



HAL
open science

Influence de la nanostructuration sur le comportement à la corrosion de revêtements multicouches élaborés par PVD

Andréa Perez

► **To cite this version:**

Andréa Perez. Influence de la nanostructuration sur le comportement à la corrosion de revêtements multicouches élaborés par PVD. Autre. Université de La Rochelle, 2011. Français. NNT : 2011LAROS334 . tel-00697016

HAL Id: tel-00697016

<https://theses.hal.science/tel-00697016>

Submitted on 14 May 2012

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

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



Université de La
Rochelle



Laboratoire d'Études des Matériaux en Milieux
Aggressifs

ÉCOLE DOCTORALE Sciences pour l'Environnement Gay Lussac

THÈSE

présentée par :

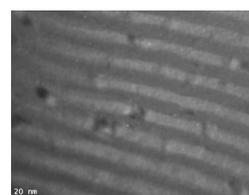
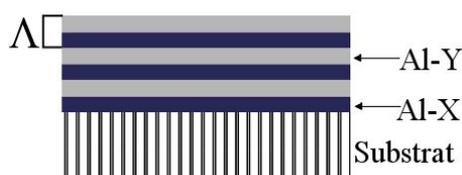
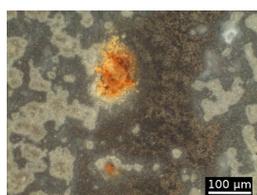
Andréa Perez

soutenue le : **21 Octobre 2011**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de La Rochelle**

Discipline : **Sciences des Matériaux**

Influence de la nanostructuration sur le comportement à la corrosion de revêtements multicouches élaborés par PVD



JURY :

Christine BLANC

Professeur, ENSIACET-CIRIMAT, Université de Toulouse, Rap-
porteur

Albano CAVALEIRO

Professeur, Université de Coimbra, Rapporteur

Isabelle AUBERT

Maître de Conférences, LMP Université de Bordeaux

Alain BILLARD

Professeur, LERMPs Université Technologique de Belfort-
Montbéliard

Frédéric SANCHETTE

Professeur, Université Technologique de Troyes

Juan CREUS

Maître de Conférences-HDR, LEMMA Université de La Rochelle,
Directeur de thèse

Sébastien TOUZAIN

Professeur, LEMMA Université de La Rochelle, Co-Directeur de
thèse

Remerciements

Ce mémoire est le résultat de trois années de travail durant lesquelles j'ai pu apprécier de nombreuses collaborations qui m'ont aidée à avancer dans cette thèse et son évolution.

Je tiens tout d'abord à remercier Xavier Feugas en tant que directeur du laboratoire, pour m'avoir accueillie. Je tiens également à le remercier pour les discussions sur la partie mécanique, et m'avoir fait découvrir le monde de la déformation. Merci d'avoir pris le temps de m'expliquer des notions dont je n'avais pas la moindre idée de leur existence.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Merci à Alain Billard d'avoir accepté d'être président du jury, et merci aux deux rapporteurs Albano Cavaleiro et Christine Blanc pour leurs remarques et questions sur mon travail qui m'ont permis d'aller plus loin dans mes réflexions.

Je remercie également Isabelle Aubert et Frédéric Sanchette d'avoir évalué mes travaux de recherche et accepté d'être présents pour la soutenance.

Toute la discussion qui a suivie la soutenance a été très intéressante et m'a permis de prendre en considération d'autres points de vues sur mon travail. Merci à tous.

Je remercie également la communauté d'agglomération qui a financé mon travail pendant trois ans, ainsi que l'ANR pour avoir financé le projet Nanoprotect qui est le projet support de ma thèse.

En ce qui concerne le projet Nanoprotect, je remercie vivement tous les participants de ce projet avec qui j'ai pu collaborer pendant trois ans.

Merci à Alain Billard d'avoir accepté d'élaborer plusieurs de mes propositions d'architectures multicouches, et d'avoir répondu à mes questions. Je le remercie également ainsi que ses collaborateurs du LERMPS pour m'avoir accueillie plusieurs semaines pour m'initier aux mystères de la PVD.

Merci à Frédéric Sanchette pour les différents échantillons qu'il a pu élaborer, ainsi que pour les discussions que nous avons pu avoir, tant à l'ICMCTF qu'au cours de ma thèse sur différents points tels que l'EBPVD ou encore les corrections de l'article.

Merci à Yves Gachon et Christian Allély d'avoir fourni de la matière pour mon étude.

Merci à Egle Conforto pour les (nombreuses) séances MEB, les interminables heures passées au PIPS et son aide pour l'analyse des résultats.

Les deux personnes qui m'ont le plus apporté au cours de ces années sont mes deux directeurs de thèse, Juan Creus et Sébastien Touzain. Ce fut un grand plaisir de travailler avec vous, j'ai beaucoup apprécié votre encadrement et votre présence à chaque fois que j'en évoquai le besoin. Grâce à vous j'ai énormément appris et vous suis très reconnaissante de ces trois années passées au laboratoire.

Je tiens ensuite à remercier tout spécialement Cyril et Christelle, pour leur aide immense, et grâce à qui les manipulations ont toutes pu être finies dans les périodes de rush. Vive les densités de piqûres, vive la reproductibilité des manipulations ! Et paf, les multicouches...

Merci à Gégé, toujours là pour servir. Grâce à toi j'ai redécouvert les joies des disquettes, de windows 3.1, et de DOS avec la souris qui marche pas. Mais sans toi, "mon pote Gégé", les manipulations n'auraient pas eu le même charme.

La suite des remerciements va à toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler au cours de ma thèse. Mohammed R., qui m'a beaucoup guidée au début de ma thèse, et aidée à m'immerger dans mon sujet. Merci pour ce début de thèse que tu as su faciliter grâce à ta patience.

Cathy, ma collègue de bureau, pour m'avoir "supportée" pendant tout ce temps, avec les lapins crétins, les disputes avec mon ordinateur, mes problèmes existentiels avec le chat et le reste.

Les trois secrétaires/gestionnaires : Danielle, Martine et Isabelle, sans qui je n'aurais pas pu travailler aussi sereinement. Vous faites un travail qui n'est peut être pas suffisamment reconnu pour faire fonctionner un laboratoire. Merci pour votre présence, et pour les discussions dans le couloir et dans votre bureau.

Gigi pour les conseils DRX, les powerpoints animés, les mails d'anniversaire ... que d'animation dans ma boîte

mail !

Jamaa pour le coach en jogging, le soutien en "problèmes d'appartement en tous genre", les petites pauses thé, les discussions sur tout et rien et ta présence de manière générale.

Merci à Stéphanie également, pour les discussions avec toi le matin et le soutien que tu as pu m'apporter.

Merci à Bruno pour les conseils en tout genre, les petits trucs pour les manip', les petits trucs aussi pour mes manip' en plastique recyclé, le soutien moral et les discussions sur mon business. Merci également d'avoir essayé encore et encore de faire un porte-échantillons pour les éprouvettes de traction.

Merci à Stéphane, qui a eu pitié de moi avec la scie à archet, et qui bien malgré lui a aussi dû supporter mes crétineries ;)

Merci à tous les doctorants :

Esaïe pour les discussions sur Latex

Ludo, Simon (on prend l'apéro ?), Choukri, Dang Dan (toujours souriant), Abdelali (un immense merci pour la chamarrure), Loïc, Aurélie (pour le soutien félin), Benoît.

Merci à Ilanith pour son soutien et les discussions dans nos bureaux, c'était très agréable de pouvoir discuter avec toi. Merci à Mathieu pour ses bonjours du matin et les discussions sur la rédaction et le reste. Et merci pour la chamarrure !

Je souhaite également remercier "les chimistes d'en face" :

Hervé (vive tes blagues, vive le piano), Manu (quel rire communicatif) on a passé de bons moments à la cafet', au ciné...

Virginie pour ton soutien moral, apporté pendant la thèse. Merci pour les conseils, les soirées entre filles, les pauses cafés en Pascal, notre début à Surdo'Rei, les longues ballades en bord de mer, le reste et tellement plus...

Sortons maintenant du cadre universitaire, je souhaite remercier les petits plaisirs qui m'ont accompagnée et permis d'évacuer le stress pendant la thèse :

Merci à l'ensemble de Surdo'Rei et vive le samba !

Un merci particulier à Armelle, Flo et Cocotte pour tous les moments que l'on passe ensemble le jeudi soir, que de bons souvenirs.

Merci à Anne, pour les cours de piano. Les quelques heures que j'ai passé avec toi au piano ont été d'un enrichissement extraordinaire. Dès que j'ai du temps je m'y remets !

Merci aux lapins crétins et sur ce sujet je n'aurai qu'un mot à rajouter :

BWAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAHHHHHHHHH!!

Je souhaite également remercier mes amis qui n'ont pas le plaisir d'habiter à La Rochelle, mais qui sont tout de même présents dans ma vie.

Adrien : merci pour ta présence depuis "toujours". Tu me comprends mieux que personne, et ça fait toujours du bien de pouvoir t'appeler pour discuter.

Camille : ma partenaire de délires, à peu près aussi déjantée que moi..

Nadège : courage ma belle, on peut le faire !! Les anniversaire en août, les nouvel an, les fou-rires sur les bancs de l'amphi... les études avec toi c'était que du bonheur, et nous voilà en thèse....

Aliénor : j'ai trouvé en toi une personne aussi portée sur les crétineries que moi. Merci pour les échanges de stickers panini, merci pour ces fous rires aux doctoriales.

Merci également à Nicole d'avoir accepté de relire mon manuscrit pour traquer les fautes et les phrases améliorables.

Pour finir, mes derniers remerciements (mais pas des moindres) vont à ma famille.

Merci à mes parents et ma soeur : Vous aussi m'avez toujours soutenue, et vous avez toujours cru en moi. Malgré mes doutes et mes crises de "je vais jamais y arriver" bisannuelles... Merci pour votre présence de tous les jours, pour les délires en famille, les discussions en baleinien, les visionnages en boucle de pixar, et le reste, l'ineffable.

Merci à tante Catherine sans qui je n'en serai probablement pas là aujourd'hui.

Merci à Thibault. Tu ne m'a pas seulement soutenue, malgré mes doutes, mes appréhensions, mon stress, mes crises d'angoisse... Tu m'as fait rire de manière quasi-quotidienne, tu as cru en moi. Tu as su t'insérer dans ma vie de thésarde, chose pas évidente. Merci pour tout.

Table des matières

Introduction	13
Chapitre 1 : Etat de l'art	19
1.1 L'aluminium et ses propriétés	19
1.1.1 Propriétés du film passif	21
1.1.2 Adsorption et absorption des chlorures au sein du film passif	21
1.1.3 Formation des piqûres	22
1.1.4 Potentiel de piqûres	23
1.1.5 Vitesse et croissance de piqûres	25
1.1.6 Piqûres métastables	26
1.1.7 Morphologie des piqûres	26
1.2 Techniques de dépôts	29
1.2.1 PVD magnétron	29
1.2.2 Electron Beam Physical Vapour Deposition (EBPVD)	31
1.2.3 Caractéristiques des dépôts PVD	32
1.2.4 Corrosion de l'aluminium déposé par PVD	34
1.3 Revêtements à base d'aluminium	34
1.3.1 Microstructure	34
1.3.2 Propriétés mécaniques	36
1.3.3 Comportement électrochimique	37
1.4 Corrosion de revêtements multicouches	42
1.5 Bilan	44
Chapitre 2 : Méthodes Expérimentales	55
2.1 Elaboration des dépôts	55
2.1.1 Pulvérisation assistée par magnétron	56
2.1.2 EBPVD	57
2.2 Techniques de caractérisation	58
2.2.1 Topographie, morphologie et composition	58
2.2.2 Microstructure et propriétés mécaniques	61
2.3 Techniques électrochimiques et techniques de vieillissement	64
2.3.1 Montage électrochimique	64
2.3.2 Courbes de polarisation	64
2.3.3 Potentiel-Temps (48h)	65
2.3.4 Essais de vieillissement accéléré en chambre climatique de type Brouillard Salin	65
Chapitre 3 : Etude d'alliages monocouches associés au projet	71
3.1 Bilan de travaux antérieurs	71
3.1.1 Etude du comportement des métaux de référence	71
3.1.2 Revêtements à base de métaux purs	76
3.1.3 Revêtements d'alliages d'aluminium Al-X (alliages binaires)	82
3.1.4 Revêtements d'alliages d'aluminium ternaires et quaternaires	90
3.2 Revêtements monocouches étudiés	96
3.2.1 Al-Mo et Al-Mn	96
3.2.2 Al-Mg et Al-Zn	101
3.3 Conclusion	110

Chapitre 4 : Architectures multicouches	121
4.1 Bilan de travaux antérieurs	121
4.1.1 Architectures multicouches Al/Mn	121
4.1.2 Architectures multicouches Al-Mn/Al-Gd	132
4.2 Architectures multicouches étudiées	134
4.2.1 Architectures Al-Zn/Al-Mo	135
4.2.2 Architectures Al-Mg/Al-Mo et Al-Mg/Al-Mn	141
4.3 Bilan global des architectures multicouches	157
Chapitre 5 : Etude de la réactivité d'une architecture multicouches après déformation	161
5.1 Déformation du substrat acier non revêtu	161
5.2 Etude de la déformation du substrat revêtu d'aluminium	162
5.3 Etude de la déformation du substrat revêtu de l'architecture multicouches Al-Mn/Al-Mg 320 cycles	166
5.4 Etude de la réactivité des revêtements après déformation	170
5.4.1 Propriétés électrochimiques	170
5.4.2 Immersions de 48h	173
5.5 Conclusion	178
Conclusion	181
Annexes	185

Table des figures

1.1	Diagramme potentiel-pH de l'aluminium pur	19
1.2	Structure du film passif de l'aluminium	21
1.3	Schéma du mécanisme de corrosion par piqûres de l'aluminium	23
1.4	Potentiel de piqûres de différents alliages en fonction du PZC de l'alliage	24
1.5	Différentes étapes de croissance d'une piqûre	25
1.6	Périmètres de piqûres extrapolés par ordinateur pour différents potentiels dans des revêtements d'aluminium en milieu 0,1M NaCl désaéré.	27
1.7	Schéma d'une piqûre formée sur de l'aluminium.	27
1.8	Illustration du développement de piqûres sur de l'aluminium anodisé.	28
1.9	Schéma du principe de la pulvérisation cathodique	30
1.10	Schéma du principe de l'EBPVD	31
1.11	Représentation schématique des trois modes de croissance des couches minces	32
1.12	Schéma représentant la densité n d'îlots en fonction de θ (couverture en monocouche) pendant une croissance tridimensionnelle	32
1.13	Diagramme de structure de zone pour des couches épaisses obtenues par évaporation	33
1.14	Evolution de la microstructure de revêtements déposés par pulvérisation en fonction de la teneur en éléments d'alliage	35
1.15	Evolution de la dureté de revêtements Al-Mo en fonction de la teneur en molybdène	37
1.16	Comportement anodique d'alliages d'aluminium évalué en milieu KCl 0,1M	38
1.17	Exemple de composition d'un film anodique pour des alliages Al-Mo	39
1.18	Représentation schématique du SRIM	40
1.19	Evolution du temps d'apparition de rouille rouge en fonction du pourcentage massique en magnésium pour des revêtements Al-Mg déposés sur acier	42
1.20	Schéma représentant les mécanismes de corrosion de revêtements multicouches	43
2.1	Méthodologie employée au cours de l'étude.	55
2.2	Photo de l'enceinte de pulvérisation cathodique assistée par magnétron du LERMPS	56
2.3	Schéma de l'enceinte de pulvérisation assistée par magnétron d'HEF	57
2.4	Schéma de l'enceinte EBPVD	57
2.5	Micrographies optiques d'un échantillon	59
2.6	Micrographies MEB	59

2.7	Réalisation de lames minces	60
2.8	Principe de fonctionnement du PIPS	61
2.9	Illustration de la loi de Bragg	61
2.10	Positionnement de l'échantillon par rapport au détecteur EBSD	62
2.11	Cône de diffraction et formation des lignes de Kikuchi	63
2.12	Cotes d'une éprouvette de traction (en mm).	63
2.13	Représentation schématique du montage électrochimique.	64
2.14	Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle semi-logarithmique)	65
2.15	Norme automobile CCT1 utilisée pour les tests en brouillard salin en mode cyclique.	65
3.1	Courbes de polarisation de l'acier	71
3.2	Diffractogramme d'un revêtement d'aluminium.	72
3.3	Cartographie EBSD et taille de grains	72
3.4	Courbes de polarisation des différents revêtements d'aluminium	73
3.5	Evolution du potentiel et de la résistance de polarisation de l'aluminium déposé sur acier	74
3.6	Micrographie optique de rouille rouge en surface du revêtement d'aluminium, en lumière polarisée.	75
3.7	Répartition des piqûres en classes de diamètre et micrographie de piqûres	75
3.8	Spectres Raman effectués au centre de deux piqûres différentes sur de l'aluminium après immersion de 48h.	76
3.9	Evolution des propriétés électrochimiques des revêtements Al-N en fonction de la teneur en azote.	77
3.10	Courbes de polarisation de revêtements Al-N 22 % et 30 % at.	78
3.11	Courbes de polarisation des alliages Al-C, Al-Si et Al-Si-C-N	78
3.12	Evolution des propriétés mécaniques des revêtements Al-C, Al-Si-C et Al-Si-C-N	79
3.13	Courbes de polarisation des revêtements à base de métaux purs et métaux dopés	80
3.14	Dureté (a) et contraintes internes (b) des métaux en fonction du type de revêtement.	81
3.15	Structure cristallographique des revêtements en fonction de la teneur en éléments d'alliage.	83
3.16	Evolution des propriétés électrochimiques des alliages Al-X avec X plus noble que l'aluminium	83
3.17	Courbes de polarisation des revêtements Al-Ti et Al-Cr après une heure d'immersion en milieu salin.	84
3.18	Courbes de polarisation des revêtements à 20 % massiques	85
3.19	Evolution de la dureté en fonction de la teneur en éléments d'alliage.	86
3.20	Evolution de la microstructure en fonction de la teneur en élément d'alliage.	87
3.21	Evolution des propriétés électrochimiques en fonction de l'élément d'alliage.	87
3.22	Courbes de polarisation de certains revêtements Al-Y et Al-Gd	88
3.23	Comparaison des courbes de polarisation des revêtements à 40 % massiques en éléments d'alliage	89
3.24	Evolution de la dureté des revêtements en fonction de la teneur en éléments d'alliage.	89
3.25	Courbes de polarisation des revêtements Al-V-Y après une heure d'immersion en milieu salin.	91
3.26	Courbes de polarisation des revêtements Al-V-Gd après une heure d'immersion en milieu salin.	91

3.27	Evolution de la dureté en fonction de la teneur en yttrium et en gadolinium.	92
3.28	Courbes de polarisation des revêtements ternaires à base d'aluminium et de molybdène	93
3.29	Evolution de la dureté en fonction de la teneur en yttrium ou en gadolinium.	93
3.30	Courbes de polarisation des revêtements ternaires Al-Mn-Gd après une heure d'immersion.	95
3.31	Courbes de polarisation des revêtements quaternaires Al-inox.	96
3.32	Diffractogramme des revêtements Al-Mo (à gauche) et Al-Mn (à droite).	97
3.33	Dureté des revêtements Al-Mo et Al-Mn.	97
3.34	Evolution des propriétés électrochimiques des revêtements Al-Mo et Al-Mn	98
3.35	Courbes de polarisation de revêtements Al-Mo et observation optique	98
3.36	Evolution du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation du revêtement Al-Mo 8 % at .	99
3.37	Evolutions du potentiel et de la résistance de polarisation des revêtements Al-Mn sur verre	100
3.38	Micrographies MEB sur des alliages Al-Mn	100
3.39	Diffractogrammes des revêtements Al-Mg (a,b).	102
3.40	Diffractogrammes des revêtements Al-Zn déposés sur verre en mode symétrique.	103
3.41	Dureté des revêtements monocouches avec des éléments d'addition moins nobles que l'aluminium.	103
3.42	Evolution des propriétés électrochimiques en fonction de la teneur en zinc.	104
3.43	Evolution des propriétés électrochimiques des revêtements Al-Mg.	105
3.44	Evolution du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation pour des revêtements Al-Zn.	106
3.45	Micrographie optique du revêtement Al-Zn 9 % at. en lumière polarisée.	106
3.46	Micrographies optiques des revêtement Al-Zn 16 %at. (a) et 19 % at. (b) en lumière polarisée.	107
3.47	Diffractogramme du revêtement Al-Zn 16 % at. après immersion en milieu NaCl 50g/L.	107
3.48	Mécanisme de corrosion du zinc [Odnevall 95].	108
3.49	Image MEB de la morphologie de la simonkolléite (a) et spectre EDS de la simonkolléite (b).	108
3.50	Evolution de l'apparition de rouille rouge en fonction du nombre de cycles en brouillard salin	109
3.51	Evolution du potentiel d'abandon d'alliages Al-Mg en fonction du temps.	109
3.52	Echelle des potentiels de dissolution en milieu salin.	111
3.53	Echelle des duretés.	112
4.1	Diffractogrammes des revêtements Al/Mn.	122
4.2	Courbes de polarisation des architectures multicouches Al/Mn avec $e_{Al}=e_{Mn}$ et micrographie optique	123
4.3	Potentiel d'abandon et résistance de polarisation des architectures multicouches Al/Mn avec $e_{Al}=e_{Mn}$	123
4.4	Micrographies MEB de nAlMn1, nAlMn2, nAlMn3 et nAlMn4 après immersion longue durée	124
4.5	Spectres Raman effectués sur le revêtement multicouches nAlMn3 après 48h d'immersion	124
4.6	Courbes de polarisation des architectures multicouches Al/Mn avec $e_{Al}<e_{Mn}$, et micrographie optique	125

4.7	Potentiel d'abandon et résistance de polarisation des architectures multicouches Al/Mn avec $e_{Al} < e_{Mn}$	125
4.8	Micrographies MEB des revêtements nAlMn7, nAlMn8 et micrographie optique de nAlMn9 après 48h d'immersion	126
4.9	Courbes de polarisation des architectures multicouches Al/Mn avec $e_{Al} > e_{Mn}$	127
4.10	Potentiel d'abandon et résistance de polarisation des architectures multicouches Al/Mn avec $e_{Al} > e_{Mn}$	127
4.11	Micrographie MEB de nAlMn5 après 48h d'immersion en milieu salin.	128
4.12	Courbes de polarisation des revêtements avec une épaisseur constante des couches d'aluminium 12 nm (a) et 25 nm (b).	128
4.13	Evolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation des revêtements avec une épaisseur d'aluminium constante.	129
4.14	Courbes de polarisation des revêtements avec une épaisseur constante des couches de manganèse	130
4.15	Evolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation des revêtements avec une épaisseur de manganèse constante (12 nm)	131
4.16	Evolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation des revêtements avec une épaisseur de manganèse constante (25 nm)	131
4.17	Evolution de la dureté des architectures multicouches Al-Mn/Al-Gd 1-4 (a) et 5-8 (b).	133
4.18	Courbes de polarisation des revêtements Al-Mn/Al-Gd 1-4 et Al-Mn/Al-Gd 5-8	133
4.19	Exemple des architectures Al-X/Al-Y	134
4.20	Diffractogrammes des revêtements Al-Zn/Al-Mo et Al-Mo/Al-Zn	135
4.21	Evolution de la dureté des revêtements Al-Zn/Al-Mo et Al-Mo/Al-Zn	136
4.22	Fractographies des revêtements multicouches Al-Mo/Al-Zn	137
4.23	Exemples de courbes de polarisation pour l'architecture multicouche Al-Zn/Al-Mo	137
4.24	Propriétés électrochimiques des revêtements multicouches Al-Zn/Al-Mo et des revêtements multicouches Al-Mo/Al-Zn	138
4.25	Proposition de mécanisme de corrosion pour les architectures multicouches Al-Zn/Al-Mo	139
4.26	Proposition de mécanisme de corrosion pour les architectures multicouches Al-Mo/Al-Zn	139
4.27	Evolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation des architectures multicouches Al-Zn/Al-Mo et Al-Mo/Al-Zn 15 nm	140
4.28	Photographies de l'aspect de surface des revêtements Al-Zn/Al-Mo 15 nm et Al-Mo/Al-Zn 15 nm	141
4.29	Diffractogrammes des architectures multicouches Al-Mo/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mo	141
4.30	Diffractogrammes des architectures multicouches Al-Mn/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mn	142
4.31	Evolution de la largeur à mi-hauteur de la raie (111) de l'aluminium des revêtements en fonction de la période.	142
4.32	Evolution de la dureté des revêtements Al-Mo/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mo	143
4.33	Evolution de la dureté des revêtements Al-Mn/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mn	144
4.34	Fractographie MEB de revêtements multicouches Al-Mg/Al-Mn	144

4.35	Micrographies MET de l'architecture Al-Mn/Al-Mg 15 nm.	145
4.36	Exemple de courbe de polarisation des architectures Al-Mo/Al-Mg.	145
4.37	Evolution des propriétés électrochimiques des architectures multicouches Al-Mo/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mo	146
4.38	Proposition de mécanisme de corrosion pour les architectures Al-Mg/Al-Mo	147
4.39	Proposition de mécanisme de corrosion pour les architectures Al-Mo/Al-Mg	147
4.40	Exemple de courbe de polarisation des architectures Al-Mn/Al-Mg.	147
4.41	Evolution des propriétés électrochimiques des architectures multicouches Al-Mn/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mn	148
4.42	Proposition de mécanisme de corrosion pour les architectures Al-Mg/Al-Mn	149
4.43	Proposition de mécanisme de corrosion pour les architectures Al-Mn/Al-Mg	149
4.44	Evolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation des architectures multicouches Al-Mo/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mo 15 nm	150
4.45	Photographies des états de surface des revêtements Al-Mo/Al-Mg 15 nm et Al-Mg/Al-Mo 15 nm	151
4.46	Schéma du mécanisme de corrosion de l'architecture Al-Mg/Al-Mo 15 nm.	151
4.47	Evolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation des architectures multicouches Al-Mg/Al-Mn	152
4.48	Evolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation des architectures multicouches Al-Mn/Al-Mg	153
4.49	Observations MEB et analyses EDS de piqûres en surface des revêtements Al-Mg/Al-Mn et Al-Mn/Al-Mg	154
4.50	Spectres Raman de boémite (a) et de haussmanite (b) obtenus sur deux piqûres en surface du revêtement Al-Mn/Al-Mg 60 nm.	155
4.51	Proposition d'un mécanisme de corrosion pour les revêtements Al-Mg/Al-Mn et Al-Mn/Al-Mg	156
5.1	Courbe de traction de l'acier non revêtu.	161
5.2	Taux d'érouissage de l'acier en fonction de la déformation plastique (a) et de la contrainte (b).	162
5.3	Observation MEB et schéma représentant des bandes de glissement sur l'acier	162
5.4	Courbe de traction de l'acier revêtu d'aluminium comparée à celle de l'acier non revêtu.	163
5.5	Taux d'érouissage de l'acier revêtu d'aluminium	163
5.6	Micrographies MEB du revêtement d'aluminium après déformation.	164
5.7	Schéma de l'apparition de dislocations dans le système acier/aluminium.	165
5.8	Densité de fissures sur le revêtement d'aluminium déposé sur acier après déformation.	165
5.9	Courbe de traction de l'acier revêtu du revêtement multicouches.	166
5.10	Taux d'érouissage de l'acier revêtu de l'architecture multicouches	167
5.11	Micrographies MEB du revêtement multicouches après déformation.	168
5.12	Micrographies MEB de l'éprouvette de traction d'acier revêtu du multicouche après déformation	169
5.13	Schéma du système revêtement multicouches/substrat acier	169

5.14	Evolution de la densité de fissures en surface du revêtement multicouches	170
5.15	Evolution des propriétés électrochimiques du revêtement aluminium en fonction de la déformation.	171
5.16	Evolution des propriétés électrochimiques du revêtement aluminium en fonction de la déformation.	172
5.17	Courbes de polarisation du revêtement multicouches avant déformation et après déformation 0,5%.	172
5.18	Evolution des propriétés électrochimiques du revêtement multicouches	173
5.19	Evolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation (b) du revêtement d'aluminium avant et après déformation	174
5.20	Observations au microscope optique (a) et analyses MEB/EDS (%at.) en surface des revêtements aluminium (b) après déformation 0,5% et immersion 48h.	174
5.21	Observations au microscope optique en lumière polarisée et analyses Raman de produits de corrosion du fer en surface de l'aluminium après déformation 0,5% et immersion de 48h.	175
5.22	Observation au microscope optique (a) et analyses MEB/EDS (b) en surface des revêtements aluminium après déformation 1,5% après immersion de 48h.	175
5.23	Evolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation du revêtement multicouches avant et après déformation	176
5.24	Analyses MEB/EDS en surface des revêtements multicouches avant déformation et après déformation 0,5%	176
5.25	Analyses MEB/EDS en surface des revêtements aluminium après déformation 1,5%.	177
5.26	Mécanisme de corrosion du revêtement Al-Mn/Al-Mg 15 nm sans déformation (a), après déformation 0,5% (b) et après déformation 1,5% (c).	178
A.1	Diffractogrammes des revêtements Al-V	185
A.2	Diffractogrammes des revêtements Al-Ti	185
A.3	Diffractogrammes des revêtements Al-Cr	186
A.4	Diffractogrammes des revêtements ternaires Al-V-Gd.	186
A.5	Diffractogrammes des revêtements ternaires Al-V-Y.	186
A.6	Diffractogrammes des revêtements ternaires Al-Mo-Gd (a) et Al-Mo-Y (b).	187
A.7	Evolution des propriétés électrochimiques des revêtements Al-Cr.	188
A.8	Evolutions des propriétés électrochimiques des revêtements Al-Si (a) et Al-Zr (b).	188
A.9	Evolution des propriétés électrochimiques des revêtements Al-Ti.	189
A.10	Evolution des propriétés électrochimiques des revêtements Al-V.	189
A.11	Evolution des propriétés électrochimiques des revêtements Al-Y (a) et Al-Ce (b).	190
A.12	Evolution des propriétés électrochimiques des revêtements Al-Gd	190
A.13	Courbes de polarisation des alliages Al-Mo et Al-Mn	191
A.14	Courbes de polarisation des alliages Al-Mg	192
A.15	Courbes de polarisation des alliages Al-Zn	192
A.16	Préparation des éprouvettes de traction	193

Liste des tableaux

1.1	Potentiel de piqûres de l'aluminium dans différentes solutions	23
1.2	Propriétés électrochimiques d'un revêtement d'aluminium.	34
2.1	Paramètres de dépôts du LERMPS.	56
2.2	Paramètres de dépôts d'HEF.	57
2.3	Paramètres de dépôts élaborés par EBPVD.	58
3.1	Propriétés électrochimiques des revêtements de référence après une heure d'immersion.	74
3.2	Composition des revêtements dopés.	76
3.3	Propriétés électrochimiques des revêtements à base de métaux purs et métaux dopés après une heure d'immersion en milieu salin.	79
3.4	Conditions d'élaboration et propriétés électrochimiques des revêtements à base de molybdène.	81
3.5	Composition des revêtements avec des éléments d'alliage plus nobles que l'aluminium.	82
3.6	Composition des revêtements avec des éléments d'alliage moins nobles que l'aluminium.	86
3.7	Composition des revêtements ternaires avec du vanadium et de l'yttrium ou du gadolinium.	90
3.8	Composition des revêtements ternaires avec du molybdène et de l'yttrium ou du gadolinium.	92
3.9	Composition des revêtements avec des éléments d'alliage moins nobles que l'aluminium.	94
3.10	Composition des revêtements Al-inox.	95
3.11	Composition des revêtements avec des éléments d'alliage plus nobles que l'aluminium.	96
3.12	Composition des revêtements avec des éléments d'alliage moins nobles que l'aluminium.	101
3.13	Rapport Al/Mg en différents endroits de la surface du revêtement avant et après immersion.	110
4.1	Caractéristiques des architectures multicouches Al/Mn.	121
4.2	Paramètres d'élaboration des architectures multicouches Al-Mn/Al-Gd.	132
4.3	Structure des architectures multicouches.	134
4.4	Composition des architectures Al-Zn/Al-Mo, Al-Mg/Al-Mo et Al-Mg/Mn.	135
4.5	Résultats des analyses ICP sur une solution d'immersion.	155
5.1	Valeurs des paramètres délimitant le stade transitoire et le stade continu.	162
5.2	Valeurs des paramètres délimitant le stade transitoire et le stade continu.	164
5.3	Valeurs des paramètres délimitant le stade transitoire et le stade continu.	167

Introduction

L'acier est un matériau de structure très répandu et très utilisé de nos jours puisque en effet, en 2010 la production annuelle d'acier a été de 1,414 millions de tonnes [Walters 11]. Cependant, la corrosion de ce dernier peut rapidement fragiliser les structures dans lesquelles il est employé.

A l'heure actuelle, il est vivement conseillé de trouver des solutions pour limiter ou éviter la corrosion de l'acier. Des normes ont été mises en place dans ce sens pour la construction de bâtiments (norme européenne EN 1993 [AFNOR 05]). Les conditions d'utilisation sont de plus en plus sévères, ce qui implique le développement de techniques de protection d'efficacité améliorée.

La protection de l'acier peut se faire par plusieurs méthodes. L'une d'elles est liée au traitement de surface réalisé sur l'acier. Les revêtements électrolytiques sont actuellement largement utilisés dans le domaine de l'anticorrosion, et ils peuvent être divisés en deux catégories suivant la protection offerte : cathodique ou anodique. Les revêtements ayant une protection cathodique vis à vis de l'acier sont le zinc, l'aluminium, le magnésium et le cadmium. Ces revêtements déposés sur l'acier vont se placer en anode et placer l'acier en cathode. Ainsi, ces revêtements vont se corroder préférentiellement, c'est ce qui est appelé une protection sacrificielle. Dans cette configuration de nombreux travaux sont menés pour ralentir la dissolution de ces revêtements afin d'accroître leur durée de vie.

Les revêtements conférant une protection anodique vis à vis de l'acier sont par exemple le chrome et le nickel. Ces deux métaux sont plus nobles que l'acier et forment des films passifs stables, qui leur confère une très bonne résistance à la corrosion dans la plupart des milieux corrosifs. En cas de défauts dans le revêtement, l'acier ne sera cependant plus protégé.

Les procédés électrolytiques produisent des quantités importantes de déchets et le traitement de ces déchets contenant des métaux lourds peut être compliqué à mettre en oeuvre. De plus, lors de l'élaboration de ces revêtements, des sels métalliques sont utilisés, et certains sont dits cancérigènes [Queruel 08]. Le projet REACH (Registration, Evaluation, Authorization, CHemicals) vise à limiter les substances néfastes pour l'environnement, dans la continuité de la réglementation RoHS (Restriction of the use Of Hazardous Substances). Les revêtements électrolytiques, de par la production de déchets et l'utilisation de sels métalliques cancérigènes, sont fortement concernés par le projet REACH [Queruel 08].

Depuis une dizaine d'années, des alternatives aux dépôts électrolytiques sont recherchées [Navinsek 99, Legg 96]. Les dépôts PVD (Physical Vapour Deposition) peuvent être une solution intéressante. En effet, ces dépôts produisent peu de déchets et sont prometteurs quant à leur utilisation pour la protection de l'acier. Navinsek *et al.* ont prouvé que des revêtements électrolytiques de cadmium, zinc, nickel et chrome dur pouvaient être remplacés par des dépôts PVD [Navinsek 99].

L'aluminium a été l'un des premiers métaux suggérés pour des revêtements sacrificiels déposés par PVD [Brooman 00, Sanchette 95]. Cependant, ces revêtements étaient poreux et ne montraient pas de bonne tenue à

la corrosion en brouillard salin. En effet, l'aluminium a tendance à se passiver et présente une corrosion de type localisé [Szkłarska-Smialowska 99]. Ceci pourrait entraîner une dissolution trop rapide du revêtement.

De plus, il est nécessaire que le revêtement présente une bonne résistance au grippage et de bonnes propriétés mécaniques, ce qui n'est pas le cas de l'aluminium pur. Une solution pour avoir de bonnes propriétés mécaniques est d'allier l'aluminium avec un autre élément ou un autre métal de transition qui apportera un comportement tribologique suffisant [Bielawski 04].

L'utilisation de dépôts PVD pour remplacer les dépôts électrolytiques nécessite également la mise en place de nouveaux systèmes permettant de traiter des pièces en continu, ainsi que le traitement de pièces de grande dimension. En Slovénie, deux industries utilisent déjà des procédés de dépôt PVD pour remplacer des traitements électrolytiques [Navinsek 99]. L'utilisation de dépôts PVD peut donc être envisagée pour l'élaboration de revêtements sacrificiels à une échelle industrielle.

Le projet ANR ANR-06-MAPR-020 [ANR 10] dont découle le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans ce cadre. Différents partenaires industriels et universitaires ont décidé de s'associer pour trouver un revêtement à base d'aluminium élaboré par voie sèche qui corresponde à différents critères.

Deux critères principaux ont été définis : un bon caractère sacrificiel par rapport à l'acier, et de bonnes propriétés mécaniques pour être proche des propriétés des revêtements de chrome dur. Un troisième critère serait de pouvoir déposer le revêtement sur des produits à plat avant mise en forme de la tôle, pour faciliter les procédés de fabrication. Le revêtement sélectionné pour les deux premiers critères sera donc testé pour le troisième.

Ce manuscrit décrit les différentes étapes de recherche liées à ce projet.

Dans le chapitre 1, un état de l'art sur les propriétés de l'aluminium et notamment le comportement en corrosion de ce dernier est établi. Un bilan des techniques de dépôt et des propriétés des revêtements obtenus est réalisé. L'effet d'éléments d'alliages sur les propriétés mécaniques ou électrochimiques des revêtements d'aluminium est ensuite détaillé ceci afin d'approfondir les mécanismes impliqués dans la modification des propriétés.

Le chapitre 2 présente la démarche et les méthodes expérimentales utilisées au cours de ces travaux. Plusieurs points sont abordés, tels que les techniques de dépôts utilisées et les méthodes de caractérisation qui ont servi à l'étude des dépôts. Les expériences électrochimiques sont également décrites ainsi que le protocole utilisé pour l'étude mécanique.

Le chapitre 3 référence les différents alliages monocouches testés dans ce projet. Plusieurs familles d'éléments d'alliages ont été incorporées dans les revêtements : des éléments plus nobles et des éléments moins nobles que l'aluminium. Des alliages ternaires et quaternaires ont également été testés dans une approche préliminaire. Cette étude exhaustive sur ces nombreuses configurations de revêtements "monocouches" a permis de synthétiser les résultats sous la forme de deux classifications. Elles ont été réalisées suivant deux critères : les propriétés électrochimiques et les propriétés mécaniques.

Suite à l'étude de ces revêtements, des architectures multicouches ont été élaborées en se référant aux deux classifications établies précédemment. Ces architectures combinent deux éléments d'alliages dans le but de répondre aux deux premiers critères définis dans le cadre du projet. Leurs propriétés mécaniques et électrochimiques ont été caractérisées. Les résultats de cette étude sont développés dans le chapitre 4 ainsi que des propositions de mécanismes de corrosion pour certaines architectures.

Le chapitre 5 traite du troisième critère défini ci-dessus dans le cadre du projet ANR, et se traduit par une étude préliminaire du revêtement sélectionné. Ce revêtement ainsi qu'un revêtement d'aluminium pur ont été étudiés en traction puis en corrosion après déformation.

Enfin, la conclusion récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ces travaux et présente des perspectives pour une étude ultérieure.

Bibliographie

- [AFNOR 05] AFNOR. *Norme Européenne Eurocode 3 Calcul des structures en acier*.
<http://www.scribd.com/doc/14499812/Eurocode-NF-EN-199311>, 2005.
- [ANR 10] *Projet ANR-06-MAPR-020, Programme MATETPRO 2006, Acronyme Nanoprotec*, 21 avril 2007-20 avril 2010.
- [Bielawski 04] M. Bielawski, *Development of unbalanced magnetron sputtered Al-Mo coatings for Cd replacement*. *Surface and Coatings Technology*, **179** (2004), 10–17.
- [Brooman 00] E.W. Brooman, *Corrosion behaviour of environmentally acceptable alternatives to cadmium and chromium coatings : cadmium, part 1*. *Metal Finishing*, **87** (2000), 42–50.
- [Legg 96] K.O. Legg, M. Graham, P. Chang, F. Rastagar, A. Gonzales & B. Sartwell, *The replacement of electroplating*. *Surface and Coatings Technology*, **81** (1996), 99–105.
- [Navinsek 99] B. Navinsek, P. Panjan & I. Milosev, *PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes*. *Surface and Coatings Technology*, **116-119** (1999), 476–487.
- [Queruel 08] A. Queruel. *Aide-mémoire. reach et l'industrie du traitement de surface*. Dunod, France, Paris, 2008.
- [Sanchette 95] F. Sanchette, Tran Huu Loi, A. Billard & C. Frantz, *Structure-properties relationship of metastable Al-Cr and Al-Ti alloys deposited by r.f. magnetron sputtering : role of nitrogen*. *Surface and Coatings Technology*, **74-75** (1995), 903–909.
- [Szklańska-Smiałowska 99] Z. Szklarska-Smiałowska, *Pitting corrosion of aluminum*. *Corrosion Science*, **41** (1999), 1743–1767.
- [Walters 11] N. Walters. *World crude steel output increases by 15 percent in 2010*.
<http://www.steeltimesint.com/news/view/world-crude-steel-output-increases-15-in-2010/>, 2011.

