

# Comparaison de méthodes pour la détermination des contraintes résiduelles dans les revêtements électrochimiques

Virginie Moutarlier, Ingénieur d'Études au CNRS, Université de Franche-Comté, Institut UTINAM, Jean-Yves Hihn, Professeur à l'université de Franche-Comté, directeur adjoint de l'Institut UTINAM, Séverine Lallemand, Ingénieur d'Études à l'Université de Franche-Comté, Institut UTINAM, Julymar Rodriguez, Doctorante à l'Institut UTINAM, Jonathan Schoenleber, Post-doctorant à l'Institut UTINAM, Francis Touyeras, Maître de conférences à l'Université de Franche-Comté, Institut UTINAM

L'institut UTINAM\*, comme de nombreux acteurs industriels ou académiques du domaine des matériaux, est souvent confronté à des incertitudes lors de l'évaluation des contraintes internes dans les revêtements. Petite histoire de la mise en œuvre de différentes techniques de mesure pour un revêtement de nickel obtenu par quatre voies d'élaboration différentes donnant lieu à des contraintes de valeurs et de sens différents...

Comme pour les matériaux massifs, les contraintes résiduelles dans des revêtements sont « des contraintes multiaxiales statiques auto-équilibrées existant dans un système isolé de température uniforme et en l'absence de tout chargement extérieur »<sup>[1]</sup>. Elles vont donc provenir des hétérogénéités de déformation qui existent au sein du matériau, de l'interaction entre les différents champs de déplacement et de déformation des dislocations, impuretés, atomes dissous, lacunes...<sup>[2]</sup>. Cependant, si l'on retrouve bien trois types de contraintes souvent notées  $\sigma_I$ ,  $\sigma_{II}$  et  $\sigma_{III}$  en fonction de l'échelle sur laquelle elles agissent (de plusieurs grains à quelques atomes), la nature et l'histoire particulière des revêtements ont une très grande influence<sup>[3]</sup>. En effet, au-delà de la possibilité d'un refroidissement non uniforme ou d'une déformation plastique, ce sont les conditions d'élaboration qui sont déterminantes. Les étapes de germination et de croissance d'un dépôt électrochimique sont dépendantes des conditions opératoires (densité de courant, température...) et des composés présents dans l'électrolyte. Parmi ces derniers, on peut citer en particulier les familles d'additifs organiques qui sont chimisorbés à la surface et qui vont interagir avec les atomes métalliques. Il en résulte une organisation très différente de celle obtenue

par la voie thermo-métallurgique, avec des phénomènes variés comme la recristallisation, l'inclusion d'hydrogène, des défauts des réseaux... à l'origine des contraintes. L'ensemble de ces paramètres et leur influence sont résumés dans l'article de synthèse de Weil et al<sup>[4]</sup>. Pourtant, il est très rare de trouver des données quantitatives les concernant, malgré l'importance de la présence de contraintes dans les revêtements, et les défauts spécifiques que cela peut engendrer (figure 1). En effet, des contraintes de compression, si elles peuvent procurer une capacité relative d'autocicatrisation, peuvent également conduire à la perte de l'adhérence entre le substrat et le dépôt, à un décollement de ce dernier voire une exfoliation complète ou

partielle. À l'inverse, des contraintes en tension favorisent l'adhérence, mais sont à l'origine de fissures pour les revêtements à dureté élevée (chrome, nickel...) qui entraînent la perte de leurs propriétés fonctionnelles. En fait, il ne faut jamais perdre de vue que les substrats revêtus d'un dépôt métallique sont à considérer comme des matériaux composites, avec les difficultés propres aux composites. Ce dernier contient au moins deux matériaux différents, aux propriétés physiques différentes. L'une d'elles, le coefficient de dilatation thermique, joue un grand rôle dans l'apparition de contraintes résiduelles. En effet, lors d'un changement de température, deux matériaux aux coefficients de dilatation thermique différents, ils ne vont pas subir la même déformation. Or la déformation pour le matériau composite est globale, chaque matériau va donc se retrouver hors de son état d'équilibre, et subir une contrainte dite résiduelle, qui dépendra des différents coefficients thermiques, modules d'Young,

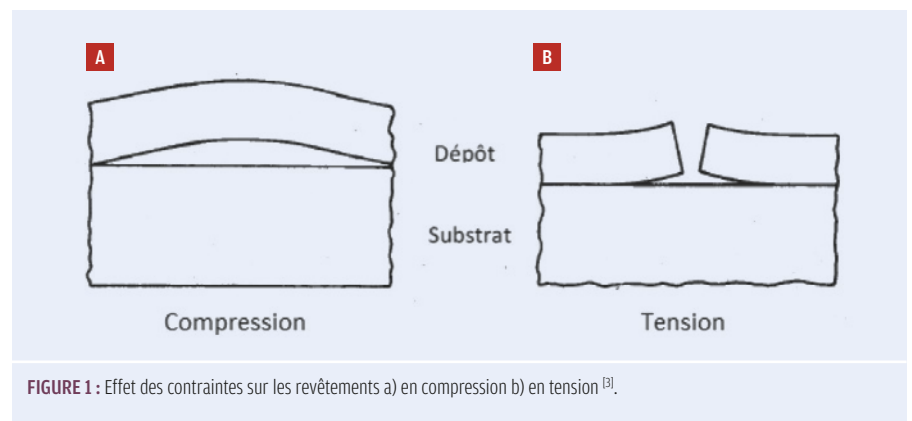
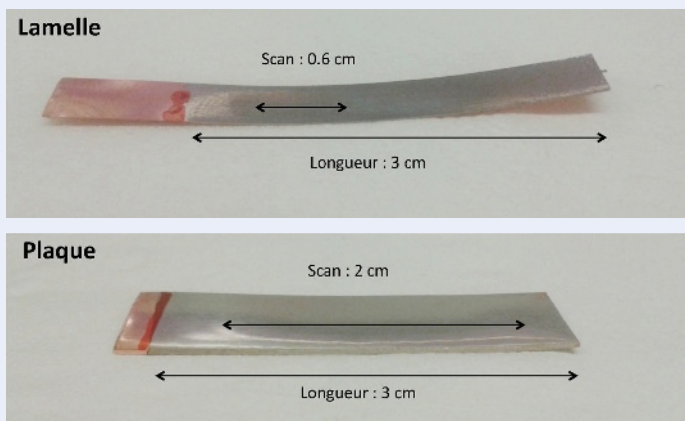


FIGURE 1 : Effet des contraintes sur les revêtements a) en compression b) en tension<sup>[3]</sup>.

