurs afin de déterminer l'épaisseur minimale à plaquer afin de rencontrer les exigences de la spécification du placage de cadmium.

L'excellente tenue du Co-P à la tribocorrosion fait de ce placage un excellent candidat pour être appliqué comme un revêtement qui protège simultanément ou indépendamment une pièce contre la corrosion et l'usure. En outre, le traitement thermique à 260°C pendant 24 heures n'a qu'une minime influence sur la résistance à la corrosion. Ainsi, le placage de Co-P est très versatile puisqu'il peut à la fois être employé comme un revêtement pour la résistance à l'usure et pour la résistance à la corrosion.

Afin de consolider les conclusions faites dans ce travail, Pratt & Whitney Canada projette de tester le placage de Co-P en fatigue afin de connaître son impact sur la durée de vie des pièces du moteur. Il est important d'obtenir cette donnée car elle a une incidence au niveau du design et de la certification du moteur.

RÉFÉRENCES

- [1] A. C. Savarimuthu, I. Megat, H. F. Taber, J. R. Shadley, E. F. Rybicki, W. A. Emery, J. D. Nuse et D. A. Somerville, "Sliding Wear Behavior as a Criterion for Replacement of Chromium Electroplate by Tungsten Carbide (WC) Thermal Spray Coatings in Aircraft Applications," in *Thermal Spray Surface Engineering via Applied Research: Proceedings of the 1st International Thermal Spray Conference*, Montreal, QUE, United States, 2000, pp. 1095-1104.
- [2] P. C. Wynn et C. V. Bishop, "Replacing hexavalent chromium," *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, vol. 79, pp. B27-B30, March 2001.
- [3] K. Hughes, M. E. Meek, L. J. Seed et J. Shedden, "Chromium and its compounds: evaluation of risks to health from environment exposure in Canada." vol. C12, Health Canada: Environmental health center (Environmental substances division), Ed.: Environmental carcinogenesis and ecotoxicology reviews, 1994, pp. 237-256.
- [4] M. El-Sharif, "Replacing hexavalent chromium in electroplating," *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, vol. 75, pp. B143-B146, Nov 1997.
- [5] P. L. Ko et M. F. Robertson, "Wear characteristics of electrolytic hard chrome and thermal sprayed WC-10 Co-4 Cr coatings sliding against Al-Ni-bronze in air at 21 °C and at -40 °C," *Wear*, vol. 252, pp. 880-893, June 2002 2002.
- [6] S. Eskin, O. Berkh, G. Rogalsky et J. Zahavi, "Co-W alloys for replacement of conventional hard chromium," *Plating and Surface Finishing*, vol. 85, pp. 79-84, 1998.
- [7] C. L. French, W. H. Maxwell, W. D. Peters, G. E. Rice et O. R. Bullock, "Study of Hazardous Air Pollutant Emissions from Electric Utility Steam Generating Units -- Final Report to Congress." vol. 1, Office of Air Quality Planning and Standards, Ed.: United States Environmental Protection Agency, 1998.
- [8] J. Pagán et L. Mc Kelvey, "Study of Hazardous Air Pollutant Emissions from Electric Utility Steam Generating Units -- Final Report to Congress." vol. 1, Office of Air Quality Planning and Standards, Ed.: United States Environmental Protection Agency, 2000.
- [9] A. Ibrahim et C. C. Berndt, "Fatigue and deformation of HVOF sprayed WC-Co coatings and hard chrome plating," *Materials Science & Engineering A (Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing)*, vol. 456, pp. 114-19, 2007.
- [10] B. D. Sartwell et P. E. Bretz, "HVOF thermal spray coatings replace hard chrome," *Advanced Materials and Processes*, vol. 156, pp. 25-28, Aug 1999.
- [11] T. Sahraoui, S. Guessasma, N. E. Fenineche, G. Montavon et C. Coddet, "Friction and wear behaviour prediction of HVOF coatings and electroplated hard chromium using neural computation," *Materials Letters*, vol. 58, pp. 654-60, 2004.

- [12] E. Arzt, "Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: A comparative review," *Acta Materialia*, vol. 46, pp. 5611-5626, Oct 9 1998.
- [13] M. A. Meyers, A. Mishra et D. J. Benson, "Mechanical properties of nanocrystalline materials," *Progress in Materials Science*, vol. 51, pp. 427-556, 2006.
- [14] U. Erb, "Electrodeposited nanocrystals: synthesis, properties and industrial applications," in *Second International Conference on Nanostructured Materials*, Stuttgart, Germany, 1995, pp. 535-538.
- [15] A. M. El-Sherik et U. Erb, "Adhesion & corrosion performance of nanocrystalline Ni coatings," *Plating and Surface Finishing*, vol. 82, pp. 85-89, Sep 1995.
- [16] B. Nguyen, "Électrodéposition par courants pulsés," *Techniques de l'ingénieur* vol. Traité Matériaux métalliques, p. 20, 1998.
- [17] L. Wang, Y. Gao, T. Xu et Q. Xue, "A comparative study on the tribological behavior of nanocrystalline nickel and cobalt coatings correlated with grain size and phase structure," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 99, pp. 96-103, Sep 10 2006 2006.
- [18] J. P. Bailon et J. M. Dorlot, "Des matériaux," 3e ed Montréal: Presses internationales Polytechnique, 2000, p. 736.
- [19] N. Ibl, J. C. Puipe et H. Angerer, "Electrocrystallization in pulse electrolysis," *Surface Technology*, vol. 6, pp. 287-300, 1978.
- [20] J.-C. Puipe et F. Leaman, "Theory and practice of pulse plating," Orlando, FL, USA: American Electroplaters and Surface Finishers Society, , 1986, p. 247.
- [21] O. Chène et D. Landolt, "Influence of mass transport on the deposit morphology and the efficiency in pulse plating of copper," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 19, pp. 188-194, Mar 1989.
- [22] G. Devaraj, S. Guruviah et S. K. Seshadri, "Pulse plating," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 25, pp. 439-461, Aug 1990.
- [23] R. Ramanauskas, L. Gudaviciute, R. Juskenas et O. Scit, "Structural and corrosion characterization of pulse plated nanocrystalline zinc coatings," *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 1801-1810, Dec 31 2007 2007.
- [24] Y. Choi, M. Kim et S. C. Kwon, "Characterization of chrome layer formed by pulse plating," *Surface and Coatings Technology*, vol. 169-170, pp. 81-84, Jun 2 2003 2003.
- [25] B. Djurfors et D. G. Ivey, "Microstructural characterization of pulsed electrodeposited Au/Sn alloy thin films," *Materials Science & Engineering B (Solid-State Materials for Advanced Technology)*, vol. B90, pp. 309-20, 2002.
- [26] S. K. Ghosh, A. K. Grover, G. K. Dey et M. K. Totlani, "Nanocrystalline Ni-Cu alloy plating by pulse electrolysis," *Surface and Coatings Technology*, vol. 126, pp. 48-63, 2000.
- [27] S. S. Djokic, "Electrodeposition of amorphous alloys based on the iron group of metals," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, pp. 1824-8, 1999.