Chapitre 1

1.1	L'aluminium et ses propriétés	19
1.1.1	Propriétés du film passif	21
1.1.2	Adsorption et absorption des chlorures au sein du film passif	21
1.1.3	Formation des piqûres	22
1.1.4	Potentiel de piqûres	23
1.1.5	Vitesse et croissance de piqûres	25
1.1.6	Piqûres métastables	26
1.1.7	Morphologie des piqûres	26
1.2	Techniques de dépôts	29
1.2.1	PVD magnétron	29
1.2.2	Electron Beam Physical Vapour Deposition (EBPVD)	31
1.2.3	Caractéristiques des dépôts PVD	32
1.2.4	Corrosion de l'aluminium déposé par PVD	34
1.3	Revêtements à base d'aluminium	34
1.3.1	Microstructure	34
1.3.2	Propriétés mécaniques	36
1.3.3	Comportement électrochimique	37
1.4	Corrosion de revêtements multicouches	42
1.5	Bilan	44

Etat de l'art

1.1 L'ALUMINIUM ET SES PROPRIÉTÉS

L'aluminium est le deuxième métal le plus utilisé dans l'industrie, du fait de ses nombreuses propriétés qui en font un matériau intéressant, et notamment [Vargel 93] : sa légèreté, ses conductivités thermique et électrique, sa résistance à la corrosion et sa facilité de mise en oeuvre. C'est sur la bonne résistance à la corrosion que va se focaliser la première partie de cet état de l'art. La figure 1.1 représente le diagramme d'équilibre potentiel-pH, ou diagramme de Pourbaix. Ce diagramme renseigne sur l'état d'équilibre de l'aluminium dans l'eau pure à 25°C en fonction du pH et de son potentiel.

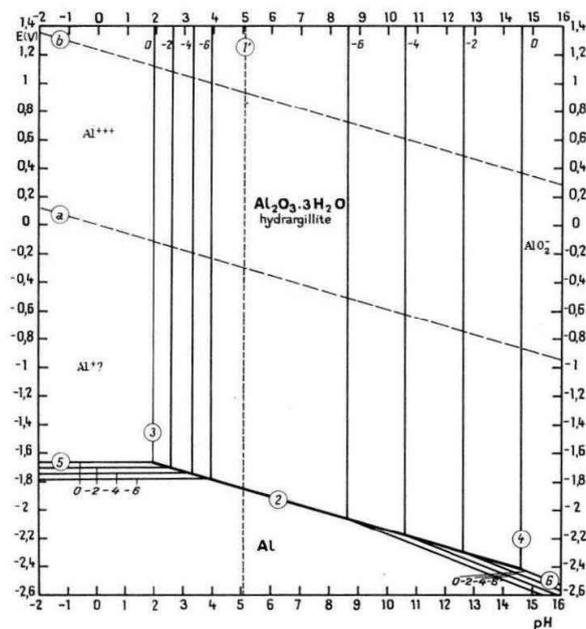
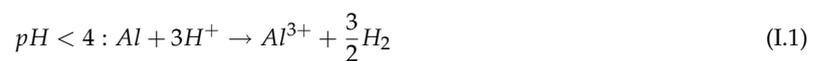


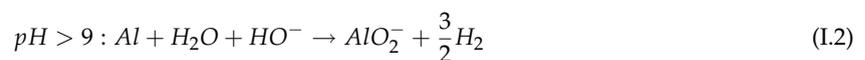
Figure 1.1 – Diagramme potentiel-pH de l'aluminium pur dans l'eau à 25°C [Pourbaix 74].

Ce diagramme comprend quatre domaines différents et trois états possibles de l'aluminium.

- Le domaine de corrosion, qui correspond à la dissolution de l'aluminium. Elle a lieu pour des valeurs de pH inférieures à 4 et supérieures à 9. Elle peut être décrite par les équations suivantes [Vargel 93] :



ou



- Le domaine de passivation, pour des valeurs de pH comprises entre 4 et 9. Dans ce domaine, on observe la formation d'un film passif suivant la réaction suivante [Vargel 93] :



- Le domaine d'immunité, qui correspond à des potentiels très négatifs. Dans le domaine d'immunité, le métal est stable et ne s'oxyde pas.

L'aluminium est donc un métal passivé pour des pH compris entre 4 et 9. Au cours de la passivation de l'aluminium, plusieurs produits peuvent se former lors de différentes étapes décrites par Alwitt [Alwitt 74] :

1. la formation d'un oxyde amorphe (Al_2O_3) ;
2. la dissolution de cet oxyde ;
3. la précipitation d'un oxyde hydraté.

La première étape mène à la formation de l'alumine, de formule Al_2O_3 , qui est la forme native du film passif. Elle se développe à l'air et n'est pas hydratée. L'étape suivante implique probablement une réaction d'hydrolyse. Les espèces hydrolysées de l'aluminium qui se retrouvent en solution dépendent de la température, du pH et de la concentration en aluminium. En solution diluée à 25°C, les espèces majoritaires d'aluminium sont les suivantes [Alwitt 74] :

$-Al^{3+}$	pour pH < 3
$-Al(OH)^{2+}$	pour 4 < pH < 5
$-Al(OH)_2^+$	pour 5 < pH < 6
$-Al(OH)_4^-$	pour pH > 6,5

La troisième étape conduit à la formation de la boémite $\gamma - AlOOH$, qui se transforme par la suite en bayérite, qui est un oxyde d'aluminium trihydraté $\alpha - Al(OH)_3$ [Vargel 93]. Ce dernier composé est le plus stable des composés en milieu aqueux [Pourbaix 74].

D'après Bockris *et al.* [Bockris 97], le film passif est composé d'un mélange d'oxyde d'aluminium et d'oxyde hydraté d'aluminium. Des analyses du film passif ont montré qu'il est composé de deux couches : une couche interne composée majoritairement d'alumine et de petites quantités de boémite, et une couche externe composée d'un mélange d'alumine, de boémite et de bayérite (figure 1.2).

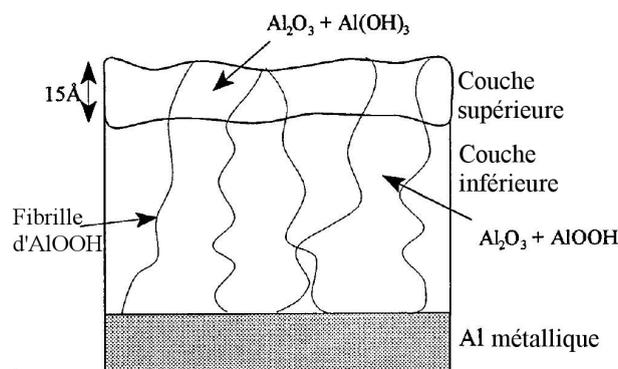


Figure 1.2 – Structure du film passif de l'aluminium [Bockris 97].

De par la structure du film passif, l'aluminium est alors sensible à la corrosion localisée, notamment la corrosion par piqûres en milieu chloruré.

Les principales étapes de la corrosion par piqûres de l'aluminium sont [Szkłarska-Smialowska 99] :

- des processus ayant lieu sur le film passif, à l'interface entre le film passif et la solution ;
- des processus ayant lieu dans le film passif ;
- la formation de piqûres métastables qui s'initient et croissent en dessous du potentiel de piqûres puis se repassivent ;
- la croissance de piqûres stables, à partir du potentiel de piqûres.

Les deux premières étapes sont assez mal connues. Elles dépendent probablement de la structure du film passif formé en surface de l'aluminium, c'est pourquoi les propriétés de ce dernier seront décrites par la suite. Seront ensuite abordés la formation des piqûres, le potentiel de piqûres et le cas des piqûres métastables.

1.1.1 Propriétés du film passif

Les propriétés du film d'oxyde dépendent de la composition du matériau, de la structure cristalline et de la présence ainsi que de la distribution des défauts dans le film passif. Szkłarska *et al.* [Szkłarska-Smialowska 92] affirment qu'au moins une partie du film passif maintient une relation épitaxiale avec le métal sous-jacent et que les défauts présents dans le film passif sont localisés au-dessus des joints de grains du métal sous-jacent. Des auteurs ont montré que l'épaisseur des joints de grains de l'alumine est de 8,5 nm. C'est une taille suffisante pour permettre le passage des ions chlorures, de l'eau, mais également d'ions de plus grandes tailles telles que CrO_4^{2-} , PO_4^{2-} ou MoO_4^{2-} [Szkłarska-Smialowska 92]. En solution neutre non complexante, le film d'oxyde d'aluminium a une solubilité ainsi qu'une conductivité très faibles. Cependant, la polarisation du métal permet la mesure d'un léger courant, qui résulte de la présence de défauts dans le film d'oxyde [Szkłarska-Smialowska 99].

1.1.2 Adsorption et absorption des chlorures au sein du film passif

Le film passif formé en surface de l'aluminium présente de nombreux défauts où peuvent s'adsorber les ions chlorures [Szkłarska-Smialowska 99]. D'après Bockris *et al.* [Bockris 93], les filaments de boémite qui traversent le film passif sont des chemins préférentiels de pénétration des ions chlorures. Cependant, McCafferty [McCafferty 03]

précise que ce phénomène n'a pas encore été prouvé. Il a étudié d'autres possibilités de pénétration des ions chlorures dans le film passif, comme leur migration à travers des lacunes d'oxygène. L'ion Cl^- ayant un rayon légèrement supérieur à celui de l'ion O^{2-} (respectivement 1,81 et 1,40 Å), cette première hypothèse est plausible [McCafferty 03]. Une autre possibilité est la pénétration des ions Cl^- au travers de défauts ou de fissures dans le film d'oxyde, mais ces défauts ne peuvent être traversants sur toute l'épaisseur du film, sans quoi le substrat d'aluminium au contact de l'eau se ré-oxyderait immédiatement.

Quel que soit le mécanisme de pénétration des chlorures dans le film passif, leur adsorption augmente linéairement avec le potentiel [Szkłarska-Smialowska 99].

1.1.3 Formation des piqûres

Une fois que les ions chlorures pénètrent dans le film d'oxyde, le processus de corrosion par piqûres commence à partir des réactions de dissolution qui ont lieu à l'interface métal/oxyde. Pour que ces dissolutions puissent avoir lieu, des molécules d'eau doivent également être présentes à cette interface pour fournir l'électrolyte [Szkłarska-Smialowska 99].

Le mécanisme de corrosion par piqûres peut s'écrire au moyen de plusieurs réactions. Tout d'abord, l'aluminium s'oxyde au fond de la piqûre [Vargel 93] :



Les ions Al^{3+} formés sont ensuite hydrolysés suivant la réaction [Szkłarska-Smialowska 99] :



La présence de ces ions $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ attire les ions Cl^- vers le fond de la piqûre pour maintenir la neutralité électrique, et ces derniers vont réagir avec l'hydroxyde d'aluminium [Szkłarska-Smialowska 99] :



Enfin, la réaction de ce dernier composé avec l'eau va favoriser une acidification plus intense de la solution en fond de piqûre, ce qui cause l'auto-propagation de la piqûre [Szkłarska-Smialowska 99] :



Les ions aluminium peuvent également réagir directement avec les chlorures pour former un composé AlCl_4^- ([Foley 82]) :



Ce composé a tendance à stabiliser les piqûres [Szkłarska-Smialowska 99]. Un paragraphe ultérieur discutant le cas des piqûres métastables traitera à nouveau de ce composé.

La figure 1.3 résume le mécanisme de corrosion par piqûres dans le cas des alliages d'aluminium avec la dissolution de l'aluminium qui va favoriser la diffusion des chlorures vers le fond de la piqûre et la formation de bayérite.

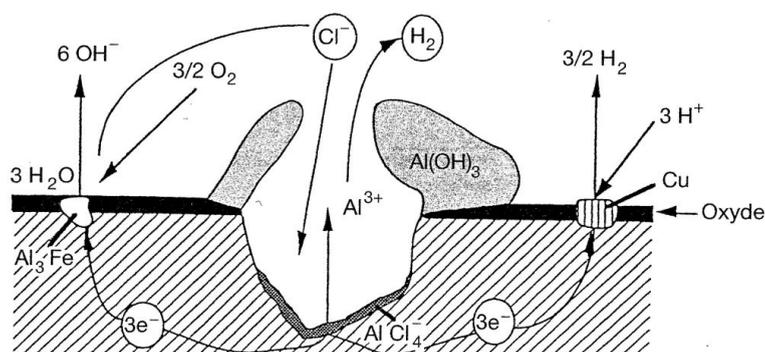


Figure 1.3 – Schéma du mécanisme de corrosion par piqûres de l'aluminium [Vargel 93].

1.1.4 Potentiel de piqûres

Le potentiel de piqûres est défini comme le potentiel critique à partir duquel commence le phénomène de piqûres [Galvele 76]. Etant donné que pour soutenir un tel processus des conditions "acides" sont nécessaires, il est cohérent de dire que le potentiel de piqûres est le potentiel minimum pour lequel une acidité peut être maintenue dans les piqûres [Galvele 76]. Le pH est donc un élément déterminant de la corrosion par piqûres, et des auteurs ont montré que le pH de la solution prévaut sur la concentration en chlorures pour déterminer le potentiel de piqûres, comme le montre le tableau 1.1 [de De Micheli 78]. En effet, ce tableau recense les valeurs du potentiel de piqûres de l'aluminium dans des solutions avec différents pH et concentrations en chlorures. Un anoblissement du potentiel de piqûres est relevé lorsque le pH de la solution augmente et pour des teneurs en chlorures constantes. Une évolution similaire est également mise en évidence lorsque la teneur en chlorure diminue, rendant alors l'aluminium moins sensible à la corrosion par piqûres. L'avis émis par de De Micheli *et al.* [de De Micheli 78] peut alors être nuancé. Le potentiel de piqûres dépend de la concentration en chlorures et du pH, et il n'est pas manifeste que ce dernier prévaut sur la concentration en chlorures.

Tableau 1.1 – Potentiel de piqûres de l'aluminium dans différentes solutions [de De Micheli 78].

Medium	E_p , V (SHE)
5 N HCl	– 0.68
5 N NaCl pH 2	– 0.62
5 N NaCl pH 7	– 0.59
3 N AlCl ₃ pH 2	– 0.58
3 N NaCl pH 6	– 0.57 ^a
1 N HCl	– 0.58
1 N NaCl pH 2	– 0.56
1 N AlCl ₃ pH 3	– 0.54
1 N NaCl pH 7	– 0.53
0.1 N AlCl ₃ pH 3.5	– 0.46
0.1 N NaCl pH 6	– 0.45 ^a

En considérant le gradient de potentiel à l'intérieur des piqûres (en absence d'inhibiteurs), le potentiel de piqûres peut être exprimé comme la somme de différents paramètres : le potentiel de corrosion du métal en solution acide,

un gradient de potentiel qui est fonction de la concentration en sel et une polarisation positive pour maintenir un courant anodique net à l'intérieur de la piqûre. En ce qui concerne l'aluminium, son potentiel de piqûres peut être exprimé en solution neutre en fonction de la concentration en chlorures dans la solution [de De Micheli 78]. Cette relation est la suivante pour de l'aluminium pur [Galvele 70] :

$$E_p = -0,536 - 0,073 \cdot \log(a_{NaCl}) \quad (I.9)$$

Dans l'hypothèse des solutions diluées idéales, où l'activité est égale à la concentration, le potentiel de piqûres pour l'aluminium en solution NaCl à 50g/L, (soit 0,85M) et à pH=7 serait donc de -0,66 V/ENH, ce qui est plus cathodique que le potentiel observé pour une solution de 1M NaCl à pH=7. Szklarska-Smialowska *et al.* [Szklarska-Smialowska 92] ont montré qu'il existe une relation entre le potentiel de piqûres d'un métal et le potentiel de charge nulle (potential of zero charge PZC) pour lequel la charge électrique totale en surface de l'oxyde d'un métal est nulle. Ces conditions s'obtiennent pour une valeur de pH donnée qui est le pH_{PZC} .

La charge électrique de surface d'un oxyde est liée à la protonation et déprotonation de groupes hydroxyles suivant les réactions suivantes [Dumont 90] :



La corrélation entre le PZC et le potentiel de piqûres d'alliages d'aluminium est présentée en figure 1.4 qui montre que le potentiel de piqûres augmente linéairement avec le PZC.

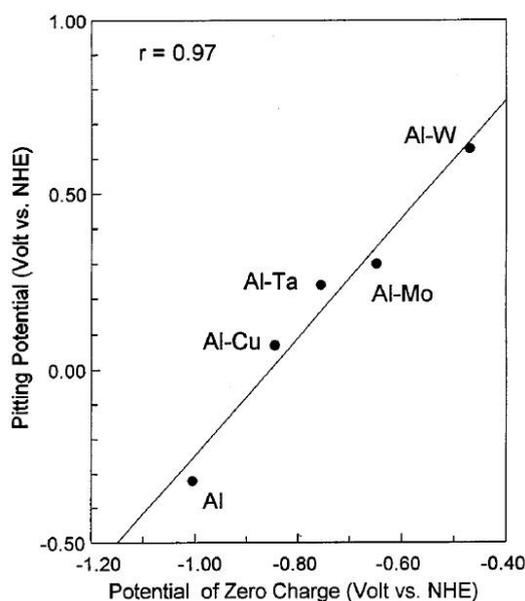


Figure 1.4 – Potentiel de piqûres de différents alliages en fonction du PZC de l'alliage [Bockris 97].

Le pH_{PZC} de l'oxyde d'aluminium est de 9,2 [Carroll 92]. Pour un $pH < pH_{PZC}$, la charge totale en surface de l'oxyde est positive, ce qui va faciliter l'adsorption des ions chlorures. Dans le cas d'alliages d'aluminium, les

éléments d'alliages dont les oxydes présentent un pH_{PZC} inférieur à celui de l'oxyde d'aluminium vont entraîner un décalage du pH_{PZC} global vers de plus faibles valeurs, retardant l'adsorption des ions chlorures. La valeur du potentiel de piqûres sera alors décalée vers des valeurs plus anodiques. Le procédé inverse se produit pour des éléments d'alliages dont les oxydes ont un pH_{PZC} supérieur à celui de l'aluminium.

Un autre paramètre déterminant le potentiel de piqûres peut également être les dimensions des défauts du film d'oxydes [Szkłarska-Smialowska 92]. La taille de ces défauts va déterminer la vitesse de pénétration des chlorures et des agents oxydants dans le film passif et ainsi déterminer le potentiel de piqûres. Ce paramètre est cependant peu discuté dans la littérature, contrairement au PZC et au pH_{PZC} .

1.1.5 Vitesse et croissance de piqûres

La croissance d'une piqûre stable est reliée à une densité de courant minimale notée i et d'une profondeur minimale notée x [Szkłarska-Smialowska 92, Galvele 76]. La variable $x.i$ peut être utilisée pour déterminer la croissance d'une piqûre stable. Dès que le système atteint la valeur de $x.i = 1$, la piqûre commencera à croître. Si le potentiel est constant, la densité de courant l'est également mais x augmente lorsque la piqûre croît et $x.i$ augmente. Si le potentiel décroît, la densité de courant décroît également mais la piqûre continue de croître tant que $x.i \geq 1$. Ceci explique que des piqûres peuvent continuer de croître pour des potentiels en dessous du potentiel de piqûres. Enfin, la piqûre arrête sa croissance si $x.i < 1$, ou parce que le potentiel est inférieur au potentiel de corrosion. Dans ce cas, l'acidification en fond de piqûre s'arrête. Ces différentes étapes sont montrées en figure 1.5. Dans le cas a, la piqûre commence à croître car $x.i = 1$. La profondeur augmente et i reste constant ce qui amène à $x.i = 2$ (cas b). Enfin, le cas c correspond à une chute de potentiel qui s'accompagne d'une chute de densité de courant, donc $x.i = 1$. La piqûre continue de croître.

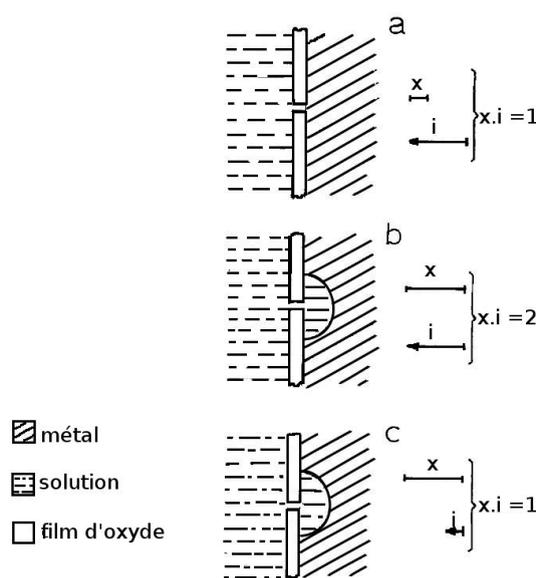


Figure 1.5 – Différentes étapes de croissance d'une piqûre [Galvele 76].

1.1.6 Piqûres métastables

L'intérêt de l'étude des piqûres métastables est la compréhension des processus menant à leur formation et les facteurs qui influencent leur transition en piqûres stables [Szkłarska-Smialowska 99].

Les piqûres métastables se forment à des potentiels inférieurs au potentiel de piqûres et apparaissent plus fréquemment lorsque le potentiel est proche de ce dernier [Pride 94]. Williams *et al.* ont émis l'hypothèse que la probabilité de piqûres stables est liée au nombre et à l'intensité de piqûres métastables [Williams 92]. Ceci implique que l'élément d'alliage pourrait jouer sur la stabilisation des piqûres et non leur initiation [Pride 94].

Pride suggère que la stabilisation des piqûres pourrait être expliquée par une rapide augmentation du courant dans la piqûre de telle manière que le rapport I_{pit}/r_{pit} soit maintenu supérieur à $10^{-2} A/cm$ [Pride 94], avec I_{pit} le courant à l'intérieur de la piqûre et r_{pit} le rayon de la piqûre. D'après Frankel [Frankel 98], la stabilisation des piqûres est déterminée par le maintien de conditions suffisamment sévères pour empêcher la repassivation.

Enfin, d'après Szkłarska *et al.* [Szkłarska-Smialowska 99], les conditions nécessaires pour la croissance de piqûres stables sont la présence d'un film salin au fond de la piqûre. La présence de ce film résulte d'un important taux de dissolution du matériau et d'une acidification de l'électrolyte dans la piqûre. Contrairement aux piqûres stables, la formation de piqûres métastables implique uniquement la première étape de formation des piqûres. Cette étape conduit à la formation d'une solution agressive dans la piqûre. Cependant, aucune présence de film salin (composé d' $AlCl_3$ par exemple) en fond de piqûre n'a été observée dans le cas de piqûres métastables [Szkłarska-Smialowska 99]. En effet, le film salin chloruré n'est stable que pour des solutions très acides. La formation de piqûres métastables ne produirait donc pas une solution suffisamment acide pour que le film salin reste formé en fond de piqûres. Le pH en fond de piqûre trop élevé pourrait alors favoriser la repassivation des piqûres métastables.

1.1.7 Morphologie des piqûres

Dans le cas de revêtements minces, les piqûres pénètrent rapidement le film sur toute l'épaisseur, puis deviennent des piqûres en deux dimensions (2-D). La croissance de la piqûre se fait ensuite par dissolution du métal provenant d'un anneau autour du point d'initiation de la piqûre [Frankel 90]. Frankel *et al.* [Frankel 90] ont montré que la morphologie des piqûres dépend du potentiel auquel l'endommagement se produit. La figure 1.6 montre une simulation par informatique de la croissance de piqûres sous différents potentiels appliqués, pour des revêtements d'aluminium en milieu 0,1M NaCl désaéré. Le potentiel de piqûres obtenu varie entre -0,68V/ECS et -0,6V/ECS en raison de différents facteurs. Le périmètre des piqûres devient de plus en plus circulaire lorsque le potentiel augmente. Pour un potentiel inférieur à -0,64V/ECS, la croissance de la piqûre est anisotrope. Cette croissance est liée au fait que le potentiel appliqué est le potentiel de piqûres, et la surface active est une très petite surface de la piqûre. La croissance de piqûres 2-D dans des films minces est *a priori* similaire à la croissance de très petites piqûres 3-D.

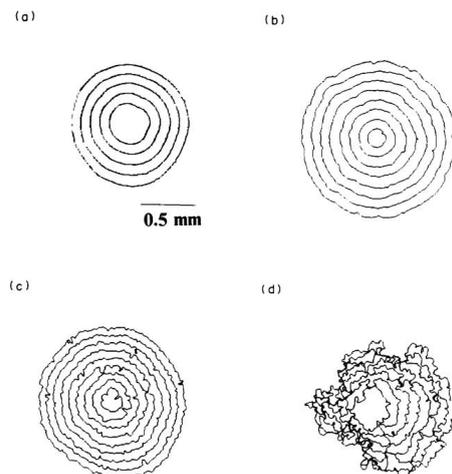


Figure 1.6 – Périmètres de piqûres extrapolés par ordinateur pour différents potentiels dans des revêtements d'aluminium en milieu 0,1M NaCl désaéré. (a) -0,54V/ECS (b) -0,61V/ECS (c) -0,64V/ECS (d) -0,68V/ECS. Le grossissement est le même pour les 4 schémas [Frankel 90].

Ren *et al.* [Ren 05] ont tenté de faire un modèle pour la croissance de piqûres 3-D dans des films anodiques sur de l'aluminium. Pour pouvoir suivre leur raisonnement, différentes grandeurs sont définies et montrées sur le schéma 1.7.

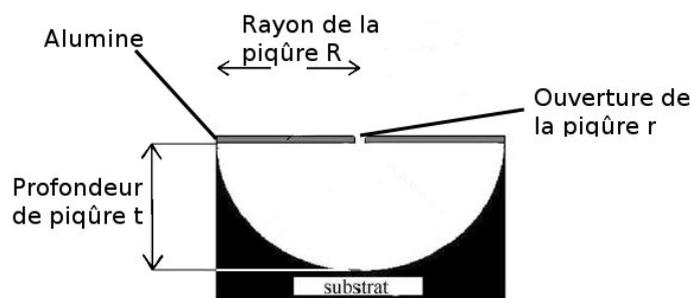


Figure 1.7 – Schéma d'une piqûre formée sur de l'aluminium.

La croissance des piqûres est contrôlée par un processus diffusif des produits dissous depuis l'intérieur vers l'extérieur de la piqûre. Une petite ouverture de piqûre dans le film sert à limiter la diffusion. De plus grandes ouvertures vont permettre une dissolution plus importante. Une croissance de piqûre contrôlée par un mécanisme de diffusion peut expliquer la forme hémisphérique d'une piqûre.

En effet, pendant la croissance d'une piqûre stable, un équilibre dynamique s'établit entre le taux de dissolution de l'aluminium et le taux de diffusion des espèces depuis l'intérieur de la piqûre vers l'extérieur. A partir d'un certain potentiel, les taux de dissolution de l'aluminium sur différents sites à la surface interne de la piqûre sont les mêmes. La piqûre se propage uniformément dans différentes directions, ce qui s'explique par le fait que le taux de diffusion des espèces est uniforme dans la piqûre. En effet, la distance à parcourir par les espèces est la même quel que soit l'endroit de la piqûre (figure 1.8a).

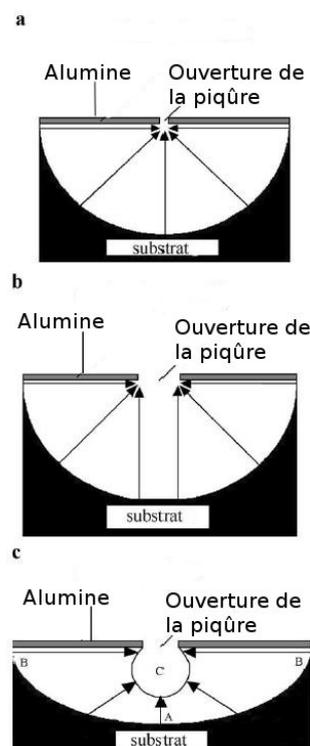


Figure 1.8 – Illustration du développement de piqûres sur de l'aluminium anodisé.

Lorsque le diamètre de l'ouverture de la piqûre augmente, la taille de l'ouverture ne sera plus négligeable comparée au rayon de la piqûre (figure 1.8b). Ce modèle explique une forme de piqûre hémisphérique, en admettant que la croissance de la piqûre est toujours contrôlée par la diffusion car la distance entre chaque endroit de l'intérieur de la piqûre et l'ouverture est la même. Les taux de dissolution dans les différentes directions sont toujours identiques. Pourtant, la piqûre va avoir une forme plus oblongue du fait de l'agrandissement de l'ouverture de la piqûre. Cependant, selon le modèle présenté ci-dessus, il devrait y avoir une relation entre le rayon de piqûre R , l'ouverture de la piqûre r et la profondeur de piqûre t :

$$R - r = t \quad (\text{I.12})$$

Des mesures expérimentales ont montré que pour la plupart des piqûres, $R - r > t$, c'est à dire que les piqûres se propagent plus rapidement dans les directions latérales. Le mécanisme de propagation des piqûres n'est donc pas aussi simple que supposé précédemment.

Pour maintenir une dissolution active dans une piqûre, la concentration de produits de corrosion liés à des chlorures (notée C_{Me-Cl}) dans la piqûre doit être supérieure à une valeur critique. Ces auteurs [Ren 05] ont proposé le modèle suivant pour expliquer la formation de piqûres de forme oblongue (voir figure 1.8 c). Lorsque le diamètre d'ouverture de la piqûre augmente, la solution dans la zone C se mélange en partie avec le reste de la solution. Pour cette morphologie de piqûre, les distances de diffusion depuis les différents sites dans la piqûre jusqu'à l'ouverture de la piqûre sont différents. Dans la zone A, la distance de diffusion est la plus courte et dans la zone B, elle est la plus longue. Bien que les taux de dissolution aux différents endroits de l'intérieur de la piqûre soient les mêmes au début, une fois que le mélange de la solution commence en zone C, la diffusion des espèces dissoutes proches de la zone A sera plus rapide due à la distance plus courte. Si le diamètre d'ouverture de la piqûre est

suffisamment large, il est possible que C_{Me-Cl} décroisse en dessous de la valeur critique pour une dissolution active. Les zones proches de la zone A pourraient donc se repassiver temporairement ou être dans un stade instable de dissolution/passivation. Pendant ce temps dans la zone B, C_{Me-Cl} reste à une valeur élevée, la dissolution et la diffusion continuent à des valeurs élevées. La piqûre se développe ainsi plus rapidement dans les directions latérales qu'en profondeur. Il est proposé que bien que le potentiel soit appliqué uniformément sur toute la piqûre, les taux de dissolution dans les différentes zones pourraient être différents du fait d'une inhomogénéité de la concentration de la solution.

Bilan

La croissance de piqûres dans des films d'aluminium se fait par un processus diffusif, et dépend d'une densité de courant et d'une profondeur de piqûres minimales. La morphologie de ces piqûres est généralement hémisphérique du fait de leur croissance par processus diffusif.

De plus, la probabilité de piqûres stables est liée à l'occurrence et à l'intensité de piqûres métastables. La différence entre les piqûres métastables et les piqûres stables est la formation d'un film salin en fond de piqûre pour les piqûres stables. Ce film se forme dans des conditions très acides, ce qui laisse supposer que la formation de piqûres métastables ne produit pas de conditions suffisamment acides pour que ce film se forme de manière stable.

1.2 TECHNIQUES DE DÉPÔTS

Les techniques de dépôts utilisées dans le cadre de cette étude pour les matériaux étudiés sont les suivantes : la pulvérisation cathodique magnétron et l'évaporation assistée par canon à électrons (Electron Beam Physical Vapour Deposition ou EBPVD). Par la suite cette dernière sera notée EBPVD. La pulvérisation cathodique est connue depuis la fin du XIX^e siècle. Le phénomène de pulvérisation physique a été découvert par Grove en 1852 [Grove 52], et en 1877 Wright a proposé l'utilisation de ce phénomène pour effectuer des dépôts métalliques [Wright 77]. Cependant, à l'époque les taux de pulvérisation étaient très faibles et l'idée n'a pas eu beaucoup de succès [Richardt 94].

Ces deux techniques utilisées pour élaborer les dépôts sont des techniques d'évaporation physique sous vide, qui sont des procédés dits "atomistiques". Ces procédés sont en général utilisés pour déposer des films d'épaisseur de quelques nanomètres à quelques micromètres. Ils peuvent aussi être utilisés pour déposer des architectures multicouches, des alliages et des céramiques [Sanchette 08]. Les vitesses de dépôt sont comprises entre 1 et 10 nm.s⁻¹ [Richardt 02].

1.2.1 PVD magnétron

L'utilisation de la pulvérisation cathodique magnétron permet de déposer avec des vitesses importantes (3 nm.s⁻¹), sur de grandes surfaces et de garder une température de substrat plutôt basse [Richardt 94].

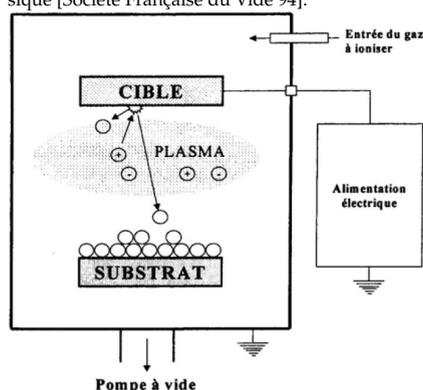
Le processus de pulvérisation peut se décrire en trois étapes [Richardt 94] :

- les atomes incidents transfèrent une partie de leur énergie au substrat et deviennent des adatoms ;
- les adatoms diffusent sur la surface jusqu'à ce qu'ils soient désorbés, éjectés par rétro-pulvérisation ou piégés sur des sites à basse énergie. Lorsque la couche est continue sur toute la surface du substrat, la croissance se poursuit de manière identique ;

– les atomes incorporés réajustent leur position à l'intérieur du réseau par des processus de diffusion massique.

Le principe de la pulvérisation cathodique est décrit succinctement. Une cible de l'élément à déposer est polarisée cathodiquement en présence d'argon (avec une pression comprise entre 1 et 10 Pa). Cette polarisation conduit à une décharge électrique qui va ioniser le gaz d'argon et créer un plasma. Les ions Ar^+ sont attirés par la cible et acquièrent de l'énergie qu'ils vont libérer au contact de cette dernière. Cette énergie est transmise aux atomes de la cible qui vont être pulvérisés et ensuite se redéposer sur le substrat (figure 1.9a). Dans le cas d'une pulvérisation cathodique magnétron, un autre élément entre en jeu dans le processus de pulvérisation. Des aimants sont placés sous la cible (ou cathode) pour créer un champ magnétique tel que les courants électroniques $\vec{E} \times \vec{B}$ se referment et cela va piéger les électrons (figure 1.9b). Ils vont donc se déplacer avec une trajectoire cycloïdale et acquérir une énergie plus grande et parcourir de plus grandes distances [Richardt 94]. Le plasma créé dans la chambre est alors confiné et plus proche de la surface de la cathode que dans le cas de la pulvérisation cathodique qui n'est pas équipée de magnétron. La vitesse de dépôt dépend aussi de la localisation de l'échantillon par rapport à la cible [Billard 93].

(a) Schéma du mécanisme de pulvérisation physique [Société Française du Vide 94].



(b) Schéma du principe magnétron [Nouveau 01].

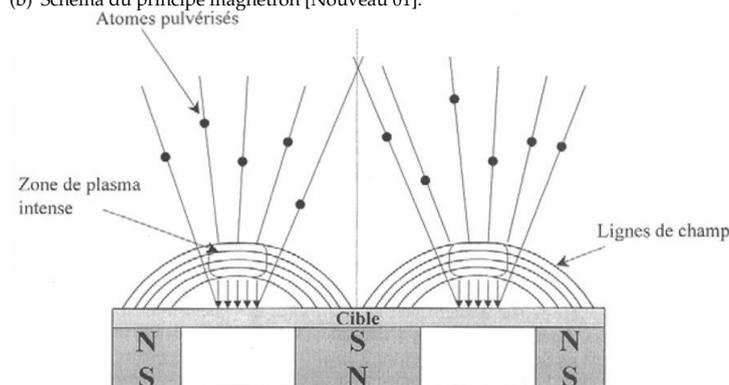


Figure 1.9 – Schéma du principe de la pulvérisation cathodique : mécanisme de pulvérisation (a) et principe de la pulvérisation cathodique magnétron (b).

Dans certains cas, une pulvérisation réactive est effectuée. Cette dernière est utilisée lorsque l'on désire favoriser les interactions chimiques entre le matériau à déposer et une atmosphère composée d'un gaz réactif (O, N, C...). Des dépôts AlN stoechiométriques ont ainsi pu être déposés grâce à une cible d'aluminium et un mélange Ar-N₂ [Richardt 02].

Certains auteurs [Shedden 97] ont remarqué que l'argon s'incorpore parfois dans les revêtements déposés par magnétron, en étant lié chimiquement avec le matériau. Avec le temps, si l'argon n'est pas lié chimiquement mais juste emprisonné, il pourra désorber [Shedden 97].

Cavaleiro *et al.* [Cavaleiro 96] ont travaillé sur la pression atteinte avant la réalisation du dépôt et les propriétés des revêtements. Ils ont montré que pour des conditions de nettoyage du substrat identiques, la pression dans la chambre avant de réaliser le dépôt influence les propriétés des revêtements. En effet, plus la pression est faible,

plus la rugosité de surface du revêtement est importante. Or ils ont montré que la rugosité influence la dureté et l'adhésion des dépôts. Il est donc important de contrôler la pression atteinte dans la chambre avant de réaliser les dépôts de manière à obtenir des propriétés de revêtement similaires.

1.2.2 *Electron Beam Physical Vapour Deposition (EBPVD)*

L'EBPVD fait partie des techniques dites d'évaporation sous vide. Le principe de l'EBPVD est le suivant : le matériau à évaporer est placé dans un creuset refroidi par de l'eau, où il est chauffé par un courant d'électrons. Ce courant est produit par un filament de tungstène et défléchi par un aimant. L'énergie des électrons entraîne la fusion locale du matériau puis son évaporation liée aux basses pressions [Richardt 02]. Le principe de l'EBPVD est résumé en figure 1.10, où sont représentés le creuset, la source d'électrons émettant le faisceau d'électrons focalisé sur le creuset et le substrat. Du fait des pressions de vapeur différentes, il est difficile d'obtenir un alliage de composition chimique homogène à partir d'un seul creuset.

Les avantages de l'EBPVD sont :

- le contrôle facile de la vitesse d'évaporation via un bon contrôle de la puissance appliquée ;
- une vitesse de dépôt élevée : plusieurs dizaines de $\mu m/min$ [Pawlowski 03] ;
- des contaminations évitées grâce au refroidissement du creuset contenant le matériau à évaporer.

Un alliage multi composants peut être évaporé par faisceau d'électrons à partir d'une source unique, si les pressions de vapeur pour tous les composants liquides ne diffèrent pas d'un facteur supérieur à 100 pour une température donnée. Ce n'est pas le cas pour les quatre systèmes étudiés dans nos travaux. La meilleure approche est donc le mélange des flux de vapeur. Le contrôle de la composition des revêtements est réalisé via la maîtrise des vitesses de dépôt.

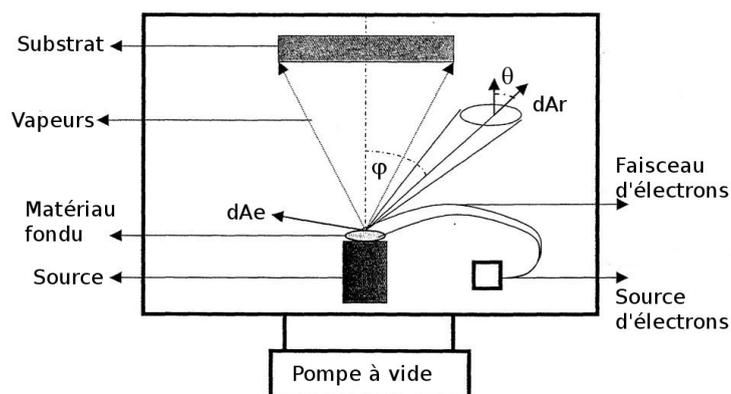


Figure 1.10 – Schéma du principe de l'EBPVD [Pawlowski 03].