\* Réparti sur plusieurs sites franc-comtois, l'institut Utinam UMR 6213 (Univers, transport, interfaces, nanostructures, atmosphère et environnement, molécules) est une unité mixte de recherche de l'université de Bourgogne Franche Comté et du CNRS réunissant plus de 140 personnes et travaillant sur la physique chimie au sens le plus large du terme.

	Conditions 1	Conditions 2	Conditions 3	Conditions 4
Températures	50°C	50°C	50°C	50°C
Durées	10 minutes	10 minutes	10 minutes	10 minutes
Densités de courant	CC : $J_c = 20 \text{ mA/cm}^2$	CP : $J_m = 20 \text{ mA/cm}^2 *$	CC : $J_c = 20 \text{ mA/cm}^2$	CP : $J_m = 20 \text{ mA/cm}^2 *$
Brillanterie O/N	Non	Non	Oui	Oui
Épaisseurs	~ 3 µm	~ 3 µm	~ 3 µm	~ 3 µm

**TABEAU 1 :** Conditions expérimentales d'obtention des revêtements électrochimiques de nickel. La densité de courant en CP est une valeur moyenne  $J_m = 20 \text{ mA/cm}^2$  ; courant de pic  $J_c = 100 \text{ mA/cm}^2$  ;  $t_{on} = 5 \text{ ms}$  ;  $t_{off} = 25 \text{ ms}$ .



**FIGURE 2 :** Zones de mesures des contraintes par profilomètre pour des substrats de cuivre en lamelles d'épaisseur 51 µm et en plaques d'épaisseur 500 µm.



**FIGURE 3 :** Analyseur pour déterminer l'écartement U entre les bilames.

coefficients de Poisson.

À cela s'ajoutent des particularités typiques de la voie électrochimique :

- Les coefficients de dilatation et d'élongation en fonction de la température peuvent être très différents entre le substrat et le revêtement. Un dépôt obtenu dans un bain travaillant à haute température peut donc se contracter différemment du substrat et donc entraîner des fortes contraintes entre les couches.
- Les revêtements obtenus par voie

électrochimique et en particulier tous les alliages sont généralement obtenus avec une structure cristallographique différente de celui de l'état thermodynamique. Ils sont qualifiés de métastables (stables en dehors de l'équilibre thermodynamique), et un traitement thermique, même léger comme un dégazage ou un revenu, vont lui permettre de rejoindre l'état d'équilibre avec de possibles changements de microstructures qui en résultent vont être

également à l'origine de contraintes à l'interface avec le substrat, qui lui ne varie pas.

• L'incorporation de nombreux éléments (hydrogène, hydroxydes, espèces carbonées...) peut également conduire à des systèmes présentant des microstructures différentes de celles attendues avec des matériaux massifs, et pouvant entraîner la présence de contraintes dans les mêmes conditions que précédemment.

Les mesures par diffraction des rayons X peuvent être employées pour déterminer les contraintes résiduelles dans les revêtements cristallisés. De nombreuses techniques indirectes peuvent également être utilisées pour des mesures globales des contraintes par déformation. Pour pouvoir comparer et discuter des différentes performances de ces techniques et de leurs limitations, nous proposons ici la description et la mise en œuvre de quatre techniques de mesure des contraintes (profilomètre, bilames, contractomètre et diffraction de rayons X) pour quatre conditions d'élaboration d'un revêtement de nickel, donnant lieu à des contraintes de valeurs et de sens différents.

## Conditions expérimentales d'élaboration des revêtements électrochimiques

Notre choix s'est porté sur un électrolyte facilement disponible permettant d'obtenir un revêtement cristallin. Nous avons choisi de déposer du nickel sur un substrat de cuivre au moyen d'un bain de Watts, qui présente de plus l'avantage d'être sensible à la forme de l'onde de polarisation (courant pulsé CP ou courant continu DC) comme à l'ajout d'additifs organiques (brillanteur).

- 300 g/L de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 50 g/L de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 30 g/L de  $\text{H}_3\text{BO}_3$

Les quatre conditions opératoires investiguées sont résumées dans le **tableau 1** (avec ou sans pulses de courant et avec ou sans brillanteur). Les conditions de courant pulsé ont été choisies de manière arbitraire pour entraîner une modification modérée des revêtements, alors que le brillanteur va entraîner des modifications plus nettes.

## Principes et mise en œuvre des techniques de mesure des contraintes

Plusieurs techniques de mesure des contraintes sont disponibles dans la littérature, parfois basées sur des principes très différents. Il s'agit des méthodes de

mesure des rayons de courbures entraînés par les tensions sur une seule face sur des substrats minces (profilomètre, bilames), des méthodes par déformation d'un spiral (contractomètre) et des méthodes par diffraction de rayons X qui ne s'adressent qu'aux matériaux cristallisés.

### Méthodes par mesures des rayons de courbure

Les mesures de courbure sont fréquemment utilisées pour déterminer les contraintes dans les revêtements métalliques. Lorsqu'une couche se trouve soumise à des contraintes bi-axiales alors qu'elle adhère à un substrat, elle exerce des forces sur celui-ci qui vont être capables de le déformer et de l'incurver s'il est suffisamment mince. Si son module d'Young est isotrope dans le plan du film, le substrat prend une forme sphérique. La modification du rayon de courbure résultant du dépôt est directement proportionnelle aux contraintes exercées, et sa mesure permet de calculer les variations des contraintes en fonction de l'épaisseur déposée. Deux dispositifs sont souvent rencontrés : le profilomètre et les bilames.

