

# Contraintes résiduelles et comportement mécanique de revêtements nickel

## Residual stresses and mechanical behavior of nickel coatings

A. Montagne<sup>1\*</sup>, V. Vitry<sup>2</sup>, L. Bonin<sup>2</sup>, M.Z. Mughal<sup>3</sup>, M. Sebastiani<sup>3</sup>, E. Bemporad<sup>3</sup>, A. Iost<sup>1</sup>, M.H. Staia<sup>1</sup>

1 : MSMP, Arts et Métiers ParisTech, 8 Boulevard Louis XIV, Lille, France

2 : Faculté d'Ingénierie, Université de Mons, Rue de l'Epargne 56, Mons, Belgique

3 : Engineering Department, Roma Tre University, Via della Vasca Navale 79, Rome, Italie

\* : [alex.montagne@ensam.eu](mailto:alex.montagne@ensam.eu)

### Résumé

Deux revêtements à base nickel obtenus par des bains réducteurs sont étudiés, l'un brut et l'autre ayant subi un traitement thermique. L'essai d'indentation a été mis en œuvre pour caractériser la dureté et le module d'Young de ces dépôts. Les résultats montrent une bonne homogénéité des propriétés mécaniques dans l'épaisseur du film. Par contre, le traitement thermique a eu pour effet d'augmenter la dureté et le module de façon significative. Les contraintes résiduelles dans les revêtements sont étudiées par la méthode du micro anneau incrémental. Les contraintes mesurées sont faibles, dispersées et ne semblent pas dépendre du traitement thermique. En l'absence de contraintes résiduelles avant et après traitement thermique, les évolutions des propriétés mécaniques ont été attribuées à la modification microstructurale du revêtement et à la précipitation de phases dures.

### Abstract

Two nickel-based coatings obtained from reducing baths are studied. The first one is studied as-deposited whereas the second one was subjected to a heat-treatment. Hardness and Young's modulus of coatings have been investigated by means of indentation tests. Results show that mechanical properties are homogenous in the whole thickness of the coating. On the other hand, the heat treatment leads on a significantly increase of hardness and modulus. Residual stresses in the coatings are studied by the incremental ring core method. Values of residual stresses are small, scattered and

do not seem to be heat-treatment dependent. Without any modifications of residual stresses before and after heat treatment, mechanical properties evolutions were attributed to the microstructural modification of the coating and to the precipitation of hard phases.

### **Mots-clés**

revêtements nickel, dureté, module d'Young, nanoindentation, contraintes résiduelles

### **Key words**

nickel coatings, hardness, Young's modulus, nanoindentation, residual stresses

## **1. Introduction**

Les revêtements nickel connaissent actuellement un regain d'intérêt car ils sont pressentis comme remplaçants potentiels aux revêtements à base de chrome hexavalent présentant des risques environnementaux élevés et désormais interdits par la réglementation européenne [1]. Les applications des revêtements au nickel sont multiples grâce à leur dureté élevée, leur bonne résistance à la corrosion et à l'usure ; leur facilité de dépôt sur des pièces de formes complexes a également contribué à leur popularité [2]–[5]. Les propriétés mécaniques (dureté, résistance à l'usure) sont intimement liées aux contraintes résiduelles présentes dans le revêtement ou à l'interface avec le substrat [6], [7]. En particulier, des contraintes de tension favorisent la propagation de fissures et donc une diminution de la ténacité et également une diminution de la dureté ; des contraintes de compression ont l'effet inverse.

La détermination des contraintes résiduelles dans les revêtements n'est pas toujours évidente. La diffraction des rayons X, offre une résolution spatiale submicronique, mais nécessite un matériau cristallin [8] ; la méthode de Stoney qui lie la courbure d'un échantillon aux contraintes résiduelles nécessite une forme particulière du substrat ou alors un amincissement contrôlé du revêtement [9]. Les essais de nanoindentation peuvent eux aussi permettre d'estimer les contraintes résiduelles en étudiant le décalage des courbes force-déplacement obtenues sur matériaux contraints et totalement relaxés, mais ce dernier état est difficile à obtenir en terme de microstructure [10].