1.2.3 Caractéristiques des dépôts PVD

1.2.3.1 Croissance

Les dépôts de couches minces peuvent croître suivant trois modes : la croissance d'îlots tridimensionnels 3D, la croissance couche par couche bidimensionnelle 2D, et la croissance combinée 3D/2D qui est une combinaison des deux précédentes [Richardt 02]. La figure 1.11 montre la représentation schématique des trois modes de croissance avec l'évolution de la densité d'îlots en fonction du taux de recouvrement.

Mécanisme de couverture	$\theta < 1 \text{ ML}$	$1 < \theta < 2$	$\theta > 2 \text{ ML}$
Croissance d'îlots tridimensionnels (Volmer-Weber) 3D			
Croissance couche par couche bidimensionnelle 2D (Frank-Van der Merwe)			
Croissance combinée 3D/2D (Stranski-Krastanov)			

Figure 1.11 – Représentation schématique des trois modes de croissance des couches minces. θ est la couverture en monocouche [Richardt 02] (ML : monolayer).

La croissance 3D aura lieu si les atomes à déposer ont une plus forte affinité entre eux qu'avec le substrat. La croissance 2D aura lieu si les atomes ont des énergies de liaison avec les atomes du substrat supérieures ou égales à celles qu'ils ont entre eux. La croissance combinée est une croissance qui commence par une croissance 2D puis après la formation de quelques couches, se transforme en croissance 3D. La transition entre les deux modes est mal connue [Richardt 02].

Lors de la croissance d'îlots tridimensionnels, des groupes d'atomes se forment par germination sur la surface du substrat. Ils continuent ensuite de croître et vont former des îlots, qui vont s'étendre puis former une couche continue. Ce processus de formation de couche est représenté sur la figure 1.12 [Richardt 02]. Cette figure montre que la vitesse de formation d'îlots (dn/dt) diminue avec θ le taux de recouvrement. Les espaces non recouverts sont par la suite remplis par des nucléations secondaires.

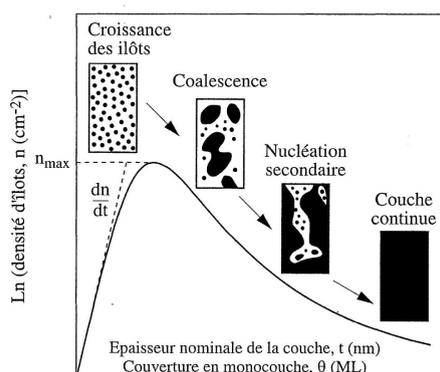


Figure 1.12 – Schéma représentant la densité n d'îlots en fonction de θ (couverture en monocouche) pendant une croissance tridimensionnelle [Richardt 02].

1.2.3.2 Modèle de structure

Movchan et Demchishin [Movchan 69] ont classé les microstructures observées dans les dépôts et ils ont montré qu'il existe trois zones (plus une zone de transition) qui dépendent du rapport T/T_m , avec T la température du substrat et T_m la température de fusion du matériau (en degrés absolus). Ces zones sont représentées sur la figure 1.13.

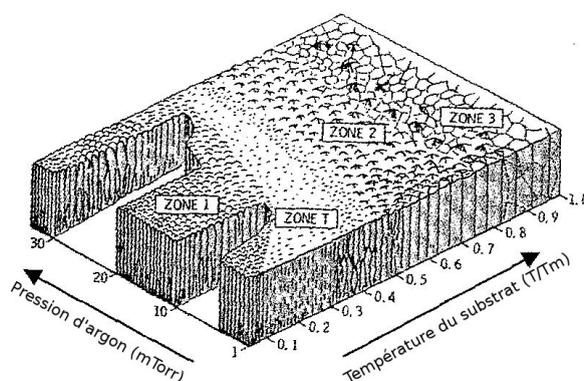


Figure 1.13 – Diagramme de structure de zone pour des couches épaisses obtenues par évaporation [Richardt 02].

La zone 1 correspond à des valeurs basses de T/T_m et des pressions de travail élevées. Elle est de type colonnaire. Les cristaux de cette zone ont un diamètre qui va en diminuant du bas vers le haut, avec des sommets en forme de dôme. Leur diamètre augmente avec T/T_m [Richardt 94]. Le mécanisme de croissance de cette zone est déterminé par la faible mobilité des adatoms en surface [Pawłowski 03].

La zone de transition est une zone de type 1 avec des grains en forme de fibres arrangés les uns à côté des autres de manière dense [Pawłowski 03].

La zone 2 correspond à des valeurs de T/T_m où le processus de croissance est dominé par la diffusion superficielle des adatoms. Elle est formée de grains colonnaires. La dimension des grains augmente avec T/T_m [Richardt 94]. Dans cette zone, les adatoms peuvent diffuser latéralement, du fait de leur énergie thermique.

La zone 3 correspond à des valeurs de T/T_m où la diffusion massive influence principalement la structure finale de la couche. Elle est formée de grains équiaxiaux [Richardt 94]. Dans cette zone, les atomes peuvent diffuser dans toutes les directions.

Les différentes zones décrites par le diagramme de structure dépendent du rapport T/T_m et ont une influence sur la microstructure des revêtements.

1.2.3.3 Contraintes internes

La plupart des couches minces déposées par pulvérisation présentent des contraintes internes. Ces contraintes sont tridimensionnelles et peuvent conduire à une perte d'adhérence du dépôt. Les contraintes des dépôts élaborés par PVD sont la somme des contraintes structurales (σ_{st}), intrinsèques (σ_I) et thermiques (σ_t) [Pawłowski 03] :

$$\sigma = \sigma_{st} + \sigma_I + \sigma_t \quad (I.13)$$

Les contraintes structurales σ_{st} proviennent de la différence de paramètre de maille des réseaux cristallins entre le substrat et le dépôt. Les contraintes intrinsèques σ_I proviennent de la croissance du dépôt et en particulier de l'accumulation de forces atomiques réparties dans le volume de la couche. Les contraintes thermiques σ_t sont liées à la différence des coefficients de dilatation thermique du dépôt et du substrat et de la différence entre la température à la fin du dépôt et la température ambiante [Pawlowski 03].

De manière générale, les contraintes structurales peuvent être négligées du fait de leur faible valeur. Généralement, les dépôts obtenus par pulvérisation ou évaporation sous haute pression ($>5 \times 10^{-3}$ hPa) sont soumis à des contraintes de tension. Ces contraintes peuvent avoir une influence sur la réactivité des revêtements. En effet, des auteurs ont montré que l'application d'un champ de contrainte hydrostatique peut augmenter la réactivité électrochimique d'un métal [Large 07, Sahal 06, Sahal 04].

1.2.4 Corrosion de l'aluminium déposé par PVD

Le tableau 1.2 recense les propriétés électrochimiques d'un revêtement d'aluminium élaboré par PVD en milieu chloruré. Dans ce tableau, NC signifie Non Communiqué. Ce tableau montre que le potentiel de piqûres peut changer selon la méthode de dépôt. En effet, des différences électrochimiques sont observées entre des revêtements produits par magnétron en courant continu (DC) ou radiofréquence (RF : le signe de la polarisation anode-cathode est changé à haute vitesse). En revanche, pour une même méthode de dépôt, le potentiel de corrosion change mais pas le potentiel de piqûres. La variation du potentiel de corrosion est probablement liée au large domaine de passivation du revêtement. Le potentiel de corrosion dépend également de la présence d'impuretés et de la nature du substrat.

Tableau 1.2 – Propriétés électrochimiques d'un revêtement d'aluminium.

	E_{corr}	E_{piq}	Milieu	pH	Température
Al produit par RF magnétron [Moshier 89]	-0,9 V/ECS	-0,442 V/ECS	0,1M KCl	8	NC
Al produit par DC magnétron [Frankel 89]	NC	-0,690 V/ECS	0,1M NaCl	10	NC
Al produit par RF magnétron [Davis 90]	-1,5 V/ECS	-0,488 V/ECS	0,1M KCl	8	NC

1.3 REVÊTEMENTS À BASE D'ALUMINIUM

1.3.1 Microstructure

Le processus de dépôt de type PVD permet une miscibilité d'éléments d'alliage au sein d'un métal plus grande que celle observée pour d'autres techniques d'élaboration d'alliages. Cette sursaturation peut faciliter la nanostructuration ou la formation de phases amorphes au sein du revêtement [Leyland 04].

Plusieurs types de microstructure ont été observés pour des revêtements élaborés par PVD en fonction de la teneur en éléments d'alliage. La figure 1.14 illustre l'évolution des microstructures en fonction de la teneur en éléments d'alliage. Cette figure met en évidence trois types de microstructures en fonction de la teneur en éléments d'alliages. Ces observations sont en accord avec d'autres résultats de la littérature.

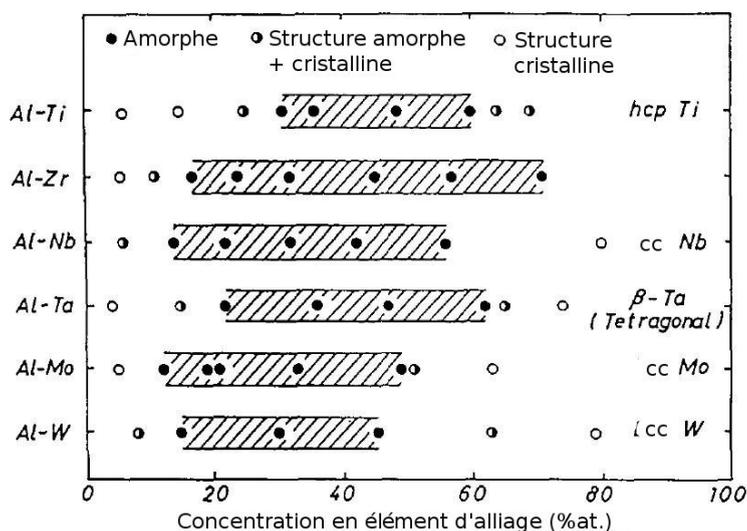


Figure 1.14 – Evolution de la microstructure de revêtements déposés par pulvérisation en fonction de la teneur en éléments d'alliage [Hashimoto 93].

Les revêtements avec une faible teneur en éléments d'alliage présentent une solution solide de substitution d'aluminium α -Al [Sanchette 95, Sanchette 09, Shedden 97, Bates 97, Sanchette 98, Sanchette 01]. C'est le cas notamment du chrome [Sanchette 95, Sanchette 98], du titane [Sanchette 95, Sanchette 98], du molybdène [Bates 97] et du magnésium [Griguceviciene 04] pour des valeurs en élément d'alliage respectivement inférieures à 5 % at., 25 % at., 10 % at. et 4 % at. Dans le cas du niobium et du tungstène, pour de faibles teneurs en élément d'alliage, les revêtements sont biphasés avec une structure amorphe plus une structure cristalline [Hashimoto 93].

Lorsque la teneur en élément d'alliage augmente, les revêtements peuvent être monophasés ou biphasés : soit une phase amorphe, soit une solution solide de substitution d'aluminium et une phase amorphe. Les revêtements qui présentent uniquement une phase amorphe pour des teneurs intermédiaires en élément d'alliage contiennent du molybdène, du zirconium, du niobium, du tantale et du tungstène [Hashimoto 93]. En ce qui concerne le cas du chrome et du titane, ils peuvent présenter soit une phase amorphe et une phase cristalline, soit uniquement une phase amorphe [Sanchette 98]. Pour des teneurs comprises entre 5 et 18 % at. Cr et 27 et 35 % at. Ti, les revêtements sont biphasés avec une phase amorphe et une solution solide de substitution α -Al. Pour des valeurs comprises entre 18 et 22 % at. Cr et 35 et 45 % at. Ti, les revêtements sont uniquement composés d'une phase amorphe. Enfin, pour des valeurs comprises entre 22 et 40 % at. Cr et 45 et 60 % at. Ti, les revêtements sont à nouveau biphasés avec une phase amorphe et respectivement une phase cristalline β -Cr et une phase α -Ti.

Pour des revêtements avec de fortes teneurs en éléments d'alliage, les revêtements présentent une solution solide de substitution liée à l'élément d'alliage. Les compositions correspondantes sont : 60-100 % at. Ti [Sanchette 98], 40-100 % at. Cr [Sanchette 98], 58-100 % at. Mo [Bates 97], 58-100 % at. Mg [Griguceviciene 04], 80-100 % at. Nb [Hashimoto 93], 80-100 % at. W [Hashimoto 93].

D'après la littérature, l'incorporation de manganèse dans l'aluminium induit des microstructures similaires à celles développées par voie électrolytique [Moffat 93]. Trois microstructures différentes sont relevées en fonction de la

teneur en manganèse :

- une phase cristalline d'aluminium pour de faibles teneurs en manganèse (jusqu'à 15 % at. Mn) ;
- un mélange de phase amorphe et de solution solide d'aluminium entre 15 et 25 % at. Mn ;
- une phase amorphe uniquement entre 25 et 45 % at. Mn ;
- une phase amorphe et une phase Al_8Mn_5 pour des teneurs supérieures à 45 % at. Mn.

Il a été montré que le comportement à la corrosion de ces revêtements dépendait de la microstructure. En effet, pour des teneurs inférieures à 25 % at. (en présence de la solution solide de substitution d'aluminium), la résistance à la corrosion diminue. Lorsque la solution solide d'aluminium n'est plus observée (à partir de 25 % at. Mn) la résistance à la corrosion augmente jusqu'à 45 % at. Mn puis elle diminue à nouveau lors de l'apparition de la phase Al_8Mn_5 [Moffat 93]. Il est primordial de bien caractériser la microstructure afin d'avoir une bonne compréhension des mécanismes de corrosion des revêtements.

1.3.2 Propriétés mécaniques

Certains éléments peuvent améliorer les propriétés mécaniques du revêtement, telles que la dureté ou les propriétés tribologiques. L'incorporation de chrome ou de titane augmente la dureté jusqu'à 10 GPa (80 % at. Cr) ou 8,2 GPa (32 % at. Ti). Ce durcissement est attribué à un effet combiné d'une solution solide de substitution et d'un affinement de taille de grains [Sanchette 95]. Ensuite, la dureté diminue pour atteindre la dureté des éléments purs [Sanchette 95]. Ce résultat est confirmé par Hampshire *et al.* [Hampshire 04].

L'ajout de magnésium augmente également la dureté jusqu'à 4,5 GPa pour des teneurs comprises entre 22 et 27 % at. [Arnell 92].

L'ajout de molybdène améliore les propriétés tribologiques du revêtement, et spécifiquement pour des teneurs supérieures à 80 % at. [Abu-Zeid 96]. Pour des teneurs à partir de 70 % at. Mo, Bielawski *et al.* ont remarqué que cette augmentation de la dureté est liée à un changement de morphologie d'une structure dense à une structure colonnaire [Bielawski 04]. Ce phénomène est présenté sur la figure 1.15, qui montre que pour de faibles teneurs en molybdène, la dureté reste à peu près constante à de faibles valeurs, puis à partir de 70 % at., la dureté augmente. Après 90 % at., la dureté diminue à nouveau. Ce phénomène pourrait être associé à la microstructure du revêtement. En effet, à partir de 60 % at. Mo, le revêtement comporte une solution solide de substitution de molybdène. Au fur et à mesure que la teneur en molybdène augmente et celle en aluminium diminue, l'effet de la solution solide de substitution sur la dureté est atténué et celle-ci diminue.

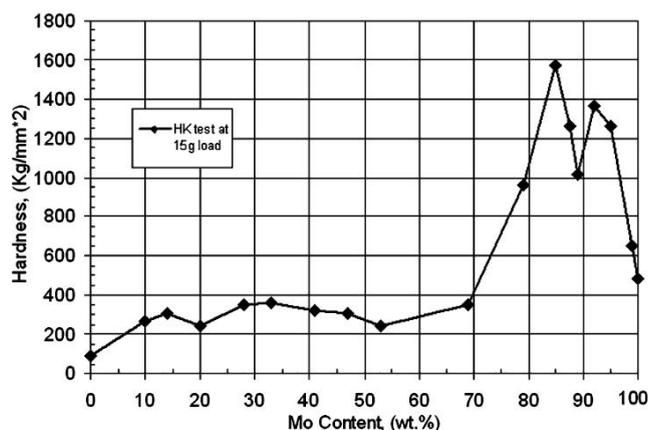


Figure 1.15 – Evolution de la dureté de revêtements Al-Mo en fonction de la teneur en molybdène [Bielawski 04].

L'ajout de tungstène améliore la dureté du revêtement pour des teneurs importantes (supérieures à 40% at.), et ceci est lié à un changement de microstructure du revêtement [Stubicar 01]. L'incorporation de terres rares augmente également la dureté des alliages d'aluminium élaborés au moyen d'une méthode de solidification rapide [Inoue 98]. Pour des revêtements électrodéposés, l'ajout de manganèse augmente les propriétés des revêtements à base d'aluminium [Ruan 09].

L'augmentation de dureté pour des revêtements magnétron peut être liée à un affinement de la taille de grains ou à une augmentation du paramètre de maille. En effet, Cavaleiro *et al.* [Cavaleiro 02] ont trouvé que dans le cas de revêtement W-Si, l'augmentation de la teneur en silicium dans le revêtement entraîne un durcissement du revêtement. Une corrélation a été réalisée entre l'augmentation de la teneur en silicium et l'affinement de la taille de grains ou l'augmentation du paramètre de maille. Le durcissement est donc lié *a priori* à ces deux dernières évolutions.

Les propriétés mécaniques des alliages à base d'aluminium élaborés par PVD dépendent fortement de la nature de l'élément d'addition mais aussi de la morphologie et microstructure de l'alliage. Ces deux paramètres évoluent lors de la variation de la teneur en éléments d'addition et permettent d'atteindre des propriétés mécaniques fortement améliorées en comparaison de celle de l'aluminium pur.

1.3.3 Comportement électrochimique

Comme vu précédemment, les processus de dépôts PVD permettent d'obtenir des revêtements contenant l'élément d'alliage en solution solide de substitution pour de larges gammes de teneurs en éléments d'alliage. Ce phénomène permet donc d'étudier le rôle de ces éléments d'alliage au niveau de la corrosion. Les éléments incorporés peuvent agir de plusieurs manières : soit ce sont des éléments qui améliorent le comportement à la corrosion localisée en jouant un rôle sur le film passif formé en surface du revêtement, soit ce sont des éléments activateurs et ils inhibent le caractère passif du revêtement. La figure 1.16 présente le comportement anodique en milieu salin de différents alliages d'aluminium déposés par PVD. Cette figure montre que l'incorporation d'éléments d'alliage tels que le zirconium, le vanadium, le tantale, le niobium et le molybdène mène à un anoblissement du potentiel de piqûres. Ainsi les modes d'action de ces éléments d'alliage sur le comportement anodique sont relativement complexes et seront décrits de manière plus précise dans les paragraphes suivants.

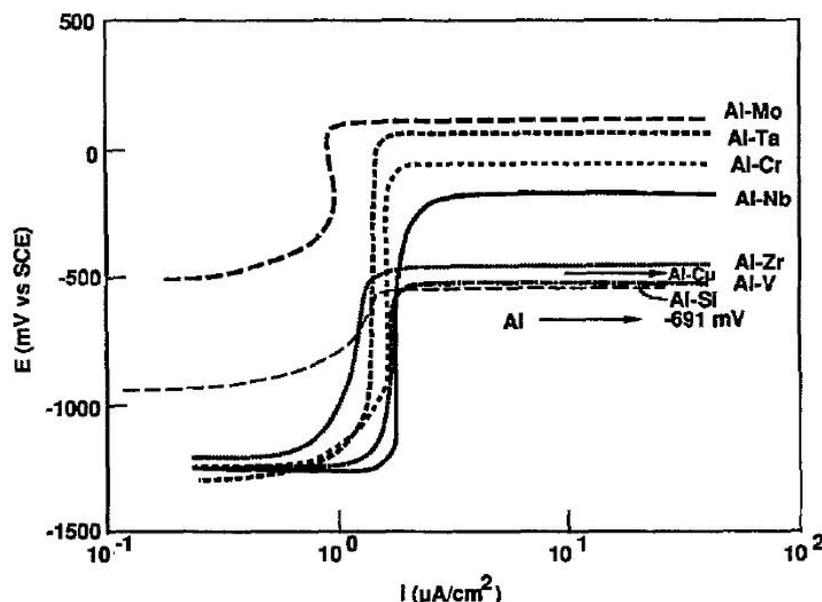


Figure 1.16 – Comportement anodique d'alliages d'aluminium évalué en milieu KCl 0,1M [Shaw 91].

1.3.3.1 Elements d'alliages améliorant la résistance à la corrosion localisée

Un certain nombre d'éléments d'alliage améliore la résistance à la corrosion localisée du revêtement.

De nombreuses études ont été réalisées pour essayer de comprendre comment ces éléments agissent sur le film passif et conduisent à l'anoblissement du potentiel de piqûres. Marcus a proposé de classer les éléments en deux catégories : les modérateurs de dissolution métallique ou les promoteurs de passivité [Marcus 94]. Les deux types d'éléments seront abordés.

Les éléments d'alliage ne s'incorporent pas de manière similaire dans le film passif. Celle-ci a largement été étudiée dans le but d'observer les mécanismes qui régissent la passivité des revêtements. Les films anodiques sur des alliages binaires se forment par migration inverse des cations et des anions. Les espèces cationiques ont en général des vitesses de migration différentes, ce qui implique la formation de plusieurs couches pour le film anodique : une couche externe, composée de l'oxyde des cations se déplaçant plus rapidement et une couche interne contenant les deux espèces cationiques [Alcala 03]. La couche interne est composée d'unités d'oxyde des éléments de l'alliage organisées en structure amorphe [Alcala 03].

Le rôle des promoteurs de passivité leur est attribué parce qu'ils combinent une grande énergie de liaison métal-oxyde avec une faible énergie de liaison métal-métal, ce qui est bénéfique pour la croissance du film passif. Les promoteurs de passivité sont donc des constituants du film passif [Janik-Czachor 98].

En ce qui concerne les modérateurs de dissolution, ils diminuent le taux de dissolution du revêtement en augmentant l'énergie de rupture de liaison métal-métal. Ils tendent à rester à l'interface film/substrat [Janik-Czachor 98].

MODÉRATEURS DE DISSOLUTION MÉTALLIQUE — Les éléments d'alliage dits "modérateurs de dissolution métallique" sont des éléments qui diminuent le taux de dissolution du revêtement, y compris dans les piqûres [Szkłarska-Smiałowska 99]. C'est ainsi qu'ils améliorent la résistance à la corrosion localisée. Les modérateurs de

dissolution tendent à former un film anodique composé de deux couches. La figure 1.17 montre la constitution d'un film anodique sur des revêtements Al-Mo en milieu tamponné à base de borate avec un pH de 8,4 et à température ambiante. La constitution est la même pour des revêtements Al-W. Le film anodique développé sur ces alliages se compose d'une couche externe constituée principalement d'oxyde d'aluminium, et d'une couche interne composée d'oxyde d'aluminium et d'élément d'alliage.

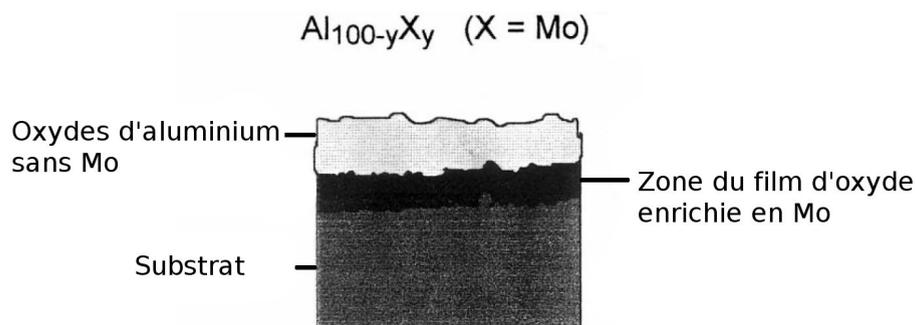


Figure 1.17 – Exemple de composition d'un film anodique pour des alliages Al-Mo [Wolowik 99].

Le molybdène et le tungstène modifient la structure de l'oxyde et le rendent plus stable. Il a notamment été observé [Shaw 91, Davis 91] que la structure du film passif pour des alliages Al-Mo et Al-W est proche d'une structure α - Al_2O_3 / $AlOOH$ tandis que la structure du film passif pour de l'aluminium pur est plutôt de type γ - Al_2O_3 / $AlOOH$ [Davis 91]. Les atomes d'aluminium dans l'alumine α occupent des sites octaédriques, tandis que les atomes d'aluminium dans l'alumine γ occupent des sites octaédriques et tétraédriques, ce qui la rend moins stable et plus réactive en raison de ces sites tétraédriques. Il a également été montré que le molybdène anoblit le potentiel de piqûres en limitant l'adsorption des chlorures par formation d'un composé molybdate [Moshier 89]. Le molybdène change donc à la fois la composition du film passif et sa structure, tandis que le tungstène modifie uniquement sa structure.

Davis *et al.* [Davis 93] ont également proposé que le mécanisme d'amélioration de la passivité du tungstène s'explique par un modèle appelé "Solute-Rich Interphase Model" ou SRIM. Dans ce modèle, l'augmentation locale de la concentration du soluté à l'interface métal/oxyde inhibe l'initiation de piqûres. Si un défaut dans le film passif est traversant et arrive jusqu'à l'interface métal-oxyde, la région métallique riche en soluté sous le film inhibe la formation de piqûres en formant une barrière de soluté oxydé et réduit l'adsorption des chlorures. Dans le cas d'une dissolution locale de l'aluminium accompagnée d'une acidification, la concentration locale de tungstène dans l'alliage et le film passif va augmenter. L'oxydation du tungstène est plus stable dans les piqûres, où le pH est plus faible, et cela va entraîner une passivation de la piqûre. La figure 1.18 est une représentation schématique du SRIM.

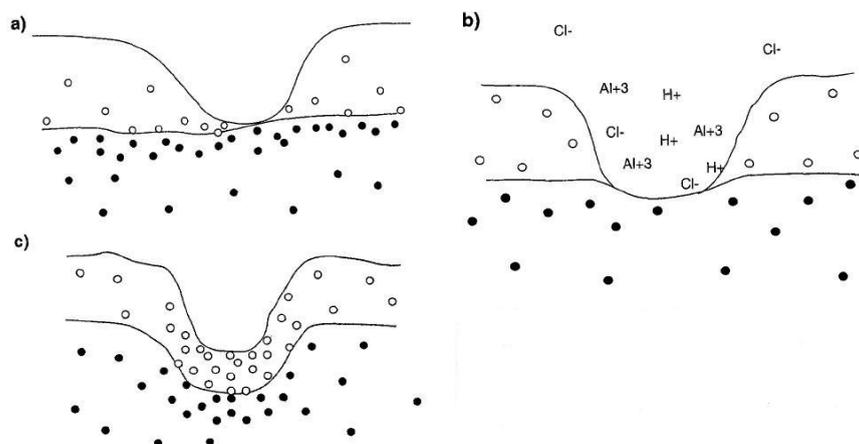


Figure 1.18 – Représentation schématique du SRIM. (a) Région métallique riche en soluté sous le film passif, qui inhibe la formation de piqûres. (b) Acidification proche d'un défaut et dissolution de l'aluminium, le film passif sous-jacent devenant alors riche en soluté. (c) La région riche en soluté passive le défaut. Les cercles pleins correspondent au soluté métallique et les cercles vides correspondent au soluté oxydé [Davis 93].

L'incorporation de cérium agit en revanche sur la composition du film. Le film anodique formé sur des alliages Al-Ce est formé de deux couches : une couche externe enrichie en oxyde de cérium et une couche interne composée d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de cérium. La couche externe enrichie en oxyde de cérium se forme car les ions cérium migrent plus vite que les ions aluminium. Cette couche enrichie en cérium empêche la diffusion des ions aluminium dans l'électrolyte, et de ce fait améliore la passivation [Crossland 98].

PROMOTEURS DE PASSIVITÉ — Les promoteurs de passivité, comme il a été dit précédemment, améliorent les propriétés du film passif sans forcément empêcher la dissolution de l'aluminium, mais plutôt en empêchant les chlorures ou l'oxygène de pénétrer dans le film. Lors de la croissance du film anodique, ces éléments d'alliage induisent la formation d'un film anodique composé d'un mélange d'oxyde d'aluminium et d'oxyde d'éléments d'alliage, tout en gardant les proportions de l'alliage initial [Habazaki 97, Janik-Czachor 05].

Le tantale et le zirconium, par exemple, contrôlèrent la nucléation des piqûres plutôt que leur croissance. Pour agir sur la nucléation des piqûres, ces éléments d'alliages doivent soit réduire l'adsorption des chlorures en surface du film passif, soit inhiber la réaction entre les chlorures adsorbés et le film passif, soit empêcher le transport des chlorures au travers du film [Davis 90]. Des études XPS ont été faites sur les films passifs formés lors de la polarisation anodique d'alliages Al-Ta et Al-Zr [Davis 90], et *a priori* aucun ion chlorure lié chimiquement en surface du film passif n'a été détecté. La diminution de la concentration des chlorures en surface du film passif par les éléments d'alliage est donc plausible. Après la polarisation d'alliages Al-Ta, la présence d'oxyde de tantale Ta_2O_5 dans le film passif a été montrée. Cet oxyde empêche l'oxygène d'arriver jusqu'au substrat métallique par effet barrière. Lors de la polarisation, lorsque le potentiel augmente, le champ électrique dans le film agit comme une force attractive pour les charges négatives, et après un certain temps l'effet barrière de l'oxyde de tantale n'est plus suffisant pour empêcher le transport des chlorures et de l'oxygène au travers du film passif. Ces derniers arrivent donc jusqu'au substrat et vont provoquer un début de piqûre. Le mécanisme est le même pour les alliages Al-Zr, mais l'oxyde de zirconium est moins efficace pour empêcher le transport des ions chlorures et de l'oxygène.

La piqûre a lieu pour des potentiels plus faibles. Le tantale et le niobium ont le même comportement dans le film anodique, en formant des oxydes dans les proportions de l'alliage [Janik-Czachor 05].

Dans le cas du chrome, une couche barrière se forme à l'interface métal/film passif, composée principalement de CrOOH, qui semble restreindre l'oxydation de l'aluminium [Moshier 89]. Cette barrière n'empêche pas la diffusion de l'aluminium dans l'électrolyte mais empêche les chlorures d'atteindre le substrat. Ceci explique le classement de cet élément en tant que promoteur de passivité, bien qu'il agisse au niveau du film anodique de manière similaire à un modérateur de dissolution. L'incorporation de chrome induit un anoblissement du potentiel de piqûres car il faut que le potentiel atteigne une valeur suffisante pour transformer la couche de CrOOH en CrO₃, qui est un oxyde moins protecteur [Moshier 89].

L'effet protecteur de ces éléments d'alliage pourrait être dû au décalage vers des valeurs plus anodiques du PZC ainsi qu'au blocage de l'absorption des chlorures grâce aux oxydes des éléments d'alliage [Bockris 97].

1.3.3.2 Elements d'alliage modifiant le comportement électrochimique (corrosion de type généralisé)

Des éléments d'alliage en fortes teneurs dans l'aluminium peuvent changer le comportement du revêtement, en supprimant le caractère passif. Le revêtement présente alors une corrosion de type généralisé.

Divers éléments tels que le sélénium, l'étain ou le bismuth ont été ajoutés à des anodes sacrificielles Al-Zn pour tester leur effet sur le comportement à la corrosion [Shibli 05]. L'ajout de sélénium dans ces anodes préparées à partir de sels fondus entraîne un affinement des grains et une accélération de la corrosion de l'anode. L'étain et le bismuth ont également montré des accélérations de corrosion de l'anode pour des concentrations de 0,1 % at.

D'autres auteurs ont également testé le comportement d'anodes sacrificielles Al-Zn enrichies en bismuth, ainsi que le comportement d'alliages Al-Bi [Karaminezhadd 06]. Ces auteurs ont montré que le bismuth est un élément activant lorsqu'il est incorporé dans des alliages d'aluminium. L'activation apportée par le bismuth serait liée à une augmentation de l'adsorption des chlorures en surface de l'alliage, ce qui diminuerait l'efficacité de la protection du film passif. L'ajout de bismuth à des alliages Al-Zn a également pour effet d'augmenter la densité de courant de corrosion et de décaler le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives. De plus, l'ajout de bismuth à des alliages Al-Zn induit une augmentation du nombre de piqûres, qui ont tendance à se rejoindre et ainsi, l'alliage présente une corrosion plus "uniforme". Des anodes à base d'alliages Al-Zn voient également leur efficacité augmentée lors de l'incorporation de nanoparticules d'oxyde de cérium [Shibli 08]. La présence de ces nanoparticules provoque la destruction du film passif en surface de l'alliage, résultant ainsi en une corrosion plus uniforme et donc plus active de l'alliage.

Le magnésium est également un élément activant pour des alliages d'aluminium. L'ajout de magnésium diminue la résistance à la corrosion par effet barrière [Baldwin 96]. En effet, lors de l'ajout de magnésium, des auteurs [Griguceviciene 04] ont observé une diminution du potentiel de corrosion et du potentiel de piqûres de l'alliage. La raison de cette activité est la faible capacité protectrice du film d'hydroxyde de magnésium [Uksiene 02]. Lors d'essais en brouillard salin neutre (norme ISO 9227, figure 1.19), l'ajout de magnésium augmente la protection de l'acier jusqu'à une teneur de 20 % pds (22 % at.). Au delà de cette teneur, la durée d'apparition de la rouille rouge diminue, atteignant des valeurs bien inférieures à celles de l'aluminium pur pour des teneurs en magnésium

supérieures à 40 % pds. (43 % at.) [Bates 97].

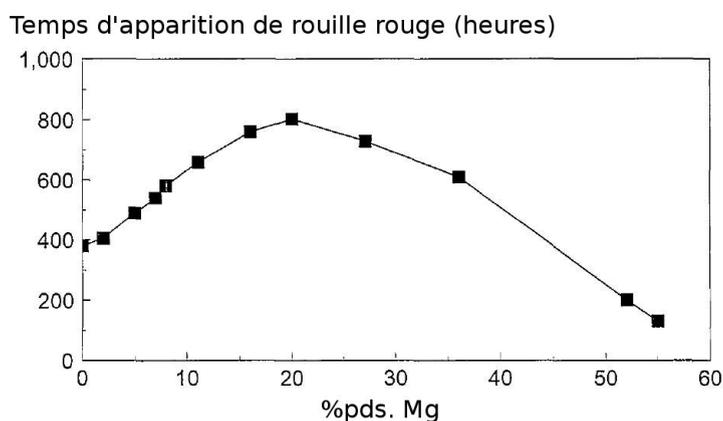


Figure 1.19 – Evolution du temps d'apparition de rouille rouge en fonction du pourcentage massique en magnésium pour des revêtements Al-Mg déposés sur acier [Bates 97].

L'incorporation de zinc a également été étudiée pour la corrosion d'alliages d'aluminium. Une faible teneur en zinc suffit à supprimer les propriétés protectrices du film passif formé en surface de l'aluminium [Bonora 77]. Le zinc est un élément activant du fait de l'apparition de sites actifs dont le nombre et la distribution dépendent du potentiel appliqué. Ces sites actifs diminuent les propriétés protectrices du film d'oxyde formé en surface de l'alliage. Des alliages Al-Zn-Mg préparés par fusion ont également été étudiés en corrosion [Barbucci 97], et il s'est avéré que seulement 5 % at. de magnésium ou de zinc suffisent à activer l'alliage. L'activation de l'alliage par ces éléments se fait dans ce cas par apparition d'intermétalliques dans l'alliage qui doivent être des sites où le film passif ne peut plus se former.

1.4 CORROSION DE REVÊTEMENTS MULTICOUCHES

L'élaboration d'architectures multicouches permet une augmentation de la dureté par rapport aux revêtements monocouches [Brookes 04]. En effet, de nombreux travaux rapportent une augmentation de la dureté lorsque la période de l'architecture multicouches diminue [Creus 08, Nordin 99, Sun 10]. L'élaboration de multicouches nanostructurées permet donc *a priori* d'obtenir des revêtements d'une dureté importante. Le paragraphe qui suit traitera de manière générale des mécanismes de corrosion de revêtements multicouches. Ces aspects seront détaillés plus amplement dans le chapitre 4.

Plusieurs études ont été réalisées sur la corrosion d'architectures multicouches, notamment en alternant de l'aluminium et du chrome ou de l'aluminium et du titane. L'étude sur les multicouches Al/Cr [Creus 08] a montré que lorsque le nombre de couches augmente, le potentiel de corrosion et le potentiel de piqûres augmentent, améliorant ainsi la résistance à la corrosion. Pour des multicouches Al/Ti, une étude a montré qu'à épaisseur égale, cette architecture multicouches a une meilleure résistance à la corrosion que l'aluminium pur [Charrier 97]. Dans le cas d'une architecture multicouches composée uniquement de deux couches, la résistance à la corrosion est également améliorée. Pour des revêtements bicouches Al/Ti, la couche de Ti intermédiaire entre l'aluminium

et l'acier permet de réduire la porosité et donc de garder un comportement sacrificiel plus longtemps [Creus 99].

Ahn *et al.* [Ahn 04] se sont penchés sur les mécanismes de corrosion par piqûres d'architectures multicouches et proposent 5 étapes pouvant survenir lors de la corrosion de cette dernière. Ces cinq étapes sont présentées sur la figure 1.20.

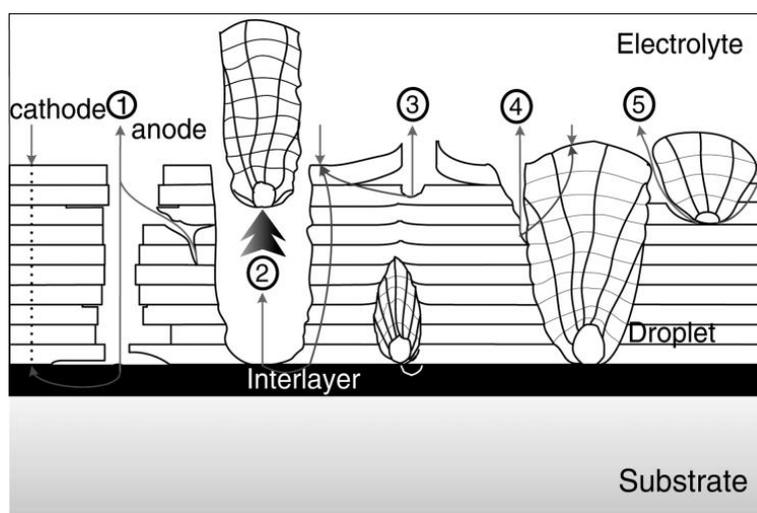


Figure 1.20 – Schéma représentant les mécanismes de corrosion de revêtements multicouches avec des défauts de croissance, ou gouttelettes (↑ : anode, ↓ : cathode) [Ahn 04].

En cas de porosité débouchante (1), le fait d'être en présence d'une architecture multicouches va limiter la propagation d'une piqûre grâce au nombre important d'interfaces.

Dans le cas d'un défaut de croissance détaché du substrat (2), cela permet une diffusion de l'électrolyte en dessous du revêtement, induisant une corrosion localisée. La situation devient alors similaire à la situation 1.

Si à un endroit de l'architecture il y a un manque d'adhésion entre deux couches (3), la solution peut pénétrer facilement et entraîner la corrosion des couches concernées. La corrosion des couches internes, notamment à l'endroit d'un défaut, génère une corrosion de type feuilletante provoquant une délamination de plusieurs couches. En ce qui concerne un dépôt contenant des gouttelettes (défaut de croissance), il pourra y avoir couplage galvanique entre la gouttelette et le reste du revêtement, du fait des énergies de liaison différentes. Enfin, la présence de gouttelettes entraîne des défauts de diffusion d'adatomes lors du procédé de dépôt. La partie inférieure de la gouttelette est moins dense que la partie supérieure, impliquant une corrosion en crevasse entre le droplet et le reste du revêtement.

Ainsi, le mode de dégradation de ces architectures multicouches s'avère complexe et semble fortement dépendant de la période des multicouches. Dans la suite de l'étude, l'optimisation de ce paramètre au regard des propriétés physico-chimiques et mécaniques s'avèrera nécessaire en complément de l'analyse de la composition chimique de matériaux constituant cette architecture multicouches.

1.5 BILAN

Cette synthèse bibliographique a permis d'établir un bilan des connaissances sur la corrosion de l'aluminium et les caractéristiques d'alliages d'aluminium élaborés par voie physique.