### Mesure par profilomètre

La courbure peut être mesurée en utilisant des méthodes de contact (profilométrie, jauges de contrainte...) ou sans contact direct (vidéo, balayage laser...). Nous utilisons pour cette étude un profilomètre pour mesurer les courbures [5]. La relation entre la contrainte moyenne du film et le rayon de courbure du substrat est donnée par la formule de Stoney [6]. Cette formule permet de déduire la contrainte macroscopique du film mince des courbures obtenues avant et après dépôt :

$$\sigma = \frac{E}{(1-\nu)} \frac{e_s^2}{6e_f} \left( \frac{1}{R_{av}} - \frac{1}{R_{ap}} \right) \text{ Eq.1}$$

Où :

$\sigma$  est la contrainte résiduelle dans le film.

$E$  et  $\nu$  sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du substrat.

$e_s$  et  $e_f$  sont les épaisseurs du substrat et du film.

$R_{av}$  et  $R_{ap}$  sont les rayons de courbure avant et après dépôt.

Toutefois, il est important de garder à l'esprit

que l'utilisation de cette relation implique un certain nombre d'hypothèses, tel que l'absence de contraintes de cisaillement, un état de contrainte équi-biaxial, une épaisseur et une rigidité du film faibles en comparaison du substrat, une très bonne adhésion du film sur le substrat ou encore un état géométrique et mécanique final du substrat identique à l'état initial (pas de plasticité introduite) [7, 8]. Les revêtements de nickel ont été déposés soit sur des lamelles de cuivre de 51  $\mu\text{m}$ , soit sur des plaques de cuivre de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur comme montré que la **figure 2**.

Les contraintes résiduelles macroscopiques des films minces de nickel ont été déterminées par la méthode des courbures, selon l'équation 1.

Avec :

$E$  module d'Young du cuivre = 120 GPa.

$\nu$  coefficient de Poisson du cuivre = 0.33.

$e_s$  épaisseur du cuivre = 51  $\mu\text{m}$  ou 500  $\mu\text{m}$ .

Les rayons de courbure avant  $R_{av}$  et après  $R_{ap}$  dépôt de nickel sont évalués à l'aide d'un profilomètre Dektak 150. L'appareil enregistre le déplacement vertical d'un stylet à pointe diamant (rayon de courbure de 12,5  $\mu\text{m}$  recommandé) avec une grande précision (résolution inférieure à 0,250  $\mu\text{m}$ ), en appliquant une force inférieure à 10 minutes pour éviter de dégrader le revêtement. La zone de mesure doit être représentative (de préférence au centre de l'échantillon) et assez longue (les 2/3 de la longueur de la plaque). Le film de nickel est déposé sur une seule face (l'autre face étant masquée). L'épaisseur du film doit être inférieure au dixième de l'épaisseur du substrat.

### Mesure par bilames

Les courbures liées aux contraintes dans un revêtement peuvent également être déterminées à l'aide de la technique des bilames. Il s'agit de deux lamelles métalliques masquées par une résine résistant au bain, sur les faces opposées. Lors du dépôt un écartement entre les lamelles a lieu dû à l'état de contraintes. Si la contrainte se fait en tension, les faces revêtues seront courbées et à l'extérieur. Si au contraire la contrainte est en compression, les faces revêtues s'incurveront dans le sens opposé et les faces masquées se retrouveront à l'extérieur.

La formule de Stoney modifiée est utilisée pour déterminer la valeur de la contrainte résiduelle :

« Les mesures de courbure sont fréquemment utilisées pour déterminer les contraintes dans les revêtements métalliques. »

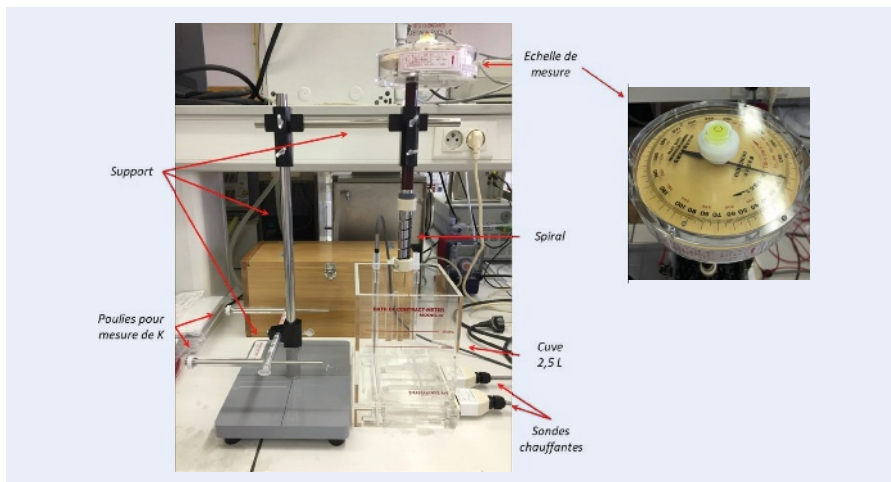


FIGURE 4 : Dispositif expérimental pour la détermination des contraintes par déformation d'un spiral (contractomètre).

