

Revêtements métalliques d'alliages

i *Materia Nova*
Corinne Nouvellon

Les alliages traditionnels tels que les aciers ou alliages d'aluminium sont constitués d'un ou deux éléments majeurs dans lesquels sont ajoutés des éléments mineurs. Ces alliages classiques sont généralement cristallisés, présentent des joints de grains et des composés intermétalliques. L'ajout d'un élément dans un alliage classique conduit en général à la complexification du solide formé due au plus grand nombre de phases disponibles et des microstructures qui sont souvent assez fragiles.

De nouveaux alliages pour lesquels ce problème est limité ont été développés : les alliages à haute entropie. En effet, la haute entropie de mélange de ces alliages permet la formation de structures simples et donc réduit grandement le nombre de phases disponibles.

Les alliages métalliques amorphes, aussi appelés verres métalliques, constituent un sous-ensemble des métaux à haute entropie. Ils sont dotés d'une structure amorphe plutôt que cristalline. Un alliage métallique amorphe est un alliage intermétallique solide doté d'une structure amorphe (désordonnée) plutôt que cristalline. Ces matériaux peuvent être obtenus par refroidissement très rapide depuis l'état fondu de l'alliage, ou par fusion laser, projection plasma ou par électrodéposition. La combinaison d'un état métallique et d'une structure amorphe, confère à ce type de matériau une association unique de propriétés mécaniques, électriques, magnétiques et de résistance à la corrosion. Ces alliages sont en général de type 80 % de métaux et 20 % de métalloïdes tels que $(\text{Fe,Cr})_{80}\text{C}_{20}$ ou 50 % de métaux «ordinaires» et 50 % de métaux nobles et/ou réfractaires comme les alliages NiW.

Les nouveaux alliages à haute entropie (HEA) sont des alliages multi élémentaires sans élément principal, avec au moins cinq éléments majeurs en proportion sem-

blables et des éléments mineurs en plus faible quantité. Ils forment des solutions solides au lieu de composés intermétalliques. Ils peuvent présenter une organisation à longue distance. La répartition aléatoire de ces éléments conduit à des structures désordonnées dites à «entropie de mélange élevée». Ce désordre atomique confère à ces matériaux des propriétés uniques qui ne peuvent être atteintes avec les alliages conventionnels.

Leur synthèse a débuté sous forme volumique mais leur utilisation sous forme de revêtements permet aussi d'apporter de nouvelles propriétés aux surfaces traitées tout en limitant les coûts de matières.

Ces revêtements peuvent être réalisés sous forme de couches qualifiées d'épaisses par exemple par galvanoplastie (quelques dizaines de μm) ou fusion laser (supérieures à 100 μm) ou sous forme de couches minces (épaisseur nanométrique jusqu'à quelques μm) par technologies plasma sous vide telle que la pulvérisation magnétron (épaisseur nanométrique jusqu'à quelques μm).

Ces revêtements ont notamment été développés dans le cadre de deux projets. Le projet FEDER AMORPHO – Films multifonctionnels (Materia Nova) visait le développement d'alliages amorphes, avec le développement des verres métalliques par plasma à basse pression (PVD magnétron) et par électrochimie ainsi que la caractérisation des matériaux et évaluation des performances anticorrosion. Le projet Interreg FWWI de collaboration transfrontalière ALLIHENTROP, porté par Materia Nova (Mons), en partenariat avec le CRIBC (Mons), l'Université de Lille (UMET) et le LAMIH (UPHF Université Polytechnique des Hauts de France) concerne le développement des Alliages à Haute Entropie (HEA). L'approche pluridisciplinaire du consortium transfrontalier permet de poursuivre les objectifs

suivants : modélisation, synthèse et mise en forme de ces alliages puis applications sous forme de revêtement en couches de différentes épaisseurs.

Divers exemples de développement issus de ces projets sont présentés après un bref rappel des technologies employées.

REVÊTEMENTS MINCES PAR PULVÉRISATION MAGNÉTRON (PLASMA PVD)

Le principe de la pulvérisation consiste à appliquer, sous atmosphère réduite, un champ électrostatique négatif à un matériau cible.