- [28] K. I. Popov, D. N. Keca et B. I. Vuksanovic, "The effect of the overpotential of deposition on the porosity of metal deposits," *Sulzer Technical Review*, vol. 7, pp. 185-188 jaelbj, May 1977.
- [29] S. Mohan et V. Raj, "A comparative study of DC and pulse gold electrodeposits," *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, vol. 83, pp. 72-76, March 2005 2005.
- [30] J. M. Locarnini, K. Hosokawa, N. Ibl et J. C. Puipe, "Pulse plating of palladium and rhenium," in *Extended Abstracts, 32nd Meeting - International Society of Electrochemistry*, Dubrovnik, Yugosl, 1981, pp. 401-405.
- [31] J. M. Locarnini et N. Ibl, "Pulse plating of palladium," in *AES 2nd International Symposium on Pulse Plating (American Electroplaters' Society)*. Rosemont, Ill, 1981, p. 13.
- [32] H. Natter, T. Krajewski et R. Hempelmann, "Nanocrystalline palladium by pulsed electrodeposition," *Berichte der Bunsengesellschaft fur Physikalische Chemie*, vol. 100, pp. 55-64, 1996.
- [33] R. Winand, "Electrodeposition of metals and alloys - new results and perspectives," *Electrochimica Acta*, vol. 39, pp. 1091-1105, 1994.
- [34] F. Cebollada, J. M. Gonzalez, C. De Julian et S. Surinach, "Detailed analysis of the crystallization of the Co-P amorphous system: Kinetics, influence of magnetic order et formation of textures," *Physical Review B: Condensed Matter*, vol. 56, p. 6056, 1997.
- [35] X. Xu et G. Zangari, "Magnetic anisotropy and crystal structure of Co-P films synthesized by electrodeposition from alkaline electrolytes," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, pp. 8-304, 2006.
- [36] Y. Fukunaka, S. Aikawa et Z. Asaki, "Fundamental study on electrodeposition of Co and Co-P films," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 141, pp. 1783-91, 1994.
- [37] D. B. Lewis et G. W. Marshall, "Investigation into the structure of electrodeposited nickel-phosphorus alloy deposits," *Surface & Coatings Technology*, vol. 78, pp. 150-156, 1996.
- [38] M. L. Sui et K. Lu, "Variation in lattice parameters with grain size of a nanophase Ni_3P compound," *Materials Science & Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, vol. 179-80, pp. 541-544, 1994.
- [39] P. Choi, M. Da Silva, U. Klement, T. Al-Kassab et R. Kirchheim, "Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline Co-1.1at.%P," *Acta Materialia*, vol. 53, pp. 4473-4481, 2005.
- [40] M. da Silva, C. Wille, U. Klement, P. Choi et T. Al-Kassab, "Electrodeposited nanocrystalline Co-P alloys: Microstructural characterization and thermal stability," *Materials Science and Engineering A*, vol. 445-446, pp. 31-39, 2007.
- [41] H. Baker, "Alloy Phase Diagrams," in *ASM Handbook*. vol. 3 Materials Park (OH): ASM International, 1992.

- [42] A. E. Ray, S. R. Smith et J. D. Scofield, "Study of the phase transformation of cobalt," *Journal of phase equilibria*, vol. 12, pp. 644-647 1991.
- [43] G. D. Hibbard, G. Palumbo, K. T. Aust et U. Erb, "Nanoscale combined reactions: non-equilibrium α -Co formation in nanocrystalline ϵ -Co by abnormal grain growth," *Philosophical Magazine*, vol. 86, pp. 125-39, 2006.
- [44] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, "Powder Diffraction File (PDF) card No. 15-806," 1990.
- [45] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, "Powder Diffraction File (PDF) card No. 5-727 ", 1990.
- [46] B. Faerber, E. Cadel, A. Menand, G. Schmitz et R. Kirchheim, "Phosphorus segregation in nanocrystalline Ni-3.6 at.% P alloy investigated with the tomographic atom probe (TAP)," *Acta Materialia*, vol. 48, pp. 789-796, 2000.
- [47] T. Hentschel, D. Isheim, R. Kirchheim, F. Mueller et H. Kreye, "Nanocrystalline Ni-3.6 at.% P and its transformation sequence studied by atom-probe field-ion microscopy," *Acta Materialia*, vol. 48, pp. 933-941, 2000.
- [48] G. Hibbard, K. T. Aust, G. Palumbo et U. Erb, "Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline cobalt," *Scripta Materialia*, vol. 44, pp. 513-518, 2001.
- [49] G. D. Hibbard, K. T. Aust et U. Erb, "The effect of starting nanostructure on the thermal stability of electrodeposited nanocrystalline Co," *Acta Materialia*, vol. 54, pp. 2501-2510, 2006.
- [50] H. Natter, M. Schmelzer, S. Janssen et R. Hempelmann, "Nanocrystalline metals and oxides I: pulsed electrodeposition," *Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 101, pp. 1706-1713, 1997.
- [51] J. L. McCrea, M. Maroccia et D. Limoges, "Electroformed nanocrystalline coatings : an advanced alternative to hard chromium electroplating," 2003.
- [52] F. Dalla Torre, H. Van Swygenhoven et M. Victoria, "Nanocrystalline electrodeposited Ni: microstructure and tensile properties," *Acta Materialia*, vol. 50, pp. 3957-70, 2002.
- [53] U. Klement, U. Erb, A. M. El-Sherik et K. T. Aust, "Thermal stability of nanocrystalline Ni," *Materials Science & Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, vol. A203, pp. 177-186, 1995.
- [54] S. C. Mehta, D. A. Smith et U. Erb, "Study of grain growth in electrodeposited nanocrystalline nickel-1.2 wt.% phosphorus alloy," *Journal of Engineering and Applied Science*, vol. A204, pp. 227-232, 1995.
- [55] D. Osmola, P. Nolan, U. Erb, G. Palumbo et K. T. Aust, "Microstructural evolution at large driving forces during grain growth of ultrafine-grained Ni-1.2wt%P," *Physica Status Solidi A*, vol. 131, pp. 569-75, 1992.
- [56] A. A. Karimpoor and U. Erb, "Mechanical properties of nanocrystalline cobalt," *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*, vol. 203, pp. 1265-1270, 2006.

- [57] A. A. Karimpoor, U. Erb, K. T. Aust et G. Palumbo, "High strength nanocrystalline cobalt with high tensile ductility," *Scripta Materialia*, vol. 49, pp. 651-6, 2003.
- [58] C. C. Koch, "Optimization of strength and ductility in nanocrystalline and ultrafine grained metals," *Scripta Materialia*, vol. 49, pp. 657-662, 2003.
- [59] G. P. Zheng, "Atomistic modeling of the effect of twins on plastic deformation in nanocrystalline cobalt," *International Journal of Nanoscience*, vol. 4, pp. 651-658, 2005.
- [60] G. P. Zheng, Y. M. Wang et M. Li, "Atomistic simulation studies on deformation mechanism of nanocrystalline cobalt," *Acta Materialia*, vol. 53, pp. 3893-3901, 2005.
- [61] N. Wang, Z. Wang, K. T. Aust et U. Erb, "Effect of grain size on mechanical properties of nanocrystalline materials," *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 43, pp. 519-528, 1995.
- [62] A. Jerusalem, L. Stainier et R. Radovitzky, "A continuum model describing the reverse grain-size dependence of the strength of nanocrystalline metals," *Philosophical Magazine*, vol. 87, pp. 2541-2559, 2007.
- [63] D. H. Jeong, U. Erb, K. T. Aust et G. Palumbo, "The relationship between hardness and abrasive wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni-P coatings," *Scripta Materialia*, vol. 48, pp. 1067-1072, 2003.
- [64] G.-P. Zheng, "Grain-size effect on plastic flow in nanocrystalline cobalt by atomistic simulation," *Acta Materialia*, vol. 55, pp. 149-159, 2007.
- [65] J. Schiøtz, F. D. Di Tolla et K. W. Jacobsen, "Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes," *Nature*, vol. 391, pp. 561-3, 1998.
- [66] T. D. Shen, C. C. Koch, T. Y. Tsui et G. M. Pharr, "On the elastic moduli of nanocrystalline Fe, Cu, Ni et Cu-Ni alloys prepared by mechanical milling/alloying," *Journal of Materials Research*, vol. 10, pp. 2892-2896, 1995.
- [67] J. Zhou, Z. Li, R. Zhu, Y. Li et Z. Zhang, "A mixtures-based model for the grain size dependent mechanical behavior of nanocrystalline materials," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 197, pp. 325-336, 2008.
- [68] L. Yue-Wu, Z. Rong et L. Shou-Qin, "Effects analysis on the mechanical properties of nanocrystalline materials," Kunming, China, 2002, pp. 531-4.
- [69] Y. Zhou, U. Erb et K. T. Aust, "The role of interface volume fractions in the nanocrystalline to amorphous transition in fully dense materials," *Philosophical Magazine*, vol. 87, pp. 5749-5761, 2007.
- [70] T. G. Nieh et J. Wadsworth, "Hall-Petch relation in nanocrystalline solids," *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 25, pp. 955-958, 1991.
- [71] J. Schiøtz and K. W. Jacobsen, "A maximum in the strength of nanocrystalline copper," *Science*, vol. 301, pp. 1357-1359, 2003.
- [72] C. C. Koch et R. O. Scattergood, "Grain Size Distribution and Mechanical Properties of Nanostructure Materials," Chicago, IL, United States, 2003, pp. 45-52.