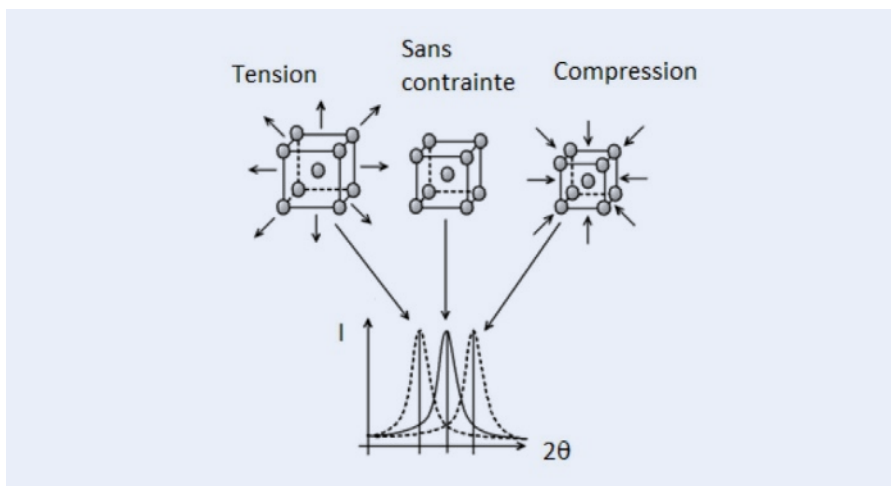


FIGURE 5 : Représentation des contraintes en compression ou en tension pour la méthode par diffraction de rayons X.

$$\sigma = E \frac{e_s^2}{e_f} \frac{1}{6R} \quad \text{avec } R = \frac{L^2}{2\delta} \quad \text{Eq.2}$$

$$\sigma = E \frac{e_s^2}{e_f} \frac{\delta}{3L^2}$$

Où :  
 $\sigma$  est la contrainte résiduelle dans le film  
 $E$  est le module d'élasticité du substrat  
 $e_s$  et  $e_f$  sont les épaisseurs du substrat et du film  
 $\delta$  est la moitié de l'écartement entre les deux lamelles  
 $L$  est la longueur de la lamelle

Des études indiquent qu'il est nécessaire d'introduire dans le calcul des contraintes résiduelles, une correction d'élasticité ( $M$  = module d'élasticité du dépôt / module d'élasticité du substrat) prenant en compte le dépôt sur le substrat [9] :

$$\sigma = E \frac{e_s^2}{e_f} \frac{\delta}{3L^2} M \quad \text{Eq.3}$$

Les revêtements de nickel sont déposés sur les bilames en cuivre/béryllium. Les dimensions des lamelles sont 76 mm de longueur, 5 mm de largeur et 51  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La formule utilisée pour déterminer les valeurs des contraintes du nickel est l'équation 3. Avec :  
 $E$  module d'élasticité du substrat de cuivre = 120 GPa  
 $e_s$  épaisseur de la lamelle = 0,051 mm  
 $L$  longueur de la lamelle = 76 mm  
 $e_f$  épaisseur de film déterminée par pesée en mm  
 $\delta$  moitié de l'écartement entre les deux lamelles en mm

$M$  correction d'élasticité prenant en compte le dépôt de nickel sur le cuivre

$M = E_{\text{dépôt Ni}} / E_{\text{substrat Cu}} = 214 \text{ GPa} / 120 \text{ GPa} = 1.78$   
 L'épaisseur du film est déterminée par pesée avant et après dépôt :  $e_f = \Delta m / (S \times \rho)$  avec la surface  $S = 7.6 \text{ cm}^2$  et la masse volumique de Ni  $\rho = 8,9 \text{ g/cm}^3$ . Un analyseur présenté sur la figure 3, va permettre d'obtenir l'écartement entre les lamelles  $U$ , avec  $\delta = 1/2 U$ .

### Méthode par déformation d'un spiral Contractomètre

Bien qu'elle ait été inventée en 1949 par Brenner et Senderoff, la méthode par contractomètre à spiral reste peu répandue dans les laboratoires et les industries. Son composant principal est une bande d'acier inoxydable qui a la forme d'une hélice. La surface intérieure de cette hélice est revêtue avec une résine ou du PTFE, alors que la surface extérieure reste accessible à l'électrolyse. Pendant la formation du revêtement, l'hélice dont une extrémité est fixe alors que l'autre est restée libre, va se déformer progressivement. Une contrainte compressive aura pour résultat de resserrer l'hélice, une contrainte en tension aura pour effet de la dérouler. Il est alors possible de mesurer l'angle formé entre la position initiale et la position finale, qui va dépendre de la valeur des contraintes et de l'épaisseur des dépôts [10, 11]. Les dépôts sont réalisés sur des spiraux en inox de 0,15 ou 0,2 mm d'épaisseur et les valeurs de contraintes sont mesurées lorsque la pièce se trouve dans le bain (mesure d'un angle en tension ou compression).

Ainsi, la valeur de la contrainte sera déterminée avec la formule suivante :

$$\sigma = \frac{K \cdot \alpha}{d} \quad \text{Eq.4}$$

Où :  
 $d$  est l'épaisseur du dépôt déterminée par pesée (masse initiale du spiral - masse finale)  
 $\alpha$  est la déviation en degré mesurée directement sur le contractomètre :  
 $\alpha+$  en tension et  $\alpha-$  en compression  
 $K$  est un facteur calibré pour le spiral d'épaisseur de 0,15 mm, avec dans notre cas  $K = 11$

Avec ce montage, les constantes de calibration  $K$  des substrats sont déterminées à l'air libre avant chaque manipulation une fois le spiral mis en place sur le support, puis, une fois celui-ci dans le bain, l'angle de mesure est positionné sur  $0^\circ$  permettant de suivre

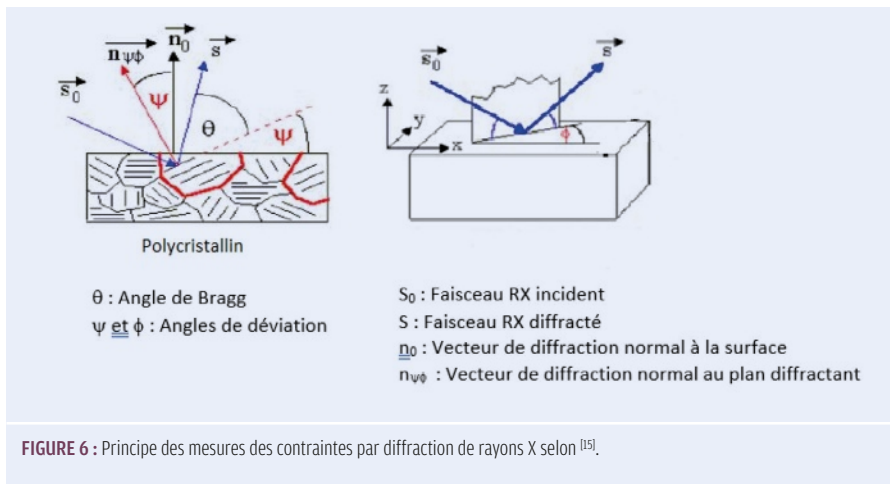


FIGURE 6 : Principe des mesures des contraintes par diffraction de rayons X selon [15].