Le procédé permet de pulvériser une cible métallique pure ou une cible d'alliage, avec, en fonction des paramètres, conservation de la composition de la cible dans le revêtement. Pour les développements visés ici, un système de co-pulvérisation (Figure 1 a) peut également être utilisé. Il permet de travailler simultanément avec deux, voire trois cibles différentes (pures ou déjà alliées). En modifiant les puissances



▲
Pulvérisation magnétron
a) Exemple de système de co-pulvérisation avec trois cibles



b) machine de dépôt PVD plasma semi-pilote TSD 400

de pulvérisation au niveau de chacune des cibles, il est alors possible de déposer respectivement plus ou moins de matière, et d'obtenir ainsi un nombre quasi infini de compositions différentes. Pour une application industrielle, une cible d'alliages de plus grande dimension, compatible avec des équipements de production, sera nécessaire (Figure 1 b).

Cette phase de développement permet d'ajuster les compositions des revêtements en fonction des applications visées, par exemple en privilégiant la dureté ou la protection contre la corrosion.

Cet effet de la composition peut ainsi expliquer qu'à la sortie du lave-vaisselle, certains couteaux ont tendance à présenter des traces de corrosion alors que la fourchette n'en a pas. Un couteau, pour lequel on recherche un matériau plus dur a une teneur en chrome plus élevée qu'une fourchette, pour laquelle le critère de dureté est moindre et pourra donc contenir moins de chrome et résistera ainsi mieux à la corrosion.



Figure 2: Couteau et fourchette après passage au lave-vaisselle.

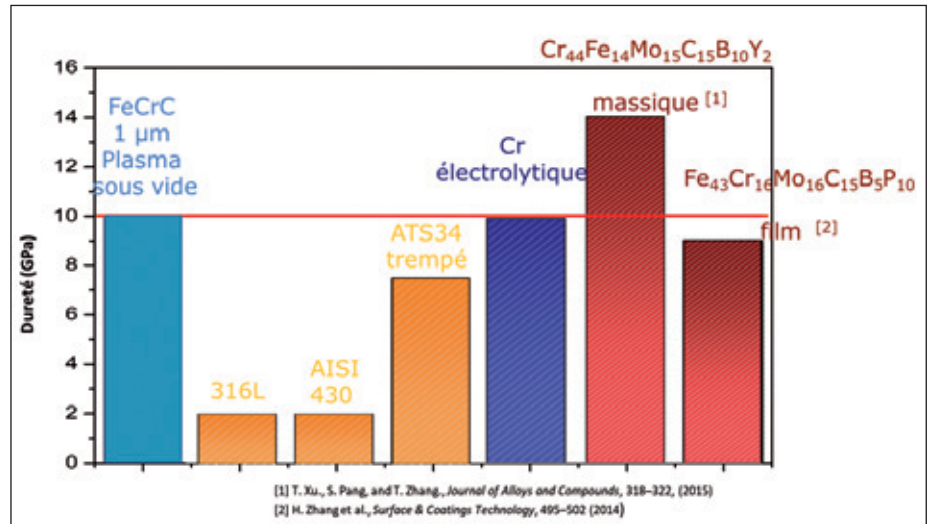


Figure 3: Comparaison des nano-duretés d'un film mince de FeCrC déposé par voie plasma avec des aciers non traités, un dépôt de Cr électrolytique et des alliages amorphes massiques.

Des alliages amorphes ont ainsi été déposés par co-pulvérisation de cibles de Fe, Cr et C. Les résultats de nano-dureté (Figure 3) montrent qu'il est possible d'obtenir des couches minces (1 µm) aussi dures que des alliages amorphes massifs ou des dépôts épais réalisés par chromage électrolytique.