Dans cette étude nous proposons de mettre en application la méthode de l'anneau incrémental (*Ring core method*) inspirée de la méthode du trou incrémental classiquement utilisée en mécanique [6,11–13]. Le principe consiste à relaxer complètement une partie du matériau par un retrait de matière progressif et à suivre l'évolution de la déformation de surface. Le retrait de la

matière se fait par un faisceau d'ions focalisés (*Focused ions beam* - FIB) qui creuse un anneau autour de la zone de référence qui est observée à chaque incrément de profondeur. Les images prises à chaque étape sont analysées par corrélation d'image [11]. Une grille de point de référence est apposée à la surface et le mouvement relatif de chacun de ces points est suivi d'une étape à l'autre, permettant ainsi de déterminer la déformation de la surface. D'après les travaux de Korsunsky *et al.* [12] l'évolution de la déformation en fonction de la profondeur de forage est une courbe asymptotique et la relaxation totale de la matière est obtenue pour un rapport diamètre/profondeur de forage égal à 1. Ces auteurs proposent, pour un état de contrainte équi-biaxial, une modification de la relation de Hooke :

$$\sigma = \frac{-E\Delta\varepsilon}{1-\nu} \quad (1)$$

où  $\sigma$  est la contrainte résiduelle,  $E$  le module d'Young du matériau,  $\nu$  le coefficient de Poisson et  $\Delta\varepsilon$  l'incrément de déformation entre l'état initial (contraint) et l'état final (complètement relaxé).

## 2. Matériaux et protocole expérimental

Des tôles fines d'acier St 37 (1 mm) ont été sélectionnées comme substrat. Avant la réalisation du dépôt de nickel-bore, ces tôles ont été mises à dimensions 25 \* 25 mm<sup>2</sup>, polies jusqu'au papier abrasif SiC grade 1200 (diamètre des grains de 14 µm), dégraissées à l'acétone, puis activées dans une solution d'acide chlorhydrique à 30% en volume, juste avant leur immersion dans le bain de dépôt.

Le nickel-bore a été déposé suivant la méthode développée par Delaunois *et al.* [11] : la solution contient du chlorure de nickel hexahydraté, complexé à l'éthylène diamine en tant que source d'ions métalliques, du borohydrure de sodium comme agent réducteur, du tungstate de plomb comme agent stabilisant (en très faible quantité) et son pH est maintenu dans la gamme de travail (supérieur à 12) par une concentration importante en hydroxyde de sodium. La composition exacte du bain est détaillées dans de précédents travaux [11] .

Les conditions de travail employées pour la production des échantillons sont une température de 95°C (+/- 1°C), un rapport surface/volume de solution de 25 cm<sup>2</sup>.L<sup>-1</sup> et une agitation mécanique (via une puce magnétique) constante. Avec de telles conditions l'épaisseur des revêtements est de 20 µm.

Après le dépôt, les échantillons sont rincés à l'eau déminéralisée puis séchés à l'air chaud. Une partie des échantillons a subi un traitement thermique sous atmosphère légèrement réductrice (95% Ar-5% H<sub>2</sub>) à une température de 400°C pendant une heure. Ces conditions de travail ont été sélectionnées

sur la base de résultats obtenus lors de précédents travaux [12]–[14]. En effet, ces traitements apportent les meilleures propriétés mécaniques aux revêtements.

Les essais d'indentation ont été effectués à l'aide d'un nanoindenteur G200 (MTS) équipé d'un indenteur Berkovich en mode *Continuous Stiffness Measurement* (CSM) avec une pénétration maximale imposée de 300 nm. La pointe a été étalonnée par une série d'indentation dans un matériau de référence dont le module d'Young est connu (silice fondue,  $E = 72$  GPa), et Les courbes d'indentation, force-déplacement, ont été analysées en suivant la méthode d'Oliver et Pharr [15].