l'évolution des contraintes au cours de l'expérience. Le spiral utilisé est choisi en fonction de son épaisseur (0,15 ou 0,2 mm) par rapport à la gamme de valeurs de contraintes à mesurer. À la fin des expériences, l'angle final est noté avant de sortir la pièce du bain et les valeurs de contraintes peuvent être déterminées à partir de l'épaisseur déterminée à partir de la masse et de la densité. Cette détermination aurait été possible à partir de l'épaisseur mesurée par Fluorescence X. Les dépôts de nickel seront réalisés directement dans la cellule du contractomètre (figure 4).

**Méthode par diffraction des rayons X**

Lorsque les revêtements sont cristallins, il est possible de déterminer les contraintes par diffraction des rayons X [12, 13, 14]. La méthode consiste à envoyer des rayons X sur un échantillon à différents angles d'incidence. Comme les déformations ont pour effet de modifier les paramètres de maille du réseau cristallin, et notamment les distances inter-réticulaires entre les plans cristallins, il est possible de mesurer cette distance qui est proportionnelle à l'amplitude de la contrainte. En effet, les rayons X diffusés par les atomes de l'échantillon, interfèrent entre eux. Pour une incidence donnée correspondant à une distance inter-réticulaire, les interférences deviennent constructives et on enregistre alors un pic de diffraction pour un plan cristallographique (h, k, l). L'ensemble des pics correspond à un diffractogramme qui est la signature cristalline de l'échantillon. La loi qui régit la diffraction des rayons X est la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Eq.5}$$

Où :  
 $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X monochromatique  
 $d$  est la distance inter-réticulaire du plan d'indice (h, k, l) qui diffracte  
 $\theta$  est l'angle d'incidence des rayons X  
 Les contraintes sont les forces internes à la matière. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter-réticulaires  $d$  et donc décaler la position des pics (figure 5). Si l'on mesure le décalage des pics, on peut en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ainsi, la déformation du réseau cristallin est définie par :

$$\varepsilon = (d - d_0) / d_0 \quad \text{Eq.6}$$

Où :  
 $d_0$  est la distance inter-réticulaire sans déformation  
 $d$  est la distance inter-réticulaire après déformation  
 Les plans diffractants sont les plans parallèles à la surface de l'échantillon : on ne peut donc mesurer que les contraintes perpendiculaires à la surface. Or, en général, les contraintes sont anisotropes et plutôt parallèles à la surface. Il faut donc rompre la géométrie classique de Bragg-Brentano, pour que le vecteur de diffraction soit incliné par rapport à la surface. La méthode d'inclinaison utilisée au laboratoire fait varier le vecteur de diffraction d'un même plan

(h, k, l), d'un angle Psi et Phi, comme illustré sur la figure 6.

La déformation est reliée aux contraintes présentes dans le matériau par la loi des  $\sin^2 \psi$  obtenus à partir des équations de la mécanique des milieux continus :

$$\varepsilon_{\psi\phi} = \frac{1}{2} S_2 \sigma_\phi \sin^2 \psi + \frac{1}{2} S_2 \tau_\phi \sin 2\psi + 2 S_1 \sigma_\phi \quad \text{Eq.7}$$

Où :  $\frac{1}{2} S_2 = (1 + \nu_{hkl})/E_{hkl}$  et  $S_1 = \nu_{hkl}/E_{hkl}$   
 Avec :  
 $\nu_{hkl}$  : coefficient de poisson  
 $E_{hkl}$  : module d'Young  
 $\varepsilon_{\psi\phi}$  : déformation du réseau cristallin  
 $\sigma_\phi$  : tenseur des contraintes principales  
 $\tau_\phi$  : tenseur des contraintes de cisaillement  
 $\psi$  : angle entre la normale et le faisceau diffracté

En représentant le décalage du pic en fonction de  $\sin^2 \psi$  et en connaissant les coefficients d'élasticité de l'échantillon, la valeur de la contrainte pourra être déterminée. La relation  $\varepsilon_{\psi\phi} = f(\sin^2 \psi)$  est l'équation d'une ellipse avec :  
 Pente de l'ellipse :  $\frac{1}{2} S_2 \sigma_\phi$   
 Origine de l'ellipse :  $2 S_1 \sigma_\phi$   
 Écartement de l'ellipse :  $\frac{1}{2} S_2 \tau_\phi \sin 2\psi$   
 En pratique, un dépôt de nickel est réalisé sur plaque de cuivre de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les mesures pour la détermination des contraintes par DRX ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D8 Discover (tube en cobalt,  $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$ ) en utilisant la méthode des  $\sin^2 \psi$ .

Le pic de diffraction du nickel (331) a été sélectionné. Les déviations de la position du pic ( $d$ ) par rapport à sa position théorique ( $d_0$ ), dans les différentes directions  $\psi$ , ont été déterminées afin de tracer la courbe  $\varepsilon = (d - d_0) / d_0 = f(\sin^2 \psi)$  selon l'équation 7. La pente de la courbe  $\varepsilon = f(\sin^2 \psi)$  est  $\frac{1}{2} S_2 \sigma$  avec  $\frac{1}{2} S_2 = (1 + \nu) / E$ , soit  $\frac{1}{2} S_2 = 6.13 \cdot 10^{-6}$ ,  $E =$  module d'Young du revêtement de nickel = 214 GPa,  $\nu =$  coefficient de poisson du nickel = 0.312. L'origine de la courbe  $\varepsilon = f(\sin^2 \psi)$  est  $2 S_1 \sigma$  avec  $S_1 = -\nu / E$ , soit  $2 S_1 = -3 \cdot 10^{-6}$ .