- [73] K.-H. Hou, M.-C. Jeng et M.-D. Ger, "The heat treatment effects on the structure and wear behavior of pulse electroforming Ni-P alloy coatings," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 437, pp. 289-297, 2007.
- [74] K.-H. Hou, M.-C. Jeng et M.-D. Ger, "A study on the wear resistance characteristics of pulse electroforming Ni-P alloy coatings as plated," *Wear*, vol. 262, pp. 833-844, 2007.
- [75] D. H. Jeong, U. Erb, K. T. Aust et G. Palumbo, "Texture evolution and wear properties of nanocrystalline Ni-P electrodeposits," Seoul, South Korea, 2002, pp. 925-930.
- [76] Y. Zhou, U. Erb, K. T. Aust et G. Palumbo, "The effects of triple junctions and grain boundaries on hardness and Young's modulus in nanostructured Ni-P," *Scripta Materialia*, vol. 48, pp. 825-830, 2003.
- [77] I. Apachitei, F. D. Tichelaar, J. Duszczek et L. Katgerman, "The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP-SiC coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 149, pp. 263-278, 2002.
- [78] Y. Z. Zhang, Y. Y. Wu et M. Yao, "Characterization of electroless nickel with low phosphorus," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 17, pp. 37-40, 1998.
- [79] W. A. Badawy, F. M. Al-Kharafi et J. R. Al-Ajmi, "Electrochemical behaviour of cobalt in aqueous solutions of different pH," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 30, pp. 693-704, 2000.
- [80] H. Jung et A. Alfantazi, "An electrochemical impedance spectroscopy and polarization study of nanocrystalline Co and Co-P alloy in 0.1 M H₂SO₄ solution," pp. 1806-1814, 2006.
- [81] S. H. Kim, U. Erb, K. T. Aust, F. Gonzalez et G. Palumbo, "The corrosion behavior of nanocrystalline electrodeposits," *Plating and Surface Finishing*, vol. 91, pp. 68-70, 2004.
- [82] L. Wang, Y. Lin, Z. Zeng, W. Liu, Q. Xue, L. Hu et J. Zhang, "Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline Co coatings explained by higher grain boundary density," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 4342-4350, 2007.
- [83] S. H. Kim, K. T. Aust, U. Erb, F. Gonzalez et G. Palumbo, "A comparison of the corrosion behaviour of polycrystalline and nanocrystalline cobalt," *Scripta Materialia*, vol. 48, pp. 1379-1384, 2003.
- [84] S. H. Kim, T. Franken, G. D. Hibbard, U. Erb, K. T. Aust et G. Palumbo, "Effect of pH on the corrosion behaviour of nanocrystalline cobalt," Seoul, South Korea, 2003, pp. 643-648.
- [85] A. Aledresse et A. Alfantazi, "A study on the corrosion behavior of nanostructured electrodeposited cobalt," *Journal of Materials Science*, vol. 39, pp. 1523-1526, 2004.
- [86] A. Krolkowski, "Effect of phosphorus on the structure and corrosion behaviour of electrodeposited co-p films," *Key Eng Mat*, vol. 20-28, p. 1, 1987.

- [87] H. Jung et A. Alfantazi, "Phosphorous alloying and annealing effects on the corrosion properties of nanocrystalline Co-P alloys in acidic solution," *Corrosion*, vol. 63, pp. 159-170, 2007.
- [88] B. Gillot, K. E. Amri, P. Poudroux, J. P. Bonino et A. Rousset, "Corrosion resistance in oxygen of electrolytic nickel and cobalt phosphorus coatings," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 189, pp. 151-155, 1992.
- [89] I. M. Hutchings, "Tribology : Friction and wear of engineering materials," Londres: CRC Press, 1992, p. 273
- [90] N. P. Suh, "Tribophysics," New Jersey: Prentice Hall, 1986, p. 498
- [91] E. Rabinowicz, "Friction and Wear of Materials," New-York: Willey, 1995, p. 315
- [92] M. Cocks, "Interaction of sliding metal surfaces," *Journal of Applied Physics*, vol. 33, pp. 2152-2161, 1962.
- [93] K. H. Zum Gahr, "Wear by hard particles," *Tribology International*, vol. 31, pp. 587-596, 1998.
- [94] D. A. Rigney, "Comments on the sliding wear of metals," *Tribology International*, vol. 30, pp. 361-367, 1997.
- [95] T. Sasada, S. Norose et H. Mishina, "The behavior of adhered fragments interposed between sliding surfaces and the formation process of wear particles," *Transactions of the ASME. Journal of Lubrication Technology*, vol. 103, pp. 195-202, 1981.
- [96] L. Bourithis, S. Papaefthymiou et G. D. Papadimitriou, "Plasma transferred arc boriding of a low carbon steel: Microstructure and wear properties," *Applied Surface Science*, vol. 200, pp. 203-218, 2002.
- [97] D. H. Hwang, D. E. Kim et S. J. Lee, "Influence of wear particle interaction in the sliding interface on friction of metals," *Wear*, vol. 225-229, pp. 427-439, 1999.
- [98] M. Godet, "The third-body approach: a mechanical view of wear," *Wear*, vol. 100, pp. 437-52, 1984.
- [99] S. T. Oktay et N. P. Suh, "Wear debris formation and agglomeration," *Journal of Tribology, Transactions of the ASME*, vol. 114, pp. 379-393, 1992.
- [100] N. P. Suh, M. Mosleh et P. S. Howard, "Control of friction," *Wear*, vol. 175, pp. 151-8, 1994.
- [101] N. P. Suh et H. C. Sin, "The genesis of friction," *Wear*, vol. 69, pp. 91-114, 1981.
- [102] J. Larsen-Basse, "Basic Theory of Solid Friction," in *ASM Handbook*. vol. 18 : Friction, Lubrication and Wear Technology, ASM International, Ed., 1995, pp. 27-37.
- [103] T. Ohana, M. Suzuki, T. Nakamura, A. Tanaka et Y. Koga, "Tribological properties of DLC films deposited on steel substrate with various surface roughness," Tokyo, Japan, 2004, pp. 2211-2215.
- [104] F. Svahn, A. Kassman-Rudolphi et E. Wallen, "The influence of surface roughness on friction and wear of machine element coatings," *Wear*, vol. 254, pp. 1092-1098, 2003.