La méthode de l'anneau incrémental consiste à creuser un anneau autour d'une zone de référence, ici un pilier de 25  $\mu\text{m}$ , dont la déformation est observée par imagerie en microscopie électronique en balayage (MEB) [16], [17]. Pour cette étude, le forage a été effectué en 60 étapes correspondant chacune à un creusement d'approximativement 0,4  $\mu\text{m}$ . Afin de limiter les artefacts de mesure, dix images sont prises pour chaque étape, celles-ci sont ensuite analysées par corrélation d'image [16].

Les échantillons ont été observés en microscopie électronique à transmission (MET). Les sections ont été préparées par découpe FIB dans un équipement FEI Quanta 200 3D dual beam, perpendiculairement à la surface libre. Elles ont ensuite été analysées au moyen d'un appareil de microscope électronique à transmission Philips CM 20 avec une tension de 200 kV.

### 3. Résultats

Pour l'étude des propriétés mécaniques des revêtements, les revêtements ont été enrobés dans une résine à froid (DuroFast, Struers), polis mécaniquement par différents papiers SiC (du grade 80 au 4000) puis finalement avec une solution colloïdale d'alumine (OPS, Struers). Les réseaux d'indentation réalisés sur les coupes transverses des échantillons ont été positionnés de sorte à couvrir le substrat (acier), le revêtement (nickel) et l'enrobage (résine), comme cela est détaillé sur la figure 1a.

Suivant les recommandations de Yetna *et al.* [18] selon lesquelles un rapport profondeur résiduelle ( $h_p$ ) sur profondeur maximale ( $h_{\text{max}}$ ) supérieur à 0,83 est en faveur de la formation d'un bourrelet autour de l'empreinte ; les courbes force-déplacement correspondantes à l'acier ( $h_p/h_{\text{max}}=0,9$ ) devraient être dépouillées suivant un modèle de Loubet *et al.* [19] et non d'Oliver et Pharr [15]. Ici, seuls les essais sur l'acier sont concernés par la formation de bourrelets, toujours d'après les critères de Yetna *et al.* le revêtement nickel subit bien un enfoncement élastique autour du contact pointe-surface et doit bien être analysé avec le modèle d'Oliver et Pharr ( $h_p/h_{\text{max}}=0,7$ ). Comme ici l'objet

d'étude n'est pas l'acier, les courbes ne sont pas corrigées et la dureté et le module sont surestimés dû à la présence des bourrelets.

La figure 1 présente l'évolution de dureté et de module d'Young dans le revêtement en nickel en fonction de la distance à l'interface, prise comme origine. Les traits continus rouges représentent la moyenne des valeurs et les lignes en pointillé l'écart-type. Tout d'abord, pour un même échantillon, aucune évolution de propriétés mécaniques n'est observée dans l'épaisseur du revêtement que ce soit pour la dureté ou le module d'Young, traduisant l'homogénéité du dépôt et ce sans ou avec traitement thermique. En revanche le traitement thermique a eu pour effet d'augmenter la dureté et le module d'Young du revêtement. Le tableau 1 reprend ces valeurs pour le revêtement de nickel. Le traitement thermique n'a pas d'effet sur le comportement sous indentation de l'acier.