**Résultats expérimentaux : détermination des contraintes dans un revêtement de nickel par les différentes méthodes**

**Observation des différents revêtements**

En premier lieu, les revêtements de nickel ont été caractérisés à l'aide du microscope

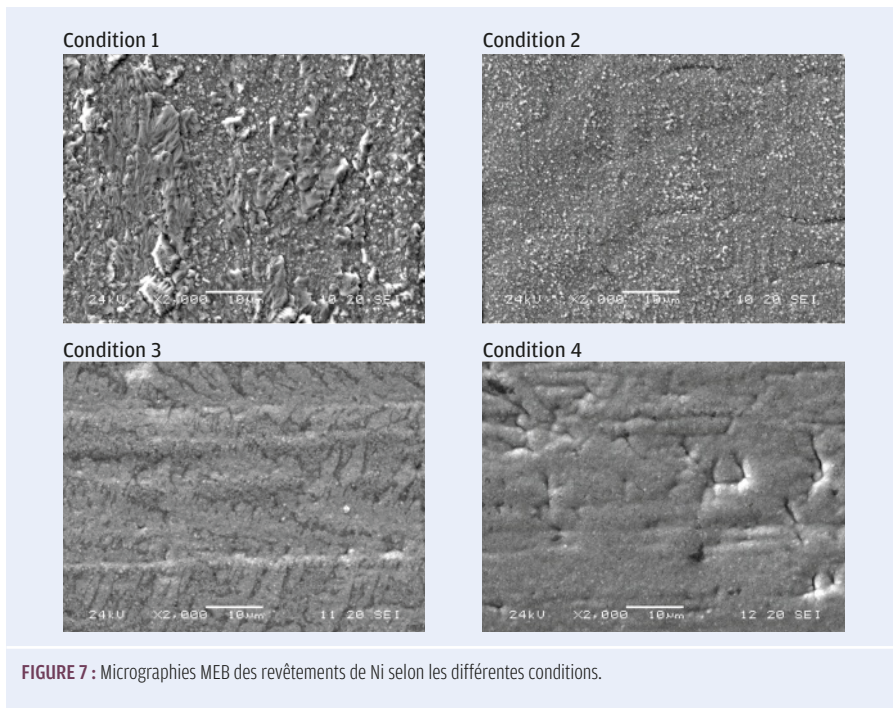


FIGURE 7 : Micrographies MEB des revêtements de Ni selon les différentes conditions.

électronique à balayage (MEB) pour observer l'influence des conditions opératoires sur la morphologie des dépôts. Les micrographies MEB sont présentées sur la **figure 7**. Pour les revêtements de nickel sans brillant, on observe une diminution de la taille des grains lors de l'emploi du courant pulsé (conditions 2) par rapport au courant continu (conditions 1). Cette observation est également visualisée avec l'ajout de brillant (conditions 4 par rapport aux conditions 3). De plus, l'ajout de brillant dans le bain de Watts induit la formation de dépôts de nickel avec des défauts importants.

### Mesure des contraintes à l'aide du profilomètre

Les contraintes résiduelles du revêtement de nickel déposé sur lamelles de cuivre (épaisseurs de 51 µm) ou sur plaques de cuivre (épaisseur de 500 µm) ont été déterminées par la méthode des courbures, en utilisant le profilomètre. Les valeurs sont données dans les **tableaux 2 et 3**. Les mesures ont été plus délicates sur les lamelles que sur les plaques de cuivre. Le rayon de courbure est plus important sur les lamelles impliquant une saturation rapide lors de la mesure. Le scan doit être plus court sur lamelles pour éviter cette saturation (**figure 2**) :

- Scan de 0,6 cm sur lamelles de 3 cm de longueur (2/10<sup>e</sup> de la longueur).
- Scan de 2 cm sur plaques de 3 cm de longueur (2/3 de la longueur).

Seules les plaques de cuivre (500 µm épaisseur) ont été utilisées pour toutes les conditions de revêtement. Les contraintes pour les conditions 1 et 2 sont en tension (contraintes positives). Avec l'ajout de brillant (conditions 3 et 4), les contraintes deviennent compressives (valeurs négatives). Des études confirment les états de contraintes compressives en présence d'additifs et la relaxation de ces contraintes en l'absence d'additifs [16].

### Mesure des contraintes à l'aide des bilames

Les mesures des contraintes par la méthode des bilames sont des mesures rapides et simples et les résultats sont présentés dans le **tableau 4** avec toutes les valeurs brutes des écartements et les épaisseurs nécessaires pour corriger la valeur obtenue. Comme précédemment, les contraintes sont en tension pour les conditions 1 et 2 : les dépôts de nickel sont à l'extérieur des bilames. Pour les conditions 3 et 4 (avec brillant), les dépôts sont

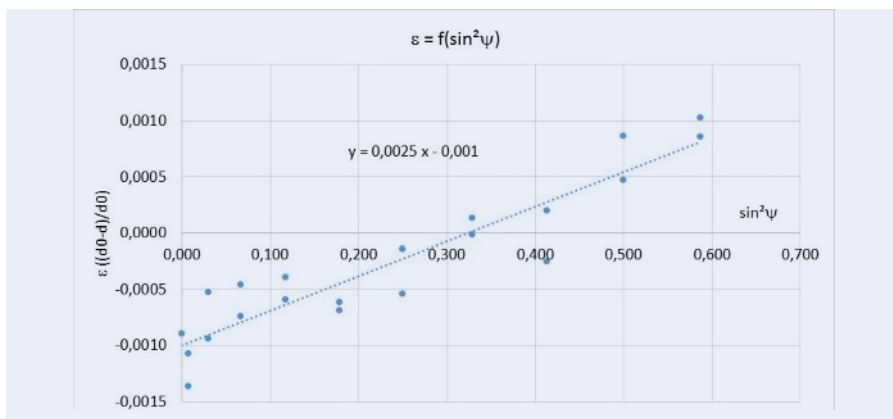


FIGURE 8 : Courbe  $\epsilon = f(\sin^2 \psi)$  pour les conditions 1.