L'aluminium est un métal passivé pour des pH compris entre 4 et 9, et plusieurs produits peuvent se former au cours de la passivation de l'aluminium : l'alumine Al_2O_3 , la boémite $\gamma - AlOOH$ et la bayérite $\alpha - Al(OH)_3$ qui est le composé le plus stable en milieu aqueux. Le film passif formé en surface de l'aluminium est composé de deux couches : une couche interne constituée d'alumine et de boémite et une couche externe composée d'alumine, de boémite et de bayérite. La formation de ce film passif implique une corrosion par piqûres de l'aluminium en milieu chloruré.

Il a été prouvé que les défauts du film passif et notamment l'épaisseur des joints de grains de l'alumine ont une taille suffisante pour permettre le passage des ions chlorures et de l'eau. Ces espèces ayant un chemin d'accès pour pénétrer jusqu'au métal sous-jacent, le processus de corrosion par piqûres va s'initier grâce à des réactions de dissolution à l'interface Métal/Oxyde.

Les paramètres importants de la corrosion par piqûres de l'aluminium ont été évalués. Le potentiel de piqûres dépend du pH de la solution ainsi que du potentiel de charge nulle du métal, et ce potentiel influe sur la morphologie des piqûres.

Les techniques de dépôts utilisées dans cette étude, la pulvérisation cathodique magnétron et l'EBPVD, ont été définies ainsi que les caractéristiques des dépôts obtenus. Les dépôts peuvent croître suivant trois modes de croissance en fonction de l'affinité entre les atomes et le substrat, et leur morphologie dépend du rapport T/T_m (T : température du substrat, T_m : température de fusion du matériau). Généralement, ces dépôts sont soumis à des contraintes de tension.

Les processus de dépôt PVD permettent une miscibilité plus grande d'éléments d'alliage au sein d'un métal que celle observée pour des métaux massifs, facilitant ainsi la nanostructuration des revêtements. Plusieurs types de microstructure sont observées, en fonction de la teneur en élément d'alliage (solution solide de substitution d'aluminium, amorphe, biphasé). Il a été montré que le comportement à la corrosion dépendait de la microstructure, c'est pourquoi il est important de bien caractériser cette dernière. Les propriétés mécaniques des revêtements et notamment la dureté peuvent être améliorées par la sursaturation liée au dépôt PVD qui induit un changement de paramètre de maille.

En ce qui concerne les propriétés électrochimiques, l'ajout d'éléments d'alliage peut jouer de deux manières sur le comportement à la corrosion de revêtements d'aluminium : soit améliorer la corrosion localisée, soit changer le mode de corrosion en activant le revêtement. Les éléments qui ont un rôle sur la corrosion localisée peuvent être divisés en deux catégories. Les promoteurs de passivité vont s'insérer dans le film passif et empêcher les chlorures et l'oxygène de pénétrer dans le film passif. Les modérateurs de dissolution, au contraire, vont agir sur la dissolution du métal en formant un film passif constitué de deux couches. Les éléments activants jouent

un rôle sur l'adsorption des ions chlorures en surface du revêtement ou sur l'effet barrière apporté par le film passif.

L'élaboration d'architectures multicouches peut favoriser l'amélioration des propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion en multipliant le nombre d'interfaces. Ahn *et al.* ont proposé différents mécanismes de corrosion pour des architectures multicouches, liés principalement à des défauts du revêtement.

A partir de cette synthèse bibliographique, l'étude va se concentrer sur deux objectifs. Dans un premier temps, l'incorporation d'éléments d'alliage dans des revêtements d'aluminium déposés par PVD et l'étude de leurs effets sur les propriétés mécaniques et électrochimiques seront réalisées de manière à définir les meilleurs candidats pour remplir les deux critères définis dans le cadre du projet ANR. Dans un deuxième temps, l'étude d'architectures multicouches nanostructurées combinant des revêtements monocouches ayant des propriétés intéressantes sera présentée avec pour objectif de combiner une bonne résistance à la corrosion et une tenue mécanique satisfaisante.

Bibliographie

- [Abu-Zeid 96] O.A. Abu-Zeid & R.I. Bates, *Friction and corrosion resistance of sputter-deposited supersaturated metastable Al-Mo alloys*. *Surface and Coatings Technology*, **86-87** (1996), 526–529.
- [Ahn 04] S. H. Ahn, J. H. Lee, J. G. Kim & J. G. Han, *Localized corrosion mechanisms of the multilayered coatings related to growth defects*. *Surface and Coatings Technology*, **177-178** (2004), 638–644.
- [Alcala 03] G. Alcala, S. Mato, P. Skeldon, G.E. Thompson, P. Bailey, T.C.Q. Noakes, H. Habazaki & K. Shimizu, *Anodic film growth in the Al-Ta alloy system*. *Corrosion Science*, **45** (2003), 1803–1813.
- [Alwitt 74] R.S. Alwitt, *The growth of hydrous oxide films on aluminum*. *Journal of the Electrochemical Society*, **121**(10) (1974), 1322–1328.
- [Arnell 92] R.D. Arnell & R.I. Bates, *The deposition of highly supersaturated metastable aluminium-magnesium alloys by unbalanced magnetron sputtering from composite targets*. *Vacuum*, **43** (1992), 105–109.
- [Baldwin 96] K.R. Baldwin, R.I. Bates, R.D. Arnell & C.J.E Smith, *Aluminium-Magnesium alloys as corrosion resistant coatings for steel*. *Corrosion Science*, **38** (1996), 155–170.
- [Barbucci 97] A. Barbucci, G. Cerisola, G. Bruzzoneb & A. Sacconec, *Activation of aluminium anodes by the presence of intermetallic compounds*. *Electrochimica Acta*, **42**(15) (1997), 2369–2380.
- [Bates 97] R.I. Bates & R.D. Arnell, *Microstructure of novel corrosion-resistant coatings for steel components by unbalanced magnetron sputtering*. *Surface and Coatings Technology*, **89** (1997), 204–212.
- [Bielawski 04] M. Bielawski, *Development of unbalanced magnetron sputtered Al-Mo coatings for Cd replacement*. *Surface and Coatings Technology*, **179** (2004), 10–17.
- [Billard 93] A. Billard & C. Frantz, *Attempted modelling of thickness and chemical heterogeneity in coatings prepared by dc reactive magnetron sputtering*. *Surface and Coatings Technology*, **59** (1993), 41–47.
- [Bockris 93] J. Bockris & L.V Minevski, *On the mechanism of the passivity of aluminum and aluminum alloys*. *Journal of Electroanalytical chemistry*, **349** (1993), 375–414.
- [Bockris 97] J. Bockris & Y. Kang, *The protectivity of aluminum and its alloys with transition metals*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **1** (1997), 17–35.
- [Bonora 77] P.L. Bonora, *The anodic dissolution of aluminium zinc alloys in sea water*. *Materials Chemistry*, **2** (1977), 35–49.

- [Brookes 04] M.G. Brookes, P.J. Kelly & R.D. Arnell, *Mechanical property measurement Ti/TiN and Al-Mg/Mg freestanding multilayer foils. Surface and Coatings Technology*, **177-178** (2004), 518–524.
- [Carroll 92] W.M. Carroll & C.B. Breslin, *Activation of aluminium in halide solutions containing 'activator ions'. Corrosion Science*, **33** (1992), 1161–1177.
- [Cavaleiro 96] A. Cavaleiro, M.T. Vieira, F. Ramos & J.P. Dias, *The ultimate vacuum pressure and the characteristics of sputtered coatings. Thin Solid Films*, **290-291** (1996), 238–242.
- [Cavaleiro 02] A. Cavaleiro & C. Louro, *Nanocrystalline structure and hardness of thin films. Vacuum*, **64** (2002), 211–218.
- [Charrier 97] C. Charrier, P. Jacquot, E. Denisse, J.P. Millet & H. Mazille, *Al and Ti/Al multilayer PVD coatings for enhanced corrosion resistance. Surface and Coatings Technology*, **90** (1997), 29–34.
- [Creus 99] J. Creus, H. Idrissi, H. Mazille, F. Sanchette & P. Jacquot, *Corrosion behaviour of Al/Ti coating elaborated by cathodic arc PVD process onto mild steel substrate. Thin Solid Films*, **346** (1999), 150–154.
- [Creus 08] J. Creus, E.H. Top, C. Savall, Ph. Refait, C. Ducros & F. Sanchette, *Mechanical and corrosion properties of dc magnetron sputtered Al/Cr multilayers. Surface and Coatings Technology*, **202** (2008), 4047–4055.
- [Crossland 98] A.C. Crossland, G.E. Thompson, P. Skeldon, G.C. Wood, C.J.E. Smith, H. Habazaki & K. Shimizu, *Anodic oxidation of Al-Ce alloys and inhibitive behaviour of cerium species. Corrosion Science*, **40** (1998), 871–885.
- [Davis 90] G.D. Davis, T.L. Moshier W.C. and Fritz & G.O. Cote, *Evolution of the chemistry of passive films of sputter-deposited, superstaurated Al alloys. Journal of the Electrochemical Society*, **137** (1990), 422–427.
- [Davis 91] G.D. Davis, *Passive film structure of super-saturated Al-Mo alloys. Journal of the Electrochemical Society*, **138** (1991), 3194–3199.
- [Davis 93] G.D. Davis, B.A. Shaw, B.J. Rees & M. Ferry, *Mechanisms of passivity of non-equilibrium Al-W alloys. Journal of the Electrochemical Society*, **140** (1993), 951–959.
- [de De Micheli 78] Stella M. de De Micheli, *The electrochemical study of pitting corrosion of aluminium in chloride solutions. Corrosion Science*, **18** (1978), 605–616.
- [Dumont 90] F. Dumont, J. Walrus & A. Watillon, *Influence of the point of zero charge of titanium dioxide hydrosols on the ionic adsorption sequences. Journal of Colloid and Interface Science*, **138** (1990), 543–554.
- [Foley 82] R.T. Foley & T.H. Nguyen, *The chemical nature of aluminum corrosion. Journal of the Electrochemical Society*, **129**(3) (1982), 464–467.

- [Frankel 89] G. S. Frankel, M. A. Russak, C. V. Jahnes, M. Mirzamaani & V. A. Brusic, *Pitting of sputtered aluminum alloy thin films*. *Journal of the Electrochemical Society*, **136** (1989), 1243–1244.
- [Frankel 90] G.S. Frankel, *The growth of 2-D pits in thin film aluminum*. *Corrosion Science*, **30**(12) (1990), 1203–1218.
- [Frankel 98] G.S. Frankel, *Repassivation of pits in aluminum thin films*. *Journal of the Electrochemical Society*, **145**(6) (1998), 2186–2198.
- [Galvele 70] J.R. Galvele & S.M. de De Micheli, *Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys*. *Corrosion Science*, **10** (1970), 795–807.
- [Galvele 76] J.R. Galvele, *Transport Processes and the mechanism of pitting of metals*. *Journal of the Electrochemical Society*, **123** (1976), 464–474.
- [Griguzeviciene 04] A. Griguzeviciene, K. Leinartas, R. Juskenas & E. Juzeliunas, *Voltammetric and structural characterization of sputter-deposited Al-Mg films*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **565** (2004), 203–209.
- [Grove 52] W.R. Grove, VII. *On the electro-chemical polarity of gases*. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, **142** (1852), 87–101.
- [Habazaki 97] H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson & G.C. Wood, *Formation of amorphous anodic oxide films of controlled composition on aluminium alloys*. *Thin Solid Films*, **300** (1997), 131–137.
- [Hampshire 04] J. Hampshire, P.J. Kelly & D.G. Teer, *The tribological properties of co-deposited Al-Ti alloy coatings*. *Thin Solid Films*, **447-448** (2004), 392–398.
- [Hashimoto 93] K. Hashimoto, N. Kumagai, H. Yoshioka, J. H. Kim, E. Akiyama, H. Habazaki, S. Mrowec, A. Kawashima & K. Asami, *Corrosion resistant amorphous surface alloys*. *Corrosion Science*, **35** (1993), 363–370.
- [Inoue 98] A. Inoue, *Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems*. *Progress in Materials Science*, **43** (1998), 365–520.
- [Janik-Czachor 98] M. Janik-Czachor, A. Wolowik, A. Szummer, K. Lublinska, S. Hofmann & K. Kraus, *Passivity of amorphous Al-Mo alloys and their electrochemical breakdown*. *Electrochimica Acta*, **43** (1998), 875–882.
- [Janik-Czachor 05] M. Janik-Czachor, A. Jaskiewicz, M. Dolata & Z. Werner, *Passivity and its breakdown in Al-based amorphous alloys*. *Materials Chemistry and Physics*, **92** (2005), 348–353.
- [Karaminezhadd 06] M. Karaminezhadd, A.H. Jafari, A. Sarrafi & Gh. Safi, *Influence of bismuth on electrochemical behavior of sacrificial aluminum anode*. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **53** (2006), 102–109.
- [Large 07] D. Large, R. Sabot & X. Feugas, *Influence of stress-strain field on the dissolution process of polycrystalline nickel in H₂SO₄ solution : An original in situ method*. *Electrochimica Acta*, **52** (2007), 7746–7753.

- [Leyland 04] A. Leyland & A. Matthews, *Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings*. *Surface and Coatings Technology*, **177-178** (2004), 317–324.
- [Marcus 94] P. Marcus, *On some fundamental factors in the effect of alloying elements on passivation of alloys*. *Corrosion Science*, **36**(12) (1994), 2155–2158.
- [McCafferty 03] E. McCafferty, *Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions*. *Corrosion Science*, **45** (2003), 1421–1438.
- [Moffat 93] T.P. Moffat, G.R. Stafford & D.E. Hall, *Pitting corrosion of electrodeposited Al-Mn alloys*. *Journal of the Electrochemical Society*, **140** (1993), 2779–2786.
- [Moshier 89] W. Moshier, G.D. Davis & G.O. Cote, *Surface Chemistry of Sputter-Deposited Al-Mo and Al-Cr Alloys Polarized in 0.1N KCl*. *Journal of the Electrochemical Society*, **136** (1989), 356–362.
- [Movchan 69] B.A. Movchan & A.V. Demchishin, *Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxide and zirconium dioxide*. *Fizika Metalliv i Metallovedenie*, **28**(4) (1969), 653–660.
- [Nordin 99] M. Nordin, M. Larsson & S. Hogmark, *Wear resistance of multilayered PVD TiN/TaN on HSS*. *Surface and Coatings Technology*, **120-121** (1999), 528–534.
- [Nouveau 01] C. Nouveau. *Dépôts de revêtements durs (Cr_xNy) obtenus par méthode PVD : réalisation et caractérisations. Applications à l'usinage du bois*. Thèse de Doctorat, 2001, 273 p.
- [Pawlowski 03] L. Pawlowski. *Dépôts physiques. techniques, microstructures et propriétés*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Suisse, Lausanne, 2003.
- [Pourbaix 74] M. Pourbaix. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. National Association of Corrosion Engineers, USA, Houston, 1974.
- [Pride 94] S.T. Pride, J.R. Scully & J.L. Hudson, *Metastable pitting of aluminum and criteria for the transition to stable pit growth*. *Journal of the Electrochemical Society*, **141** (1994), 3028–3040.
- [Ren 05] J. Ren & Y. Zuo, *The growth mechanism of pits in NaCl solution under anodic films on aluminum*. *Surface and Coatings Technology*, **191** (2005), 311–316.
- [Richardt 94] A. Richardt & A.-M. Durand. *Le vide. les couches minces, les couches dures*. In Fine, France, Paris, 1994.
- [Richardt 02] A. Richardt & I. Richardt. *Traitements de surfaces en phase vapeur. chapitre1 : Evaporation sous vide*. Lavoisier, France, Paris, 2002.
- [Ruan 09] S. Ruan & C.A. Schuh, *Electrodeposited AlMn alloys with microcrystalline, nanocrystalline, amorphous and nano-quasicrystalline structures*. *Acta Materialia*, **56** (2009), 3810–3822.
- [Sahal 04] M. Sahal, J. Creus, R. Sabot & X. Feaugas, *Consequences of plastic strain on the dissolution process of polycrystalline nickel in H₂SO₄ solution*. *Scripta Materialia*, **51** (2004), 869–873.

- [Sahal 06] M. Sahal, J. Creus, R. Sabot & X. Feugas, *The effects of dislocation patterns on the dissolution process of polycrystalline nickel*. *Acta Materialia*, **54** (2006), 2157–2167.
- [Sanchette 95] F. Sanchette, Tran Huu Loi, A. Billard & C. Frantz, *Structure-properties relationship of metastable Al-Cr and Al-Ti alloys deposited by r.f. magnetron sputtering : role of nitrogen*. *Surface and Coatings Technology*, **74-75** (1995), 903–909.
- [Sanchette 98] F. Sanchette, A. Billard & C. Frantz, *Mechanically reinforced and corrosion resistant sputtered amorphous aluminium alloy coatings*. *Surface and Coatings Technology*, **98** (1998), 11162–11168.
- [Sanchette 01] F. Sanchette & A. Billard, *Main features of magnetron sputtered aluminium transition-metal alloy coatings*. *Surface and Coatings Technology*, **142-144** (2001), 218–224.
- [Sanchette 08] F. Sanchette, C. Ducros & G. Ravel. *Nanomatériaux, traitement et fonctionnalisation des surfaces*. chapitre 8 :revêtements multicouches nanométriques pour applications mécaniques. Lavoisier, France, Paris, 2008.
- [Sanchette 09] F. Sanchette, C. Ducros, A. Billard, C. Rébéré, C. Berziou, M. Reffass & J. Creus, *Nanostructured aluminium based coatings deposited by electron-beam evaporative PVD*. *Thin Solid Films*, **518** (2009), 1575–1580.
- [Shaw 91] B.A. Shaw, *The influence of tungsten alloying additions on the passivity of aluminium*. *Journal of the Electrochemical Society*, **138** (1991), 3281–3295.
- [Shedden 97] B.A. Shedden, M. Samandi & B. Window, *Stoichiometry of unbalanced magnetron sputtered Al-Mg alloy coatings*. *Surface and Coatings Technology*, **97** (1997), 557–563.
- [Shibli 05] S.M.A. Shibli & V.S. Gireesh, *Activation of aluminium alloy sacrificial anodes by selenium*. *Corrosion Science*, **474** (2005), 2091–2097.
- [Shibli 08] S.M.A Shibli, S.R. Archana & P.M. Ashraf, *Development of nano cerium oxide incorporated aluminium alloy sacrificial anode for marine applications*. *Corrosion Science*, **50** (2008), 2232–2238.
- [Société Française du Vide 94] Société Française du Vide. *Cours d'obtention des couches minces*, volume 3. 1994.
- [Stubicar 01] M. Stubicar, A. Tonejc & N. Radic, *Microhardness characterization of Al-W thin films*. *Vacuum*, **61** (2001), 309–316.
- [Sun 10] P.L. Sun, C.H. Hsu, S.H. Liu, C.Y. Su & C.K. Lin, *Analysis on microstructure and characteristics of TiAlN/CrN nano-multilayer films deposited by cathodic arc deposition*. *Thin Solid Films*, **518(24)** (2010), 7519–7522.
- [Szkłarska-Smiałowska 92] Z. Szklarska-Smiałowska, *Insight into the pitting corrosion behavior of aluminium alloys*. *Corrosion Science*, **33** (1992), 1193–1202.
- [Szkłarska-Smiałowska 99] Z. Szklarska-Smiałowska, *Pitting corrosion of aluminum*. *Corrosion Science*, **41** (1999), 1743–1767.

- [Uksiene 02] V. Uksiene, K. Leinartas, R. Juskenas, A. Sudavicius & E. Juzeliunas, *Magnetron-sputtered Al-Mg coatings - structural, microgravimetric and voltametric characterisation in water, chloride and Cu(II) environment*. *Electrochemistry Communications*, **4** (2002), 747–752.
- [Vargel 93] C. Vargel. *Corrosion de l'aluminium*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993.
- [Williams 92] D.E. Williams, J. Stewart & P.H. Balkwill, *Critical Factors in Localized Corrosion*. *The Electrochemical Society Proceedings Series*, **92** (1992), 36.
- [Wolowik 99] A. Wolowik & M. Janik-Czachor, *Anodic behaviour of Al-refractory metal amorphous alloys*. *Materials Science and Engineering A*, **267** (1999), 301–306.
- [Wright 77] A.W. Wright, *On the Production of transparent Metallic Films by Electrical Discharge in Exhausted Tubes*. *American Journal of Science and Arts*, **13** (1877), 49–55.

Chapitre 2

2.1	Elaboration des dépôts	55
2.1.1	Pulvérisation assistée par magnétron	56
2.1.2	EBPVD	57
2.2	Techniques de caractérisation	58
2.2.1	Topographie, morphologie et composition	58
2.2.2	Microstructure et propriétés mécaniques	61
2.3	Techniques électrochimiques et techniques de vieillissement	64
2.3.1	Montage électrochimique	64
2.3.2	Courbes de polarisation	64
2.3.3	Potentiel-Temps (48h)	65
2.3.4	Essais de vieillissement accéléré en chambre climatique de type Brouillard Salin	65

Méthodes Expérimentales

Ce chapitre décrit les méthodes d'élaboration des revêtements ainsi que les techniques de caractérisation utilisées. La méthodologie appliquée au cours de ce travail est présentée en figure 2.1. Dans un premier temps, les revêtements élaborés sont caractérisés du point de vue de leur composition, de leur morphologie et de leur microstructure mais également du point de vue de leurs propriétés mécaniques. Ensuite, leurs propriétés électrochimiques sont déterminées et suivies lors de vieillissement en immersion. L'état de surface est caractérisé après immersion afin d'identifier la nature des produits de corrosion et de mettre en évidence le mode de dégradation. Enfin, certains revêtements ont été étudiés en traction avant les essais électrochimiques pour évaluer l'effet d'une sollicitation mécanique sur la réactivité de surface. Entre les essais de traction et les essais électrochimiques, des caractérisations ont été effectuées afin de déceler toute évolution de l'état de surface suite à la déformation du matériau.

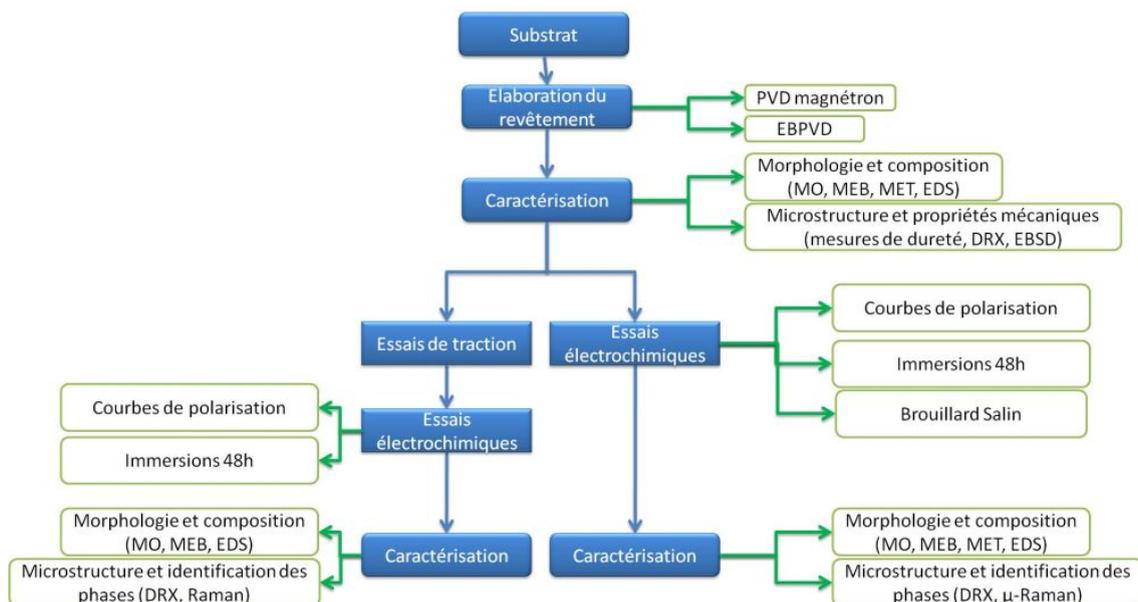


Figure 2.1 – Méthodologie employée au cours de l'étude.

Les revêtements que nous avons étudiés sont fournis par trois élaborateurs : le Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces (LERMPS, UTBM, Montbéliard), HEF R&D (St-Etienne), et le Commissariat à l'Energie Atomique (LITEN, Grenoble). Ces élaborateurs utilisent deux techniques différentes : la pulvérisation cathodique magnétron et l'EBPVD.

2.1 ELABORATION DES DÉPÔTS

Les dépôts étudiés sont élaborés suivant deux méthodes de dépôt sous vide : la pulvérisation assistée par magnétron et l'évaporation assistée par canon à électrons (EBPVD). Les revêtements peuvent être déposés sur

deux types de substrats : des plaques de verre et des substrats en acier de différents types (qui seront décrits au début du chapitre 3). Déposer sur des substrats inertes tels que des plaques de verre permet d'obtenir les propriétés intrinsèques des revêtements. Elles pourront par la suite être comparées aux propriétés des revêtements déposés sur acier.

2.1.1 Pulvérisation assistée par magnétron

Deux élaborateurs utilisent la technique de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron : le LERMPS (Laboratoire d'Études et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces, UTBM, Montbéliard) et HEF R&D (Saint-Etienne). Le réacteur du LERMPS est un réacteur industriel Alcatel SCM 650 d'un volume d'environ 100 litres. Ce réacteur contient 3 sources magnétron de diamètre 200 mm (figure 2.2) ainsi qu'un porte-substrat rotatif.

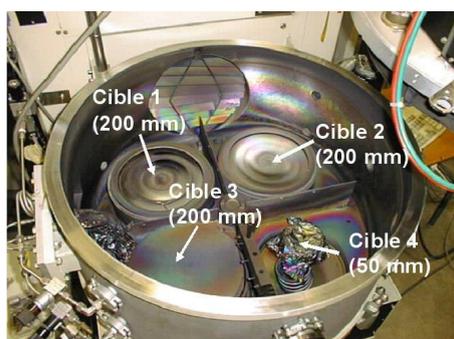


Figure 2.2 – Photo de l'enceinte de pulvérisation cathodique assistée par magnétron du LERMPS. *Credit photo : LERMPS, UTBM.*

Les trois cibles sont alimentées par des générateurs de courant continu pulsé. Les paramètres utilisés pour effectuer les dépôts sont recensés dans le tableau 2.1. Juste avant le dépôt, les substrats aciers sont dégraissés à l'eau savonneuse, rincés à l'eau puis soigneusement essuyés et installés sur le porte-substrat. L'enceinte est ensuite mise sous vide (avec un minimum de 5 mPa).

Tableau 2.1 – Paramètres de dépôts du LERMPS.

Débit d'argon (sccm)	Intensité de la cible d'aluminium (A)	Distance Cible/Substrat (cm)	Position par rapport au centre du porte-échantillon (cm)	Pression d'argon (Pa)
20	3	11	14	0,25

Les paramètres ont été étudiés lors de travaux antérieurs (rapports internes, [ANR 10]), de manière à optimiser le temps de cycles et d'assurer une homogénéité de la composition chimique des dépôts. Pour l'élaboration des multicouches, les cibles étaient reliées à un programme de pilotage qui gérait leur intensité, le temps de pulvérisation de chaque cible et le nombre de cycles à effectuer. Ainsi, l'intensité de la cible d'aluminium était constante et la cible pulvérisait en continu. Les cibles d'éléments d'alliage avaient également une intensité constante tandis que le temps de pulvérisation variait suivant la période voulue. Le principe de dépôt est le même en ce qui

concerne HEF, mais les paramètres sont légèrement différents. Le réacteur est de type TSD 400, et le positionnement des cathodes par rapport au substrat n'est pas le même (figure 2.3). En effet, les substrats sont sur un tonneau tournant au centre de la machine et les cathodes placées sur les côtés.

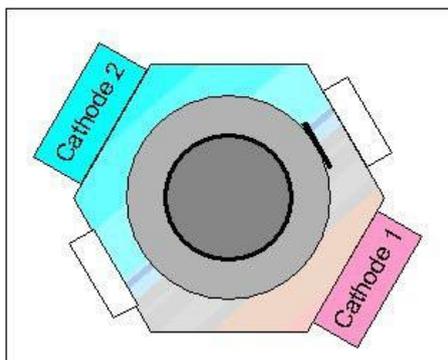


Figure 2.3 – Schéma de l'enceinte de pulvérisation assistée par magnétron d'HEF. *Crédit Image : HEF R&D.*

En ce qui concerne les paramètres de dépôt, la tension des sources et le débit de gaz ont varié suivant les dépôts mais certains paramètres ont été fixés et sont répertoriés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 – Paramètres de dépôts d'HEF.

Pression d'argon (Pa)	Puissance cathodique (kW)
0,3	entre 5 et 10

2.1.2 EBPVD

Les dépôts EBPVD ont été réalisés par le CEA dans un système de marque Plassys équipé de deux évaporateurs par faisceau d'électrons. Le principe de la machine est représenté sur la figure 2.4. Les canons à électrons sont de marque TELEMAR. Les paramètres de dépôt sont regroupés dans le tableau 2.3.

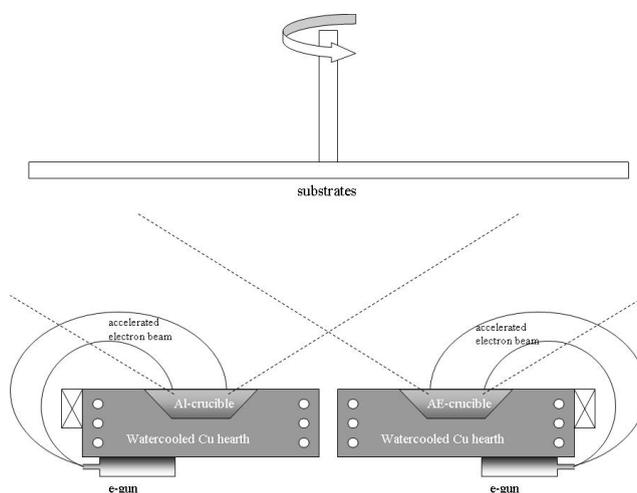


Figure 2.4 – Schéma de l'enceinte EBPVD. *Crédit Image : LITEN,CEA.*

Tableau 2.3 – Paramètres de dépôts élaborés par EBPVD.

Tension des canons à électrons (kV)	Courants d'émission des canons à électrons (mA)	Distance Cible/Substrat (cm)	Pression dans la chambre (Pa)
8,5	50-600	39	10^{-4}

Avant le dépôt, les substrats sont nettoyés à l'acétone dans un bac à ultrasons, rincés dans de l'alcool puis montés sur le support dans la chambre à vide. Les substrats sont ensuite nettoyés *in situ* par bombardement ionique avec de l'argon au moyen d'un canon à ions (avec une énergie de 500 eV). Avant de commencer à déposer, l'émission du faisceau d'électrons est augmentée progressivement pour chauffer les sources d'évaporation des métaux jusqu'à ce que la vitesse de dépôt atteigne des valeurs comprises entre 1 et 4 nm.s⁻¹. Il est difficile d'atteindre une bonne homogénéité de la composition de l'alliage en épaisseur lors de l'évaporation de deux éléments à partir d'un seul creuset, en raison des différences de pression de vapeur. C'est pourquoi dans le cadre de cette étude, deux creusets seront utilisés. Pour obtenir une composition homogène, il est préférable de mélanger les vapeurs issues de deux creusets séparés.

2.2 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Une fois que les revêtements sont élaborés, il est important de les caractériser pour connaître leurs propriétés. Celles-ci pourront ainsi être étudiées après essais électrochimiques pour déterminer leur évolution. Les mécanismes de dégradation mis en jeu seront également examinés.

2.2.1 Topographie, morphologie et composition

2.2.1.1 Microscopie optique

La microscopie optique est l'un des premiers outils permettant d'observer la morphologie du revêtement et les produits de corrosion. Le microscope utilisé est de type LEICA DM6000M, associé à une caméra CCD. Les objectifs sont de grossissement 10x, 20x, 50x et 100x, et la caméra ajoute un grossissement supplémentaire de 10x. Grâce à ce microscope, il est possible d'observer les échantillons en lumière blanche ou polarisée, ce qui fait ainsi ressortir les produits de corrosion présents en surface. La figure 2.5 montre un exemple d'observation en lumière blanche et lumière polarisée. En lumière blanche, il n'est pas évident de définir les différents produits de corrosion présents en surface tandis qu'en lumière polarisée, il devient plus manifeste que le produit de corrosion orange au milieu pourrait être de la rouille rouge, donc un produit de corrosion du fer. Les autres produits de corrosion apparaissent plus clairs en lumière polarisée et peuvent donc être attribués à des produits de corrosion de l'aluminium. Les observations au microscope optique ne suffisent cependant pas à caractériser de manière précise les produits de corrosion.

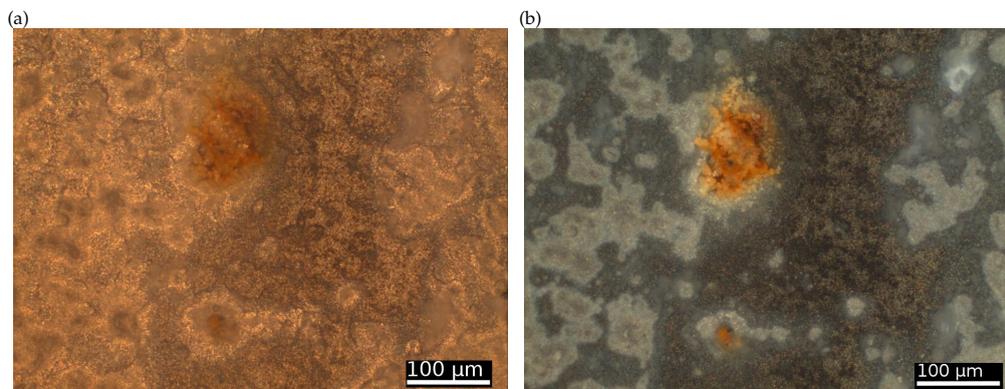


Figure 2.5 – Micrographies optiques d’un échantillon en lumière blanche (a) et en lumière polarisée (b).

2.2.1.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) associée à la spectroscopie EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

La microscopie électronique à balayage associée aux analyses EDS permet d’accéder à la microstructure des échantillons en surface, avec une résolution de 3 nm pour l’imagerie et 1 μm pour l’analyse. Notre appareil est un MEB FEI Phillips, Quanta 200 FEG/ESEM. Les images sont obtenues grâce à des détecteurs d’électrons secondaires (SE) ou rétrodiffusés (BSE). Les images en mode SE permettent d’obtenir des informations sur la topographie de l’échantillon tandis que les images en mode BSE donnent des indications sur le contraste chimique. La figure 2.6 montre un exemple d’observation d’un échantillon en mode SE et en mode BSE. Sur cette figure, en mode SE les particules blanches apparaissent comme des monticules en relief par rapport au fond, tandis qu’en mode BSE le relief est moins marqué. La particule qui était blanche en mode SE apparaît plus foncée en mode BSE, indiquant une composition d’éléments chimiques moins lourds que le fond.

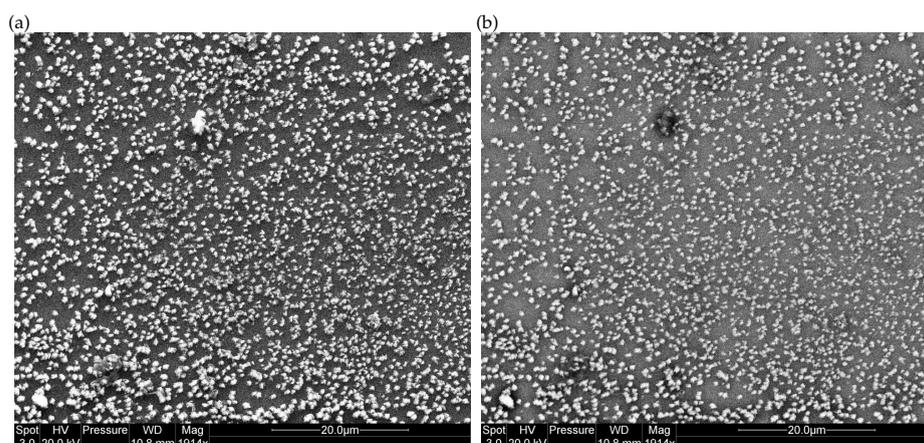


Figure 2.6 – Micrographies MEB en mode SE (a) et en mode BSE (b).

Les analyses EDS ont une précision de 1%, et toutes les mesures seront données en accord avec cette imprécision. Toutes les analyses faites sur les revêtements, que ce soit sur lame de verre ou sur acier, ont montré la présence d’argon incorporé dans le revêtement, comme il a déjà été remarqué par Shedden *et al.* [Shedden 97]. La présence de fer est également remarquée quel que soit le revêtement, à hauteur de 1% pour les revêtements déposés sur

lames de verre et 2% pour les revêtements déposés sur substrat acier. Cette présence de fer provient du processus de déposition, qui se fait dans une enceinte en acier. Le fer est probablement légèrement pulvérisé et incorporé dans les revêtements.

2.2.1.3 Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Cette technique de caractérisation, associée à l'EDS, permet d'obtenir de manière plus fine la composition d'une architecture multicouche, le MEB ne permettant pas d'accéder à la composition de chaque couche séparément. Grâce au MET, il est également possible d'accéder à la structure cristalline de ces couches. L'appareil utilisé est de type JEOL JEM 2011. Pour être observables en microscopie électronique à transmission, les échantillons doivent être transparents aux électrons. Etant donné que l'étude consiste à analyser séparément les couches d'un revêtement multicouche, les analyses vont se faire en coupe transverse. Pour cela, deux lames d'échantillon sont découpées (comme montré sur la figure 2.7) puis collées face à face. Ce "sandwich" est ensuite inséré dans une pince en laiton. L'ensemble est alors découpé en tranches de 200 à 250 μm d'épaisseur, puis aminci par polissage manuel avec du papier SiC, en diminuant la granulométrie de 1000 jusqu'à 4000. Ces lames minces ne doivent pas dépasser 100 μm d'épaisseur après polissage.

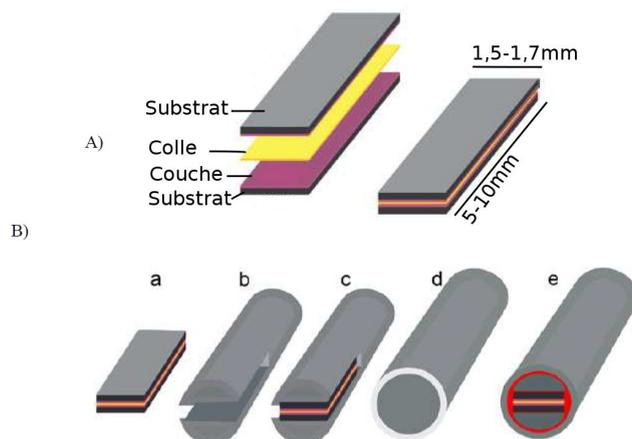


Figure 2.7 – Réalisation de lames minces. A : Préparation du sandwich. B : Préparation de la lame (a : sandwich, b : pince en laiton, c : insertion du sandwich dans la pince, d : tube extérieur, e : assemblage final) [Godon 10].

Après un cuvetage au moyen d'un appareil Dimple Grinder, les lames subissent ensuite un amincissement par bombardement ionique avec un PIPS (Precision Ion Polishing System). Cet appareil produit un faisceau d'argon ionisé qui bombarde les deux côtés de la lame mince, et les ions d'argon au contact de l'échantillon transfèrent leur énergie aux atomes de la lame mince, qui sont éjectés (figure 2.8).

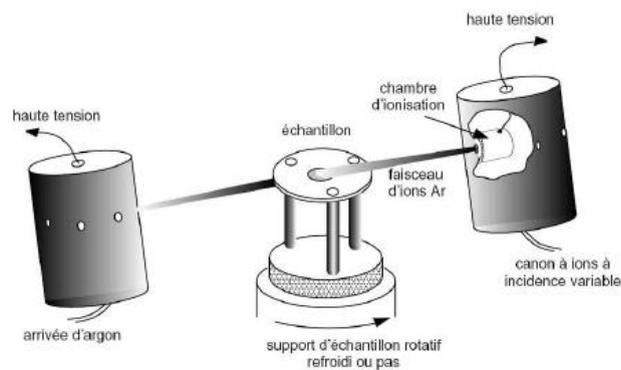


Figure 2.8 – Principe de fonctionnement du PIPS [Godon 10].

2.2.1.4 Micro-spectroscopie Raman

La micro-spectroscopie Raman est une méthode qui permet d'identifier les phases présentes en surface de l'échantillon, à partir de la vibration propre des liaisons inter-atomiques des molécules. Dans le cas de cette étude, l'identification de phase concernera principalement des produits de corrosion.

L'appareil utilisé est de type Jobin Yvon Horiba, LabRam HR équipé d'un laser He-Ne de longueur d'onde $\lambda = 633 \text{ nm}$. Le laser est focalisé sur l'échantillon au moyen d'un microscope optique confocal. Le grossissement utilisé pour les analyses est de 50X. La surface analysée est de $1 \mu\text{m}^2$.