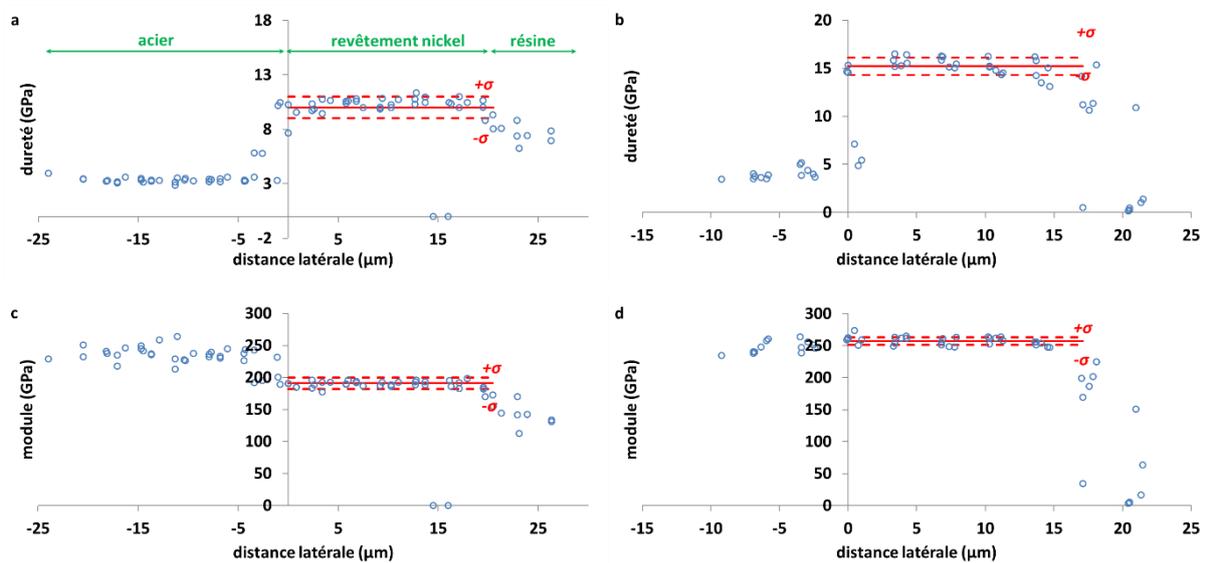


Figure 1 : Dureté (a) et module (c) de l'échantillon brut, dureté (b) et module (d) de l'échantillon traité thermiquement. La moyenne des valeurs est représentée (trait rouge continu), ainsi que l'écart-type (trait rouge pointillé).

La figure 2 représente les évolutions de la déformation de surface en fonction de la profondeur de forage pour les deux revêtements de nickel. Les valeurs de relaxation sont basses pour les deux revêtements indiquant que les contraintes résiduelles sont extrêmement faibles avec ou sans traitement thermique. Pour l'échantillon brut (figure 2a), les valeurs finales de la relaxation indiquent, selon la zone testée, des contraintes pouvant être de compression (test T1 figure 2a) ou de tension (test T3 figure 2a). La répartition des contraintes n'est donc pas homogène dans le matériau et présente des disparités selon la zone étudiée. En regardant plus en détail le test T2 (figure 2a), l'évolution non monotone de la relaxation confirme l'hétérogénéité des contraintes, avec, en début de relaxation l'effet d'une contrainte de traction pour tendre vers une contrainte globale nulle. La

distribution des contraintes est hétérogène dans le plan du revêtement mais également dans son épaisseur.

	Ni vierge	Ni TT
$H$ (GPa)	$10 \pm 1$	$15,2 \pm 0,9$
$E$ (GPa)	$191 \pm 9$	$256 \pm 6$

Tableau 1 : Valeurs de dureté et de module pour les revêtements nickel sans (vierge) et avec traitement thermique (TT), les valeurs sont assorties de leur écart-type.

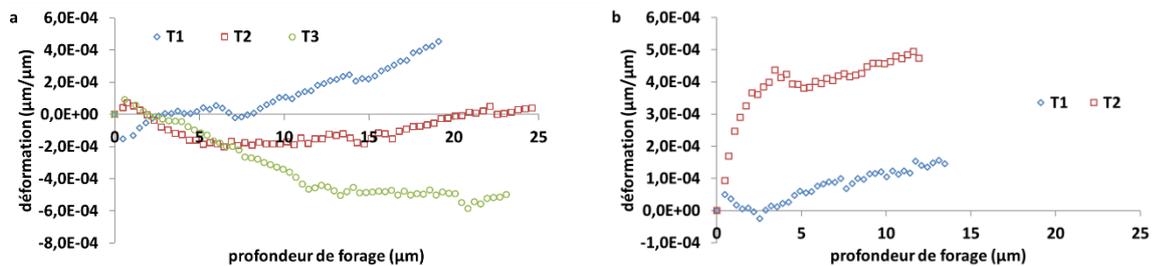


Figure 2 : Evolution de la relaxation de surface en fonction de la profondeur de forage pour les revêtements nickel (a) brut et (b) traité thermiquement.