FIGURE 9 : Comparaison des contraintes résiduelles des dépôts de Ni sous 4 conditions opératoires et déterminées par quatre méthodes : profilomètre, bilames, contractomètre et DRX.

à l'intérieur des bilames : les contraintes sont compressives. De plus, nous retrouvons une diminution des contraintes résiduelles lors de l'utilisation des courants pulsés.

### Mesure des contraintes par déformation d'un spiral

La détermination des contraintes par contractomètre s'avère plus délicate : la déviation angulaire doit être stable pour collecter avec précision l'angle de déformation du spiral, et les frottements de l'aiguille sur son axe peuvent être gênants. Les valeurs des contraintes obtenues sont regroupées dans le **tableau 5**. Elles présentent les mêmes tendances que celles déterminées par les méthodes des rayons de courbures, même si cette fois le substrat est en acier. Les mesures dans les conditions 2 présentent un écart-type important, illustrant la difficulté de reproductibilité de cette méthode. Il faut noter que de meilleurs résultats ont été obtenus par notre laboratoire avec cet équipement, mais avec des revêtements plus épais dans le cadre d'étude sur le chromage dur ou d'électroformages. Nous sommes peut-être ici dans la limite basse de l'exploitation de l'équipement. D'autre part, il est également possible, après la gamme de préparation préconisée par le fournisseur, d'ajouter une sous-couche de nickel préalablement au dépôt pour s'affranchir des éventuels problèmes d'adhésion. Dans ce cas cependant, la mesure des épaisseurs par fluorescence X ne pourra pas être utilisée pour des dépôts contenant du nickel.

### Mesure des contraintes par diffraction des rayons X

Les dépôts étant cristallins, il est possible de déterminer les contraintes résiduelles par diffraction de rayons X. À titre d'exemple, la **figure 8** représente la déformation  $\epsilon$  en fonction de  $\sin^2\psi$  pour les conditions 1. Selon l'équation 7, la pente ( $\frac{1}{2} S_2 \sigma$  avec  $\frac{1}{2} S_2 = 6.13 \cdot 10^{-6}$  pour le nickel) et l'ordonnée à l'origine de la droite ( $2 S_1 \sigma$  avec  $2 S_1 = -3 \cdot 10^{-6}$  pour le nickel) vont permettre de déterminer la valeur de la contrainte  $\sigma$ .

Ces calculs sont répétés pour les 4 revêtements et l'ensemble des résultats est présenté dans le **tableau 6**. Les valeurs obtenues mettent en évidence des évolutions, en fonction des conditions opératoires, similaires à celles observées avec les autres méthodes (effet de l'onde de polarisation et des additifs). Les valeurs déterminées par DRX sont toutefois plus élevées en valeur absolue.

Sur lamelles (51 $\mu\text{m}$ )	Conditions 1	Conditions 2
Mesure 1	75 MPa	76 MPa
Mesure 2	100 MPa	91 MPa
Moyenne	87 MPa $\pm$ 13 MPa	84 MPa $\pm$ 8 MPa

TABLEAU 2 : Contraintes résiduelles déterminées par profilométrie sur substrat de 51  $\mu\text{m}$  (équation 1).

Plaques (500 $\mu\text{m}$ )	Conditions 1	Conditions 2	Conditions 3	Conditions 4
Mesure 1	160 MPa	157 MPa	-101 MPa	-91 MPa
Mesure 2	170 MPa	149 MPa	-109 MPa	-85 MPa
Moyenne	165 MPa $\pm$ 5 MPa	153 MPa $\pm$ 8 MPa	-105 MPa $\pm$ 4 MPa	-88 MPa $\pm$ 3 MPa

TABLEAU 3 : Contraintes résiduelles déterminées par profilométrie sur substrat de 500  $\mu\text{m}$  (équation 1).

	Conditions 1		Conditions 2		Conditions 3		Conditions 4	
Écartement brut U (mm)	35	26	30	29	15	15	11	10
Épaisseur ( $e_f$ $\mu\text{m}$ )	3	3,3	3,3	3,2	4,1	4,2	3,5	3,4
Contraintes (MPa) $\sigma$	187	175	146	146	-59	-57	-50	-46
Moyenne (MPa) $\sigma$	181 $\pm$ 6 MPa		146 $\pm$ 0 MPa		-58 $\pm$ 1 MPa		-48 $\pm$ 2 MPa	

TABLEAU 4 : Contraintes résiduelles déterminées avec les bilames (équation 3).

	Conditions 1		Conditions 2		Conditions 3		Conditions 4	
Angle de déviation ( $^\circ$ )	69	64	55	84	-46	-58	-25	-25
Épaisseur (d $\mu\text{m}$ )	4,1	3,6	3,7	3,5	4,1	3,7	2,9	3,0
Contraintes (MPa) $\sigma$	185	195	163	264	-123	-172	-95	-92
Moyenne (MPa) $\sigma$	190 $\pm$ 7 MPa		231 $\pm$ 71 MPa		-148 $\pm$ 35 MPa		-93 $\pm$ 3 MPa	

TABLEAU 5 : Contraintes résiduelles déterminées par contractomètre (équation 4).

Conditions 1	Conditions 2	Conditions 3	Conditions 4
370 MPa $\pm$ 21 MPa	315 MPa $\pm$ 20 MPa	-435 MPa $\pm$ 22 MPa	-275 MPa $\pm$ 18 MPa

TABLEAU 6 : Contraintes résiduelles déterminées par diffraction des rayons X (équation 7).