- [105] T. Hisakado, "The influence of surface roughness on abrasive wear," *Wear*, vol. 41, pp. 179-90, 1977.
- [106] D. H. Buckley, *Surface effects in adhesion, friction, wear et lubrication*: Elsevier, 1981.
- [107] F. P. Bowden et T. H. C. Childs, "The friction and deformation of clean metals at very low temperatures," *Proceedings of the Royal Society of London, Series A (Mathematical and Physical Sciences)*, vol. 312, pp. 451-66, 1969.
- [108] R. D. Arnell et F. A. Soliman, "The effects of speed, film thickness et substrate surface roughness on the friction and wear of soft metal films in ultrahigh vacuum," San Francisco, CA, USA, 1978, pp. 333-41.
- [109] J. R. Gomes, O. M. Silva, C. M. Silva, L. C. Pardini et R. F. Silva, "The effect of sliding speed and temperature on the tribological behaviour of carbon-carbon composites," Porvoo, Finland, 2001, pp. 240-5.
- [110] J. L. Lawen, Jr., S. J. Calabrese et O. S. Dinc, "Wear resistance of super alloys at elevated temperatures," London, UK, 1997, p. 6.
- [111] M. Shafiei et A. T. Alpas, "Friction and wear mechanisms of nanocrystalline nickel in ambient and inert atmospheres," *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 38 A, pp. 1621-1631, 2007.
- [112] D. H. Jeong, F. Gonzalez, G. Palumbo, K. T. Aust et U. Erb, "The effect of grain size on the wear properties of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings," *Scripta Materialia*, vol. 44, pp. 493-499, 2001.
- [113] M. Takagi, H. Ohta, T. Imura, Y. Kawamura et A. Inoue, "Wear properties of nanocrystalline aluminum alloys and their composites," *Scripta Materialia*, vol. 44, pp. 2145-2148, 2001.
- [114] Z. N. Farhat, Y. Ding, D. O. Northwood et A. T. Alpas, "Effect of grain size on friction and wear of nanocrystalline aluminum," *Materials Science & Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, vol. A206, pp. 302-313, 1996.
- [115] M. Azzi et J. A. Szpunar, "Tribo-electrochemical technique for studying tribocorrosion behavior of biomaterials," *Biomolecular Engineering*, vol. 24, pp. 443-446, 2007.
- [116] S. Barril, N. Debaud, S. Mischler et D. Landolt, "A tribo-electrochemical apparatus for in vitro investigation of fretting-corrosion of metallic implant materials," *Wear*, vol. 252, pp. 744-754, 2002.
- [117] L. Fedrizzi, S. Rossi, F. Bellei et F. Deflorian, "Wear-corrosion mechanism of hard chromium coatings," *Wear*, vol. 253, pp. 1173-1181, 2002.
- [118] I. Garcia, D. Drees et J. P. Celis, "Corrosion-wear of passivating materials in sliding contacts based on a concept of active wear track area," *Wear*, vol. 249, pp. 452-460, 2001.
- [119] D. Landolt, S. Mischler et M. Stemp, "Electrochemical methods in tribocorrosion: A critical appraisal," *Electrochimica Acta*, vol. 46, pp. 3913-3929, 2001.

- [120] D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp et S. Barril, "Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact," *Wear*, vol. 256, pp. 517-524, 2004.
- [121] S. Mischler, S. Debaud et D. Landolt, "Wear-accelerated corrosion of passive metals in tribocorrosion systems," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, pp. 750-8, 1998.
- [122] P. Ponthiaux, F. Wenger, D. Drees et J. P. Celis, "Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes," *Wear*, vol. 256, pp. 459-468, 2004.
- [123] Y. Yan, A. Neville et D. Dowson, "Tribo-corrosion properties of cobalt-based medical implant alloys in simulated biological environments," *Wear*, vol. 263, pp. 1105-1111, 2007.
- [124] J. P. Celis, P. Ponthiaux et F. Wenger, "Tribo-corrosion of materials: Interplay between chemical, electrochemical et mechanical reactivity of surfaces," *Wear*, vol. 261, pp. 939-946, 2006.
- [125] S. Mischler, A. Spiegel, M. Stemp et D. Landolt, "Influence of passivity on the tribocorrosion of carbon steel in aqueous solutions," *Wear*, vol. 251, pp. 1295-1307, 2001.
- [126] V. Vignal, N. Marya, P. Ponthiaux et F. Wenger, "Influence of friction on the local mechanical and electrochemical behaviour of duplex stainless steels," *Wear* vol. 261, pp. 947-953, 2006.
- [127] Ams B Finishes Processes and Fluids Committee, "Plating, Chromium, Hard Deposit," SAE International, AMS2406L, 2007.
- [128] Ams B Finishes Processes And Fluids Committee, "Plating, Cadmium," SAE International, AMS2400W, 2007.
- [129] Pratt & Whitney Canada, "Aluminium base coating, corrosion resistant, low temperature curing," P&WC, CPW608, 2007.
- [130] Ams F Corrosion Heat Resistant Alloys Committee, "Nickel Alloy, Corrosion and Heat-Resistant, Sheet, Strip, Foil and Plate, 52.5Ni - 19Cr - 3.0Mo - 5.1Cb (Nb) - 0.90Ti - 0.50Al - 18Fe, Consumable Electrode Remelted or Vacuum Induction Melted, 1775 °F (968 °C) Solution Heat Treated," SAE International, AMS5596K, 2007.
- [131] Ams G Titanium And Refractory Metals Committee, "Titanium Alloy, Sheet, Strip et Plate, 6Al - 4V, Annealed," SAE International, AMS4911L, 2007.
- [132] Ams E Carbon And Low Alloy Steels Committee, "Steel, Bars, Forgings et Tubing 0.80Cr - 1.8Ni - 0.25Mo (0.38 - 0.43C) (SAE 4340) Vacuum Consumable Electrode Remelted," SAE International, AMS6414K, 2007.
- [133] Ams E Carbon And Low Alloy Steels Committee, "Steel, Bars, Forgings et Tubing 1.2Cr-3.25Ni-0.12Mo (0.07-0.13C)(SAE 9310) Vacuum Consumable Electrode Remelted," SAE International, AMS6265M, 2008.

- [134] L. J. E. Hofer and W. C. Peebles, "Preparation and X-Ray Diffraction Studies of a New Cobalt Carbide
" *Journal of the American Chemical Society*, vol. 69, pp. 893 - 899, 1947.
- [135] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, "Standard X-ray Diffraction Powder Patterns " in *NBS Monograph Series* vol. 14: National Bureau of Standards 1977, p. 83.
- [136] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, "Standard X-ray Diffraction Powder Patterns " in *NBS Monograph Series* vol. 18: National Bureau of Standards 1981, p. 32.
- [137] Committee B08.10 on Test Methods, "Standard Practice for Qualitative Adhesion Testing of Metallic Coatings," ASTM Standards, ASTM B571, 2003.
- [138] Committee C28.04 on Applications, "Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing," ASTM Standards, ASTM C1624, 2005.
- [139] Committee E04.05 on Micro-indentation Hardness Testing, "Standard Test Method for Micro-indentation Hardness of Materials," ASTM Standards, ASTM E384, 2008.
- [140] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *Journal of Materials Research*, vol. 7, pp. 1564-83, 1992.
- [141] Normes ISO -TC 164 Essais mécaniques des métaux/SC3 Essai de dureté, "Matériaux métalliques - Essai de pénétration instrumenté pour la détermination de la dureté et de paramètres des matériaux," Organisation International de Normalisation ISO, ISO 14577, 2002.
- [142] Committee J01.01 on Working Group on Laboratory Immersion Tests, "Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals," ASTM Standards, ASTM G31, 2004.
- [143] Committee B08.08.03 on Decorative Coatings, "Standard Practice for Rating of Electroplated Panels Subjected to Atmospheric Exposure," ASTM Standards, ASTM B537, 2007.
- [144] Committee G01.05 on Laboratory Corrosion Tests, "Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus," ASTM Standards, ASTM B117, 2007.
- [145] Committee G02.40 on Non-Abrasive Wear, "Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus," ASTM Standards, ASTM G99, 2005.
- [146] P. Jedrzejowski, J. E. Klemberg-Sapieha et L. Martinu, "Quaternary hard nanocomposite TiC_xNy/SiCN coatings prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 466, pp. 189- 196, 2004.
- [147] J. Musil, "Hard and superhard nanocomposite coatings " *Surface and Coatings Technology* vol. 125, pp. 322-330, 2000.
- [148] J. Musil, F. Kunc, H. Zeman et H. Poláková, "Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings " *Surface and Coatings Technology*, vol. 154, pp. 304-313, 2002.