Les courbes de relaxation s'écartent du modèle proposé par Korsunsky *et al.* [20] et, en particulier pour les tests T1 et T2 du revêtement brut, la relaxation ne présente pas de valeur asymptotique très claire (figure 2a). En première analyse les contraintes résiduelles des revêtements sont calculées à partir des valeurs de relaxation à la profondeur de forage maximale et sont répertoriées dans le tableau 2. Les contraintes résiduelles restent faibles (moins de 200 MPa en valeur absolue) et ne sont pas affectées par le traitement thermique.

Nous proposons d'étudier plus finement l'hétérogénéité des contraintes résiduelles observées. Pour cela, la relaxation de la surface n'est pas étudiée sur l'ensemble du pilier de 25 µm mais sur des zones plus restreintes, correspondant à des « bouquets » de la structure chou-fleur. Les zones isolées sont représentées sur la figure 3, extraites de l'essai T3 du revêtement brut. L'évolution de la déformation dans ces zones est présentée figure 4. De nouveau une dispersion importante est observée qui montre qu'au sein même d'un pilier de 25 µm de diamètre les contraintes résiduelles sont faibles et dispersées.

Ni vierge			Ni TT		
test	$\epsilon$ ( $\times 10^4$ )	$\sigma$ (MPa)	test	$\epsilon$ ( $\times 10^4$ )	$\sigma$ (MPa)
T1	4,5	-122	T1	4,8	-176
T2	0,4	-11	T2	1,5	-55
T3	-5,2	141	-	-	-

Tableau 2 : Valeurs de relaxation pour la profondeur de forage maximale  $\epsilon$  et contrainte résiduelle correspondante  $\sigma$  pour les revêtements nickel sans (vierge) et avec (TT) traitement thermique.

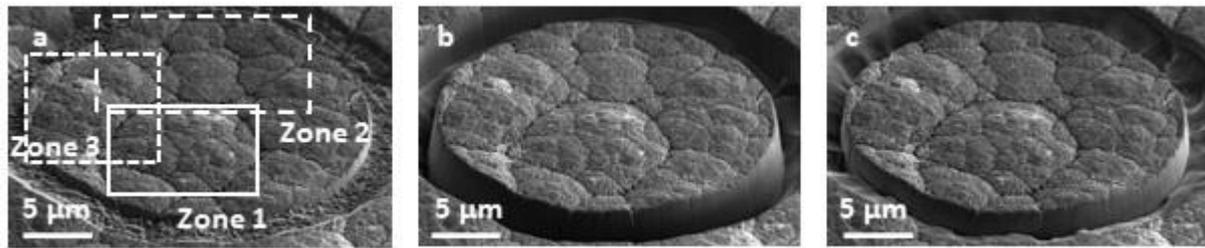


Figure 3 : Pilier avec un forage à a) 1,2  $\mu\text{m}$ , b) 3,6  $\mu\text{m}$  et c) 8,5  $\mu\text{m}$  pour le revêtement nickel sans traitement thermique.

Les contraintes résiduelles dans les revêtements semblent présentes à de très faibles échelles et avec une très forte hétérogénéité. Les zones sous tension sont accommodées par les zones en compression, de sorte qu'à plus grande échelle, la contrainte résiduelle est globalement nulle. De plus la présence des différentes interfaces entre les « bouquets » de la structure doit vraisemblablement contribuer à la relaxation des contraintes.

Les variations de contraintes résiduelles entre échantillon vierge et traité thermiquement étant faibles (tableau 1), elles ne peuvent expliquer les évolutions franches de dureté observées sous indentation (figure 1). Dès lors, les variations de dureté et de module doivent être rapprochées de la microstructure des revêtements.

La structure et la microstructure des dépôts de nickel-bore synthétisés par la méthode sélectionnée, ainsi que les méthodes utilisées pour leur étude, ont été largement décrites dans divers articles [14], [21], [22]. Ces dépôts contiennent 5% en masse de bore, environ 1% de plomb et près de 94% de nickel. La présence de plomb est liée à l'utilisation de sels de ce métal pour la stabilisation du bain. Le plomb étant plus noble que le nickel, il sera réduit conjointement à celui-ci lors de la synthèse, malgré les faibles teneurs présentes en solution.