2.2.2 Microstructure et propriétés mécaniques

Il est également important de caractériser la microstructure des revêtements, car son évolution peut entraîner des changements dans l'évolution des propriétés électrochimiques des revêtements (chapitre 1 page 35). De plus, pour vérifier si les revêtements remplissent les conditions demandées au niveau des propriétés mécaniques, il est indispensable de caractériser ces dernières.

2.2.2.1 Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X est un outil qui permet d'évaluer la microstructure des revêtements, et de déterminer les phases qui les composent. Le principe de la diffraction des rayons X repose sur la loi de Bragg (figure 2.9) : un faisceau parallèle de rayons X de longueur d'onde λ généré par une source en cuivre ou cobalt arrive avec un angle d'incidence θ sur le revêtement. Ce faisceau est réfléchi avec le même angle θ sur une famille de plans réticulaires (hkl) de distance d_{hkl} . L'ordre de diffraction est indiqué par n dans l'équation II.1.

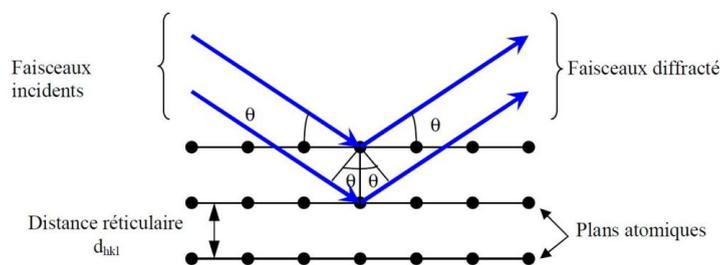


Figure 2.9 – Illustration de la loi de Bragg [Godon 10].

La loi de Bragg, dans ces conditions, s'écrit comme suit :

$$2 * d_{hkl} * \sin\theta = n * \lambda \quad (\text{II.1})$$

L'appareil utilisé pour cette étude est de type Bruker Advance AXS D8. La source de rayons X est une source en cuivre de longueur d'onde 0,154 nm. Les phases sont identifiées en comparant les positions et les intensités relatives des pics obtenues avec celles des diffractogrammes de produits standard (grâce aux fiches JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standard). Les diffractogrammes sont obtenus avec les conditions suivantes : en mode symétrique $\theta/2\theta$ ($40^\circ < \theta < 90^\circ$), avec un pas de 0,04 pour 3 s ; et en mode asymétrique avec un angle de 5° , une plage angulaire de $10\text{-}90^\circ$ et un pas de $0,02^\circ$ pour 8 s.

2.2.2.2 Diffraction d'électrons rétrodiffusés (Electron BackScattered Diffraction ou EBSD)

La technique EBSD est une technique de diffraction qui permet d'accéder à la microstructure des matériaux, notamment à l'orientation et à la taille des différents grains pour un matériau polycristallin. Cette technique s'utilise en association avec le MEB. L'échantillon est donc placé dans la chambre du MEB, et la platine qui porte l'échantillon est inclinée de 70° par rapport à la lentille du microscope comme le montre la figure 2.10 [Pouchou 02]. La distance de travail est de 15 mm.

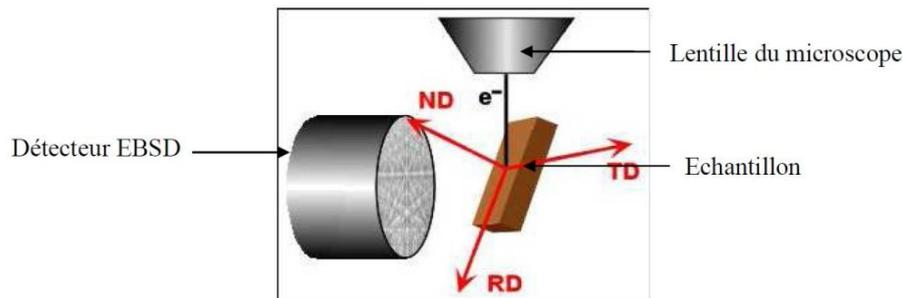


Figure 2.10 – Positionnement de l'échantillon par rapport au détecteur EBSD [Godon 10].

Lorsque les électrons viennent au contact de la surface de l'échantillon, ils pénètrent celui-ci sur une certaine profondeur et une partie du faisceau d'électrons est rétrodiffusée hors de l'échantillon. Parmi ces électrons rétrodiffusés, une partie peut avoir subi une diffraction suivant la loi de Bragg sur certaines familles de plans. Cette diffraction se fait à 360° , et chaque plan de diffraction donne lieu à un cône de diffraction dont le sommet se situe au point d'impact entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. L'espacement entre les différents cônes de diffraction permet d'obtenir la distance entre les plans cristallins. L'indexation des plans cristallographiques s'effectue par l'acquisition des lignes de Kikuchi (figure 2.11).

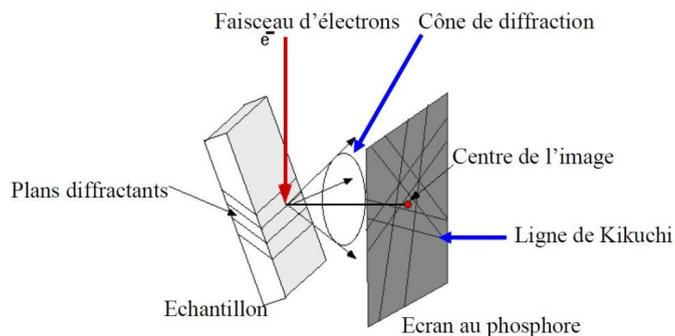


Figure 2.11 – Cône de diffraction et formation des lignes de Kikuchi [Godon 10].

Le balayage du faisceau d'électron sur la surface de l'échantillon associé au détecteur EBSD permet d'obtenir des cartographies d'orientation cristallographique de l'échantillon.

2.2.2.3 Microdureté

Les tests de microdureté ont été effectués par le LERMPS (UTBM), par microindentation Vickers avec une masse de 25 g ou par Nano Hardness Test (NHT) avec une charge de 10 mN. Dans le cas de microindentation Vickers, l'information est semi-quantitative, car il n'est pas possible de s'affranchir de l'effet du substrat, la profondeur d'indentation dépassant 10 % de l'épaisseur de la couche. Cependant, ces mesures sont utilisées essentiellement dans un but comparatif afin de déterminer l'effet bénéfique ou non de l'incorporation d'éléments d'alliage dans l'aluminium. Les résultats donnés dans cette étude sont une moyenne faite sur 10 mesures desquelles ont été retirées les valeurs aberrantes.

2.2.2.4 Traction

Des essais de micro-traction ont été effectués sur des éprouvettes de traction usinées dans de l'acier puis revêtues d'un revêtement d'aluminium pur ou d'un revêtement multicouches. La figure 2.12 représente les côtes des éprouvettes de traction.

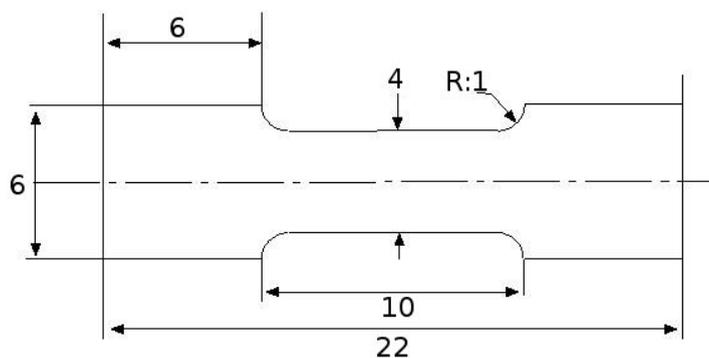


Figure 2.12 – Cotes d'une éprouvette de traction (en mm).

Le but de cette étude est de déterminer si les revêtements peuvent être déposés sur substrat avant la mise en forme de la pièce, tout en gardant de bonnes propriétés électrochimiques. Les éprouvettes sont déformées plastiquement

par traction uniaxiale dans le sens de la longueur. La micromachine de traction est de type DEBEN MICROTTEST 5kN, pilotée en déplacement à vitesse de déformation imposée. Il est possible de faire les essais de traction dans l'enceinte du MEB-FEG pour suivre les déformations du revêtement au cours de la traction. Différents niveaux de déformation plastique ont été appliqués.

2.3 TECHNIQUES ÉLECTROCHIMIQUES ET TECHNIQUES DE VIEILLISSEMENT

2.3.1 Montage électrochimique

Le montage électrochimique est représenté en figure 2.13. La cellule est une cellule en verre cylindrique à double paroi. La température est fixée à $25,0 \pm 0,1$ ° par un cryothermostat de type Julabo F32MC. La solution est une solution NaCl à 50 g/L ajustée à pH=7 par ajout de soude. La solution est aérée et agitée à l'aide d'un agitateur magnétique avec un barreau aimanté à une vitesse de 200 rpm. Le montage pour les essais comprend trois électrodes reliées à un potentiostat, qui sont : une électrode au calomel saturé comme électrode de référence (ECS, avec $E_{ECS} = 0,245V/ESH$), une grille de platine comme contre-électrode et l'échantillon comme électrode de travail. La surface de travail est délimitée par un vernis de manière à obtenir une aire de $2,25 \text{ cm}^2$. Trois potentiostats ont été utilisés au cours de l'étude : un de type EG&G Princeton Applied Research (modèle 273 A), un de type Modulab Solartron et un de type Biologic VSP. Chaque série d'échantillons a été testée sur le même potentiostat par souci de reproductibilité.

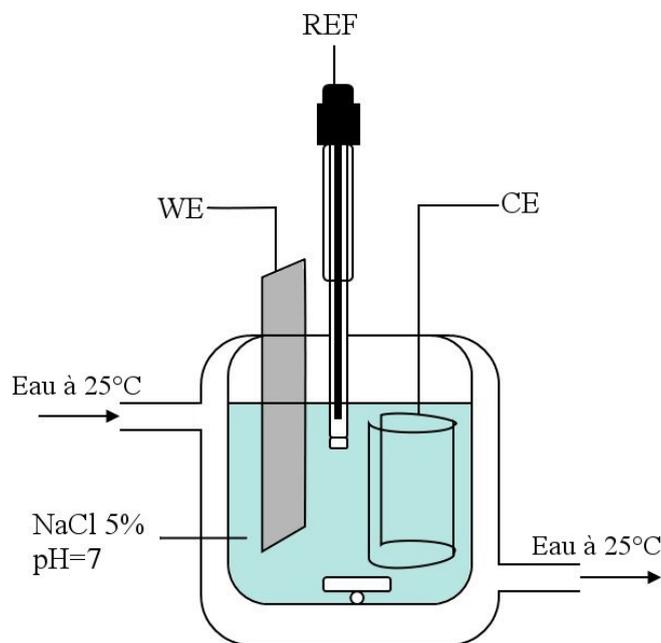


Figure 2.13 – Représentation schématique du montage électrochimique.

2.3.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation sont tracées après une heure d'immersion dans la solution saline. Un essai potentiodynamique est effectué entre -150 mV et +150 mV par rapport au potentiel libre de corrosion (OCP), avec un balayage

de 0,2 mV/s. L'arrêt de la mesure s'effectue pour une densité de courant de corrosion seuil $I_{th} = 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La reproductibilité est effectuée pour le même revêtement sur des échantillons différents, jusqu'à 4 essais par nuance. Le potentiel et la densité de courant de corrosion sont déduits des courbes de polarisation grâce à l'extrapolation de Tafel (figure 2.14, [Landolt 93]).

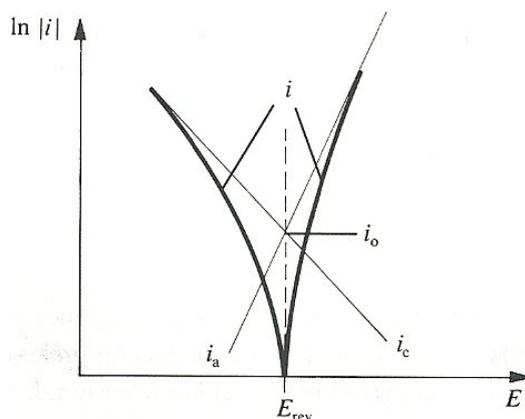


Figure 2.14 – Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle semi-logarithmique) [Landolt 93].

2.3.3 Potentiel-Temps (48h)

Pour étudier le comportement sacrificiel à plus long terme des revêtements, des immersions de 48h sont réalisées. Au cours de ces immersions, le potentiel à l'abandon du revêtement est mesuré et de manière ponctuelle, des mesures de résistance de polarisation sont faites dans les conditions suivantes : $\pm 20 \text{ mV/OCP}$ avec une vitesse de balayage de 0,2 mV/s. L'évolution de la résistance de polarisation donne des informations sur la cinétique de corrosion tandis que l'évolution du potentiel de corrosion fournit des informations sur la nature de l'interface électrolyte/échantillon.

2.3.4 Essais de vieillissement accéléré en chambre climatique de type Brouillard Salin

Pour étudier le vieillissement des revêtements, des essais de vieillissement accéléré en brouillard salin ont également été effectués, en suivant la norme CCT1 appliquée dans l'automobile (figure 2.15). Le but de ces essais est d'observer l'apparition de points de rouille rouge indiquant la corrosion du substrat (donc la perte de caractère sacrificiel). L'évolution du taux surfacique de rouille rouge est ensuite tracée en fonction du temps, et comparée avec l'évolution donnée pour des revêtements de zinc électrodéposé d'épaisseur comparable.

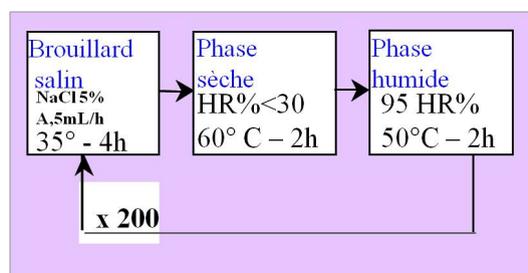


Figure 2.15 – Norme automobile CCT1 utilisée pour les tests en brouillard salin en mode cyclique.

SYNTHÈSE

Les revêtements sont caractérisés après dépôt, pour obtenir leur composition chimique par EDS, leur morphologie mais également leur microstructure. Leurs propriétés mécaniques sont également déterminées par microdureté et éventuellement par microtraction. Par la suite, les propriétés électrochimiques des revêtements sur verre ou sur acier sont obtenues grâce à des méthodes électrochimiques telles que les courbes de polarisation ou des essais chronopotentiométriques d'immersions de 48h. L'ensemble de ces techniques nous permet de choisir le revêtement le mieux adapté pour répondre aux critères du projet et de mieux comprendre les mécanismes de corrosion des architectures multicouches.

Bibliographie

- [ANR 10] *Projet ANR-06-MAPR-020, Programme MATETPRO 2006, Acronyme Nanoprotec, 21 avril 2007-20 avril 2010.*
- [Godon 10] Aurélie Godon. *Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique.* Thèse de Doctorat, 2010, 243 p.
- [Landolt 93] D. Landolt. *Traité des matériaux vol. 12 : Corrosion et chimie de surfaces des métaux.* Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993.
- [Pouchou 02] J-L. Pouchou. *L'analyse EBSD - principes et applications.* EDP Sciences, 2002.
- [Shedden 97] B.A. Shedden, M. Samandi & B. Window, *Stoichiometry of unbalanced magnetron sputtered Al-Mg alloy coatings.* *Surface and Coatings Technology*, **97** (1997), 557–563.

Chapitre 3

3.1	Bilan de travaux antérieurs	71
3.1.1	Etude du comportement des métaux de référence	71
3.1.2	Revêtements à base de métaux purs	76
3.1.3	Revêtements d'alliages d'aluminium Al-X (alliages binaires)	82
3.1.4	Revêtements d'alliages d'aluminium ternaires et quaternaires	90
3.2	Revêtements monocouches étudiés	96
3.2.1	Al-Mo et Al-Mn	96
3.2.2	Al-Mg et Al-Zn	101
3.3	Conclusion	110

Etude d'alliages monocouches associés au projet

Le but de cette étude est de caractériser l'influence d'éléments d'alliage sur les propriétés mécaniques et électrochimiques des revêtements. Une grande partie de ces travaux a été effectuée préalablement ou en parallèle de notre étude, dans le cadre du projet ANR. Cependant, certaines nuances ont été spécifiquement caractérisées au cours de cette thèse (Al-Ti, Al-Zn) et des analyses complémentaires ont été réalisées dans le but de préciser certains mécanismes de corrosion. Notre travail a également consisté à synthétiser l'ensemble des résultats afin de proposer des associations de revêtements pour élaborer des architectures multicouches qui puissent présenter de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'un caractère sacrificiel vis à vis des aciers.

3.1 BILAN DE TRAVAUX ANTÉRIEURS

Les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus dans le cadre du projet ANR au sein du laboratoire.

3.1.1 Etude du comportement des métaux de référence

3.1.1.1 Acier

L'acier utilisé comme support pour l'étude des revêtements a été fournis par un industriel. Ses caractéristiques sont brièvement présentées ci-dessous, sans être détaillées pour cause de confidentialité. C'est un acier bas carbone utilisé principalement pour emboutissage.

La courbe de polarisation de l'acier est présentée sur la figure 3.1. Le potentiel de corrosion est $-0,62$ V/ECS et la densité de courant de corrosion est de $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

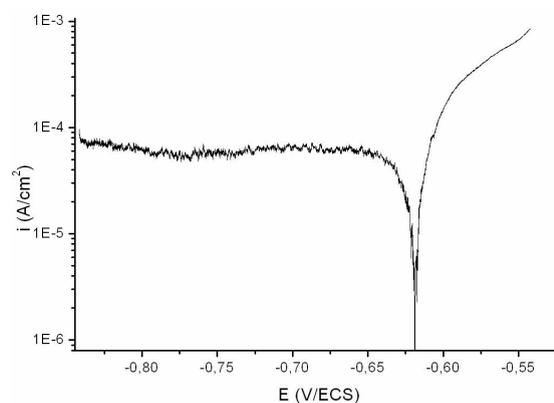


Figure 3.1 – Courbes de polarisation de l'acier après 1h d'immersion en solution NaCl 50 g/L.

3.1.1.2 Aluminium

Les revêtements d'aluminium pur (déposés sur verre ou sur acier) ont été fournis par les différents élaborateurs. Ces revêtements ont été étudiés avant et après corrosion afin de bien connaître ce matériau de référence.

Le diffractogramme de l'aluminium (élaboré sur verre par le LERMPS) est présenté en figure 3.2. Toutes les raies de diffraction de l'aluminium sont représentées. A partir de la formule de Scherrer et après correction des spectres de l'erreur expérimentale obtenue à partir d'un cristal de LaB₆, la taille de grains du revêtement est calculée : 82 nm. La formule de Scherrer est la suivante :

$$B = \frac{k\lambda}{L\cos\theta} \tag{III.1}$$

B : Largeur à mi-hauteur k : constante de Scherrer L : Taille moyenne de grains

Pour vérifier ce résultat et obtenir des informations complémentaires sur les orientations cristallographiques, une étude EBSD a été réalisée. La cartographie d'orientation présentée en figure 3.3 ne révèle pas de texture particulière pour le revêtement d'aluminium. La taille de grains obtenue par cette technique est de 24 nm (figure 3.3). La différence entre ces deux tailles de grains provient probablement du fait que la formule de Scherrer ne prend pas en compte les micro-contraintes présentes dans le revêtement.

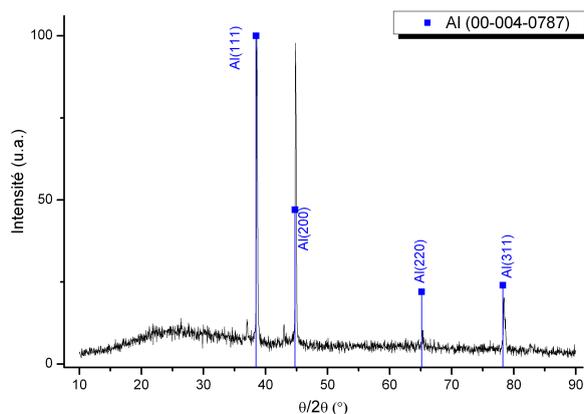


Figure 3.2 – Diffractogramme d'un revêtement d'aluminium.

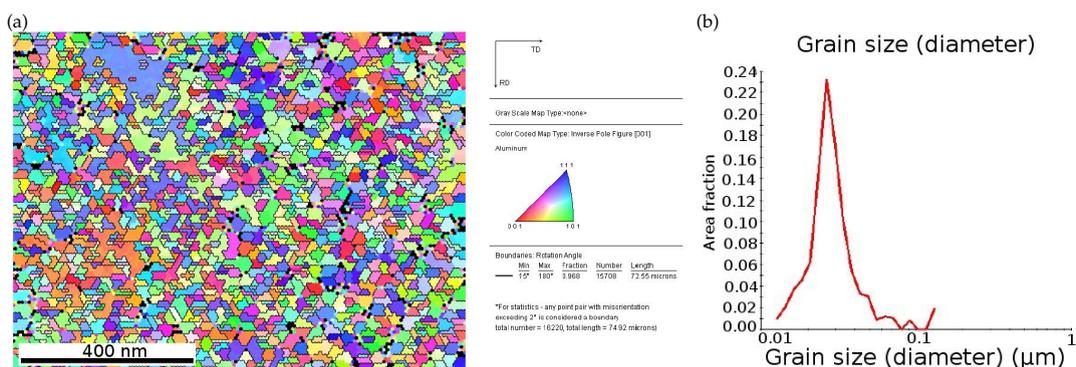


Figure 3.3 – Cartographie EBSD (a) et taille de grains (b) d'un revêtement d'aluminium déposé sur verre.

La microdureté de l'aluminium a été mesurée et la valeur moyenne sur dix mesures donne une valeur de 75 HV. L'objectif des travaux présentés ici est de renforcer les propriétés mécaniques afin d'améliorer la résistance au grippage du revêtement. De plus, le développement d'alliages à plus forte résistance mécanique pourrait s'avérer une solution alternative intéressante aux dépôts électrolytiques de chrome dur dont la dureté avoisine 1000 HV. Après une caractérisation physique, les revêtements d'aluminium sont étudiés électrochimiquement. Les courbes de polarisation des revêtements d'aluminium sur verre sont présentées sur la figure 3.4a. Cette dernière montre que la technique et les paramètres d'élaboration influent sur le comportement électrochimique du revêtement. En effet, de grandes différences peuvent être observées entre les deux revêtements magnétron, notamment parce que l'un des deux procédés de dépôt est industriel avec une polarisation des substrats acier. L'enceinte utilisée pour ce procédé n'a pas non plus la même configuration géométrique que l'autre enceinte. Tous les revêtements d'aluminium sont sacrificiels par rapport aux aciers, avec des potentiels de corrosion compris entre -0,78 et -1 V/ECS pour les revêtements déposés sur verre (figure 3.4a). La branche anodique présente un large palier de passivation suivi d'une variation brutale de la densité de courant liée à la corrosion par piqûres. Pour les revêtements élaborés par HEF, seule l'augmentation brutale de la densité de courant de corrosion est observée. Le potentiel de piqûres de ces revêtements est très proche du domaine de corrosion des aciers, ce qui limiterait alors le caractère sacrificiel du revêtement et l'efficacité de la protection de l'acier s'en trouverait perturbée en cas de couplage entre les deux métaux. Des essais ont été faits pour l'aluminium déposé par le LERMPS sur verre et sur acier M1, et sont présentés en figure 3.4b.

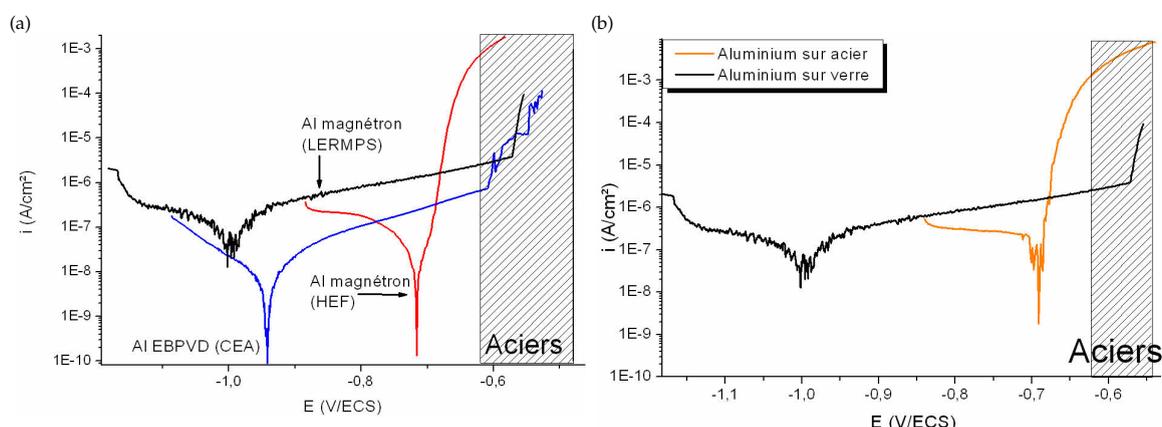


Figure 3.4 – Courbes de polarisation des différents revêtements d'aluminium sur verre (a) et sur acier (b) après une heure d'immersion en milieu NaCl 50g/L.

Le revêtement déposé sur acier présente un potentiel de corrosion décalé vers des valeurs plus anodiques. Cette courbe traduit probablement un couplage entre l'acier et le revêtement, et la corrosion de l'acier au travers des défauts du revêtement d'aluminium. Les propriétés électrochimiques des trois revêtements d'aluminium déposés sur verre sont présentées dans le tableau 3.1. Les propriétés électrochimiques des revêtements d'aluminium fournis par le LERMPS sont proches des revêtements produits par magnétron radiofréquence recensés au chapitre 1 page 34 [Moshier 89, Davis 90]. Ces similitudes entre nos résultats et la littérature ainsi que les différences entre les méthodes de dépôt confirment que le processus de dépôt a une influence sur les propriétés électrochimiques des revêtements. Le revêtement EBPVD présente un potentiel de corrosion et un potentiel de piqûres intermédiaires

entre les deux revêtements déposés par pulvérisation cathodique magnétron. En revanche, la densité de courant de corrosion est beaucoup plus faible pour le revêtement EBPVD. Ceci est certainement dû au fait que les revêtements déposés par EBPVD sont moins contraints.

Tableau 3.1 – Propriétés électrochimiques des revêtements de référence après une heure d’immersion.

	E_{corr} (V/ECS)	E_{piq} (V/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Al magnétron (LERMPS)	-1,00	-0,57	0,2
Al magnétron (HEF)	-0,72	-0,72	0,2
Al EBPVD (CEA)	-0,94	-0,61	7.10^{-3}

Une immersion de 48h en milieu salin d’un revêtement d’aluminium magnétron déposé sur acier par le LERMPS a été faite pour observer son comportement à l’abandon. Les figures 3.5a et 3.5b présentent les évolutions du potentiel d’abandon et de la résistance de polarisation en fonction du temps. Le potentiel reste quasi-constant pendant la durée de l’immersion à une valeur de $-0,66\text{ V/ECS}$, qui est proche de la valeur du potentiel de piqûres. En ce qui concerne la résistance de polarisation, elle est assez faible au début de l’immersion, indiquant une réactivité élevée et donc peut-être une initiation de piqûres. Puis elle augmente, ce qui peut être lié à une repassivation des piqûres. En fin d’immersion, la résistance de polarisation diminue à nouveau, indiquant une reprise de la piqûration.

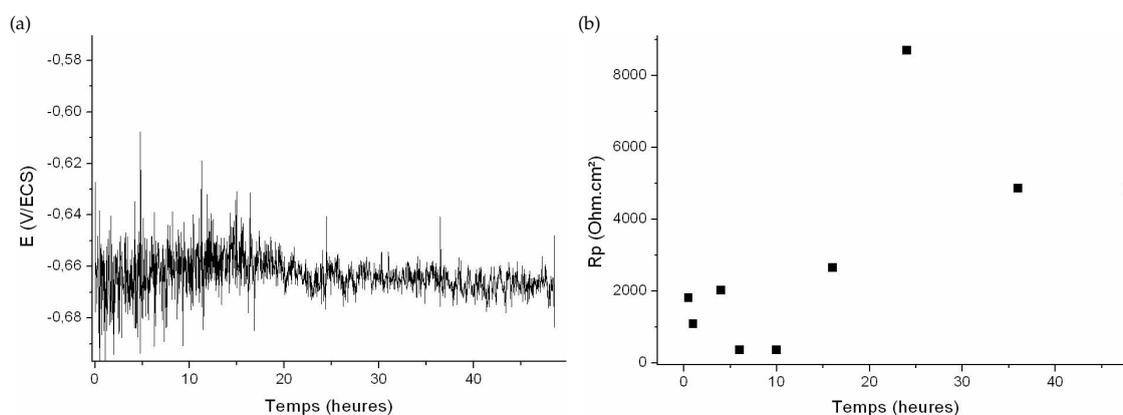


Figure 3.5 – Evolution du potentiel et de la résistance de polarisation de l’aluminium déposé sur acier en fonction du temps.

Des observations au microscope optique montrent la présence de rouille rouge en surface de l’échantillon (figure 3.6). Lors de l’immersion, la propagation des piqûres est très rapide [Frankel 98] et elles traversent l’épaisseur du revêtement. Le substrat est alors localement à nu. Ceci devrait conduire à une aggravation locale de la corrosion en raison du couplage galvanique. La résistance de polarisation augmente au bout de 10h, traduisant une diminution de l’agressivité du milieu dans les piqûres. Cette augmentation peut donc s’expliquer par une diminution du confinement ou de l’acidité à l’intérieur des piqûres en raison de l’accroissement du diamètre de celles-ci. En effet, lorsque la "piqûre" traverse l’épaisseur du revêtement, la propagation est stoppée et s’effectue latéralement. Un couplage galvanique avec le substrat va localement accélérer cette propagation.



Figure 3.6 – Micrographie optique de rouille rouge en surface du revêtement d'aluminium, en lumière polarisée.

La densité de piqûres en surface de l'aluminium après immersion de 48h a été calculée. Elle est de 256 piqûres/cm², avec un diamètre moyen de piqûres de 80 µm. La répartition des piqûres en fonction de leur diamètre est représentée en figure 3.7a. Cette figure montre que la majorité des piqûres a un diamètre compris entre 40 et 60 µm, et que les piqûres peuvent avoir une taille très importante (jusqu'à un diamètre de 300 µm). Les piqûres sont de forme hémisphérique (figure 3.7b), ce qui peut s'expliquer par un mécanisme de croissance des piqûres contrôlé par la diffusion comme cela est expliqué dans le chapitre 1 page 25.

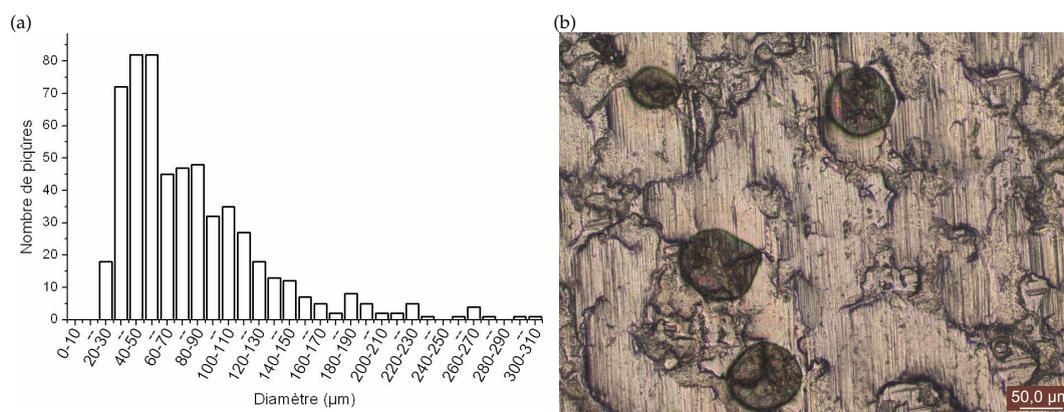


Figure 3.7 – Répartition des piqûres en classes de diamètre (a) et micrographie de piqûres en surface du revêtement d'aluminium après 48h d'immersion (b).

Des analyses Raman ont été effectuées sur des piqûres (une dizaine) et montrent la présence de lépidocrocite (γ -FeOOH) et de boémite en surface de l'échantillon (figure 3.8). Les pics liés à la boémite sont représentés par des carrés et ont été indexés d'après un spectre de référence de Kiss *et al.* [Kiss 80]. Les pics liés à la lépidocrocite sont représentés par des ronds et ont été indexés d'après un spectre de référence de De Faria *et al.* [De Faria 97]. Sur la dizaine de piqûres analysées, la présence de lépidocrocite associée à de la boémite a été observée deux fois plus que la présence de boémite seule. Ceci confirme que localement, le revêtement d'aluminium ne confère pas une protection cathodique complète de l'acier. Lorsque ce dernier est mis à nu, une dissolution résiduelle de l'acier est susceptible de se produire expliquant ainsi la présence de produits de corrosion du fer dans les piqûres débouchant sur le substrat.

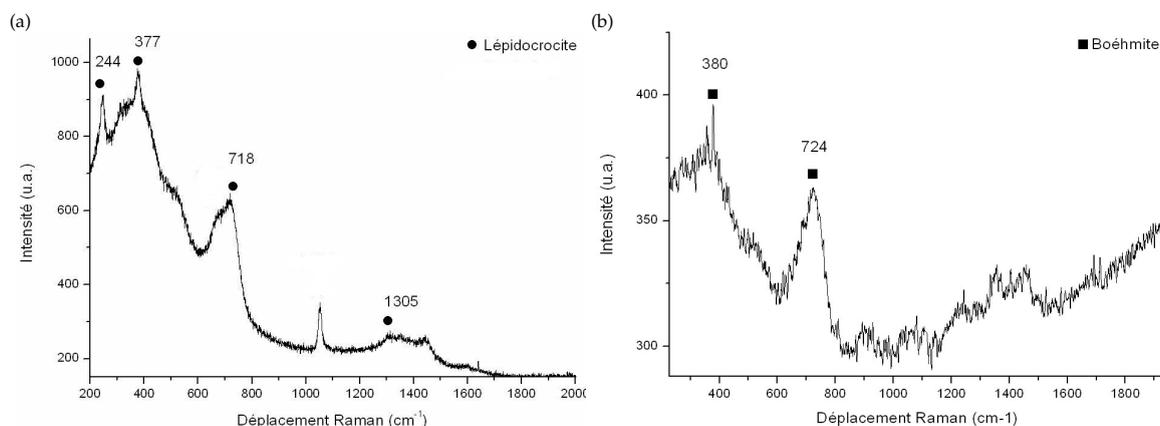


Figure 3.8 – Spectres Raman effectués au centre de deux piqûres différentes sur de l’aluminium après immersion de 48h.

3.1.2 Revêtements à base de métaux purs

Le choix de l’étude de revêtements à base de métaux purs et de métaux avec incorporation d’éléments légers a été fait dans l’optique d’améliorer les propriétés mécaniques des revêtements. En effet, de nombreux auteurs ont montré l’effet bénéfique de l’azote soit sous forme d’incorporation soit sous forme de phase [Rebholz 99, Wang 10], des carbonitrides [Zhou 09] et de certains nitrures métalliques comme le nitrure de molybdène ou le nitrure de chrome [Car 09] sur la dureté.

3.1.2.1 Revêtements à base d’aluminium : Al-N, Al-C, Al-Si-C, Al-Si-C-N

Des revêtements à base de métaux et d’alliages dopés ont été réalisés par HEF sur verre grâce à l’introduction d’un gaz réactif dans la chambre de l’enceinte : Al-N, Al-C, Al-Si-C, et Al-Si-C-N. La composition des revêtements est donnée dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 – Composition des revêtements dopés.

	Teneur en azote (% at.)	Teneur en carbone (% at.)	Teneur en silicium (% at.)
AlN1	7	0	0
AlN2	9	0	0
AlN3	22	0	0
AlN4	30	0	0
AlC1	0	10	0
AlC2	0	13	0
AlSiC1	0	8	2
AlSiC2	0	11	2
AlSiCN	14	10	2

La figure 3.9 montre l’évolution des propriétés électrochimiques des revêtements Al-N obtenues après une heure d’immersion en milieu salin en fonction de la teneur en azote. L’incorporation d’azote entraîne un anoblissement du potentiel de corrosion des revêtements, ainsi qu’un anoblissement du potentiel de piqûres jusqu’à 9 % at. d’azote. A partir de cette valeur le potentiel de piqûres ne se décale plus de manière significative. L’ajout d’azote augmente le domaine de passivation du revêtement. De plus, la réactivité des revêtements diminue avec l’ajout

d'azote, les revêtements sont donc plus résistants à la corrosion localisée. Ce résultat est en accord avec des études faites par Schäfer et Abreu [Schäfer 05, Abreu 10]. Ils ont également observé une amélioration du comportement à la corrosion lors de l'incorporation d'azote. D'autres auteurs [Jargelius-Pettersson 99] ont proposé un mécanisme qui pourrait expliquer cette amélioration. En particulier, la présence d'ions ammonium a été détectée dans le film passif formé sur de l'acier austénitique contenant de l'azote. Jargelius *et al.* [Jargelius-Pettersson 99] proposent que la formation de ces ions consomme des protons, conduisant à une augmentation locale du pH. Cette augmentation favorise la repassivation des piqûres. De plus, ces auteurs ont remarqué que la concentration d'ions ammonium augmente avec le taux d'azote. D'autres auteurs ont également remarqué la présence d'ions ammonium dans le film passif formé sur des aciers [Normand 95, Olsson 95].

Les revêtements Al-N sont tous sacrificiels par rapport aux aciers sauf le revêtement contenant 30% d'azote. Cependant, les valeurs de potentiel de piqûres des revêtements sont plus anodiques que celles des potentiels de corrosion des aciers et ceci pourrait engendrer des inversions de polarité entre le revêtement et le substrat. L'ajout d'azote réduit la réactivité des revêtements, confirmant ainsi l'amélioration de la résistance à la corrosion localisée du revêtement.

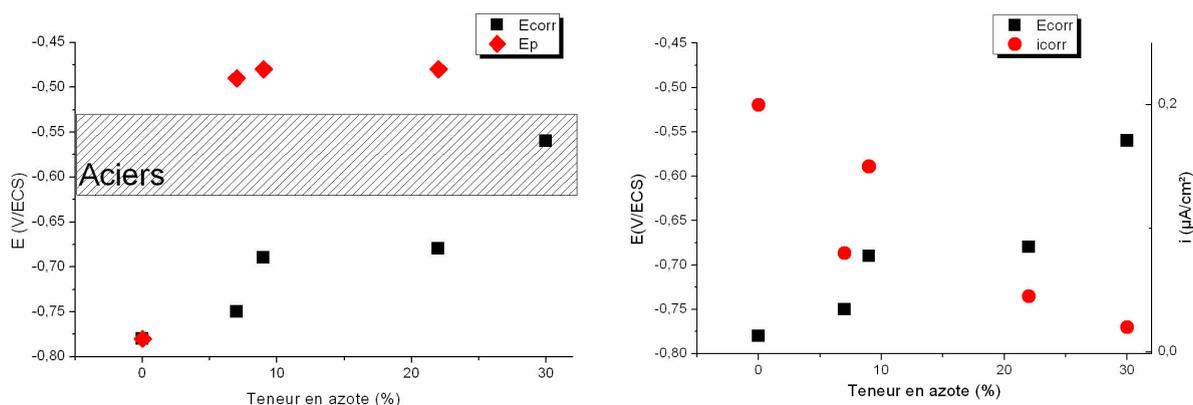


Figure 3.9 – Evolution des propriétés électrochimiques des revêtements Al-N en fonction de la teneur en azote.

Le revêtement avec 30% d'azote ayant un comportement électrochimique différent des autres nuances, sa courbe de polarisation est présentée en figure 3.10 en comparaison avec une courbe de polarisation d'un alliage Al-N de plus faible teneur. Ce revêtement présente un très grand palier de passivité, et ne présente pas de corrosion localisée par piqûres en milieu NaCl 5%. Cette évolution dans le comportement du revêtement peut être liée à sa microstructure. En effet, le revêtement avec 30% at. d'azote présente une phase hexagonale compacte AlN tandis que les autres revêtements présentent une solution solide d'insertion α -Al. Ce phénomène a également été observé pour des alliages Al-N magnétron avec différents taux d'azote en milieu acide [Vacandio 97].