- [149] T. Y. Tsui, G. M. Pharr, W. C. Oliver, C. S. Bhatia, R. L. White, S. Anders, A. Anders et I. G. Brown, "Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks," in *Spring meeting of the Materials Research Society (MRS)*, United States, 1995, p. 7 p. .
- [150] P. K. Ng, D. D. Snyder, J. La Sala, B. Clemens et C. Fuerst, "Structure and crystallization of nickel-phosphorus alloys prepared by high-rate electrodeposition," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 135, pp. 1376-1381, 1988.
- [151] T. A. Tochitski, L. V. Nemtsevich et V. G. Shadrov, "Mechanism by which electrolytically deposited nanocrystalline Co-P films are deposited," *Russian Metallurgy*, vol. 1, pp. 137-140, 1999.
- [152] A. M. El-Sherik, U. Erb, V. Krstic, B. Szpunar, M. J. Aus, G. Palumbo et K. T. Aust, "Effect of porosity on properties of nanocrystalline materials," *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 286, pp. 173-178, 1993.
- [153] V. Krstic, U. Erb et G. Palumbo, "Effect of porosity on Young's modulus of nanocrystalline materials," *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 29, pp. 1501-1504, 1993.
- [154] U. Erb, G. Palumbo, B. Szpunar et K. T. Aust, "Electrodeposited vs. Consolidated Nanocrystals: differences and similarities," *NanoStructured Materials*, vol. 9, pp. 261-270, 1997.
- [155] V. Nobel Pujol-Lesueur, "Étude du mécanisme d'action du monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métallique dans le béton." vol. Thèse de doctorat Paris: l'Université Paris 6 - Université Pierre et Marie Curie, 2004, p. 200
- [156] Z. Bou-Saleh, A. Shahryari et S. Omanovic, "Enhancement of corrosion resistance of a biomedical grade 316LVM stainless steel by potentiodynamic cyclic polarization," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 4727-4737, 2007.
- [157] E. Navarro-Flores, Z. Chong et S. Omanovic, "Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 226, pp. 179-197, 2005.
- [158] K. Ho-Gun, A. Seung-Ho, K. Jung-Gu, P. Se Jun et L. Kwang-Ryol, "Electrochemical behavior of diamond-like carbon films for biomedical applications," *Thin Solid Films*, vol. 475, pp. 291-7, 2005.

Annexe I: La nano-indentation

I.1 Mesures de nano-indentation [140]

La nano-dureté, H , et le module d'élasticité, E , sont déduits de l'analyse des courbes charge-déplacement ($P-h$). La courbe de chargement est caractéristique de la réponse élastoplastique du matériau. En diminuant graduellement la charge (phase de déchargement), le comportement mesuré lors du retrait de la pointe, est principalement élastique. Cela permet d'évaluer le module d'Young et la dureté du matériau. Selon Oliver et Pharr [140], la courbe de déchargement peut être modélisée par la fonction de puissance suivante:

$$P = D(h - h_f)^m \quad (I.1)$$

où D et m sont des constantes déterminées par la modélisation d'une partie de la courbe expérimentale de déchargement (généralement de 20 à 95% de P_{max}). La dérivée de l'équation 4.5 représente la rigidité S du matériau d'où :

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (I.2)$$

Lorsqu'évaluée à P_{max} , la rigidité du matériau permet d'évaluer la profondeur de contact (h_c). Cette dernière est fonction du déplacement maximale h_{max} obtenue pour une charge maximale appliquée P_{max} comme l'illustre l'équation suivante :

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (I.3)$$

$$h_s = \eta \frac{P_{max}}{S} \quad (I.4)$$

Où η est un facteur relié à la géométrie de la pointe. Dans le cas d'une pointe Berkovich, $\eta = 0,72$. Les différents déplacements intervenant lors d'une indentation sont représentés à la Figure I.1 où h_s est le déplacement de la surface de l'échantillon lors de l'indentation et h_c est la profondeur le long de laquelle l'échantillon et la pointe sont en contact.

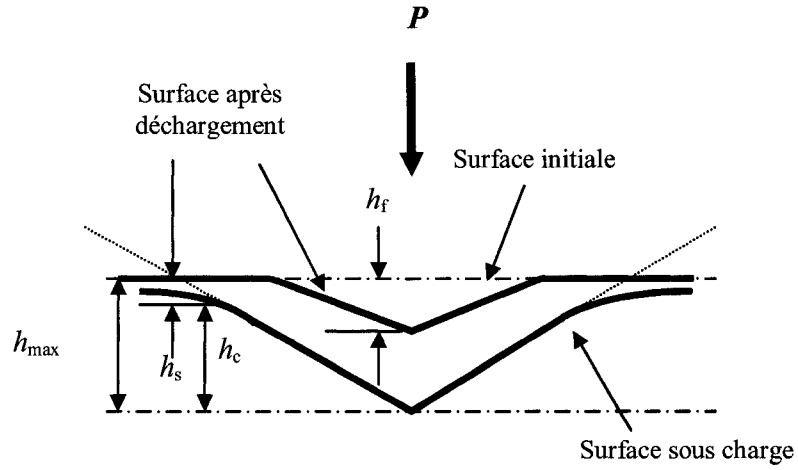


Figure 1.1 : schématisation de l'évolution de déplacement de la surface pendant d'indentation

Une fois h_c obtenu il est possible de déterminer la fonction d'aire du contact projeté entre la pointe et la surface A. On montre alors que la dureté de l'échantillon, H , est donnée par

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (1.5)$$

Le module d'élasticité est donné à partir de la raideur de contact S et de l'aire de contact selon :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (1.6)$$

Le module ainsi déterminé, appelé module réduit, E_r , est une grandeur caractéristique du couple matériau-pointe qui prend en compte que la rigidité de la pointe n'est pas infinie. Le module réel, E_f , du placage est obtenu par :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_f^2)}{E_f} + \frac{(1-\nu_p^2)}{E_p} \quad (1.7)$$

Où ν_f est le coefficient de Poisson du matériau indenté. E_i et ν_i sont respectivement le module d'élasticité et le coefficient de Poisson de la pointe. La pointe choisie est en diamant, d'une part pour ses excellentes propriétés mécaniques et d'autre part pour son caractère

hydrophobe, limitant les effets potentiels d'un ménisque d'eau sur la mesure. La pointe est de type Berkovich dont les caractéristiques sont : $E_t = 1017$ GPa et $\nu_t = 0,07$.

1.2 Sources d'erreurs

À partir des modèles mathématiques présentés plus haut, il est possible de déterminer la nano-dureté et le module d'élasticité des placages. Cependant, des ajustements sont à faire compte tenu de la sensibilité de la technique quant aux erreurs liées à la température et à la pointe. Des écarts locaux de température peuvent entraîner une dilatation de la pointe durant la mesure. Compte tenu des dimensions nanométriques de la taille de l'indentation, ces variations dimensionnelles ne sont pas négligeables et entraîne des erreurs expérimentales non négligeables. La dérive thermique est préréglée à 0,1 nm/s avant chaque indentation à moins que la valeur expérimentale ne lui soit inférieure. Toutes les courbes de charge-déplacement utilisées pour déterminer la dureté et le module d'Young sont corrigées pour la dérive thermique. Pour ce qui est de la pointe, elle peut s'user au fur et à mesure de son utilisation, si bien que la pointe s'émousse ce qui modifie la fonction d'aire A . Afin de la corriger, l'instrument est calibré en employant un étalon de Quartz.

Annexe II: Mesure de tribocorrosion

La séquence des opérations et des mesures pendant le test de tribocorrosion est illustré à la Figure II.1. Cette dernière montre un exemple de courbe de potentiel en circuit ouvert (OCP) avant, pendant et après le test d'usure. Tout d'abord en I, l'échantillon est plongé dans la solution saline pendant 1 heure, temps après lequel le potentiel se stabilise. En II, des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique, SIE (EIS dans la Figure II.1), sont prises pour caractériser le comportement électrochimique de la surface avant le test. La SIE est détaillé plus loin à la section Annexe III:. Le spectre est obtenu en balayant les fréquences allant de 10^5 Hz à 10^{-2} Hz en utilisant un courant modulé de 10 mV. La surface étudiée pour la SIE mesure $2,83 \text{ cm}^2$. Ensuite, la bille d'alumine est pressé contre la surface de l'échantillon est le test de tribocorrosion commence en III. Pendant le test, l'évolution du potentiel est suivie avec les mesures de PCO. En IV, la bille est retirée tandis que le potentiel est continuellement mesuré pendant les 30 minutes suivant la fin du test d'usure. Ce délai sert à stabiliser l'échantillon dans la solution. Enfin en V, de nouvelles mesures par SIE sont prises pour caractériser le comportement électrochimique de la surface de l'échantillon après le test d'usure.