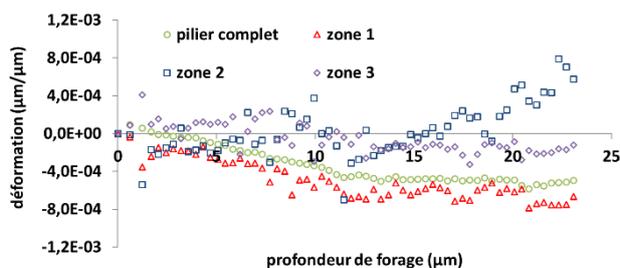
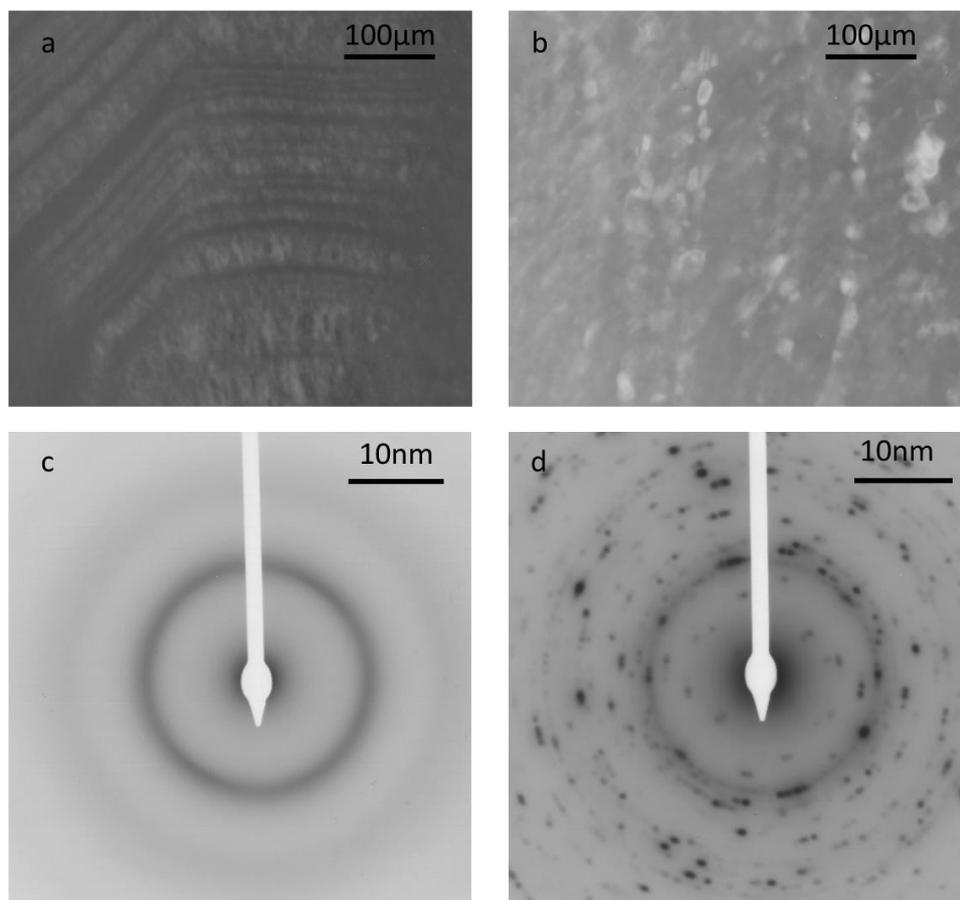


Figure 4 : Evolution des relaxations en fonction de la profondeur de forage pour l'ensemble du pilier et pour les zones 1 à 3 indiquées sur la figure 4a.