	Bilames	Contractomètre
Temps typique d'une mesure	20 min	60 min
Fréquence d'une mesure	2/h	1/jour
Prix des consommables	3 \$	75 \$ (réutilisable)
Prix du système de mesure	250 \$	1000 \$

TABLEAU 7 : Comparatifs entre les méthodes bilames et contractomètre [20].

## Bilan comparatif

Les valeurs des contraintes obtenues par les quatre méthodes mises en œuvre : profilomètre, bilames, contractomètre et DRX sont regroupées dans la **figure 9**. Pour toutes ces techniques, on constate une évolution similaire en fonction des conditions opératoires d'électrodéposition. Il existe néanmoins une différence nette entre les valeurs absolues des contraintes obtenues par diffraction de rayons X et les trois autres méthodes (rayons de courbures et spiral). En effet, les mesures par DRX sont réalisées à partir d'un pic de diffraction normalement en l'absence d'orientation préférentielle, et donc dépendant uniquement des orientations à l'intérieur des grains, alors que celles obtenues par les méthodes des courbures et spiral englobent la totalité du dépôt [18, 19]. La méthode par rayons de courbure est simple de mise en œuvre, non destructive et applicable à tout matériau (amorphe et cristallin). Cette méthode nécessite de connaître les caractéristiques mécaniques du substrat. Elle donne une représentation moyenne sur l'ensemble du film (toutes les phases, zones amorphes, joints de grains, amas de défauts...). La technique utilisant le profilomètre est apparue plus délicate que celle par bilames, car l'estimation de la courbure nécessite une maîtrise des paramètres de la longueur de mesure : mesure avant et après dépôt exactement à la

même position, au milieu de l'échantillon et sur une longueur représentative (2/3 de la longueur). Il s'avère qu'il n'est toujours pas facile de respecter ces conditions. À l'inverse, la lecture de la courbure à l'aide de l'analyseur pour les bilames est facile et rapide. Toutefois, la lecture des graduations est moins précise. Enfin, la mesure par contractomètre est très lourde pour sa mise en œuvre, comme le montre le **tableau 7** [20]. De plus, elle semble plus adaptée aux revêtements d'épaisseur plus importante, mettant en jeu les forces nécessaires aux mouvements des mécanismes. Il est important de noter que ces deux dernières méthodes sont les seules à être approuvées par l'American Society for Testing Metals Standards.

La méthode par diffraction de rayons X est plus sophistiquée à mettre en œuvre car elle nécessite l'utilisation d'un diffractomètre de rayons X, mais elle ne donne des résultats que pour les régions cristallisées. Elle ne fonctionne donc pas du tout pour les revêtements amorphes. D'autre part, si cette méthode est jugée très précise, elle impose de connaître les caractéristiques mécaniques des revêtements et des plans étudiés. Celles-ci ne sont pas toujours connues précisément et sont souvent supposées égales à celles du matériau massif. Enfin, cette technique est limitée par la profondeur de pénétration (quelques  $\mu\text{m}$ ), et on n'a pas toujours accès à l'interface.

## Bibliographie

- [1] J. Barralis, L. Castex, G. Mader, « *Précontraintes et traitements superficiels* ». Techniques de l'ingénieur, traité matériaux métalliques, M 1 180.
- [2] J.G. Tweedale, « *Mechanical properties of metals* », Ed G. Allen, London 1964, pp 69-70.
- [3] S. Armyanov, G. Sotirova-Chakarova, « *Internal stress in electrodeposited Cobalt, Nickel and their alloy : part 1* », Metal Finishing, 90(11) (1992) pp61-71.
- [4] R. Weil, « *Origins of stress in electrodeposits* », Plating 60 (1970) (part 1, techniques de mesure), Plating 61 (1971) (part 2, paramètres influents), Plating 61 (1971) (part 3, théories et bibliographie).
- [5] M. Zecchino et al., « *Thin film stress measurement using Dektak stylus profiler* », Veeco Instrument.
- [6] G.G. Stoney, « *The tension of metallic films deposited by electrolysis* », Proc R. Soc. London Ser. A., 82 (1909) 172-17.
- [7] S. Shiri et al., « *Evaluation of Stoney equation for determining the internal stress of DLC thin films using an optical profiler* », Surface and Coatings Technology (2016).
- [8] X. Feng et al., « *On the Stoney formula for a thin film/substrate system with nonuniform substrate thickness* », Journal of Applied Mechanics 74 (2007) 1276-1281.
- [9] F. Leaman, « *Methods and Formulas to determine internal deposit stress in applied metallic coatings* », NASF Surface Technology White Papers 79 (2015) 1-11.
- [10] Deposit stress analyzer, Stress measurement method applicable for thin coatings, [www.specialtytest.com](http://www.specialtytest.com).
- [11] Plating tester B-72W1-YTC300 Spiral Contract-Meter set (JIS/ASTM).
- [12] I. Noyan et al., « *Residual Stress* », Springer-Verlag, NY, 1987.
- [13] B.D. Cullity et al., « *Elements of X-Ray diffraction* », 2nd Edition, Addison-Wesley Publication, MA, 1978.
- [14] H.P. Klug et al., « *X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials* », 2nd Edition, Wiley, NY, 1974.
- [15] PS Prevey - ASM International, ASM Handbook., 1986 - shotpeener.com.
- [16] A.M. El-Sherik et al., « *Stress measurements in nanocrystalline Ni electrodeposits* », Journal of Alloys and Compounds 389 (2005) 140-143.
- [17] I. Muzushima et al., « *Residual stress in Ni6W electrodeposits* », Electrochimica Acta 51 (2006) 6128-6134.
- [18] N. Durand et al., « *Evolution des contraintes résiduelles dans des films minces W en fonction de l'irradiation* », Journal de physique 4 (1994) 25-34.
- [19] V. Branger et al., « *Détermination des contraintes résiduelles et de la microstructure intra-granulaire dans des films minces de W déposés par pulvérisation magnétron* », Journal de physique 7 (1997) 1247-1260.
- [20] G. Richardson et al. « *Comparative study of three internal stress measurements methods* », AESF Electroforming Symposium, 1997, San Diego.