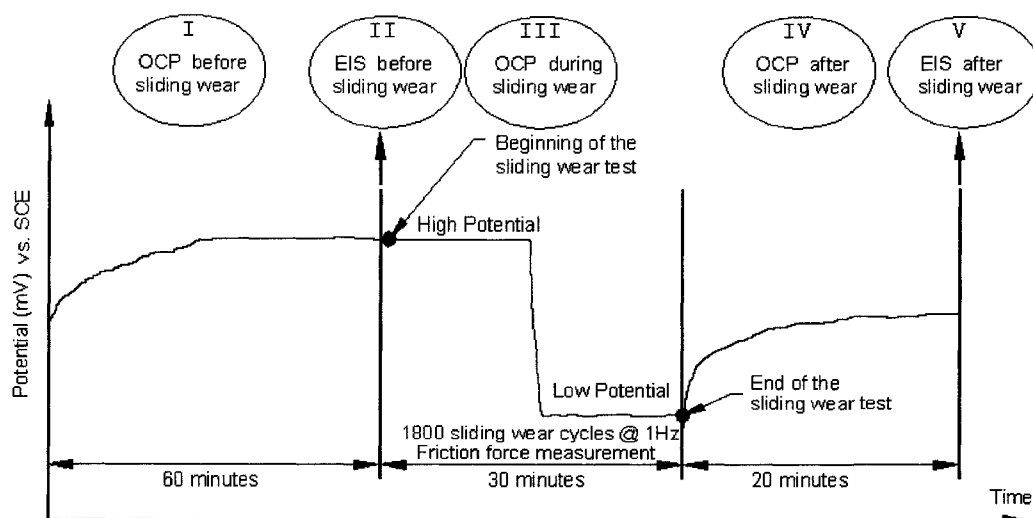


Figure II.1: schématisation de la séquence des opérations et des mesures prises lors d'un test de tribocorrosion [avec la permission de Marwan Azzi de l'université McGill].

Annexe III: La spectroscopie d'impédance électrochimique [80, 115, 116, 119-124, 156-158]

Les techniques électrochimiques ont permis d'appréhender l'étude des réactions électrochimiques interfaciales selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible par le suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert qui caractérise de la modification de l'interface entre un métal et son environnement. L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double-couche, résistance de transfert, capacité du film,...). Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts: les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires, dite transitoires.

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples rédox dans la solution. Parmi, les techniques stationnaires, deux sont très utilisées pour étudier le comportement électrochimique à l'interface solide/liquide. La première est le suivi du potentiel libre en circuit ouvert. Également désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple renseigne sur la noblesse des échantillons et apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte: corrosion, passivation,... Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire. Elle ne renseigne cependant pas sur la cinétique des réactions électrochimiques. Cela est possible grâce à la voltamétrie linéaire où l'on impose à l'électrode de travail un balayage linéaire à vitesse constante du potentiel par rapport à l'électrode de référence et on mesure, pour chaque potentiel imposé la valeur du courant correspondant. On obtient une courbe intensité/potentiel dite courbe de polarisation. Cette technique permet de déterminer la vitesse de corrosion. Toutefois, les techniques stationnaires ne permettent pas de caractériser les mécanismes plus complexes mettant en jeu diverses étapes réactionnelles ayant des cinétiques différentes.

L'utilisation de techniques transitoire permet l'étude de ces mécanismes. La spectroscopie d'impédance consiste à enregistrer la réponse d'une électrode pour différentes fréquences lorsqu'on impose une perturbation sinusoïdale d'amplitude relativement faible du potentiel. Les méthodes transitoires reposent sur le principe qu'une perturbation du système électrochimique déplace les réactions de leur état stationnaire. Comme les divers processus élémentaires évoluent à des vitesses différentes, la réponse du système peut être analysée en effectuant un balayage des fréquences afin de disséquer le processus électrochimique global.

III.1 Définition et principe

Le concept de résistance électrique, R , est la capacité d'un élément de circuit à résister au flux de courant électrique qui le traverse. La loi de l'Ohm (équation III.1) définit la résistance en termes de ratio entre la différence de potentiel, ΔE , et le courant, I .

$$R \equiv \Delta E / I \quad (\text{III.1})$$

L'utilisation d'une telle relation est limitée à un seul élément de circuit, la résistance idéale. Une résistance idéale a plusieurs propriétés:

- Elle suit la Loi de l'Ohm pour tous ΔE et I .
- Sa valeur de résistance est indépendante de la fréquence appliquée.
- Les signaux du courant alternatif et de la tension passant à travers la résistance sont en phase.

Le monde réel contient les éléments de circuit qui présentent des comportements beaucoup plus complexe qui forcent à réviser le concept de résistance simple. À la place, le concept d'impédance, Z , est employé. L'impédance est une grandeur plus générale appliquée à la totalité du circuit électrique plutôt qu'à un seul élément. Il représente l'habilité du circuit à résister au courant qui le traverse. Contrairement à la résistance, l'impédance n'est pas limitée par les propriétés mentionnées plus haut.

Supposons que la cellule soit excitée par l'application d'une modulation sinusoïdale du potentiel, la réponse à ce potentiel selon la loi d'Ohm est un courant dont le signal de sortie est aussi alternatif. L'impédance électrochimique est mesurée en appliquant un potentiel alternatif à une cellule électrochimique et en mesurant le courant la traversant. Généralement, cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude de la différence de potentiel ΔE en fonction de la fréquence, f , afin que la réponse de la cellule soit pseudo-linéaire. Dans un système linéaire (ou pseudo linéaire), un potentiel sinusoïdal induit un courant sinusoïdal ayant la même fréquence mais qui sera déphasé comme le montre la Figure III.1.

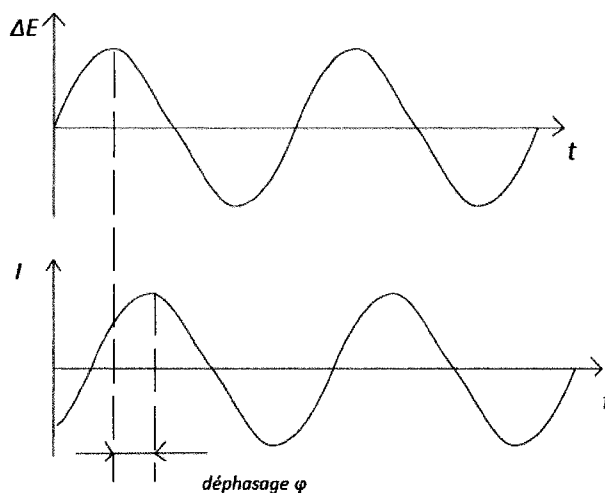


Figure III.1: réponse du courant traversant un circuit électrique suite à l'application d'une différence de potentiel sinusoïdale dans le cas d'un système linéaire.