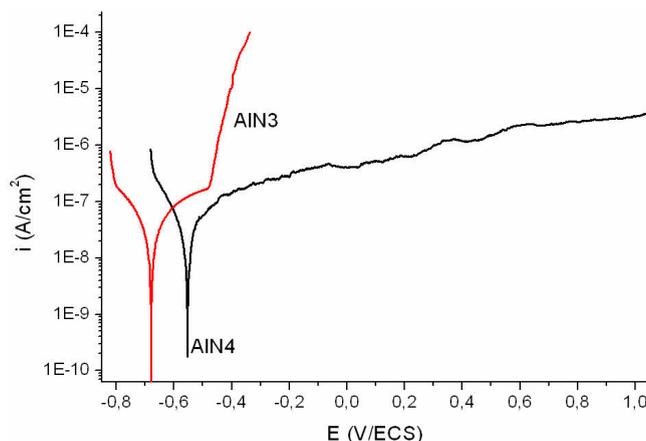


Figure 3.10 – Courbes de polarisation de revêtements Al-N 22 % et 30 % at. après une heure d’immersion en milieu salin.

La figure 3.11 montre les courbes de polarisation des revêtements Al-C, Al-Si-C et Al-Si-C-N après une heure d’immersion en milieu salin. L’incorporation de carbone dans les revêtements entraîne un décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives mais a un effet très peu marqué sur le potentiel de piqûres ainsi que sur la réactivité des revêtements. L’incorporation de silicium, en revanche, décale le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives et anoblit le potentiel de piqûres. La présence de Si a donc tendance à augmenter le domaine de passivité et à améliorer la résistance à la corrosion localisée. L’azote a le même effet que le silicium au niveau du potentiel de corrosion et du potentiel de piqûres. Cependant, l’azote modifie légèrement le comportement anodique du revêtement (figure 3.11), avec une augmentation moins brutale de la densité de courant après la rupture du film passif. Ceci indique un changement dans le mécanisme de propagation des piqûres. Ce changement est peut être lié à la formation des ions ammonium comme suggéré précédemment.

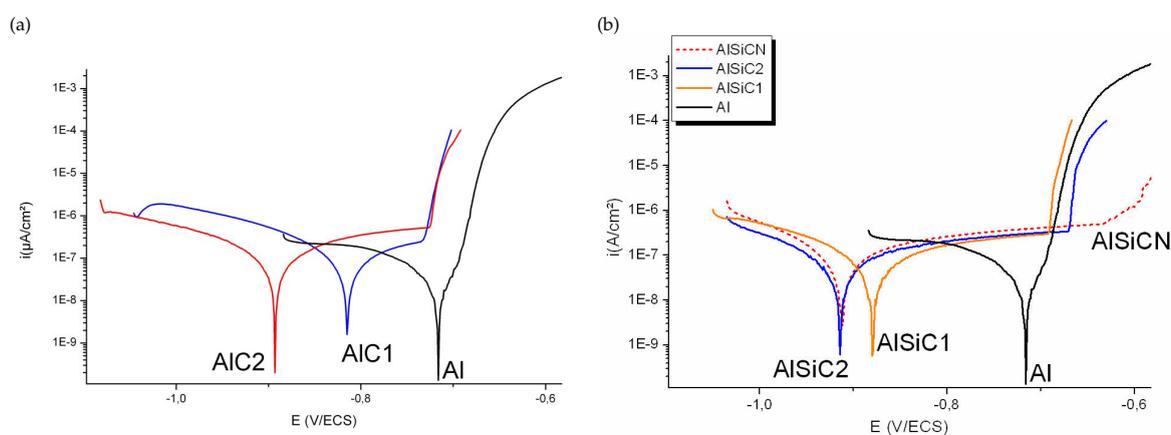


Figure 3.11 – Courbes de polarisation des alliages Al-C (a) et Al-Si et Al-Si-C-N (b) après une heure d’immersion en milieu salin.

Tous ces revêtements sont sacrificiels par rapport aux aciers, mais leur potentiel de piqûres est plus noble que le potentiel de protection habituellement considéré. Le revêtement risque donc de ne pas garder son caractère sacrificiel.

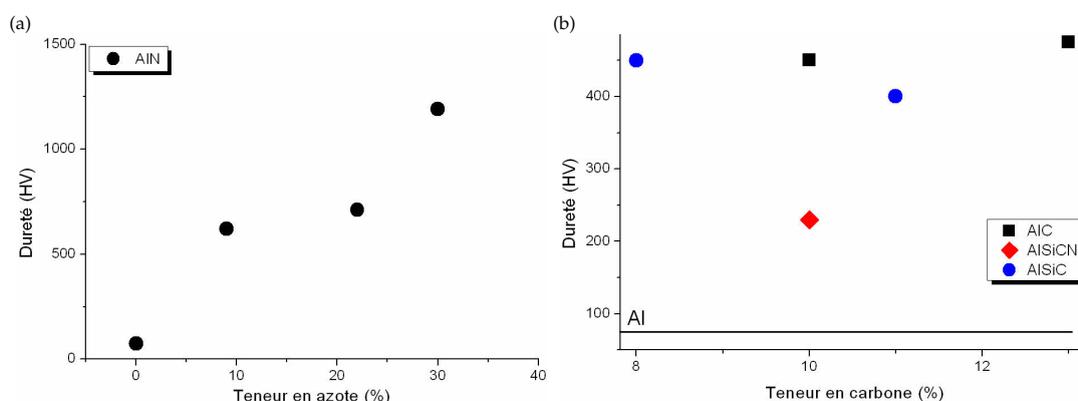


Figure 3.12 – Evolution des propriétés mécaniques des revêtements Al-C, Al-Si-C et Al-Si-C-N en fonction de la teneur en azote (a) et en carbone (b).

La figure 3.12 montre l'évolution de la dureté des revêtements en fonction de l'élément d'alliage. L'incorporation d'azote induit un durcissement marqué des revêtements, dépassant la valeur de 1000 HV pour des teneurs en azote avoisinant les 30 % at. Les revêtements dopés au carbone présentent un durcissement important par rapport à l'aluminium pur. Cependant l'incorporation de carbone semble présenter un effet seuil avec un durcissement peu marqué des revêtements lorsque la teneur en carbone augmente. L'incorporation de silicium n'a pas d'effet marqué sur la dureté par rapport aux revêtements Al-C, tandis que le revêtement Al-Si-C-N a une dureté faible par rapport aux autres revêtements. Cette différence de dureté est peut être liée à la nature des liaisons présentes au sein de ce revêtement. En effet, Yate *et al.* ont proposé que l'évolution de la dureté de revêtement Al-C, Al-N et Al-C-N élaborés par magnétron radiofréquence soit liée au type de liaison plutôt qu'à la microstructure [Yate 09]. De plus, Wang *et al.* ont mis en évidence que l'incorporation d'azote dans une structure Si-C change la nature des liaisons chimiques pour donner des liaisons de type Si-N, C-C et C-N [Wang 10]. De plus, Yate *et al.* [Yate 09] ont montré que les revêtements Al-C et Al-C-N sont moins durs que les revêtements Al-N probablement en raison des liaisons C-C dans ces revêtements. Ainsi, la chute de dureté observée pour l'alliage Al-Si-C-N pourrait être liée à des changements similaires de la nature des liaisons chimiques. L'incorporation d'azote dans l'alliage Al-Si-C transformerait les liaisons chimiques Si-C en liaisons C-C ce qui adoucirait le revêtement.

3.1.2.2 Revêtements à base de tantale, chrome et molybdène

Plusieurs revêtements à base de métaux purs et métaux dopés ont été réalisés sur verre par PVD magnétron. Le tableau 3.3 recense les propriétés électrochimiques déduites des courbes de polarisation pour le tantale, le tantale dopé à l'azote, le chrome, le chrome dopé à l'azote et un alliage Cr-Al.

Tableau 3.3 – Propriétés électrochimiques des revêtements à base de métaux purs et métaux dopés après une heure d'immersion en milieu salin.

	E_{corr} (V/ECS)	E_{piq} (V/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Cr	-0,045	-	0,0015
Cr EBPVD	-0,126	-	0,008
Cr ₅₀ Al ₅₀	-0,570	-0,372	0,25
CrN (stoechiométrique)	0,122	-	0,013
Ta	-0,491	-	0,012
TaN	-0,110	-	0,005

Le revêtement de chrome a un potentiel de corrosion très noble et une réactivité très faible, due à la couche passive qui se forme en surface qui est très protectrice. Les courbes de polarisation des revêtements chrome (magnétron et EBPVD) sont très similaires, aussi seule la courbe de polarisation du revêtement chrome élaboré par magnétron est montrée (figure 3.13). L'ajout d'azote anoblit considérablement le potentiel de corrosion du revêtement, comparé au revêtement de chrome pur. Cependant, les deux comportements restent similaires. Le revêtement $\text{Cr}_{50}\text{Al}_{50}$, en revanche, présente un comportement similaire à l'aluminium pur, avec un palier de passivation suivi d'une corrosion par piqûres. L'incorporation de chrome dans l'aluminium implique un décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles ce qui pourrait favoriser des inversions de polarité en cas de couplage avec le substrat acier. Ce résultat peut paraître surprenant étant donné que pour ces teneurs de chrome, les revêtements magnétron présentent une solution solide de chrome $\beta\text{-Cr}$. Les revêtements devraient donc présenter une courbe de polarisation plus proche de celle de l'aluminium. Cependant il est probable que l'allure de la branche anodique correspondant au phénomène de piqûration soit similaire à celle de l'aluminium en raison d'une dissolution préférentielle de celui-ci. En effet, l'aluminium est un élément moins noble que le chrome d'après l'échelle des potentiels standards [Lide 95], il risque donc de se dissoudre préférentiellement lors de la rupture du film passif.

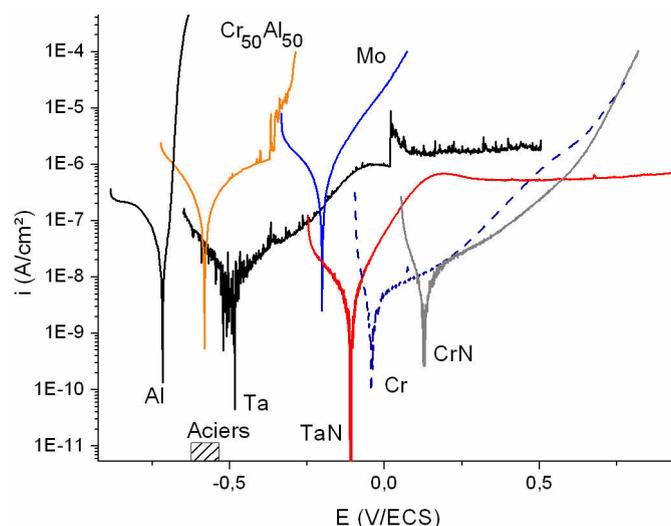


Figure 3.13 – Courbes de polarisation des revêtements à base de métaux purs et métaux dopés après une heure d'immersion en milieu salin.

Les revêtements à base de tantale présentent un large palier de passivation (figure 3.13), lié à un blocage de la surface par le film passif qui se forme. En effet, le tantale se recouvre rapidement d'un film d'oxyde à base de Ta_2O_5 , qui bloque le transfert de charges entre le revêtement et les espèces adsorbées [Kerrec 95]. Le revêtement à base de tantale dopé à l'azote présente également ce palier lié à la formation d'un film protecteur, avec cependant une densité de courant de passivation légèrement plus faible, indiquant une protection du film passif plus efficace. Ce phénomène peut être lié à un film passif plus dense et plus compact. Une autre explication est la composition ou la structure du film passif formé sur les revêtements de tantale dopé à l'azote qui est différente de celle obtenue avec les revêtements de tantale pur.

Plusieurs revêtements à base de molybdène et de molybdène dopé à l'azote ont été déposés sur verre, par pulvérisation cathodique assistée par magnétron, avec différentes épaisseurs. Les propriétés de ces revêtements sont répertoriées dans le tableau 3.4. L'allure des courbes de polarisation des différents revêtements molybdène et molybdène dopés à l'azote est similaire, et une seule courbe est donc représentée sur la figure 3.13, celle du revêtement Mo 0,7 μm . L'épaisseur du revêtement a très peu d'influence sur le potentiel de corrosion, en revanche elle a beaucoup d'influence sur la réactivité du revêtement. Ceci peut s'expliquer par la présence de contraintes internes au sein du revêtement, dont le niveau dépend de l'épaisseur. En effet, il a été montré que l'application d'un champ de contrainte hydrostatique conduit à un accroissement de la réactivité du métal de manière conséquente [Large 07, Sahal 06, Sahal 04]. L'incorporation d'azote n'a pas d'influence sur l'allure des courbes. Pour des épaisseurs similaires, mais des teneurs en azote différentes, l'incorporation d'azote entraîne un anoblissement du potentiel de corrosion sans affecter de manière conséquente la réactivité. La corrosion des revêtements à base de molybdène est donc fortement dépendante de l'épaisseur du revêtement, et ainsi du niveau de contraintes internes.

Tableau 3.4 – Conditions d'élaboration et propriétés électrochimiques des revêtements à base de molybdène.

	Épaisseur (μm)	Pression de vapeur d'azote (sccm)	E_{corr} (V/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Mo 0,7	0,7	0	-0,201	0,55
Mo 5,7	5,7	0	-0,216	2,9
Mo 4,9	4,9	5	-0,156	1,9
Mo 5,6	5,6	10	-0,155	2,2

Les métaux purs ont des duretés comprises entre 500 et 1000 HV, et l'ajout d'azote augmente considérablement la dureté de ces revêtements, quel que soit le métal considéré (figure 3.14). Cependant, cette incorporation conduit également à des contraintes internes de compression très importantes, ce qui pourrait être néfaste pour la tenue mécanique du revêtement. Ces deux phénomènes ont déjà été observés et attribués à un changement de microstructure lors de l'incorporation d'azote.

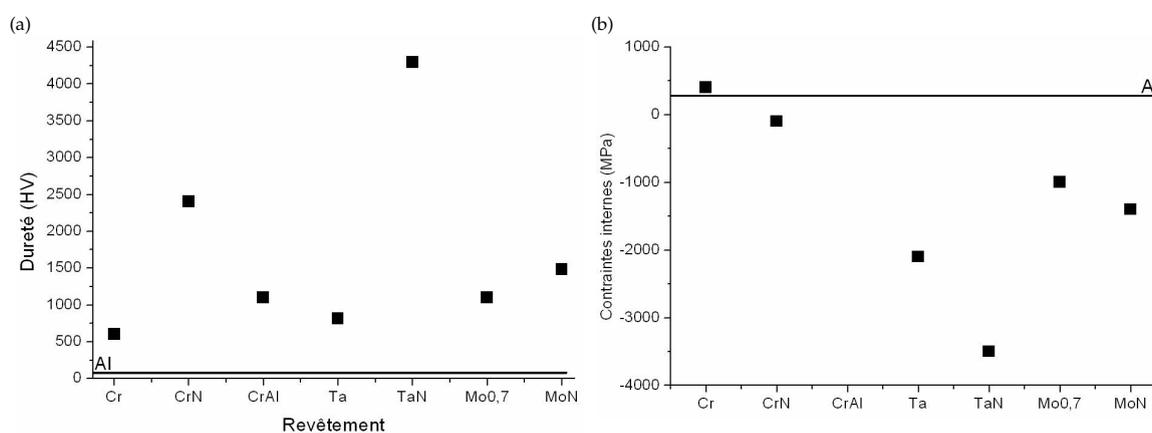


Figure 3.14 – Dureté (a) et contraintes internes (b) des métaux en fonction du type de revêtement.

Pour des alliages CrN [Rebholz 99] et pour des alliages SiC_xN_y [Wang 10], la dureté augmente grâce à un renforcement de la solution solide d'insertion, et l'augmentation de contraintes internes est liée à une augmentation de la distortion de la maille [Wang 10]. De plus, Tan *et al.* [Tan 11] ont montré que la production d'alliages

CrN_x par pulvérisation réactive produit une densification du revêtement. Tous les revêtements à base de métaux purs et métaux dopés présentent donc des propriétés mécaniques intéressantes et pourraient être incorporés dans une architecture multicouches en tant que revêtement avec de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, le taux important de contraintes internes de compression de certains revêtements les élimine comme candidats, notamment les revêtements à base de tantale, car des problèmes d'adhérence sont observés.

3.1.3 Revêtements d'alliages d'aluminium Al-X (alliages binaires)

L'ajout d'éléments d'alliage dans l'aluminium a été réalisé pour étudier l'influence de ceux-ci sur les propriétés du revêtement. Les éléments choisis seront divisés en deux catégories : les éléments plus nobles et les éléments moins nobles que l'aluminium d'après la classification des potentiels standards des métaux en milieu salin [Lide 95].

3.1.3.1 Revêtements avec un élément d'alliage "plus noble" que l'aluminium

Des éléments plus nobles que l'aluminium ont été incorporés dans des revêtements déposés sur verre. Le tableau 3.5 recense les différentes compositions élaborées pour chacun de ces éléments.

Tableau 3.5 – Composition des revêtements avec des éléments d'alliage plus nobles que l'aluminium.

Alliage	% Atomique	% Massique
Al-V	De 13 à 29	De 3 à 14
Al-Si	De 3 à 13	De 19 à 59
Al-Cr (EBPVD)	De 6 à 33	De 11 à 49
Al-Ti (EBPVD)	De 2 à 32	De 4 à 45
Al-Zr	De 1 à 26	De 4 à 54
Al-Ni	8	16

Chacun des revêtements a été étudié par diffraction des rayons X, et les résultats sont synthétisés en figure 3.15. Les diffractogrammes individuels de chaque revêtement sont développés en annexe 1. Tous les revêtements présentant une faible teneur en élément d'alliage (0-3 % at. Zr, 0-12 % at. V, 0-23 % at. Ti, 0-12 % at. Cr, 0-8 % at. Ni, 0-13 % at. Si) sont composés uniquement d'une solution solide de substitution d'aluminium en accord avec la littérature [Sanchette 95, Sanchette 09, Shedden 97, Bates 97, Sanchette 98, Sanchette 01]. La technique de pulvérisation magnétron permet en effet d'augmenter la solubilité de l'élément d'alliage dans l'aluminium au-delà des teneurs indiquées dans les diagrammes binaires [Leyland 04]. Les revêtements Al-Zr sont tous composés de cette phase cristalline, avec un affinement de la microstructure qui se traduit par un élargissement des raies de diffraction. Pour de plus fortes teneurs en élément d'alliage, trois comportements sont observés. D'importantes teneurs en titane dans les revêtements EBPVD conduisent à une structure cristalline correspondant à une solution solide de titane, et aucun revêtement ne présente de phase amorphe. Ceci est contraire à ce qui est obtenu pour des revêtements élaborés par magnétron [Sanchette 98, Hashimoto 93] qui présentent pour des teneurs intermédiaires en titane une phase amorphe et une solution solide de substitution d'aluminium ou uniquement une phase amorphe. Ceci pourrait provenir du fait que les dépôts réalisés par EBPVD sont moins denses.

Pour des teneurs moyennes en vanadium, deux phases sont observées : une solution solide d'aluminium ainsi qu'une phase cristalline Al_xV_y. Lorsque la teneur en vanadium augmente, le revêtement présente une microstructure proche d'un alliage amorphe.

Enfin, pour des teneurs moyennes en chrome, une phase amorphe est observée et lorsque la teneur en chrome augmente, le revêtement est biphasé : une solution solide d'aluminium plus une phase amorphe. Ce résultat est concordant avec des résultats obtenus par Sanchette *et al.* pour des revêtements Al-Cr élaborés par pulvérisation cathodique assistée par magnétron [Sanchette 09].

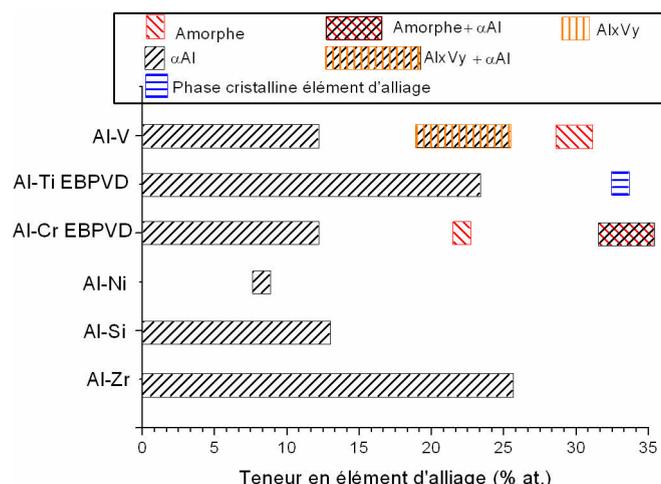


Figure 3.15 – Structure cristallographique des revêtements en fonction de la teneur en éléments d'alliage.

Les propriétés électrochimiques de ces revêtements ont été déduites des courbes de polarisation après une heure d'immersion en milieu salin. Les domaines de potentiel de corrosion et de potentiel de piqûres sont montrés sur la figure 3.16. L'évolution de E_{corr} , E_{piq} et i_{corr} est montrée pour chaque élément en annexe A.3.

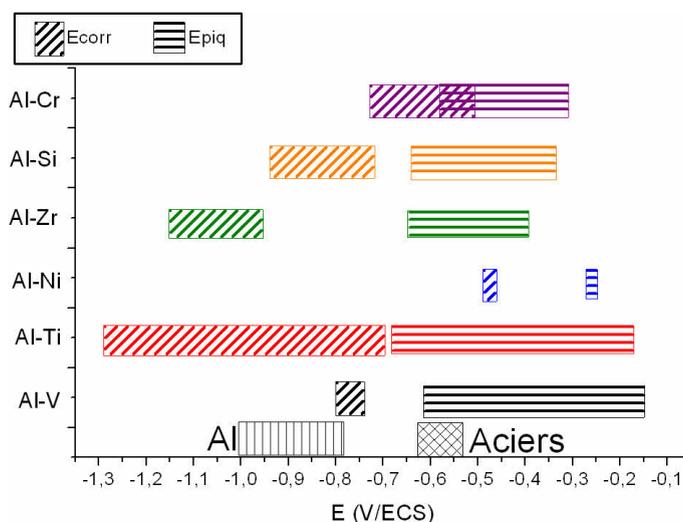


Figure 3.16 – Evolution des propriétés électrochimiques en fonction de l'élément d'alliage après une heure d'immersion en milieu salin.

Tous les revêtements hormis Al-Ni et Al-Cr (avec 22 et 31 % atomiques) sont sacrificiels par rapport aux aciers. L'incorporation de titane et de zirconium décale le potentiel de corrosion de l'aluminium vers des valeurs plus négatives et décale le potentiel de piqûres vers des valeurs plus nobles, améliorant ainsi la résistance à la corrosion localisée. En effet, le zirconium est un promoteur de passivité et contrôle la nucléation des piqûres en retardant

l'adsorption des chlorures au sein du film passif formé d'aluminium et d'oxyde de zirconium (chapitre 1 page 40). Il a été prouvé que l'oxydation d'alliage Al-Ti favorise la formation d'un film passif constitué d'oxyde de titane et d'oxyde d'aluminium [Nettikaden 10]. Le titane joue donc également un rôle de promoteur de passivité, anoblissant ainsi le potentiel de piqûres. L'ajout de vanadium, de chrome, de nickel ou de silicium dans le revêtement, en revanche, décale fortement le potentiel de corrosion ainsi que le potentiel de piqûres vers des valeurs plus nobles. Ce résultat est concordant avec la littérature pour des alliages Al-Cr élaborés par pulvérisation cathodique assistée par magnétron [Creus 04].

Tous les revêtements ont un potentiel de piqûres supérieur au potentiel de protection habituellement utilisé pour l'acier, et ceci pourrait engendrer une perte de caractère sacrificiel lors d'un couplage entre le revêtement et le substrat.

L'allure des courbes de polarisation des revêtements Al-Ni, Al-V, Al-Zr et Al-Si est très similaire à celle de l'aluminium pur. Leurs courbes de polarisation ne sont donc pas présentées ici. En revanche, l'ajout de chrome ou de titane modifie l'allure de la partie anodique de la courbe, notamment la partie correspondant à la piqûration, indiquant ainsi un mécanisme de piqûration différent de celui de l'aluminium pur (figure 3.17). Ce mécanisme est peut-être relié à la formation d'oxydes de titane ou de chrome CrOOH ou Cr_2O_3 (ce composé étant le plus stable des produits de corrosion du chrome en solution neutre [Beverskog 97]), comme vu au chapitre 1 page 40.

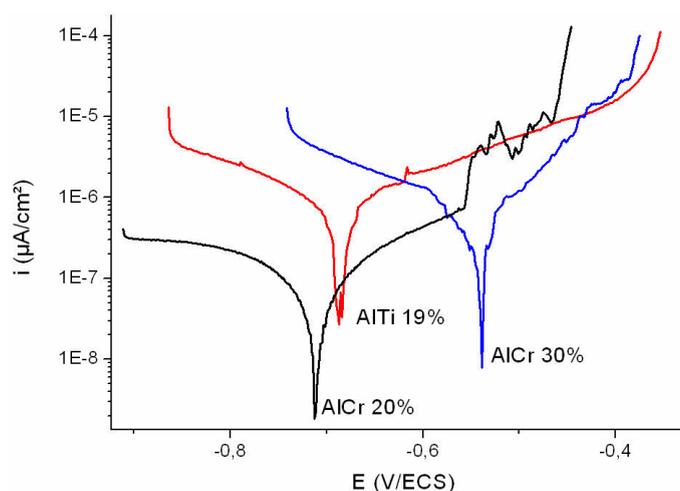


Figure 3.17 – Courbes de polarisation des revêtements Al-Ti et Al-Cr après une heure d'immersion en milieu salin.

Pour mieux étudier l'influence des éléments d'alliage sur la réactivité des revêtements en milieu salin, les courbes de polarisation des revêtements contenant 20 % massiques d'éléments d'alliage sont présentées en figure 3.18. La représentation en fonction du pourcentage massique est ici choisie afin d'avoir des valeurs comparables de teneur en élément d'alliage. L'ajout de titane ou de zirconium ne modifie pas considérablement le potentiel de corrosion de l'aluminium, ni le potentiel de piqûres pour le titane. En revanche, le vanadium, le silicium, le chrome ou le nickel anoblissent de manière significative le potentiel de corrosion ainsi que le potentiel de piqûres, améliorant ainsi la résistance à la corrosion localisée.

Il est possible d'établir une corrélation entre l'évolution des potentiels de corrosion des revêtements et la valeur du potentiel standard rédox des éléments d'alliages. La classification des potentiels standard des différents couples associés aux éléments d'alliage est la suivante [Lide 95] : Ni>Cr>Si>V>Zr>Ti

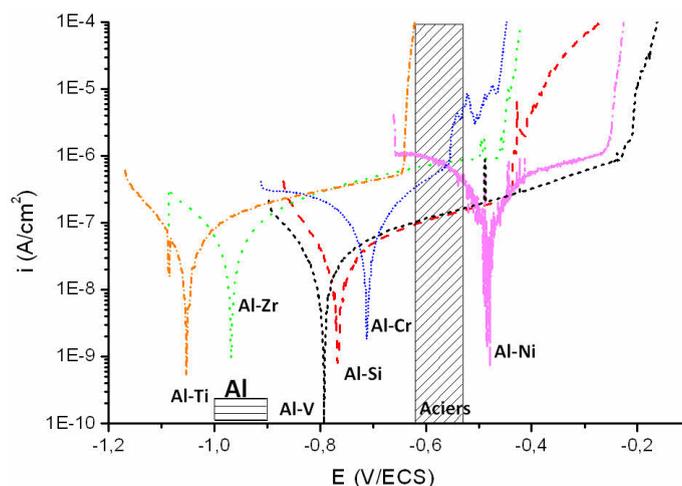


Figure 3.18 – Courbes de polarisation des revêtements à 20 % massiques après une heure d’immersion en milieu salin.

La distorsion de la maille cristallographique induite par l’ajout d’un élément d’alliage est aussi un paramètre à prendre en compte, car il a déjà été montré que cette distorsion peut entraîner un changement de comportement électrochimique [Large 07, Sahal 06]. La classification des potentiels de corrosion des alliages Al-X après une heure d’immersion en milieu salin est : Al-Ni>Al-Cr>Al-Si>Al-V>Al-Zr>Al-Ti. L’incorporation de métaux de transition améliore la résistance à la corrosion, en renforçant la stabilité du film passif. De nombreux auteurs ont travaillé sur l’amélioration de la résistance du film passif en milieu salin, et ont montré que cette amélioration provient de l’incorporation d’oxydes plus stables dans le film passif qui vont alors empêcher la dissolution du substrat et entraîner une adsorption moins importante des ions chlorures (chapitre 1 page 40) [Crossland 98, Moshier 89, Shaw 91, Janik-Czachor 05]. Le zirconium et le titane, par exemple, limiteraient la croissance des piqûres en formant un oxyde en surface de l’alliage empêchant ainsi la migration des ions chlorures et de l’oxygène jusqu’à l’alliage [Davis 90, Janik-Czachor 05] tandis que le chrome forme une couche d’oxyde à la base du film passif qui empêche également les chlorures d’atteindre le métal sous-jacent [Moshier 89]. De plus, les oxydes de titane, zirconium, chrome et silicium présentent des pH_{PZC} inférieures à celui de l’aluminium [Pechenyuk 99], ceci expliquant également l’anoblissement du potentiel de piqûres (chapitre 1 page 24).

La figure 3.19 montre l’évolution de la dureté en fonction de la teneur en élément d’alliage. Tous les éléments ont un effet durcissant sur le revêtement, avec un effet plus marqué pour le zirconium pour de faibles teneurs. La dureté augmente linéairement avec l’ajout de titane, de silicium et de vanadium. En revanche, à partir de 22% de chrome, la dureté n’augmente plus et reste stable. Ces résultats sont concordants avec la littérature [Sanchette 95, Hampshire 04, Inoue 90], qui relie le durcissement à un effet de solution solide de substitution de l’élément d’alliage dans l’aluminium et à un affinement de la taille de grains. Cependant, les valeurs de dureté atteintes dans le cas de l’incorporation de chrome et de titane sont inférieure à celles obtenues dans la littérature

[Sanchette 95].

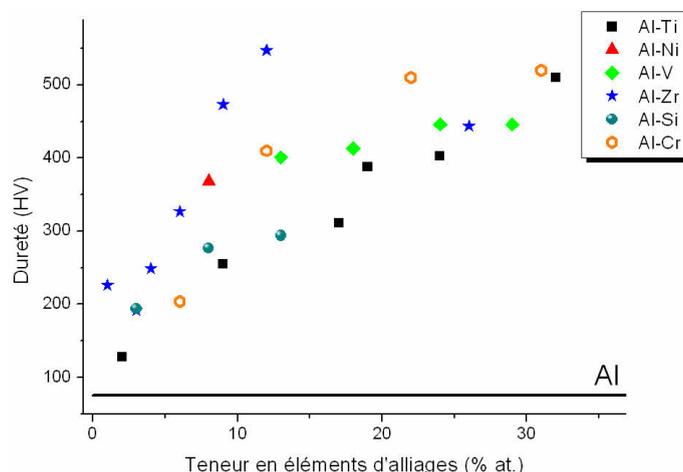


Figure 3.19 – Evolution de la dureté en fonction de la teneur en éléments d'alliage.

Pour conclure, l'incorporation d'éléments d'alliage plus nobles que l'aluminium implique une amélioration de la résistance à la corrosion localisée. Malgré des potentiels de corrosion après une heure d'immersion suffisamment négatifs pour assurer une protection cathodique efficace de l'acier, la stabilisation du film passif risque d'induire des endommagements localisés du substrat. Cependant, ces éléments améliorent les propriétés mécaniques du revêtement, ce qui représente un atout pour la tenue de ces revêtements.

3.1.3.2 Revêtements avec un élément d'alliage "moins noble" que l'aluminium

Des éléments moins nobles que l'aluminium ont été incorporés dans des revêtements déposés sur verre. Le tableau 3.6 regroupe les compositions examinées lors de ces travaux.

Tableau 3.6 – Composition des revêtements avec des éléments d'alliage moins nobles que l'aluminium.

Alliage	% Atomique	% Massique
Al-Ce	De 11 à 29	De 39 à 69
Al-Gd	De 8 à 48	De 32 à 84
Al-Gd (EBPVD)	De 4 à 28	De 20 à 69
Al-Y	De 3 à 39	De 9 à 67

L'étude de la microstructure des revêtements en fonction de la teneur en éléments d'alliage est montrée sur la figure 3.20. Tous les revêtements hormis Al-Ce présentent une solution solide de substitution d'aluminium pour de faibles teneurs (entre 8 et 12% at. pour le gadolinium et jusqu'à 24% at. pour l'yttrium), et une phase amorphe pour de fortes teneurs (au-dessus de 24% at. pour le gadolinium et de 30% at. pour l'yttrium). Le revêtement Al-Gd déposé par EBPVD est le seul à présenter deux phases (une solution solide de substitution d'aluminium et une phase amorphe) pour des teneurs intermédiaires. Les revêtements Al-Ce, quant à eux, sont composés uniquement d'une phase amorphe en relation avec les teneurs moyennes de cérium. L'incorporation d'yttrium dans le revêtement induit une nanostructuration du revêtement pour des teneurs comprises entre 18 et 24% at.

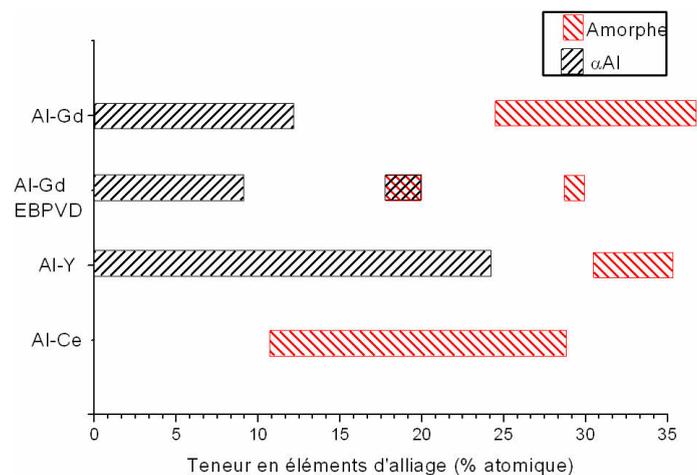


Figure 3.20 – Evolution de la microstructure en fonction de la teneur en élément d’alliage.

L'évolution des propriétés électrochimiques des revêtements est présentée en fonction de la teneur en éléments d'alliage (en % at.) (figure 3.21). L'évolution des propriétés en fonction de chaque élément d'alliage est présentée en annexe A.2 page 189.

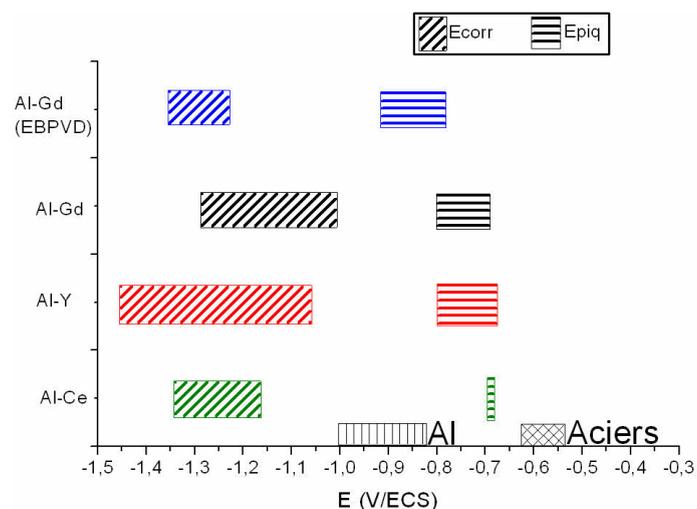


Figure 3.21 – Evolution des propriétés électrochimiques en fonction de l'élément d’alliage.

L'incorporation de terres rares implique un décalage du potentiel de corrosion des revêtements vers des valeurs plus négatives. Les deux types de revêtements Al-Gd ont des potentiels de corrosion et des potentiels de piqûres similaires. Les différences entre les deux types de revêtement sont dues à la microstructure moins dense des revêtements élaborés par EBPVD. Les revêtements Al-Gd ont des courbes de polarisation similaires à l'aluminium et la réactivité ne change pas avec l'incorporation de gadolinium, sauf pour le revêtement magnétron Al-Gd avec 48% at. Ce revêtement présente un décrochement dans la partie anodique (figure 3.22), probablement lié à une modification de structure ou de composition de la couche passive en surface. En effet, les oxydes de gadolinium présentent une grande résistivité qui confère un caractère isolant au film passif [Dakhel 05], ce qui pourrait expliquer un changement de pente dans le palier de passivation.

L'ajout d'yttrium implique une augmentation de la réactivité des revêtements et pour des teneurs comprises entre

18 et 24 % at., la courbe de polarisation ne montre plus de palier de passivation. Les revêtements présentent donc une corrosion de type généralisé. Ce changement de caractère peut être relié à la microstructure du revêtement, qui pour de faibles teneurs en yttrium est caractérisé par une solution solide de substitution d'aluminium, mais dont les grains s'affinent avec l'incorporation de l'élément d'alliage. De plus, des auteurs ont montré que l'incorporation d'yttrium dans des alliages Fe-Cr-Al va promouvoir la diffusion de l'oxygène, retardant la formation de l'alumine [Huntz 87]. Ceci expliquerait également que pour des teneurs suffisantes en yttrium, le film passif d'aluminium ne se forme plus et la corrosion est généralisée.

L'ajout de cérium décale le potentiel de corrosion vers des valeurs très négatives et ne modifie pas l'allure de la courbe de polarisation.

Tous les revêtements alliant l'aluminium avec un élément moins noble que l'aluminium sont sacrificiels par rapport aux aciers. Cependant, leur potentiel de piqûres légèrement plus noble que le potentiel de protection habituellement utilisé pour la protection des aciers risque d'induire une protection partielle de l'acier. Ce dernier, en cas de contact avec l'électrolyte, pourrait subir une dissolution résiduelle. De plus, le décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs trop négatives pourrait favoriser la réaction d'évolution de l'hydrogène et ainsi fragiliser le substrat. Pour éviter que cela ne se produise, il est préférable de limiter la teneur en éléments d'addition.

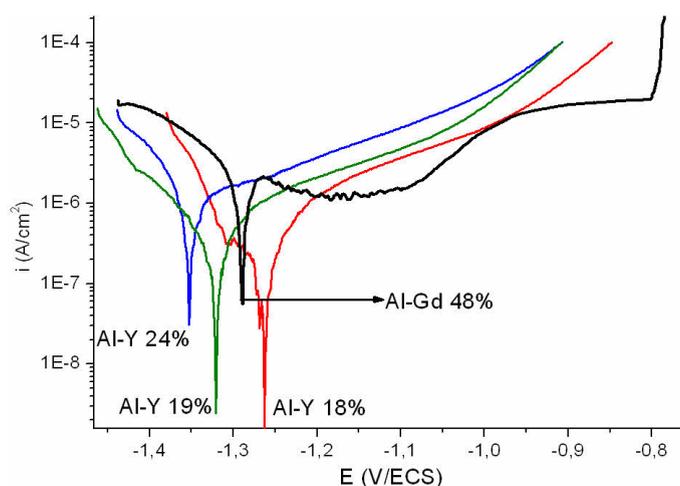


Figure 3.22 – Courbes de polarisation de certains revêtements Al-Y et Al-Gd après une heure d'immersion en milieu salin.

Pour mieux comparer l'effet des éléments d'alliages, les courbes de polarisation des revêtements pour 40 % massiques d'éléments d'alliages sont tracées en figure 3.23. Cette teneur a été choisie car c'est une composition commune à tous les revêtements, permettant ainsi une comparaison des propriétés des revêtements. Le classement des potentiels de corrosion suit la séquence : Al-Y < Al-Ce < Al-Gd, ce qui est en très bon accord avec le classement des potentiels standards des couples $E_Y^0 < E_{Ce}^0 < E_{Gd}^0$ [Lide 95]. Les deux revêtements Al-Ce et Al-Gd présentent une corrosion de type localisé avec un potentiel de piqûres pour des valeurs similaires. En revanche, le revêtement Al-Y présente une corrosion généralisée avec un potentiel de corrosion très négatif.

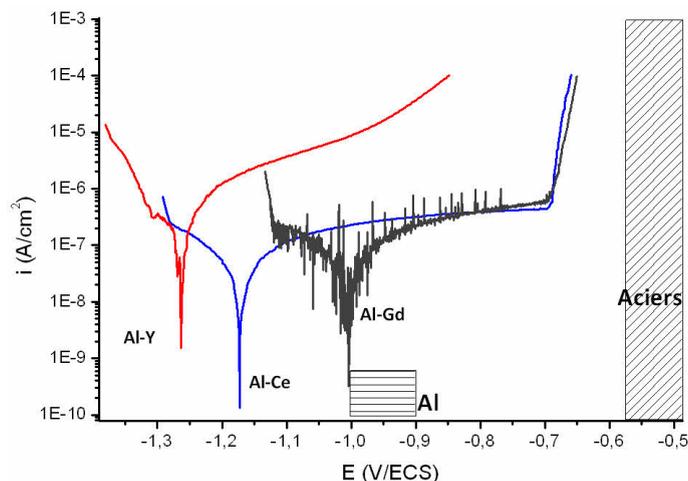


Figure 3.23 – Comparaison des courbes de polarisation des revêtements à 40 % massiques en éléments d’alliage après une heure d’immersion en milieu salin.