Les revêtements préparés par réduction chimique, et en particulier les dépôts de nickel-bore, présentent une croissance colonnaire, qui est à l'origine de la morphologie de surface particulière en « chou-fleur » qui est clairement observable à la figure 3. La présence et la taille des colonnes est directement liée à la nature et à la quantité d'agent stabilisant utilisé [21], [23].

Les dépôts obtenus par réduction chimique possèdent une structure hors-équilibre. En effet, pour les teneurs en bore concernées, la cristallisation du nickel métallique est fortement inhibée par la présence d'atomes de bore, de même que la précipitation de borures de nickel, prédits par le diagramme de phases Ni-B pour ces teneurs. Les revêtements sont donc des solutions solides très sursaturées de bore dans le nickel, qui possèdent un ordre à courte distance mais que l'on peut difficilement considérer comme cristallines [24], ainsi qu'on peut l'observer sur les figures 5a et 5c qui présentent respectivement une coupe MET d'un échantillon après dépôt et un cliché de diffraction électronique obtenu sur le même échantillon.



*Figure 5 : Micrographies en transmission électronique à transmission d'un revêtement de nickel-bore a) tel que déposé ; b) après traitement thermique. Cliché de diffraction électronique obtenu pour un échantillon de nickel-bore c) tel que déposé ; d) après traitement thermique.*

Le traitement thermique à 400°C apporte une énergie suffisante pour la cristallisation des dépôts. On observe donc, après traitement, la formation de borure de nickel ( $\text{Ni}_3\text{B}$ ) nanocristallin, avec une taille de grains de l'ordre de 50 nm, qui correspond à la structure prévue par le diagramme de phase. Ces cristaux sont clairement visibles sur la figure 5b. Cette phase présente une structure orthorhombique Pnma, avec 12 atomes de nickel et 4 de bore par maille élémentaire, similaire à la structure de la cémentite  $\text{Fe}_3\text{C}$ , comme l'indique le cliché de diffraction électronique de la figure 5d. Il s'agit donc d'une phase très dure, dont les propriétés sont encore renforcées par sa nature nanocristalline dans les revêtements.

#### **4. Conclusions**

Dans cette étude les revêtements nickel ont été obtenus par des solutions réductrices et présentent une structure classique en « chou-fleur ». En dépit de la microstructure hétérogène, les propriétés mécaniques obtenues par indentation (dureté et module d'Young) sont constantes dans l'épaisseur du revêtement. Le traitement thermique appliqué au revêtement a pour conséquence une augmentation de la dureté et du module d'Young de respectivement 50% et 35%. La méthode de l'anneau incrémental a permis de montrer que les contraintes résiduelles, avant et après traitement thermique, sont faibles (inférieures à 200 MPa en valeur absolue), dispersées et locales. La structure typique en chou-fleur, liée à la croissance colonnaire, de ce type de revêtement semble être à l'origine de la relaxation des contraintes entre les différentes zones du matériau. L'évolution des propriétés mécaniques est alors attribuée à la formation de phases dures lors du traitement thermique.

#### **Remerciements**

A. Montagne souhaite remercier la Fondation Arts et Métiers pour avoir soutenu financièrement son séjour à l'Université de Roma3.