La différence de potentiel en fonction du temps peut être exprimée comme suit :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{III.2})$$

où $|\Delta E|$ représente l'amplitude du signal et ω est la pulsation. Cette dernière permet de relier le potentiel à la fréquence du système par la relation suivante :

$$\omega = 2\pi f \quad (\text{III.3})$$

Dans le cas d'un système pseudo linéaire, le signal de sortie, qui caractérise le courant, possède une pulsation qui est déphasé (φ) par rapport à celui du signal entrant. Le courant peut s'exprimer :

$$I = |I| \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{III.4})$$

La valeur du déphasage est positive si le courant est en retard sur la tension. L'impédance peut donc s'exprimer similairement à la loi d'Ohm comme en fonction de son amplitude $|Z|$ et du déphasage φ :

$$Z = \frac{\Delta E}{I} = \frac{|\Delta E| \sin(\omega t)}{|I| \sin(\omega t + \varphi)} = |Z| \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (\text{III.5})$$

III.2 Représentation graphique des résultats

L'équation III.5 peut être réécrite selon le formalisme d'Euler pour les fonctions complexes. Selon Euler :

$$Ae^{j\varphi} = A (\cos\varphi + j \sin\varphi) \quad (\text{III.6})$$

Donc l'impédance peut être exprimée avec une partie réel et imaginaire selon :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{I} = |Z| e^{j\varphi} = |Z| (\cos\varphi + j \sin\varphi) \quad (\text{III.7})$$

Cette impédance, définie pour une série de valeurs de la fréquence (ou de la pulsation) des ondes de courant et de la tension, peut être représentée dans un diagramme de Nyquist ou de Bode. Dans le plan de Nyquist, l'abscisse d'un système de coordonnées cartésiennes correspond à la partie réelle de l'impédance $\text{Re}(Z) = |Z| \cos \varphi$ et l'ordonnée à sa partie imaginaire $\text{Im}(Z) = |Z| \sin \varphi$. Dans cette représentation, l'axe des ordonnées est négatif ($-\text{Im}(Z)$) car mathématiquement, la partie imaginaire de l'impédance est une valeur négative et comme il s'agit d'une grandeur en ohm, son opposée est traditionnellement utilisée. Dans le formalisme de Nyquist, l'impédance peut être représentée comme un vecteur de longueur $|Z|$ (Figure III.2). L'angle entre ce vecteur et l'axe des abscisses, généralement appelé "angle de phase", est $\varphi = \arg(Z)$.

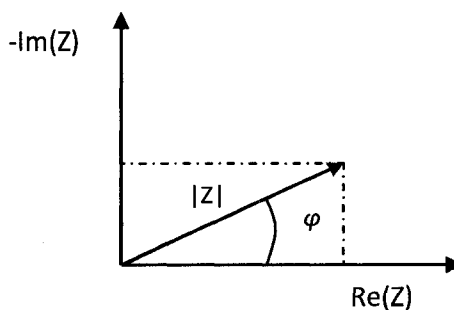


Figure III.2: représentation des coordonnées cartésiennes et polaires de l'impédance

Chaque point du diagramme de Nyquist représente l'impédance du système pour une fréquence donnée. Toutefois, l'inconvénient des diagrammes de Nyquist est qu'il est impossible de savoir à quelle fréquence les mesures sont prises même si mathématiquement, la partie réelle de l'impédance diminue lorsque les fréquences augmentent : le déphasage augmente avec la fréquence de sorte que ω augmente de droite à gauche puisque que $\cos \varphi$ diminue avec le déphasage. Dans le plan de Bode, l'abscisse correspond à la pulsation et l'ordonnée au module de l'impédance et à son déphasage ($\log|Z(\omega)|$ et φ en fonction de $\log(\omega)$).

Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires. Chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats hautes fréquences alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins précise pour identifier certains phénomènes caractéristiques. D'avantages de détails seront fournis sur l'allure de ces deux types de représentations lorsqu'il sera question des circuits équivalents.

III.3 Circuit électrique équivalent

Les circuits équivalents sont traditionnellement utilisés pour modéliser les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte. Un circuit équivalent est un circuit

électrique qui a le même spectre d'impédance que les résultats expérimentaux. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Les valeurs et l'arrangement des éléments du circuit sont fréquemment de bonnes approximations de vrais systèmes et les données peuvent souvent être adaptées pour donner des résultats d'exactitude raisonnable. En effet, les changements de ces valeurs peuvent nous aider dans la compréhension de l'évolution du système même si cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres. Bien entendu, cette supposition n'est pas vérifiée dans la réalité ce qui induit des erreurs entre le modèle et les résultats expérimentaux. Toutefois, l'erreur introduite par la modélisation est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable.

III.1.1 Éléments des circuits équivalents

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance R , la capacité C ou même l'inductance L . D'autres composants sont spécifiques aux processus électrochimiques comme l'élément de phase constante (« constant phase element »). Voici une liste des plus couramment employés.

III.1.1.1 Résistance de la solution

La résistance de la solution (R_s) ou de l'électrolyte dépend généralement de la concentration d'ions dans la solution, du type d'ions, de la température et de la forme de la cellule électrochimique. Elle est proportionnelle à la résistivité de l'électrolyte ρ . La résistance d'électrolyte est donnée par l'expression suivante :

$$R_s = \rho l / A \quad (\text{III.8})$$

Avec l la distance entre l'électrode de travail et la contre électrode et A la surface active de l'électrode de travail.

III.1.1.2 Résistance de transfert de charge

La résistance de transfert de charge est la résistance liée au mécanisme de transfert de charge pour des réactions redox à l'électrode. Elle est définie comme la dérivée partielle de la densité du courant faradique (J_F) par rapport au potentiel (E). Sinon, elle peut s'exprimer comme suit :

$$R_{tc} = \frac{RT}{nFI_0} \quad (\text{III.9})$$

Avec R étant la constante de gaz parfait, T la température, n le nombre d'électrons transférés, F la constante de Faraday et I_0 la densité de courant d'échange au potentiel d'équilibre (c'est-à-dire le potentiel auquel la vitesse de diffusion de l'espèce réduite est égal à la vitesse de diffusion de l'espèce oxydée). La densité de courant d'échange, qui est inversement proportionnel à R_{tc} , est directement reliée à la constante cinétique de transfert d'électron k^0 selon la relation suivante :

$$I_0 = n F A C_0 k^0 \quad (\text{III.10})$$

où A est la surface active de l'électrode et C_0 la concentration du couple redox en solution. Donc R_{tc} est inversement proportionnel à la vitesse de corrosion.

III.1.1.3 Capacité du film d'oxyde et de la double couche

La valeur de cette capacité dépend de plusieurs variables comprenant la tension appliquée à l'électrode, la température, la concentration ionique, les types d'ions, les couches d'oxyde, la rugosité de l'électrode, l'adsorption d'impureté. L'expression de la capacité est donnée par :

$$C = \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_{T,P,\mu} \quad (\text{III.11})$$

Avec, ∂Q la variation de charge stockée dans une couche, ∂V la variation de potentiel, T la température, P la pression et μ le potentiel chimique de l'espèce ionique. La capacité peut être de différentes natures. Il existe la capacité provenant d'un film d'oxyde (C_f). Cette dernière

résulte de la formation d'un oxyde à la surface du placage métallique qui se corrode. Généralement, la capacité issue d'un film d'oxyde est associée à un condensateur plat. De plus, il y a la capacité reliée à la double couche électrique (C_{dc}) qui se forme à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Selon le modèle d'Helmholtz, la double couche est aussi équivalente à un condensateur plat. La capacité de ce dernier est donnée par l'expression suivante :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r A/d \quad (III.12)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_r la constante diélectrique relative de la double couche ou de l'oxyde, A la surface de l'électrode de travail et d l'épaisseur de la couche considérée.

III.1.1.4 Élément de phase constante

Une meilleure concordance entre les résultats expérimentaux et théorique est obtenue lorsque la capacité est remplacée par une d'élément de phase constante (Q), «constant phase element ». Cette dernière prend en considération les irrégularités interfaciales à l'échelle micro et nano (porosité, géométrie, rugosité, diffusion,...). Alors l'impédance Z_Q de Q est exprimée comme suit :

$$Z_Q = 1/[Q(j\omega)^n] \quad (III.13)$$

où Q est exprimé en $\Omega^{-1} s^n cm^{-2}$ or $F s^{n-1} cm^{-2}$, ω est la fréquence angulaire exprime en s^{-1} et n qui varie entre -1 et 1 est l'exposant empirique de Q. La signification physique de Q varie en fonction de l'exposant n . Ainsi, le système agira exclusivement comme un condensateur si $n = 1$, comme une résistance si $n = 0$ ou bien comme une inductance si $n = -1$. Tout écart des valeurs de n de ces valeurs théoriques indique un comportement non idéal et hybride du système qui peuvent être expliqué par une hétérogénéité de la qualité de la surface du placage et aux phénomènes d'adsorption et ou de diffusion.