Des revêtements d'alliages à haute entropie, à base de Fe, Al, Mn, Cr et Mo sont déposés par pulvérisation magnétron dans le cadre du projet Interreg Allihentrop. Des calculs empiriques et résultats expérimentaux menés à ULille-UMET ont permis de monter la potentialité de former des HEA à partir de ces éléments. La stoechiométrie d'un mélange de poudres mécano-synthétisées a été ajustée et une phase cristallographique BCC, caractéristique d'une HEA, a été obtenue pour la composition Al₁₉-Cr₂₂-Fe₃₄-Mn₁₉-Mo₆. Des poudres d'al-

liages mécano-synthétisées à ULille-UMET et des mélanges de poudres commerciales sont utilisés pour la réalisation de cibles et l'application de revêtements minces par pulvérisation plasma à Materia Nova, ou de revêtements épais par procédé laser au CRIBC. Le tableau suivant présente les caractéristiques des dépôts fins (1 µm) réalisés par pulvérisation, avec les valeurs de dureté, déterminée par nano-indentation au LAMIH-UPHF. Les duretés sont assez proches de celles généralement obtenues par chromage électrolytique (8 à 12 GPa) pour des revêtements plus épais (> 10 µm). Une dureté plus élevée ainsi qu'une meilleure résistance à l'usure, observées pour les dépôts issus de poudres d'alliages mécano-synthétisées, pourraient s'expliquer par la présence de carbone dans les poudres mécano-synthétisées et donc la formation de carbures. Les études se poursuivent.

	Dépôt « poudres HEA »	Dépôt « poudres commerciales »
Préparation poudres	Long Petites quantités	Moins long Plus grandes quantités
Dureté	8.7 GPa	7.4 GPa
Rayure		Ecaillage
Composition chimique	Proportion de métaux conservée dans poudres/dépôts	
	[C] = 8% at / carbures (système de broyage des poudres)	

Figure 4: Propriétés des dépôts HEA réalisés par pulvérisation magnétron (Allihentrop)

Grace à leur nano-dureté, ces divers revêtements minces, amorphes ou HEA sont donc prometteurs comme alternatives au chromage dur.

REVÊTEMENTS NiW PAR GALVANOPLASTIE

Dans ce paragraphe, différents développements de dépôts amorphes par voie électrolytique seront décrits.

L'électrodéposition consiste à faire circuler un courant électrique au sein d'une solution appelée électrolyte entre deux électrodes: l'anode qui est le siège de la réaction d'oxydation et la cathode, siège de la réduction des ions du métal (ou de l'alliage) à déposer. Les conditions d'application (température, pH, densité de courant...) ainsi que la formulation de l'électrolyte régissent la teneur de l'alliage et ses propriétés intrinsèques.

L'absence de joint de grains et de précipités confèrent aux alliages amorphes de bonnes résistances à la corrosion. De par leur nature, les alliages NiW présentent ainsi de très bonnes résistances à la corrosion. La présence de tungstène renforce ces performances car celui-ci peut former, sous certaines conditions, une couche passive en surface «protectrice». La photo ci-dessous (Figure 5) représente trois dépôts d'alliage NiW de 10 µm sur acier bas carbone, peu oxydés après exposition de 1000 heures au brouillard salin.



Figure 5: Dépôts de NiW élaborés par électrodéposition après exposition de 1000 heures au brouillard salin

Les revêtements de NiW élaborés par électrodéposition peuvent présenter des contraintes internes importantes inhé-