L'évolution de la dureté des revêtements en fonction de la teneur en élément d'alliage est tracée sur la figure 3.24. Tous les éléments d'alliages améliorent la dureté. Cet effet est lié à la microstructure des revêtements. En effet, les atomes de cérium, gadolinium et yttrium ont des rayons atomiques supérieurs à celui de l'aluminium (0,18 nm, 0,172 nm et 0,179 nm respectivement contre 0,143 nm pour l'aluminium). Leur insertion dans la solution solide d'aluminium implique une augmentation de paramètre de maille et ainsi un durcissement des revêtements. Inoue *et al.* [Inoue 90] ont également montré que des alliages amorphes peuvent présenter des duretés importantes. Ils expliquent ce phénomène par une force d'attraction entre l'aluminium et les atomes métalliques ainsi que par le fait que la structure amorphe développe un ordre à court terme parmi les atomes.

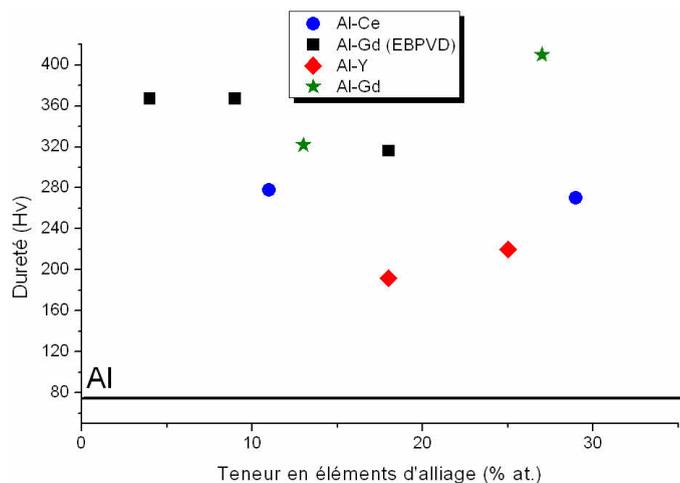


Figure 3.24 – Evolution de la dureté des revêtements en fonction de la teneur en éléments d’alliage.

Les trois éléments d'alliage gadolinium, yttrium et cérium décalent le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives, et tous sont sacrificiels par rapport aux aciers, malgré des valeurs de potentiel de piqûres légèrement plus nobles que le potentiel de protection des aciers. De plus, le potentiel de corrosion est assez négatif et la réaction d'évolution de l'hydrogène pourrait fragiliser le substrat. Les propriétés mécaniques sont légèrement améliorées

par rapport à l'aluminium, permettant ainsi de combiner un caractère sacrificiel à une faible amélioration des propriétés mécaniques.

BILAN — L'ajout d'éléments plus nobles que l'aluminium entraîne une amélioration des propriétés mécaniques. La résistance à la corrosion localisée est également améliorée, cependant la protection cathodique de l'acier pourrait ne pas être suffisante. Les éléments d'alliages moins nobles en revanche, présentent un potentiel de corrosion suffisamment négatif pour que le revêtement protège efficacement l'acier. Cependant leur potentiel de corrosion très négatif pourrait favoriser l'apparition de la réaction d'évolution de l'hydrogène. Les propriétés mécaniques des revêtements avec des éléments moins nobles que l'aluminium améliorent faiblement les propriétés mécaniques. Pour obtenir un revêtement avec de bonnes propriétés sacrificielles et des propriétés mécaniques améliorées par rapport à l'aluminium, des alliages ternaires ont été élaborés avec un élément d'alliage plus noble et un moins noble que l'aluminium.

3.1.4 Revêtements d'alliages d'aluminium ternaires et quaternaires

3.1.4.1 Alliages ternaires à base d'aluminium et de vanadium

Des revêtements ternaires à base d'aluminium, de vanadium et d'un autre élément, le gadolinium ou l'yttrium, ont été élaborés sur verre. Le tableau 3.7 recense les différentes compositions des revêtements élaborés.

Tableau 3.7 – Composition des revêtements ternaires avec du vanadium et de l'yttrium ou du gadolinium.

	Al-V-Y								Al-V-Gd			
% at.V	36	35	32	30	29	43	42	41	37	37	42	43
% at.Y / % at.Gd	8	12	6	10	13	5	8	11	1	4	1	3

Dans la gamme de composition en élément d'addition étudiée, tous les revêtements ternaires à base d'aluminium et de vanadium sont amorphes, conformément aux résultats obtenus pour les alliages binaires de composition similaire (annexe A.1 page 186).

La figure 3.25 présente les courbes de polarisation des revêtements Al-V-Y. En considérant une valeur constante pour le vanadium, par exemple 30 % at., l'ajout d'yttrium décale le potentiel de corrosion et le potentiel de piqûres vers des valeurs plus négatives. Pour une valeur constante en vanadium d'environ 36 % at., l'ajout d'yttrium augmente le potentiel de corrosion tandis que le potentiel de piqûres reste constant. Enfin, pour une valeur de vanadium d'environ 42% at., l'incorporation d'yttrium décale le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives et le potentiel de piqûres change peu mais la densité de courant dans la branche anodique n'augmente plus de manière aussi abrupte, traduisant ainsi un changement de comportement. Pour une valeur en yttrium constante autour de 11 % at., le potentiel de corrosion semble régi par la valeur en yttrium plus que par la teneur en vanadium ($E_{corr_{10\%at.Y}^{30\%at.V}} < E_{corr_{11\%at.Y}^{41\%at.V}} < E_{corr_{12\%at.Y}^{35\%at.V}}$). Pour conclure, l'incorporation d'yttrium dans des revêtements à base de vanadium réduit la résistance à la corrosion localisée et les fortes teneurs en vanadium induisent un léger changement de comportement à la corrosion des revêtements. Les alliages avec 10 et 13 % at. d'yttrium sont

sacrificiels par rapport à l'acier, mais leur potentiel de piqûres plus noble que le domaine de corrosion des aciers risquerait d'entraîner une inversion de polarité entre le substrat et le revêtement.

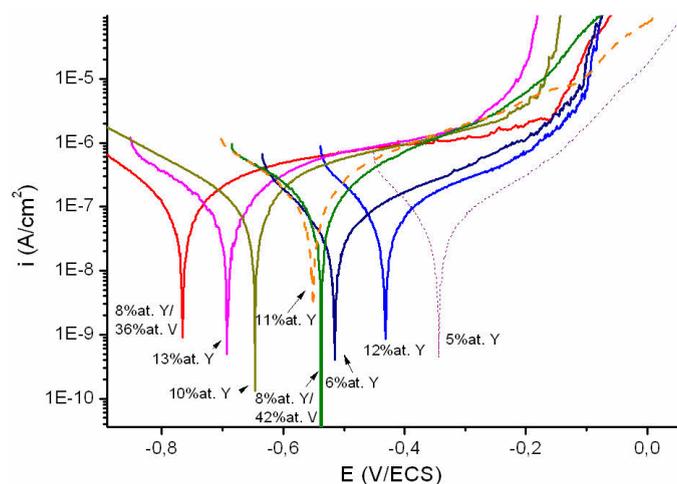


Figure 3.25 – Courbes de polarisation des revêtements Al-V-Y après une heure d'immersion en milieu salin.

La figure 3.26 comporte les courbes de polarisation des alliages ternaires Al-V-G. L'ajout de gadolinium dans les revêtements à base d'aluminium et de vanadium anoblit le potentiel de corrosion et le potentiel de piqûres, améliorant ainsi la résistance à la corrosion localisée des revêtements. Aucun des revêtements ternaires Al-V-Gd n'est sacrificiel par rapport à l'acier probablement en raison des faibles teneurs en gadolinium. Une comparaison entre les deux types de revêtements ternaires peut être effectuée en considérant une teneur en vanadium voisine de 36 % at. Les teneurs en gadolinium sont 1 et 4 % at. et la teneur en yttrium est 8 % at. La comparaison de ces revêtements indique une plus grande influence de l'yttrium en tant qu'élément d'alliage que le gadolinium. En effet, pour des valeurs voisines l'incorporation d'yttrium décale le potentiel de corrosion du revêtement vers des valeurs plus négatives que l'incorporation de gadolinium. En revanche, la valeur du potentiel de piqûres n'est pas modifiée de manière significative.

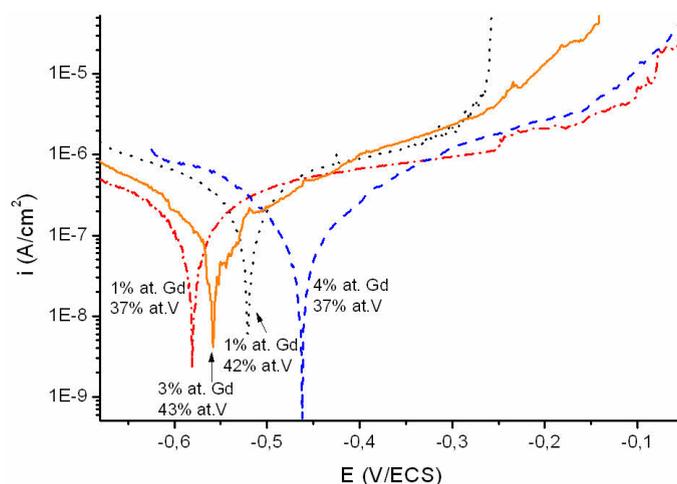


Figure 3.26 – Courbes de polarisation des revêtements Al-V-Gd après une heure d'immersion en milieu salin.

L'évolution de la dureté des revêtements est tracée en fonction de la teneur en yttrium et en gadolinium sur la

figure 3.27. A partir de cette figure, aucune évolution marquée ne peut être déduite. Tous les revêtements présentent des valeurs de dureté plus importantes que l'aluminium pur et elles sont légèrement supérieures à la dureté des alliages Al-V (autour de 400 HV). Pour des teneurs similaires en vanadium (autour de 36 %at.), l'incorporation de gadolinium (1 et 4 %at.) semble diminuer légèrement la dureté. En effet, les alliages binaires Al-Gd à faible teneur en gadolinium déposés par pulvérisation cathodique magnétron présentent une dureté voisine de 300 HV. L'incorporation d'yttrium pour des teneurs autour de 8 %at. semble en revanche légèrement augmenter la dureté des revêtements. Ce résultat peut paraître surprenant étant donné que la dureté des revêtements Al-Y est voisine de 200 HV. Cependant les revêtements Al-Y ne comportent pas de phase amorphe tandis que les alliages ternaires Al-V-Y sont amorphes.

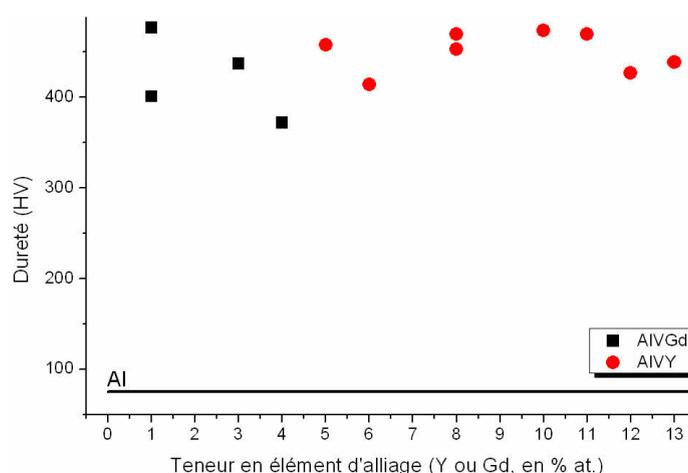


Figure 3.27 – Evolution de la dureté en fonction de la teneur en yttrium et en gadolinium.

Enfin, les valeurs de dureté de ces revêtements ne sont pas significativement différentes et pour ces teneurs en yttrium et gadolinium, la dureté des revêtements doit être principalement contrôlée par le vanadium.

3.1.4.2 Alliages ternaires à base d'aluminium et de molybdène

Des revêtements ont été déposés sur verre à base d'aluminium, de molybdène et d'un autre élément, le gadolinium ou l'yttrium. Le tableau 3.8 recense les différentes compositions des revêtements élaborés.

Tableau 3.8 – Composition des revêtements ternaires avec du molybdène et de l'yttrium ou du gadolinium.

	Al-Mo-Y		Al-Mo-Gd		
% at.Mo	39	45	37	37	49
% at.Y / % at.Gd	8	2	1	3	3

Tous les revêtements à base d'aluminium et de molybdène sont nanocristallisés avec une solution solide d'aluminium (annexe A.1 page 187). Les courbes de polarisation des revêtements sont tracées sur la figure 3.28. Les revêtements Al-Mo-Y présentent une corrosion généralisée avec un potentiel de corrosion supérieur au domaine de corrosion des aciers. Ces revêtements ne sont donc pas sacrificiels. Les revêtements Al-Mo-Gd présentent des caractéristiques semblables, avec des potentiels de corrosion plus nobles que le domaine de corrosion des aciers et une cinétique de dissolution très lente.

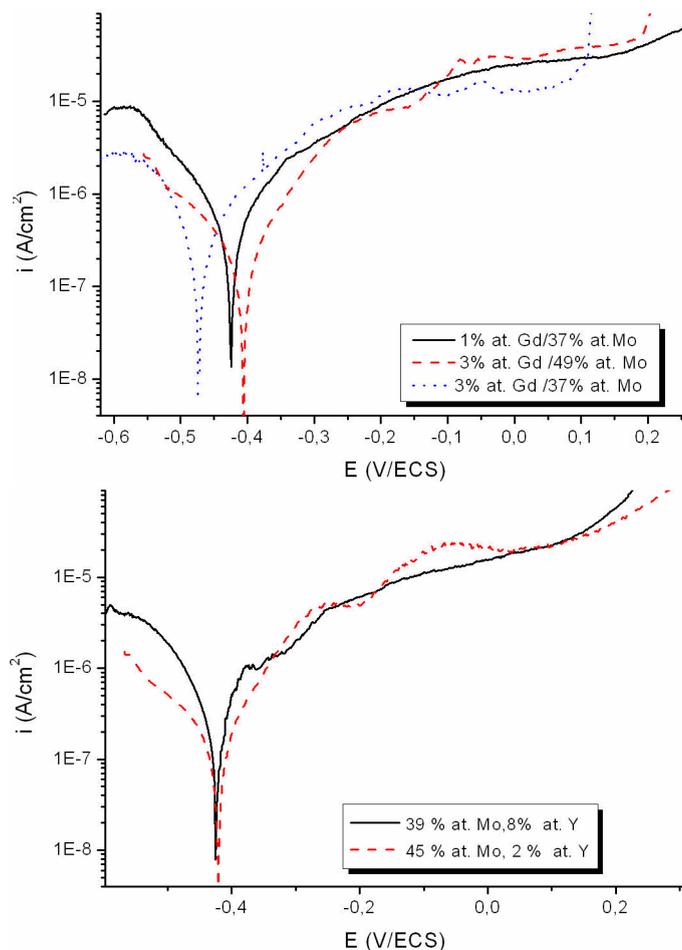


Figure 3.28 – Courbes de polarisation des revêtements ternaires à base d'aluminium et de molybdène après une heure d'immersion en milieu salin.

La figure 3.29 présente l'évolution de la dureté des revêtements ternaires en fonction de l'incorporation d'yttrium ou de gadolinium. Sur cette figure, aucune évolution significative de la dureté ne peut être déterminée. Tous les revêtements ont une dureté supérieure à la dureté des revêtements d'aluminium pur.

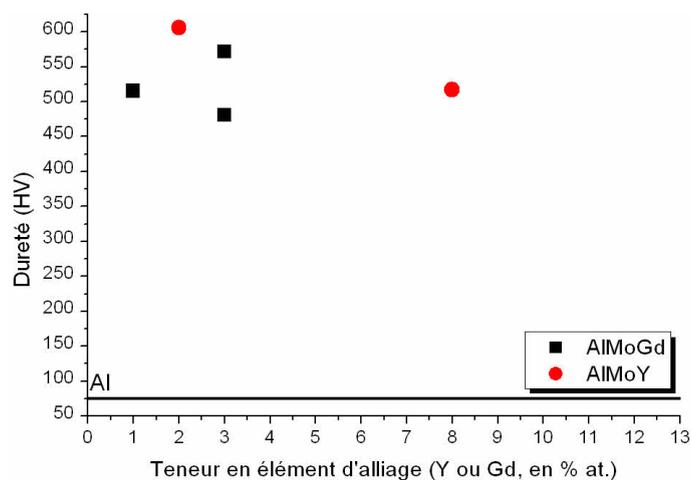


Figure 3.29 – Evolution de la dureté en fonction de la teneur en yttrium ou en gadolinium.

La dureté des revêtements est supérieure à 500 HV. Pour une teneur similaire en molybdène (49 % at. ou 45 %at.), l'incorporation de gadolinium (1 et 3%at.) augmente la dureté. Pour une teneur en molybdène de 45 % at. et une teneur en yttrium de 2 % at., la dureté du revêtement est supérieure à celle de revêtements Al-Mo-Gd de composition similaire. L'incorporation d'yttrium pour de faibles teneurs induit donc une plus grande dureté. En effet, le rayon atomique de l'yttrium est légèrement supérieur à celui du gadolinium (0,179 nm contre 0,172 nm), ce qui pourrait expliquer le durcissement plus important apporté par l'yttrium. Cependant, ce résultat va à l'encontre de ce qui a été observé pour des alliages binaires élaborés par magnétron, où l'ajout de gadolinium induit un durcissement plus important que l'ajout d'yttrium. Néanmoins, pour des teneurs en molybdène de 45 % at., la dureté est majoritairement contrôlée par celui-ci. Les revêtements ternaires à base d'aluminium et de molybdène présentent des duretés intéressantes mais ne sont pas sacrificiels par rapport aux aciers. La dureté des revêtements ternaires Al-Mo-Y et Al-Mo-Gd est supérieure à celle des revêtements ternaires Al-V-Y et Al-V-Gd. En effet, la dureté du vanadium pur (après torsion à haute pression) est d'environ 240 HV tandis que celle du molybdène est d'environ 610 HV [Edalati 11].

3.1.4.3 Alliages ternaires à base d'aluminium, manganèse et gadolinium

Des revêtements Al-Mn-Gd ont également été déposés sur verre par PVD magnétron. La composition des revêtements élaborés est répertoriée dans le tableau 3.9.

Tableau 3.9 – Composition des revêtements avec des éléments d'alliage moins nobles que l'aluminium.

	Al-Mn-Gd 1	Al-Mn-Gd 2
%at. Mn	13	23
%at. Gd	6	19

La figure 3.30 présente les courbes de polarisation des revêtements Al-Mn-Gd. Les deux alliages Al-Mn-Gd sont sacrificiels par rapport aux aciers que l'on souhaite protéger. Les deux revêtements n'ont pas le même comportement : l'alliage avec le plus fort taux de gadolinium présente une courbe de polarisation similaire à celle de l'aluminium pur, avec toutefois un potentiel de piqûres plus noble de -0,48V/ECS tandis que celui avec le plus faible taux de gadolinium présente une corrosion de type généralisé avec une cinétique de dissolution lente en milieu salin. Cette différence de comportement est probablement due à un effet de synergie entre les deux éléments. Il semblerait que la nuance Al-Mn-Gd 1 présente un potentiel de corrosion suffisamment négatif pour assurer une protection cathodique efficace des aciers et surtout une dissolution généralisée dont la cinétique lente permet d'accroître la longévité du dépôt. Ainsi, cette nuance ternaire présente des caractéristiques très intéressantes.

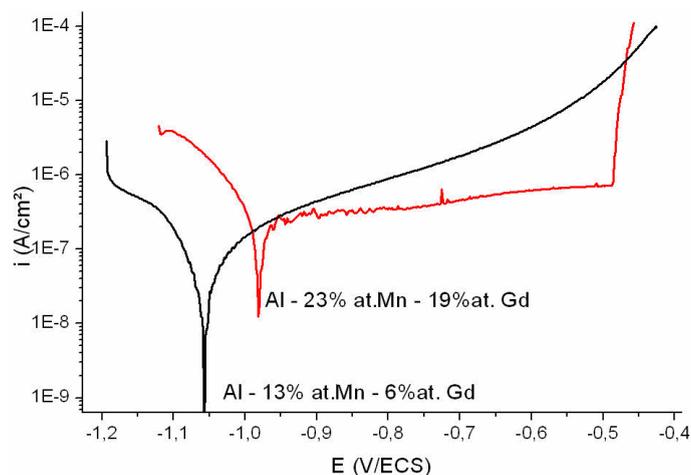


Figure 3.30 – Courbes de polarisation des revêtements ternaires Al-Mn-Gd après une heure d’immersion.

3.1.4.4 Alliages quaternaires : Al-inox

Différents alliages quaternaires à base d’aluminium et d’acier inox de type AISI 316 (18 % at. en Cr et 10 % at. en Ni environ) ont été déposés sur verre par PVD magnétron. Le tableau 3.10 présente les compositions moyennes des alliages quaternaires Al-Fe-Cr-Ni.

Tableau 3.10 – Composition des revêtements Al-inox.

	%at. Al	%at. Fe	%at. Cr	%at. Ni
Alin7	89	8	2	1
Alin6	80	14	4	1
Alin5	70	22	6	3
Alin4	63	26	7	3
Alin3	56	33	8	3
Alin2	54	33	9	4
Alin1	46	38	10	5

Ces revêtements présentent une solution solide de substitution d’aluminium lorsque la teneur en inox n’excède pas 19%at., et à partir de 19%at., les revêtements sont amorphes.

Les courbes de polarisation des revêtements Al-inox sont montrées en figure 3.31. Les revêtements présentent un comportement similaire à celui de l’aluminium, avec un palier de passivation suivi d’une corrosion localisée. L’ajout d’éléments d’addition Fe, Cr, Ni induit un anoblissement du potentiel de corrosion et du potentiel de piqûres, mais ne change pas la densité de courant de corrosion. Ces revêtements sont sacrificiels par rapport à l’acier pour des teneurs inférieures à 20 % at. en éléments d’addition, du fait de l’anoblissement du potentiel de corrosion et de l’amélioration à la résistance à la corrosion localisée. Cependant, le potentiel de piqûres de ces revêtements est plus noble que le domaine de corrosion des aciers, et en cas de couplage avec le substrat, le caractère sacrificiel pourrait être perdu.

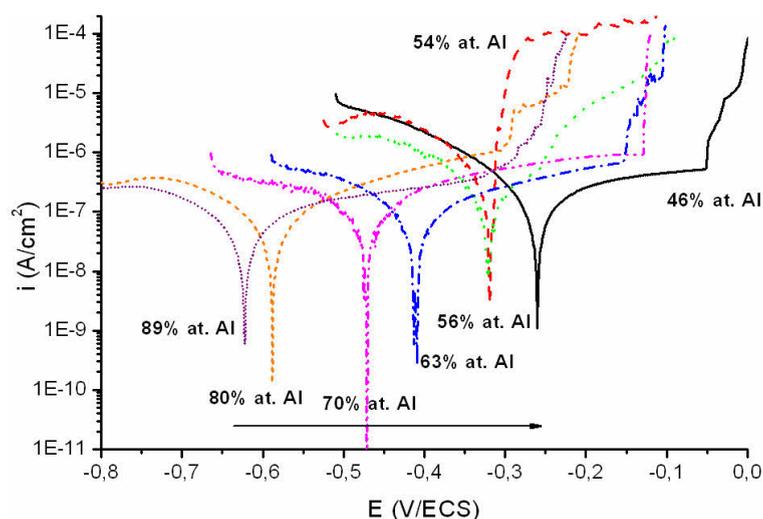


Figure 3.31 – Courbes de polarisation des revêtements quaternaires Al-inox.

Parmi tous les alliages ternaires et quaternaires, seuls les revêtements Al-Mn-Gd et les revêtements Al-inox avec moins de 20 % at. en éléments d’alliage sont sacrificiels par rapport aux aciers. Cependant, le potentiel de piqûres des alliages Al-inox plus noble que le domaine de corrosion des aciers risque d’engendrer une perte du caractère sacrificiel du revêtement.

3.2 REVÊTEMENTS MONOCOUCHEs ÉTUDIÉS

3.2.1 *Al-Mo et Al-Mn*

Des revêtements binaires Al-X ont été élaborés sur verre avec des éléments d’alliage plus nobles que l’aluminium : le molybdène et le manganèse. Dans cette partie, les propriétés de ces revêtements seront étudiées. Le tableau 3.11 en recense les différentes compositions.

Tableau 3.11 – Composition des revêtements avec des éléments d’alliage plus nobles que l’aluminium.

	Al-X 1	Al-X 2	Al-X 3	Al-X 4	Al-X 5
%at. Mo	8	21	28	33	40
%at. Mn	10	18	26	32	41

3.2.1.1 Propriétés physiques

La microstructure des revêtements a été caractérisée, et les diffractogrammes des revêtements sont montrés en figure 3.32. Les revêtements à faible teneur en éléments d’alliage (moins de 21 % at. en molybdène et moins de 26 % at. en manganèse) sont composés d’une solution solide de substitution d’aluminium. En effet, les processus de dépôt PVD permettent une grande miscibilité d’éléments d’alliage au sein d’un métal [Leyland 04] (chapitre 1 page 34). Lorsque la teneur en molybdène ou en manganèse augmente, le pic principal de l’aluminium se décale vers des angles plus importants, indiquant que le paramètre de maille du revêtement est plus petit que celui de l’aluminium pur. Cette différence est due à l’insertion d’atomes plus petits que l’aluminium (0,136 nm et 0,137 nm respectivement pour le molybdène et le manganèse contre 0,143 nm pour l’aluminium). La substitution de ces atomes dans la maille d’aluminium implique un paramètre de maille plus petit.

Lorsque la teneur en éléments d'addition augmente (jusqu'à 28 % at. de molybdène et jusqu'à 41 % at. de manganèse), le pic principal s'élargit, indiquant une amorphisation du revêtement. Ceci est en accord avec la littérature [Sanchette 98, Sanchette 01, Naka 00, Metikos-Hukovic 10]. Enfin, pour d'importantes teneurs en molybdène (supérieures à 28 % at.) le revêtement est monophasé avec une solution solide de substitution de molybdène.

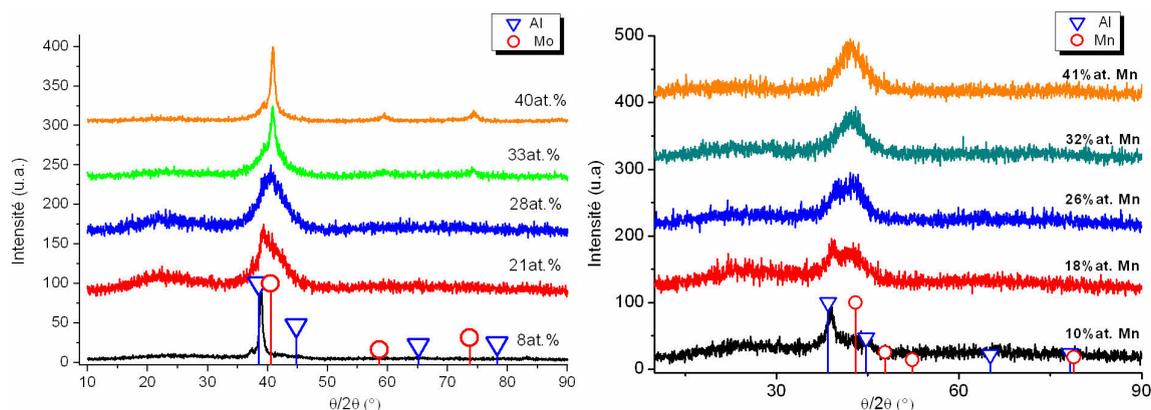


Figure 3.32 – Diffractogramme des revêtements Al-Mo (à gauche) et Al-Mn (à droite).

La microdureté des revêtements a été caractérisée et la figure 3.33 montre son évolution en fonction de la teneur en éléments d'addition. Cette figure référence les duretés de l'aluminium (expérimental), du manganèse après torsion à haute pression [Edalati 11] et du molybdène PVD [Bielawski 04] purs. La valeur pour le manganèse pur est à prendre à titre indicatif étant donné que ce n'est pas le même procédé de fabrication. L'ajout de manganèse et de molybdène améliore la dureté des revêtements. Ces résultats sont en accord avec ce qui a été décrit par Bielawski [Bielawski 04], reliant comme déjà vu une évolution de la microstructure ou un changement de valeur du paramètre de maille avec une augmentation de la dureté.

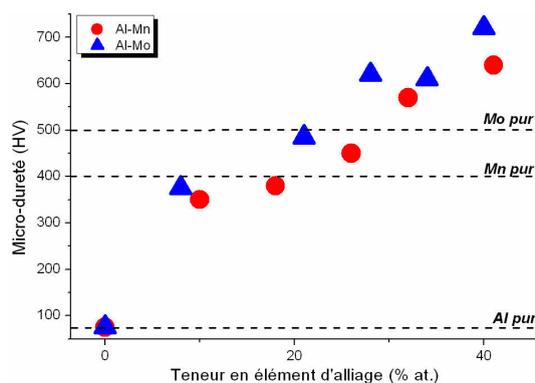


Figure 3.33 – Dureté des revêtements Al-Mo et Al-Mn.

La substitution de manganèse et de molybdène dans les revêtements permet donc d'augmenter de manière importante la dureté des revêtements, pour atteindre des valeurs supérieures à 500 HV.

3.2.1.2 Propriétés électrochimiques

Les propriétés physiques des revêtements ayant été caractérisées, leur comportement électrochimique va être étudié au moyen de courbes de polarisation et d'immersions de 48h. Les courbes de polarisation de ces revêtements sont présentées en annexe A.4 page 191. La figure 3.34 présente l'évolution des propriétés électrochimiques des alliages Al-Mo et Al-Mn.

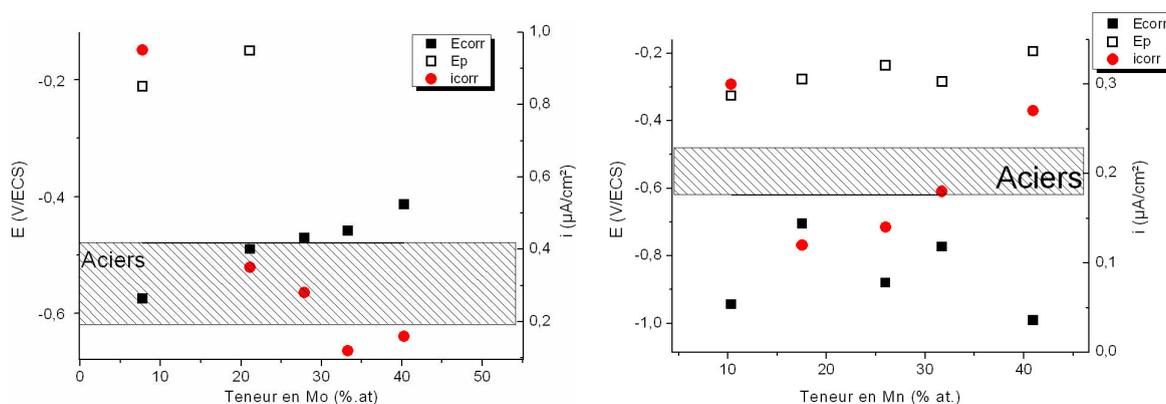


Figure 3.34 – Evolution des propriétés électrochimiques des revêtements en fonction de la teneur en éléments d'alliage.

L'incorporation de molybdène augmente le potentiel de corrosion et le potentiel de piqûres jusqu'à 21 % at. Ces résultats sont concordants avec des travaux antérieurs [Bielawski 04, Wolowik 98, Moshier 86, Moshier 89]. A partir de cette teneur, les revêtements ne présentent plus de corrosion localisée (figure 3.35). Ce résultat n'est pas observé systématiquement dans la littérature où certains auteurs constatent une corrosion par piqûres très marquée [Bielawski 04, Moshier 89] tandis que d'autres constatent également un changement de comportement anodique avec une augmentation bien moins marquée pour de fortes polarisations anodiques [Abu-Zeid 96]. Des observations au microscope optique ont montré la présence de nombreuses piqûres de petite dimension (figure 3.35b).

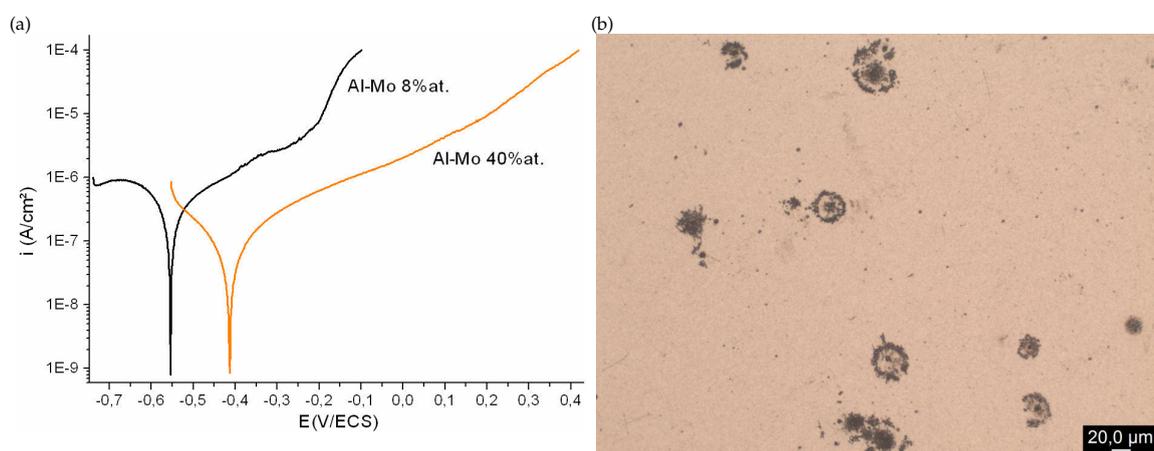


Figure 3.35 – Courbes de polarisation de revêtements Al-Mo (a) et observation optique sur le revêtement Al-Mo 40 % at. (b).

La formation de ces nombreuses piqûres explique l'allure de la branche anodique de la courbe de polarisation. En effet, l'initiation des piqûres commence, impliquant une augmentation de la densité de courant, mais les piqûres se repassivent rapidement et ne se propagent pas, expliquant ainsi l'absence d'une forte augmentation de la densité de courant pour de fortes surtensions anodiques. La densité de courant de corrosion diminue lorsque le molybdène est incorporé. Les revêtements Al-Mo ne sont pas sacrificiels par rapport aux aciers, étant donné leur potentiel de corrosion plus noble que celui des aciers.

Les revêtements Al-Mn présentent tous une corrosion localisée. L'ajout de manganèse induit un anoblissement du potentiel de piqûres. Le manganèse stabilise donc la formation du film passif, améliorant ainsi la résistance à la corrosion localisée. Tous les revêtements Al-Mn sont sacrificiels par rapport aux aciers, cependant leur potentiel de piqûres plus noble que ces derniers risque d'entraîner des inversions de polarité et ainsi une perte du caractère sacrificiel.

Certains des revêtements Al-Mo (8% at.) et tous les revêtements Al-Mn présentent des caractéristiques intéressantes pour la protection de l'acier. Le comportement de ces revêtements lors d'une immersion de 48h en milieu salin a été étudié. La figure 3.36 présente l'évolution du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation des revêtements Al-Mo sur plaque de verre en fonction du temps. Le potentiel du revêtement Al-Mo s'anoblit durant les premières heures d'immersion, ce qui correspond à la formation du film passif en surface du revêtement, puis le potentiel se décale vers des valeurs plus négatives, et dans le même temps la résistance de polarisation diminue. Cette évolution peut s'expliquer par la rupture du film passif suivie par la formation de piqûres. L'amorçage de nouvelles piqûres et leur propagation implique une diminution de la résistance de polarisation pendant toute la durée de l'immersion, tandis que le potentiel se stabilise autour de -0,55 V/ECS. Ce potentiel étant plus noble que le domaine de corrosion des aciers, ce revêtement perd son caractère sacrificiel.

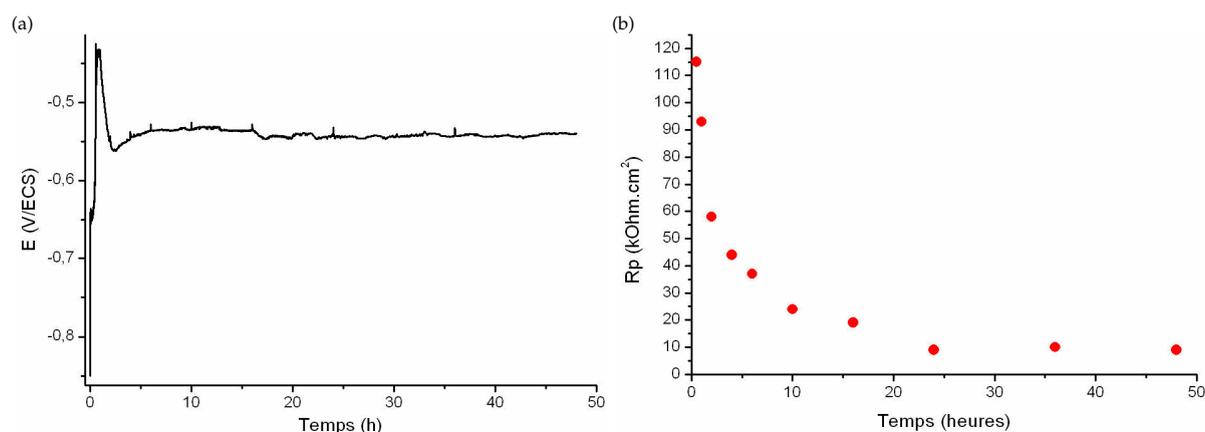


Figure 3.36 – Evolution du potentiel d'abandon (a) et de la résistance de polarisation (b) du revêtement Al-Mo 8% at. sur verre.

La figure 3.37 présente les évolutions des potentiels d'abandon et des résistances de polarisation au cours de l'immersion 48h des revêtements Al-Mn. Tous les revêtements ont un potentiel d'abandon qui s'anoblit au cours de l'immersion, traduisant la formation d'un film passif en surface. Le potentiel d'abandon se stabilise ensuite à des valeurs inférieures au potentiel de corrosion des aciers, les revêtements restent donc sacrificiels.

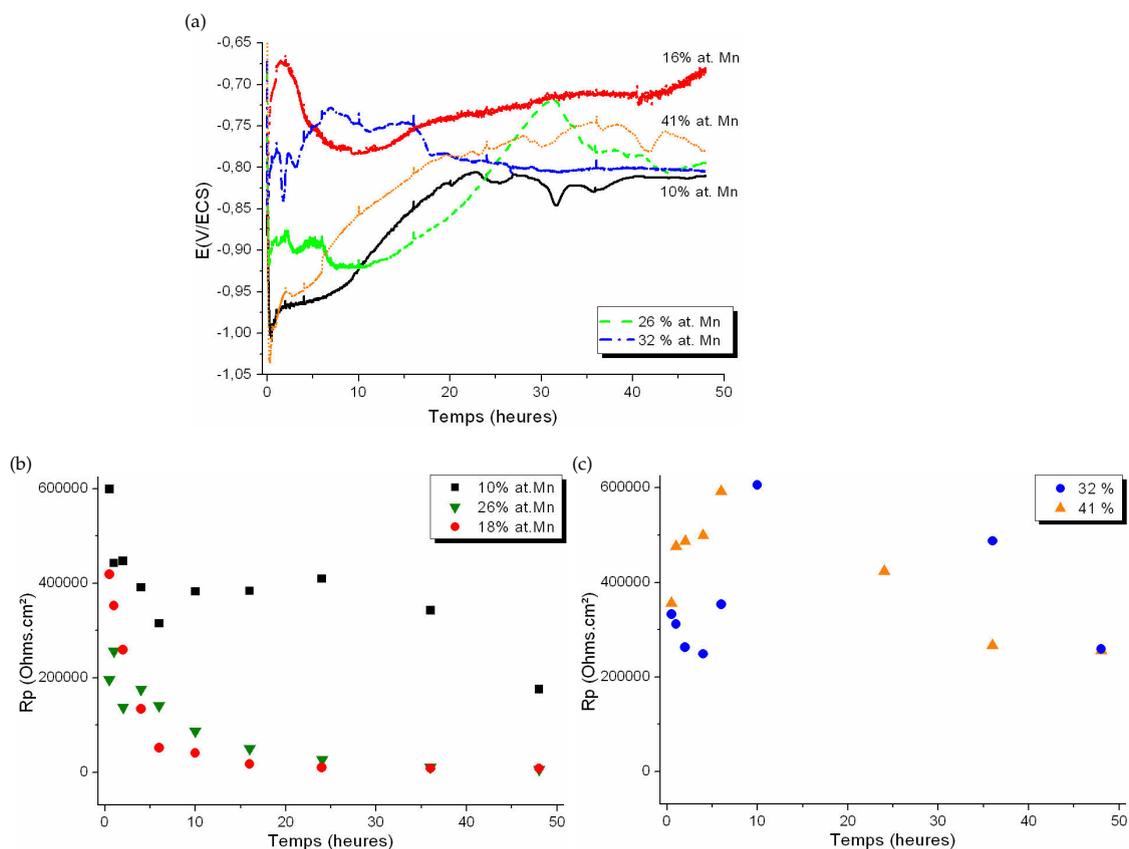


Figure 3.37 – Evolutions du potentiel (a) et de la résistance de polarisation (b,c) des revêtements Al-Mn sur verre.