III.1.2 Circuits équivalents

Avec les éléments de circuits décrits plus haut, il est possible de modéliser le comportement électrochimique du système en des circuits équivalents. Il existe plusieurs modèles connus :

III.1.1.5 La cellule simplifiée de Randles

La cellule simplifiée de Randles est le modèle de circuit équivalent le plus commun. Il inclut une résistance due à la solution, un condensateur et une résistance au transfert de charge. la résistance de transfert de charge est en parallèle avec le condensateur ou un élément de phase constante si le comportement est non idéal. Selon le type d'échantillon, cette capacité peut être une capacité de double couche ou de film d'oxyde. En plus d'être un modèle utile en soit, le modèle de Randles est le point de départ pour d'autres modèles plus complexes. Le circuit équivalent pour une cellule simplifiée de Randles est montré à la Figure III.3.

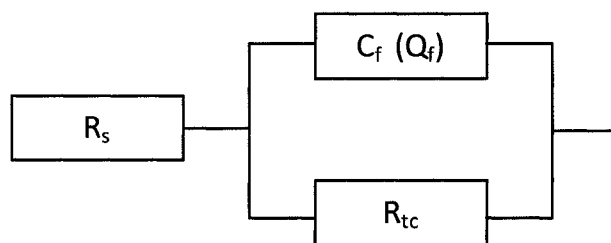


Figure III.3: circuit équivalent de Randles pour une électrode métallique

Le diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles est toujours un demi-cercle. La résistance de solution peut être trouvée en lisant la valeur à laquelle le demi-cercle intercepte d'axe réelle pour des hautes fréquences ($\text{Re}(Z)$ le plus bas). La valeur à laquelle le demi-cercle intercepte d'axe réelle pour des basses fréquences correspond à la somme de la résistance au transfert de charge et la résistance de solution. Le diamètre du demi-cercle est donc égal à la résistance de transfert de charge et plus ce dernier est grand, moins importante sera la vitesse à la corrosion.

Dans le diagramme de Bode (Figure III.4), une résistance est représentée par un trait horizontal et avec un déphasage constant $\varphi(\omega) = 0^\circ$. Donc les valeurs de R_s et $R_s + R_{ct}$ peuvent se déduire du diagramme de Bode quand $\omega \rightarrow 0$ et $\omega \rightarrow \infty$ respectivement. Tandis qu'une pure capacité mène à une ligne droite de pente -1 et de déphasage constant $\varphi(\omega) = -90^\circ$, la valeur de la capacité est déterminée en extrapolant la ligne droite jusqu'à $\omega \rightarrow 1$, la valeur de Z trouvée est l'inverse de la capacité. Ce modèle est aussi appelé « one-time constante model » puisque le diagramme de Bode ne possède qu'un angle maximal de déphasage (un seul pic).

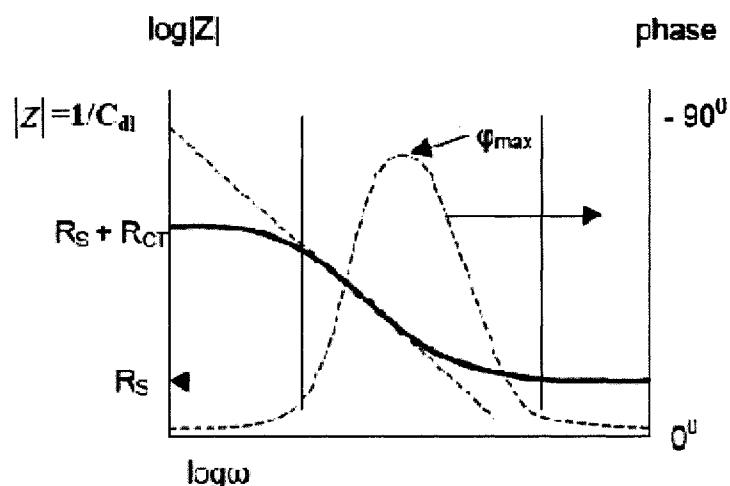


Figure III.4 : diagramme de Bode pour un circuit de Randles. ($C_{dl}=C_{dc}$ et $R_{ct}=R_{tc}$)

III.1.1.6 Le modèle pour électrode poreuse

La plupart des revêtements se dégradent avec le temps, ce qui rend le comportement du système électrochimique plus complexe. Après un certain temps, le liquide pénètre dans la couche et forme une nouvelle interface liquide/métallique sous le revêtement. Les phénomènes de corrosion peuvent arriver à cette nouvelle interface. Le modèle est schématisé à la Figure III.5. La capacité de l'oxyde à la surface du revêtement est donné par C_f . R_p est la résistance de pore qui est la résistance au mouvement des ions dans les fissures. Ce modèle suppose qu'un secteur du substrat est exposé à une poche remplie de solution électrolytique. Cette solution d'électrolyte peut être très différente que la solution dans laquelle le

revêtement est immergé. L'interface entre cette poche de solution et le substrat est modélisé par une capacité de double couche placée en parallèle avec une résistance de transfert de charge.

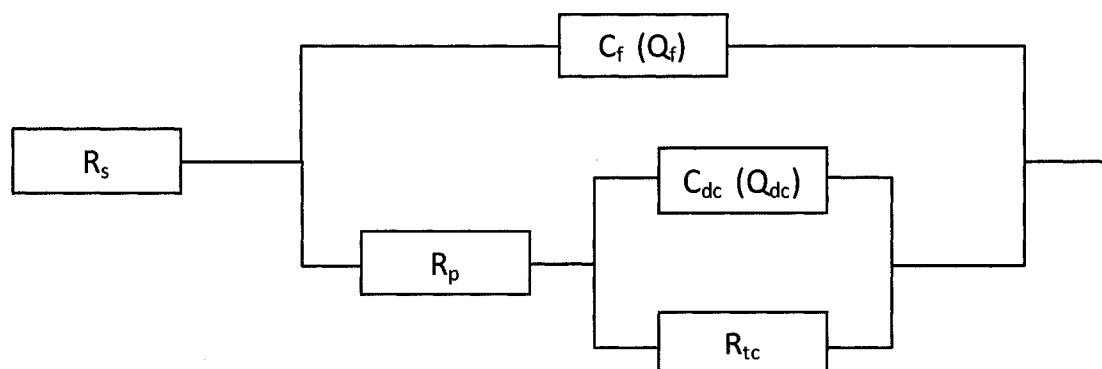


Figure III.5 : circuit équivalent pour une électrode poreuse

Le diagramme de Bode montre deux angles maximaux de déphasage (deux pic). Ce modèle est aussi appelé « two-time constante parallel model ». Un des pics est associé à la cinétique de transfert de charge et le second à la porosité. Quant au diagramme de Nyquist, il est généralement constitué de deux demi-cercles de diamètres R_p et R_{tc} (Figure III.6). Lorsque la valeur de la capacité de l'oxyde est beaucoup plus petite que celle de la double couche dans les pores. Les deux demi-cercles se déforment peu à peu lorsque la valeur de C_f s'approche de C_{dc} . Dans le cas où C_{dc} devient plus petite à C_f la forme de la courbe devient un demi-cercle.

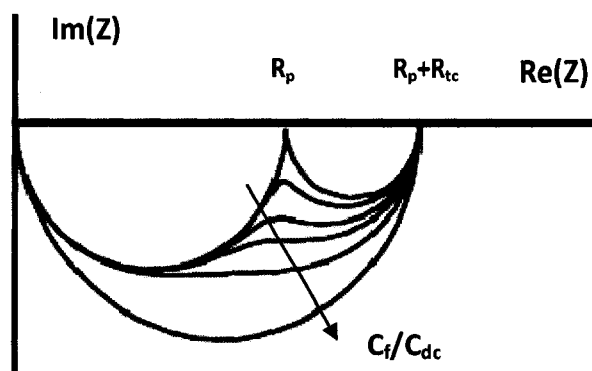


Figure III.6 : diagramme de Nyquist pour une électrode poreuse.