#### **Bibliographie**

- [1] Directive 2011/65/UE du Parlement européen et du Conseil du 8 juin 2011 relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques. .
- [2] A. Brenner et G. E. Riddell, « Nickel plating on steel by chemical reduction », *J Res NBS*, vol. 37, n° 1, p. 31-34, 1946.
- [3] P. Sahoo et S. K. Das, « Tribology of electroless nickel coatings – A review », *Mater. Des.*, vol. 32, n° 4, p. 1760-1775, avr. 2011.
- [4] V. Vitry, A.-F. Kanta, et F. Delaunois, « Mechanical and wear characterization of electroless nickel-boron coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, n° 7, p. 1879-1885, déc. 2011.
- [5] J. Sudagar, J. Lian, et W. Sha, « Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review », *J. Alloys Compd.*, vol. 571, p. 183-204, sept. 2013.
- [6] M. Sebastiani, E. Bemporad, et F. Carassiti, « On the Influence of Residual Stress on Nano-Mechanical Characterization of Thin Coatings », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, n° 10, p. 8864-8872, oct. 2011.
- [7] H. K. Tönshoff, B. Karpuschewski, A. Mohlfeld, et H. Seegers, « Influence of stress distribution on adhesion strength of sputtered hard coatings », *Thin Solid Films*, vol. 332, n° 1-2, p. 146-150, nov. 1998.
- [8] A. M. El-Sherik, J. Shirokoff, et U. Erb, « Stress measurements in nanocrystalline Ni electrodeposits », *J. Alloys Compd.*, vol. 389, n° 1-2, p. 140-143, mars 2005.
- [9] P. J. Withers et H. K. D. H. Bhadeshia, « Residual stress. Part 1 – Measurement techniques », *Mater. Sci. Technol.*, vol. 17, n° 4, p. 355-365, avr. 2001.
- [10] J. Jang, « Estimation of residual stress by instrumented indentation: A review », *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 10, n° 3, p. 391-400, 2009.
- [11] F. Delaunois, J. P. Petitjean, P. Lienard, et M. Jacob-Duliere, « Autocatalytic electroless nickel-boron plating on light alloys », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 124, n° 2-3, p. 201-209, févr. 2000.
- [12] F. Delaunois et P. Lienard, « Heat treatments for electroless nickel–boron plating on aluminium alloys », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 160, n° 2-3, p. 239-248, oct. 2002.
- [13] A.-F. Kanta, V. Vitry, et F. Delaunois, « Effect of thermochemical and heat treatments on electroless nickel–boron », *Mater. Lett.*, vol. 63, n° 30, p. 2662-2665, déc. 2009.
- [14] V. Vitry, F. Delaunois, et C. Dumortier, « Mechanical properties and scratch test resistance of nickel–boron coated aluminium alloy after heat treatments », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, n° 14, p. 3316-3324, avr. 2008.
- [15] W. C. Oliver et G. M. Pharr, « An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments », *J. Mater. Res.*, vol. 7, p. 1564-1583, janv. 1992.
- [16] M. Sebastiani, C. Eberl, E. Bemporad, et G. M. Pharr, « Depth-resolved residual stress analysis of thin coatings by a new FIB–DIC method », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, n° 27, p. 7901-7908, oct. 2011.
- [17] A. M. Korsunsky, M. Sebastiani, et E. Bemporad, « Focused ion beam ring drilling for residual stress evaluation », *Mater. Lett.*, vol. 63, n° 22, p. 1961-1963, sept. 2009.
- [18] M. Yetna N'Jock et al., « Un critère simple d'identification du mode de déformation par indentation », *Matér. Tech.*, vol. 103, n° 6, p. 603, 2015.
- [19] J. L. Loubet, J. M. Georges, O. Marchesini, et G. Meille, « Vickers Indentation Curves of Magnesium Oxide (MgO) », *J. Tribol.*, vol. 106, n° 1, p. 43, 1984.
- [20] A. M. Korsunsky, M. Sebastiani, et E. Bemporad, « Residual stress evaluation at the micrometer scale: Analysis of thin coatings by FIB milling and digital image correlation », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, n° 7, p. 2393-2403, déc. 2010.
- [21] V. Vitry, A. Sens, A.-F. Kanta, et F. Delaunois, « Experimental study on the formation and growth of electroless nickel–boron coatings from borohydride-reduced bath on mild steel », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 263, p. 640-647, déc. 2012.

- [22] V. Vitry, F. Delaunois, et C. Dumortier, « How heat treatment can give better properties to electroless nickel-boron coatings », *Metall. Ital.*, vol. 101, n° 4, 2009.
- [23] L. Bonin, « Replacement of Lead stabilizer in electroless Nickel-Boron baths: New composition of green baths with properties characterization », Thesis, Université de Mons, Mons, 2018.
- [24] V. Vitry, A.-F. Kanta, J. Dille, et F. Delaunois, « Structural state of electroless nickel–boron deposits (5wt.% B): Characterization by XRD and TEM », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, n° 16, p. 3444-3449, avr. 2012.