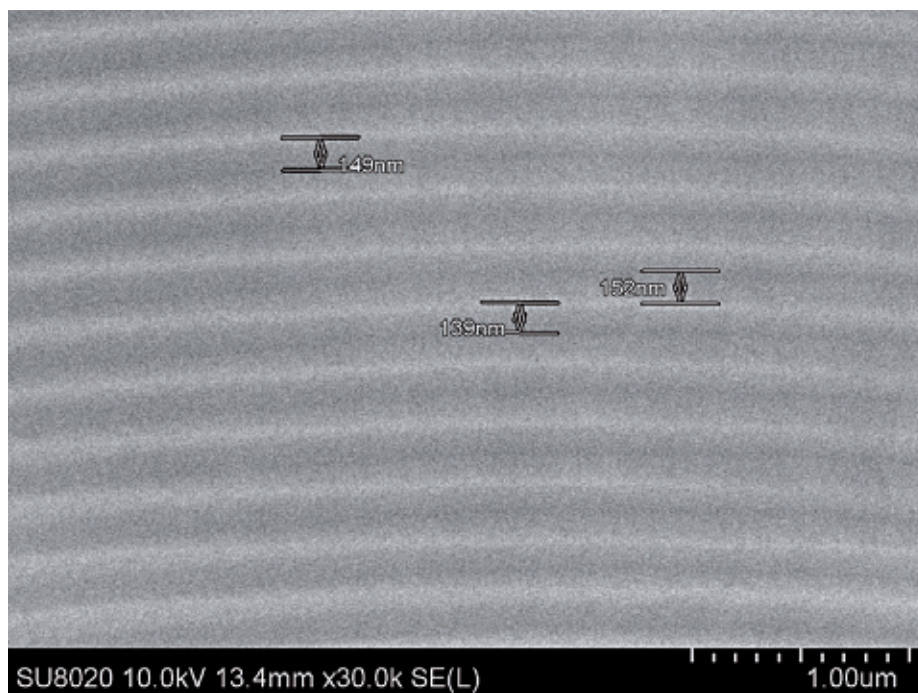


Figure 6: Multicouche NiW en régime pulsé

rentes aux conditions d'élaboration. Ces contraintes peuvent être responsables de la fissuration des dépôts, liées à la formation de dihydrogène et à son piégeage lors de la croissance du dépôt. Ce phénomène s'accroît lorsque l'épaisseur du dépôt augmente.

Pour contrer ces phénomènes, des conditions électriques spécifiques sont conseillées. En effet, les courants pulsés permettent de diminuer la présence de contraintes résiduelles dans le dépôt en imposant des temps de relaxation durant l'électrodéposition permettant ainsi de diminuer le dihydrogène inclus dans le revêtement.

Un exemple de multicouche élaboré sous régime pulsé est présenté sur la Figure 6.

Des épaisseurs de 50 µm ont ainsi pu être élaborées via ce nouveau mode de production d'électro-dépôt.

Les propriétés mécaniques des alliages NiW sont également prometteuses et peuvent être modifiées via des traitements thermiques de type recuit. Par exemple, la dureté d'un dépôt de NiW peut passer de 600 HV à 1100 HV grâce à un traitement thermique à 500 °C. Ce phénomène s'explique par la recristallisation des composés intermétalliques tels que Ni₄W et Ni₃W.

contrario, des températures plus élevées conduisent à des duretés plus faibles, liées à la croissance de la taille des grains cristallographiques.

REVÊTEMENTS HEA ÉPAIS PAR FUSION LASER

Des revêtements HEA épais (> 100 µm) peuvent être obtenus par fusion laser (laser melting ou laser alloying). La mise en alliage par fusion laser est un procédé de fabrication additive, permettant l'obtention de pièces (ou revêtements) denses en programmant le déplacement et la puissance d'un faisceau laser de haute énergie, sur base d'un fichier CAO.

Une encre composée du mélange des poudres métalliques (sans étape préliminaire de mécano-synthèse), dispersées dans un solvant alcoolique, et d'additifs organiques (anti-oxydant, anti-moussant, agent mouillant...) est tout d'abord déposée par spray-coating à froid sur un substrat acier bas carbone. Cette étape est effectuée à vitesse contrôlée permettant ainsi un contrôle précis de l'épaisseur déposée. Dans les conditions standard, l'épaisseur de ce revêtement est de l'ordre de 100 µm.

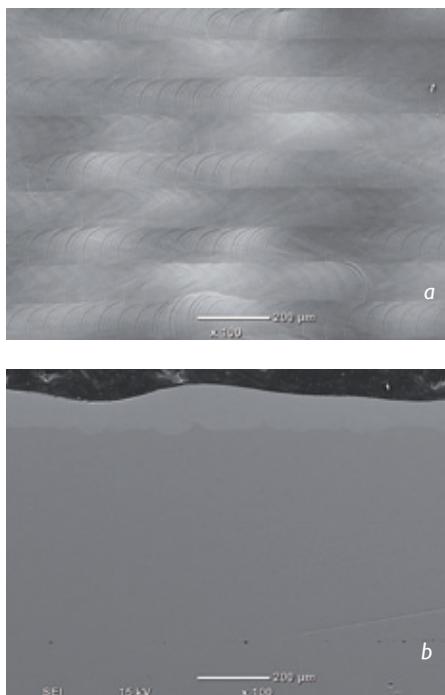


Figure 7: Observations MEB d'un revêtement HEA obtenu par fusion laser. a) observation de la surface; b) observation en coupe transversale (conditions laser: puissance 110 W, temps d'exposition 600 μ s)

Le revêtement final est ensuite obtenu par irradiation sous faisceau laser pulsé (longueur d'onde 1070 nm). Différents paramètres sont ajustables, et notamment la puissance laser, le temps d'exposition et la distance entre deux points successifs, permettant ainsi sur un seul substrat d'obtenir différents jeux de paramètres différents. Cette étape se fait dans une enceinte fermée, sous flux d'argon ou sous vide, afin de limiter au maximum l'oxydation des éléments métalliques. Le chauffage en continu du substrat métallique à 160°C pendant le traitement laser permet d'éviter la fissuration du revêtement et de conserver ainsi son intégrité.

Les revêtements sont obtenus par mélange quaternaire de poudres métalliques, le 5ème élément nécessaire à l'obtention d'un HEA, étant le fer qui est apporté par le substrat en acier.

La Figure 7 montre, à titre d'exemple, un revêtement HEA obtenu à partir du mélange quaternaire initial $\text{Co}_{29}\text{Cr}_{29}\text{Mo}_{14}\text{Ni}_{28}$.

Le revêtement obtenu ne présente aucun défaut ni en surface, ni sur l'épaisseur. Aucune délamination, ni porosité n'est observée à l'interface substrat / revêtement. L'épaisseur du revêtement est relativement homogène, autour de 60 μ m. Les mesures obtenues par MEB-EDS montrent une répartition également homogène des éléments, avec une composition moyenne de formule $\text{Co}_{22}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{11}\text{Ni}_{21}$. Les mesures d'anti-corrosion de ces revêtements sont en cours.

Interreg France-Wallonie-Vlaanderen UNION EUROPÉENNE EUROPESE UNIE

ALLIEMENTROP



Les revêtements de nickel chimique

i Umons
Prof. Véronique Vitry

Les dépôts de nickel chimique sont formés par la réduction de sels de nickel en phase aqueuse, comme les dépôts électrolytiques mais font appel à un réducteur chimique plutôt qu'à une source externe de courant pour cette réduction. Cette méthode de synthèse confère aux dépôts de nickel chimique plusieurs propriétés uniques et particulièrement intéressantes pour diverses applications industrielles :

- 1 homogénéité d'épaisseur et conformité dimensionnelle parfaite, le dépôt n'étant pas influencé par la répartition du courant dans la pièce à revêtir
- 2 revêtement de tous types de substrats, y compris non-conducteurs et de

- pièces de formes complexes
- 3 dureté élevée en raison de l'incorporation de phosphore ou de bore et de la nature amorphe à nanocristalline
- 4 excellente résistance à l'usure, surtout pour les dépôts contenant du bore.

Il existe plusieurs réducteurs permettant d'obtenir des dépôts chimiques de nickel. Parmi ceux-ci, l'hypophosphite de sodium est de loin le plus utilisé et mène à l'incorporation de phosphore dans le dépôt de nickel en formation. Les revêtements ainsi obtenus sont divisés en trois classes en fonction de leur teneur en phosphore :

- 1 les dépôts à bas phosphore de 1 à 5 % en masse

- 2 à moyen phosphore de 6 à 8 %
- 3 à haut phosphore de 9 à 12%.

Les dépôts à bas phosphore sont cristallins mais lorsque la teneur en cet élément augmente la cristallinité diminue et les dépôts à haut phosphore sont en général considérés comme amorphes. Les dépôts à bas phosphore possèdent une dureté supérieure aux autres dépôts de nickel-phosphore (de l'ordre de 700 HV_{100} contre 500 à 600 HV_{100}), en revanche, leur résistance à la corrosion est plus faible que celle des revêtements à haut phosphore qui sont avantagés par leur caractère amorphe et par leur haute teneur en phosphore qui favorise la passivation. Toutefois, les 3 classes