La résistance de polarisation diminue au cours de l’immersion pour les revêtements avec 10,18 et 26%at., indiquant la rupture du film passif suivie d’une corrosion par piqûres. Pour les revêtements avec une forte teneur en manganèse, 32 et 41 % at., la passivation du revêtement en début d’immersion se fait plus lentement que pour les revêtements à faible teneur, avec un anoblissement du potentiel d’abandon couplé à une augmentation de la résistance de polarisation. Puis la résistance de polarisation diminue indiquant une rupture du film passif suivie d’une corrosion par piqûres.

Des observations couplées MEB/EDS ont permis d’observer la morphologie des piqûres (figure 3.38) et d’étudier la composition à l’intérieur et à l’extérieur des piqûres.

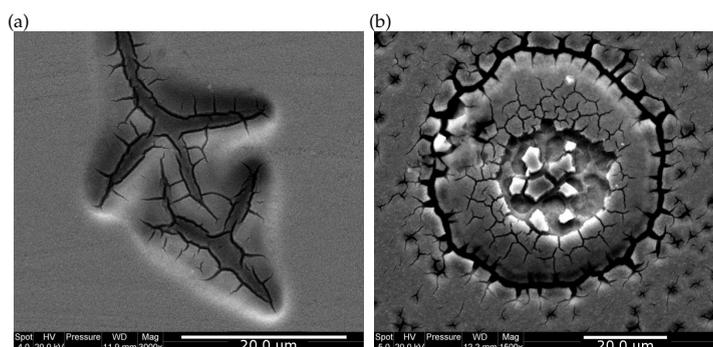


Figure 3.38 – Micrographies MEB sur des alliages Al-Mn avec 10% at. de manganèse (a) et 41% at. de manganèse (b) après 48h d’immersion en milieu salin.

Les alliages à faible teneur en manganèse présentent des piqûres en forme d'étoiles, tandis que pour de plus fortes teneurs en manganèse, les piqûres ont des formes plus hémisphériques. En effet, les piqûres se propagent généralement plus rapidement dans les directions latérales (chapitre 1 page 27 [Ren 05]) et des morphologies de piqûres liées à une dissolution préférentielle de certaines orientations cristallographiques peuvent être observées au début de la formation de piqûres [Szkłarska-Smialowska 99]. Les piqûres en forme d'étoile sont donc probablement des piqûres initialement de forme cristallographique qui ont vu leur croissance poursuivie dans la direction de certains plans cristallographiques en raison d'une diffusion de la solution favorisée dans cette direction. Au niveau de la composition, des analyses EDS au centre des piqûres montrent une augmentation du rapport Al/Mn ainsi qu'une faible teneur en manganèse [Reffass 10]. La formation de piqûres entraîne une acidification de l'électrolyte dans la piqûre. Cela mène à une dissolution de l'aluminium et du manganèse. Cependant, Frankel [Frankel 93] a remarqué que la constante d'hydrolyse des ions Mn^{2+} est inférieure à celle des ions Al^{3+} . L'aluminium va précipiter sous forme $Al(OH)_3$ plus rapidement que le manganèse. Une augmentation de la teneur en aluminium par rapport à celle du manganèse sera alors observée. Aucun produit de corrosion du fer n'est observé au cours de l'immersion, les revêtements restent donc sacrificiels par rapport à l'acier pendant la durée de l'immersion.

3.2.1.3 Bilan et comparaison des deux monocouches

Deux revêtements monocouches Al-Mo et Al-Mn avec différentes compositions ont été étudiés. L'incorporation de molybdène et de manganèse améliore la dureté des revêtements. En revanche, seuls les revêtements Al-Mn et le revêtement Al-Mo avec 8% at. de molybdène peuvent être considérés pour une protection sacrificielle des aciers. Ces deux revêtements monocouches sont cependant tous les deux de bons candidats pour faire partie d'une architecture multicouche, permettant de combiner de bonnes propriétés mécaniques et électrochimiques.

3.2.2 Al-Mg et Al-Zn

Des revêtements binaires à base d'aluminium et d'un élément moins noble que l'aluminium par rapport à la série galvanique (le magnésium et le zinc) ont été élaborés dans le but d'améliorer le caractère sacrificiel des revêtements. Les revêtements Al-Mg ont été déposés sur verre et les revêtements Al-Zn ont été déposés sur les deux types de substrat. La composition des revêtements élaborés est donnée dans le tableau 3.12.

Tableau 3.12 – Composition des revêtements avec des éléments d'alliage moins nobles que l'aluminium.

	Al-X 1	Al-X 2	Al-X 3	Al-X 4	Al-X 5	Al-X 6
% at. Mg (magnétron)	11	16	27	39	43	49
% at. Mg (EBPVD)	3	4	9	18	16	21
% at. Zn	3	6	10	16	17	19

3.2.2.1 Propriétés physiques

La microstructure des revêtements a été caractérisée et les diffractogrammes sont représentés en figures 3.39 et 3.40. Tous les revêtements avec une faible teneur en éléments d'alliage (< 27 % at. pour le magnésium EBPVD, < 4 % pour le magnésium magnétron et < 16 % pour le zinc) présentent une solution solide de substitution d'aluminium. Les revêtements Al-Mg présentent un décalage des pics dû à la taille de l'atome de magnésium, plus gros que l'atome d'aluminium (0,160 nm pour le magnésium contre 0,143 nm pour l'aluminium).

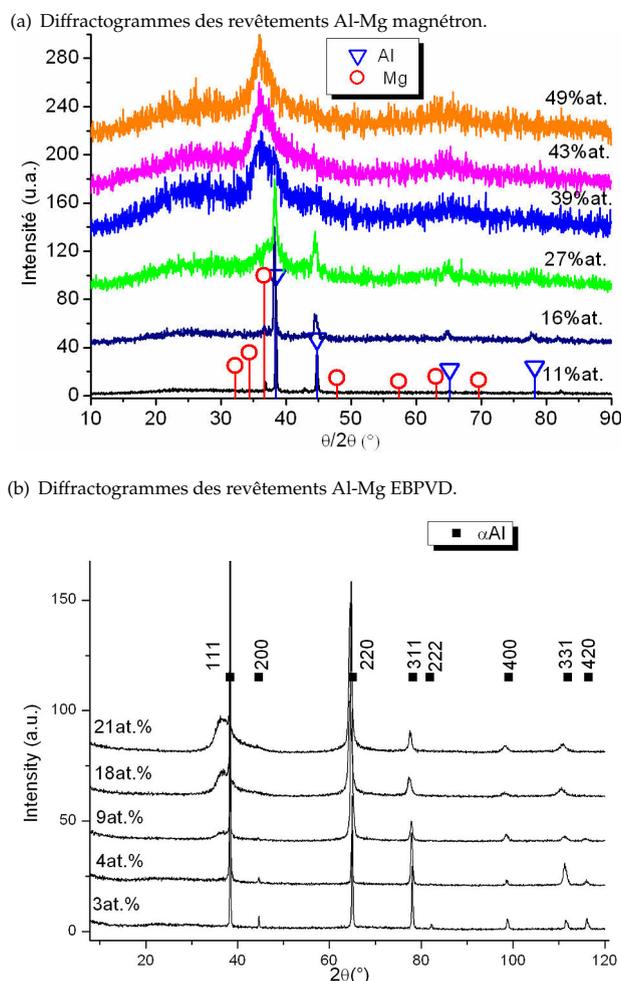


Figure 3.39 – Diffractogrammes des revêtements Al-Mg (a,b).

Il en est de même pour les revêtements Al-Zn, mais le décalage a lieu en sens inverse, car l'atome de zinc est plus petit que l'atome d'aluminium (0,134 nm pour le zinc). Lorsque la teneur en éléments d'addition augmente, les revêtements Al-Mg s'amorphisent et les revêtements Al-Zn présentent deux phases : une phase riche en zinc et une phase riche en aluminium. La présence d'un large pic dans les diffractogrammes des revêtements Al-Mg pourrait être liée à la nanocrystallisation du revêtement. Des analyses plus poussées (au MET par exemple) pour déterminer si le revêtement est amorphe ou nanocristallin permettraient d'approfondir l'étude microstructurale. Cependant l'amorphisation est une hypothèse déjà évoquée par Leyland [Leyland 04] dans le cadre de la sursaturation d'éléments d'alliage dans la solution solide d'aluminium.

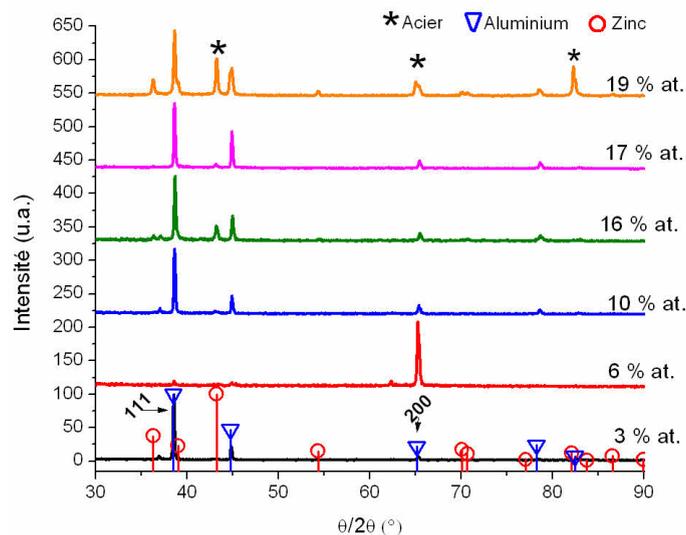


Figure 3.40 – Diffractogrammes des revêtements Al-Zn déposés sur verre en mode symétrique.

La dureté des revêtements a été mesurée et son évolution est tracée en fonction de la teneur en éléments d'alliage sur la figure 3.41. Sur cette figure sont référencées les duretés de l'aluminium (expérimental), du magnésium commercial [Zhang 10] et du zinc PVD [Guzman 00] purs. La dureté du magnésium pur est à prendre à titre indicatif du fait de la différence de procédé de fabrication avec nos revêtements. L'incorporation de magnésium entraîne un durcissement des revêtements, probablement lié aux distorsions élastiques induites par la différence de taille entre les atomes de magnésium et d'aluminium. L'incorporation de zinc entraîne un durcissement des revêtements par rapport à l'aluminium pur mais à partir de 5%at. de zinc la dureté diminue avec l'ajout de zinc. L'incorporation de magnésium par EBPVD entraîne un durcissement plus fort que l'incorporation de magnésium par magnétron.

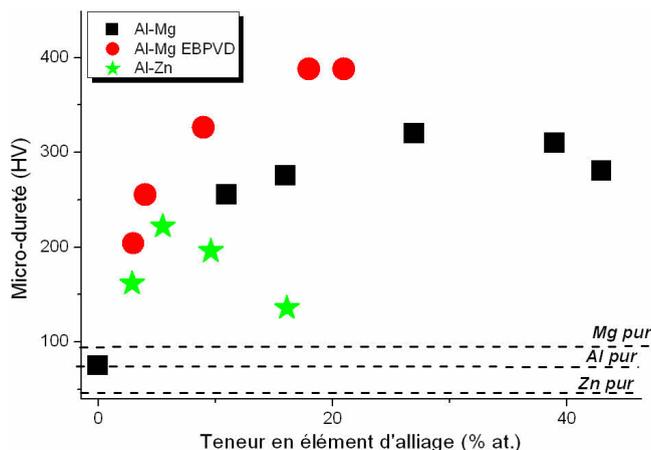


Figure 3.41 – Dureté des revêtements monocouches avec des éléments d'addition moins nobles que l'aluminium.

L'incorporation du magnésium et du zinc dans les revêtements permet d'améliorer la dureté de ces derniers. Cependant, les valeurs atteintes ne sont pas très élevées : environ 300 HV pour les revêtements Al-Mg et environ 200 HV pour les revêtements Al-Zn.

3.2.2.2 Propriétés électrochimiques

Le comportement électrochimique des revêtements a été caractérisé par voltamétrie et immersion longue durée. Les courbes de polarisation de ces revêtements sont présentées en annexe A.4 pages 192 et 192. La figure 3.42 représente l'évolution des propriétés électrochimiques des revêtements en fonction du pourcentage atomique de zinc.

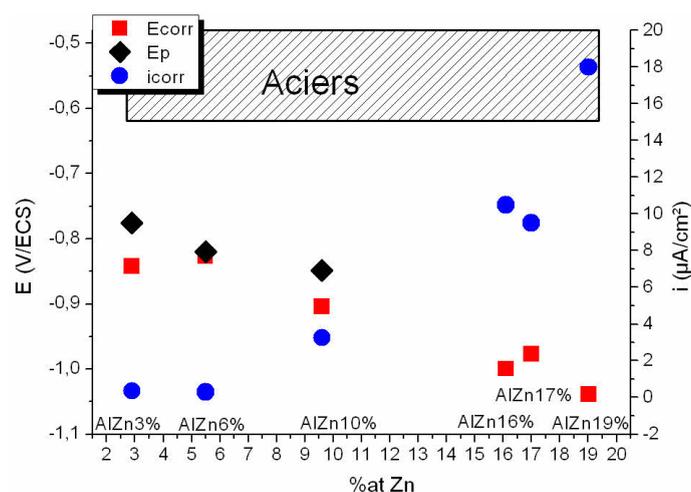


Figure 3.42 – Evolution des propriétés électrochimiques en fonction de la teneur en zinc.

L'incorporation de zinc dans les revêtements entraîne un décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives. Les revêtements subissent une corrosion localisée en dessous de 10 % at., puis à partir de 16 % at. les revêtements présentent une corrosion uniforme. Ce phénomène a déjà été observé pour des alliages Al-Zn (chapitre 1 page 42). Lors de l'ajout de zinc, la densité de courant de corrosion augmente, ce qui peut être lié au changement de mode de corrosion des revêtements. En effet, la formation du film passif limite la densité de courant anodique comparé à une dissolution uniforme. Ce changement de mode de corrosion est peut être lié au changement de microstructure, et pourrait être associé à une dissolution de la phase riche en zinc. Cette dissolution semble bloquer la passivation de la phase riche en aluminium et activer ainsi sa dissolution [Bonora 77]. Tous les revêtements Al-Zn sont sacrificiels par rapport aux aciers, et il sera préférable de choisir un revêtement avec une corrosion généralisée pour éviter une dissolution trop rapide du revêtement en cas de corrosion localisée.

Les figures 3.43a et 3.43b présentent les évolutions des propriétés électrochimiques des revêtements Al-Mg élaborés par EBPVD et par pulvérisation cathodique magnétron. Les revêtements Al-Mg élaborés par EBPVD sont tous sensibles à la corrosion localisée. Le potentiel de corrosion et le potentiel de piqûres diminuent lors de l'ajout de magnésium jusqu'à 9 % at., puis augmentent, tandis que la densité de courant de corrosion suit une évolution inverse. Cette évolution s'explique peut être par la formation de produits de corrosion en surface du revêtement, qui vont agir comme une barrière à la corrosion et protéger le revêtement. Les revêtements Al-Mg élaborés par pulvérisation cathodique assistée par magnétron, en revanche, ont un potentiel de corrosion qui décroît lors de l'incorporation de magnésium. Un changement de mode de corrosion est observé après 27 % at. : les revêtements n'ont plus de corrosion localisée mais subissent une corrosion généralisée. Ceci s'explique par la faible capacité de protection du film d'hydroxyde de magnésium [Uksiene 02] (chapitre 1 page 41). La différence de comportement

entre les deux types de revêtement s'explique peut être par la différence de morphologie des revêtements, et également par leur microstructure. En effet, les revêtements à forte teneur en magnésium élaborés par EBPVD sont cristallins avec une solution solide d'aluminium alors que ceux élaborés par magnétron sont amorphes.

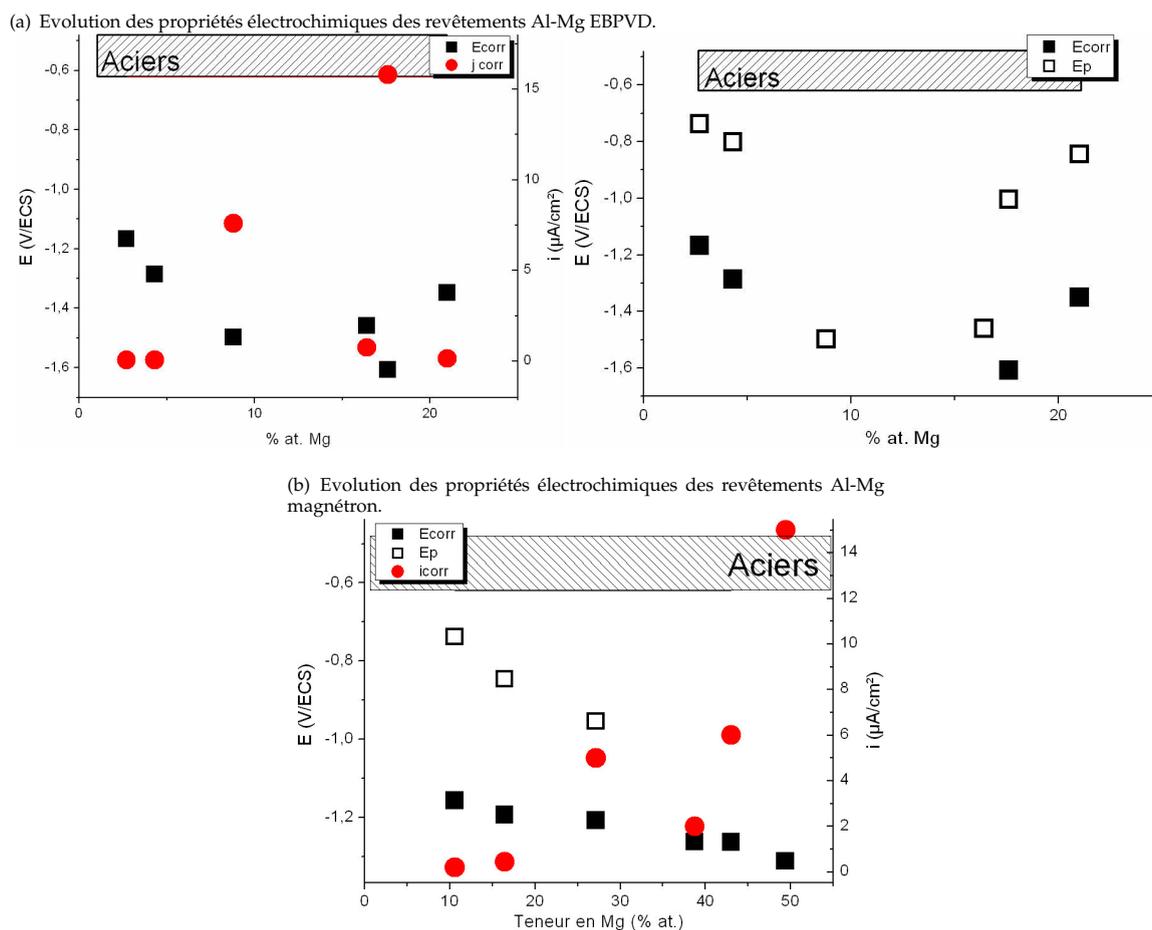


Figure 3.43 – Evolution des propriétés électrochimiques des revêtements Al-Mg.

Tous les revêtements Al-Mg, quel que soit leur mode d'élaboration, sont sacrificiels par rapport aux aciers. Cependant, les valeurs très négatives de leur potentiel de corrosion risqueraient de favoriser la réaction d'évolution de l'hydrogène, ce qui pourrait fragiliser le substrat. En effet, pour l'aluminium la réaction d'évolution de l'hydrogène apparaît en milieu salin neutre vers -1,27 V/ECS [Pourbaix 74].

Des essais d'immersion longue durée ont été réalisés pour des revêtements Al-Zn et Al-Mg. La figure 3.44 représente les évolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation en fonction du temps pour trois revêtements Al-Zn qui ont été testés en immersion de 48h sur acier (9 % at., 16 % at. et 19 % at.). Les trois revêtements ont un potentiel d'abandon en début d'immersion assez négatif, à -1,1 V/ECS, proche du potentiel d'abandon du zinc pur. Puis le potentiel s'anoblit au cours de l'immersion, pour atteindre des valeurs autour de -0,8 V/ECS, plus proches du potentiel d'abandon de l'aluminium pur. Au début de l'immersion, le potentiel d'abandon du revêtement Al-Zn 9 % at. présente de nombreuses oscillations. Ces oscillations sont probablement dues à la formation de produits de corrosion peu adhérents en surface du revêtement. Lorsque les produits se

forment, ils protègent partiellement le revêtement et le potentiel s'anoblit; puis lors de la perte d'adhésion de ces produits, le revêtement n'est plus protégé et le potentiel décroît. La résistance de polarisation et le potentiel d'abandon se stabilisent quand les produits de corrosion formés en surface du revêtement adhèrent.

En ce qui concerne les revêtements à 16 % at. et 19 % at., la résistance de polarisation augmente, indiquant une diminution de la réactivité. Ce phénomène peut s'expliquer par la formation de produits de corrosion du zinc recouvrant la surface du revêtement, réduisant ainsi la surface de contact entre l'électrolyte et le revêtement. Pour le revêtement Al-Zn 19 % at., on note une évolution lente du potentiel d'abandon pendant les cinq premières heures d'immersion qui serait liée à la dissolution de la phase riche en zinc. A partir de cinq heures d'immersion, un anoblissement rapide combiné à une diminution de la réactivité (figures 3.44a et b) se produit et correspond à la formation de produits de corrosion protecteurs à la surface de l'alliage.

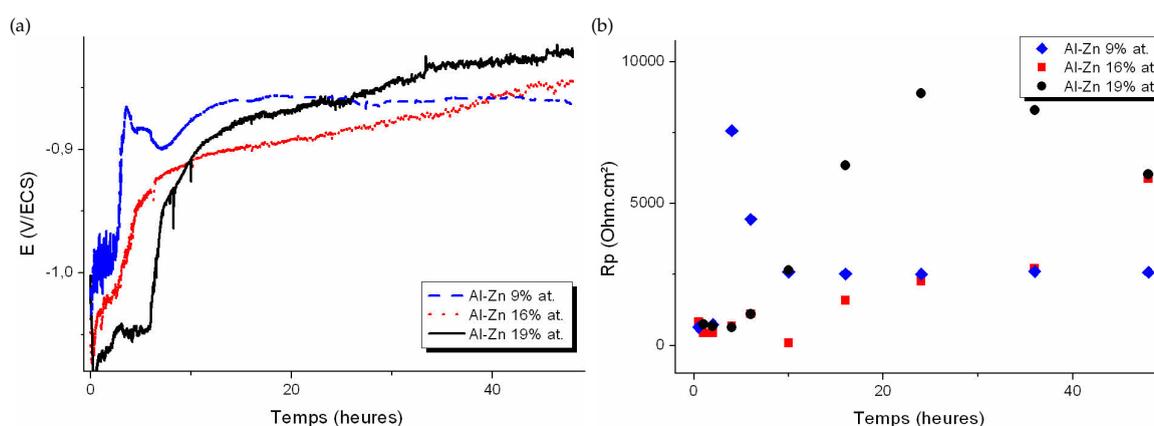


Figure 3.44 – Evolution du potentiel d'abandon (a) et de la résistance de polarisation (b) en fonction du temps pour des revêtements Al-Zn.

Des observations au microscope optique ont été réalisées sur les revêtements après immersion, et plusieurs phénomènes sont observés. Le revêtement à 9 % at. Zn présente des piqûres de forme circulaire dont certaines renferment en leur centre des produits de corrosion issus de l'acier, comme l'indique la micrographie 3.45 obtenue en lumière polarisée.

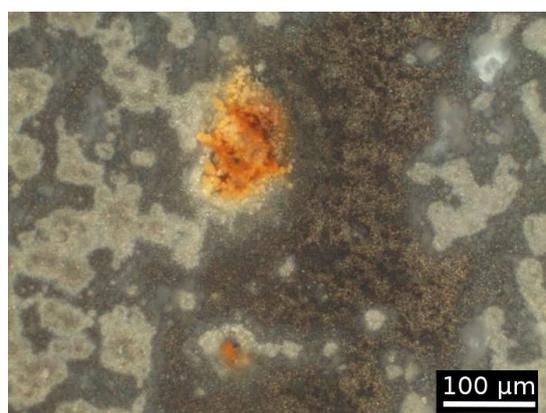


Figure 3.45 – Micrographie optique du revêtement Al-Zn 9 % at. en lumière polarisée.

En revanche, les revêtements plus riches en zinc (16 et 19 % at.) ne comportent pas de piqûres mais une corrosion

de type généralisé (figure 3.46).

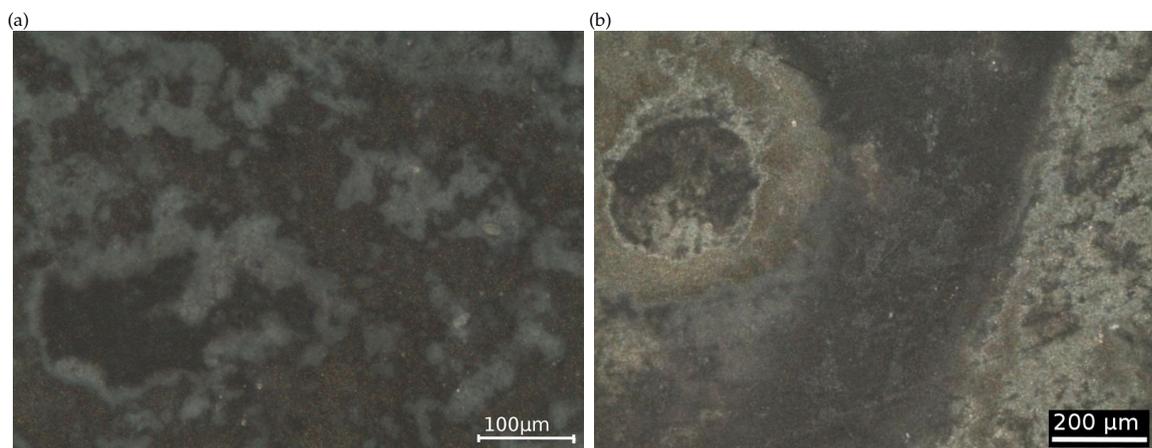


Figure 3.46 – Micrographies optiques des revêtement Al-Zn 16 %at. (a) et 19 % at. (b) en lumière polarisée.

Pour mieux caractériser les produits de corrosion formés en surface des échantillons à forte teneur en zinc, la diffraction des rayons X a été utilisée en mode asymétrique. Un diffractogramme représentatif des produits de corrosion présents à la surface des échantillons Al-Zn 16 % at. et Al-Zn 19 % at. est présenté en figure 3.47. Sur ce diffractogramme, une nouvelle phase apparaît : la simonkolleite. La simonkolleite est un hydroxychlorure de zinc et correspond au produit de corrosion du zinc le plus stable pour un pH neutre [Odnevall 95].

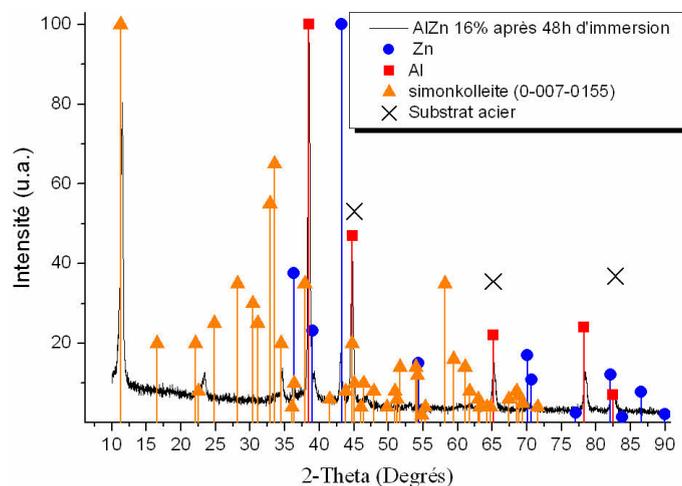


Figure 3.47 – Diffractogramme du revêtement Al-Zn 16 % at. après immersion en milieu NaCl 50g/L.

Le mécanisme de formation de la simonkolleite est décrit en figure 3.48 d'après des études menées sur la corrosion atmosphérique de pièces zinguées dans différentes atmosphères corrosives.

Les produits de corrosion en surface de l'échantillon ont également été étudiés au MEB/EDS, et la morphologie de ces produits ainsi que les analyses EDS confirment la présence de simonkolleite (figure 3.49 [Perez 10]).

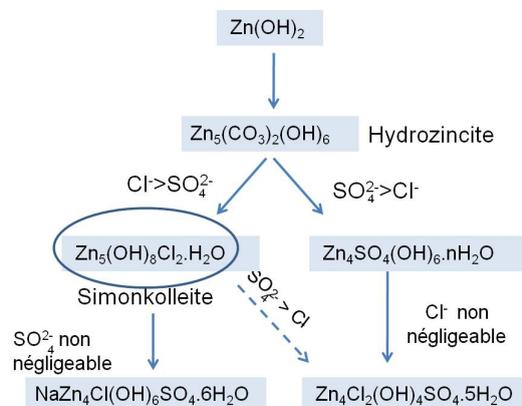


Figure 3.48 – Mécanisme de corrosion du zinc [Odnevall 95].

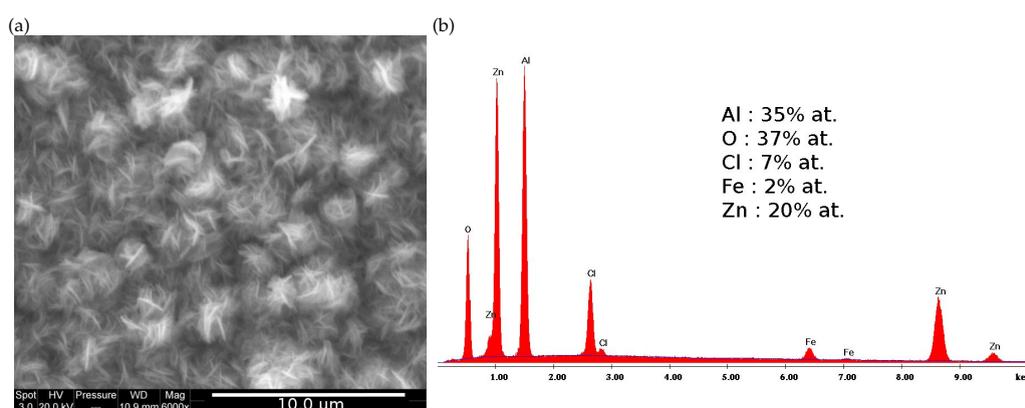


Figure 3.49 – Image MEB de la morphologie de la simonkolléite (a) et spectre EDS de la simonkolléite (b).

Pour conclure sur ces immersions de longue durée des revêtements Al-Zn, seuls les revêtements à haute teneur en zinc conservent un caractère sacrificiel vis à vis de l'acier, étant donné qu'aucun produit de corrosion du fer n'est observé après 48h d'immersion. De plus, ces revêtements subissent une corrosion généralisée qui se traduit par une dissolution dans les premiers instants de la phase riche en zinc sur toute la surface du revêtement. Cette dissolution va favoriser la formation de produits de corrosion du zinc qui vont protéger la surface du revêtement.

Des essais de vieillissement accéléré cyclique en brouillard salin (norme CCT1) ont également été réalisés sur les revêtements Al-Zn pour observer leur tenue à la corrosion au cours du temps en comparaison avec des revêtements électrolytiques de zinc d'épaisseur comparable, en référence. La figure 3.50 montre l'apparition de rouille rouge en fonction du nombre de cycles de brouillard salin. Quelle que soit la composition des alliages, le temps d'apparition de la rouille rouge est d'autant plus fortement décalé que la teneur en zinc augmente. Cette figure confirme le fait que ce sont les revêtements à forte teneur en zinc qui présentent le meilleur caractère sacrificiel. Cette résistance à la corrosion est certainement tributaire de la formation d'une couche protectrice de produit de corrosion de zinc qui ralentit alors la dissolution uniforme de l'alliage d'aluminium. Dans le cas du zinc électrolytique, l'apparition de la rouille rouge se produit dès le sixième cycle et la surface exposée est entièrement recouverte de rouille rouge dès le huitième cycle. A épaisseur comparable, les alliages Al-Zn élaborés par pulvérisation cathodique magnétron présentent tous une meilleure résistance à la corrosion. Ce phénomène est lié à la porosité des revêtements. En effet, les revêtements de zinc électrolytique sont très poreux et malgré la formation de produits de corrosion du

zinc, l'électrolyte peut s'infiltrer au sein du revêtement et atteindre le substrat. Un couplage galvanique peut alors intervenir, accélérant la dissolution du revêtement. Dans le cas de revêtements magnétron, la porosité est moins importante et l'infiltration de l'électrolyte sera restreinte.

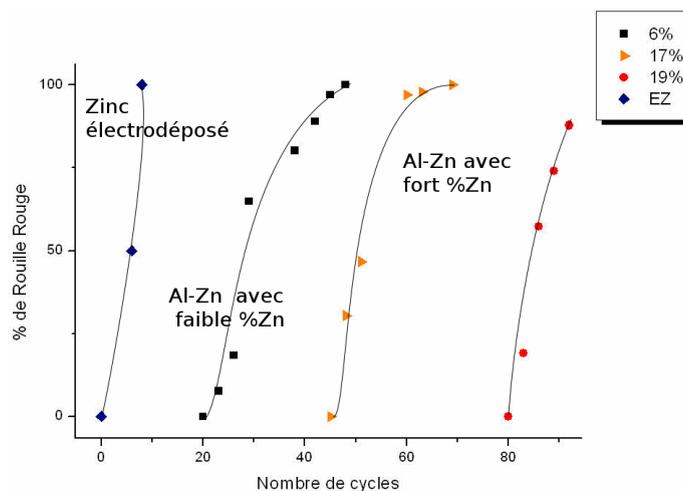


Figure 3.50 – Evolution de l'apparition de rouille rouge en fonction du nombre de cycles en brouillard salin (EZ : zinc électrodéposé).

Certains revêtements Al-Mg élaborés par EBPVD sur lame de verre ont également été immergés pendant 48h. La figure 3.51 représente l'évolution du potentiel en fonction du temps. La réactivité de ces alliages est très élevée et a induit de nombreuses oscillations dans la mesure des résistances de polarisation, qui étaient alors inexploitables.

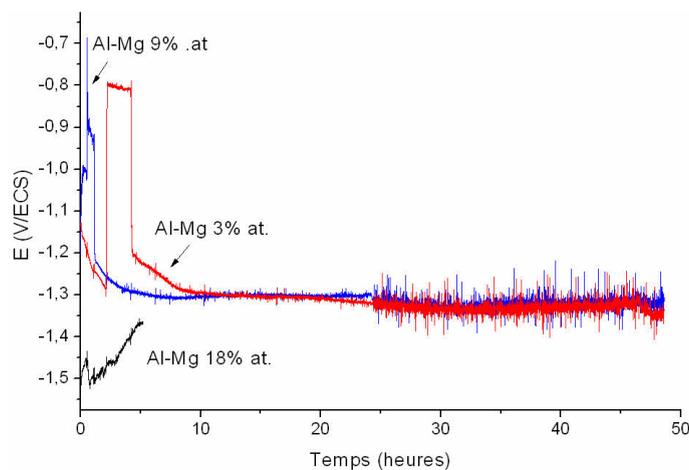


Figure 3.51 – Evolution du potentiel d'abandon d'alliages Al-Mg en fonction du temps.

Le potentiel se décale vers des valeurs très négatives au cours du temps, entraînant probablement l'apparition de la réaction d'évolution de l'hydrogène. Pour le revêtement avec 18% at. de magnésium, la réactivité est très importante et la présence d'une large piqûre en surface a conduit à une infiltration de l'électrolyte, puis à un décollement du revêtement de la plaque de verre. Seuls les revêtements avec moins de 10% at. de magnésium sont donc intéressants pour une protection sacrificielle des aciers limitant ainsi l'effet nuisible de la réaction

d'évolution de l'hydrogène sur la réactivité des dépôts. Ce résultat est concordant avec ce qui a déjà été observé. En effet, Baldwin [Baldwin 96] a observé que les revêtements sacrificiels les plus efficaces sont les revêtements avec 20 % pds. (22 % at.) de magnésium. La réactivité importante de ces revêtements pourrait être liée à une dissolution sélective du magnésium comparée à l'aluminium, comme il a déjà été noté dans le cas d'alliages Fe-Mg [Berziou 07]. Cependant, ces revêtements étant sujets à la passivation, la dissolution préférentielle devrait être limitée en raison de la formation rapide de cette couche barrière. Si une modification de la composition doit survenir, elle sera *a priori* localisée au centre des piqûres en raison de l'acidification qui peut s'y produire. Des mesures EDS ont été faites en surface du revêtement Al-Mg 9% at. en dehors des piqûres et dans les piqûres, et le rapport Al/Mg a été comparé avant immersion et après immersion. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.13. Le rapport augmente à l'intérieur des piqûres, indiquant soit une augmentation de la teneur en aluminium, soit une diminution de la teneur en magnésium. C'est donc la teneur en magnésium qui diminue à l'intérieur des piqûres. De plus, le rapport hors des piqûres est le même que celui du revêtement avant immersion, la composition chimique du revêtement ne change pas au cours de l'immersion en dehors des piqûres confirmant que la passivation du revêtement lors de l'immersion empêche la dissolution sélective du magnésium par rapport à l'aluminium contrairement à ce qui avait été rapporté pour les alliages Fe-Mg [Berziou 07].

Tableau 3.13 – Rapport Al/Mg en différents endroits de la surface du revêtement avant et après immersion.

	Surface avant immersion	Hors d'une piqûre après immersion	A l'intérieur d'une piqûre
Rapport Al/Mg (moyenne sur 3 valeurs)	9	9	12

Pour conclure, les revêtements Al-Mg avec une faible teneur en magnésium peuvent être choisis comme revêtements sacrificiels, néanmoins leur potentiel d'abandon très négatif pourrait favoriser la réaction d'évolution de l'hydrogène et fragiliser le substrat.

3.2.2.3 Bilan et comparaison sur les alliages Al-Zn et Al-Mg

Plusieurs revêtements à base d'aluminium et d'éléments moins nobles que l'aluminium ont été étudiés. Cette étude montre que certains de ces revêtements peuvent tout à fait servir de revêtement sacrificiel pour protéger l'acier. Cependant, la faible dureté des revêtements Al-Zn et les potentiels très négatifs des revêtements Al-Mg impliquent que ces revêtements ne peuvent pas remplir le cahier des charges du projet à eux seuls. En revanche, ils sont de très bons candidats pour être incorporés dans une architecture multicouches avec des revêtements plus durs et/ou moins réactifs.

3.3 CONCLUSION

L'étude des revêtements monocouches a permis de classer les matériaux en fonction de leur potentiel de corrosion et également en fonction de leur dureté. Les figures 3.52 et 3.53 présentent les deux classifications. Parmi tous les revêtements testés, de nombreux revêtements sont plus nobles que l'aluminium et les aciers : les revêtements à base d'alliage Al-Mo, les revêtements à base de métaux purs et de métaux dopés, les revêtements ternaires et quaternaires. Ces revêtements présentent de bonnes propriétés mécaniques, avec une dureté minimale

3.3 Conclusion

de 400 HV. Seuls les revêtements Al-N sont plus nobles que l'aluminium et moins nobles que l'acier, avec des duretés supérieures à 600 HV. Les autres revêtements sont moins nobles que l'aluminium et l'acier, et présentent des propriétés électrochimiques intéressantes pour la protection de l'acier malgré parfois un potentiel de piqûres plus noble que le potentiel de protection des aciers. Les propriétés mécaniques de ces revêtements sont moins importantes, et atteignent un maximum de 600 HV pour les alliages Al-Zr. L'incorporation d'éléments de transition implique un décalage de la gamme de potentiel de corrosion des revêtements vers des valeurs plus négatives, et l'insertion d'éléments d'alliage dans la solution solide d'aluminium entraîne un durcissement du revêtement.

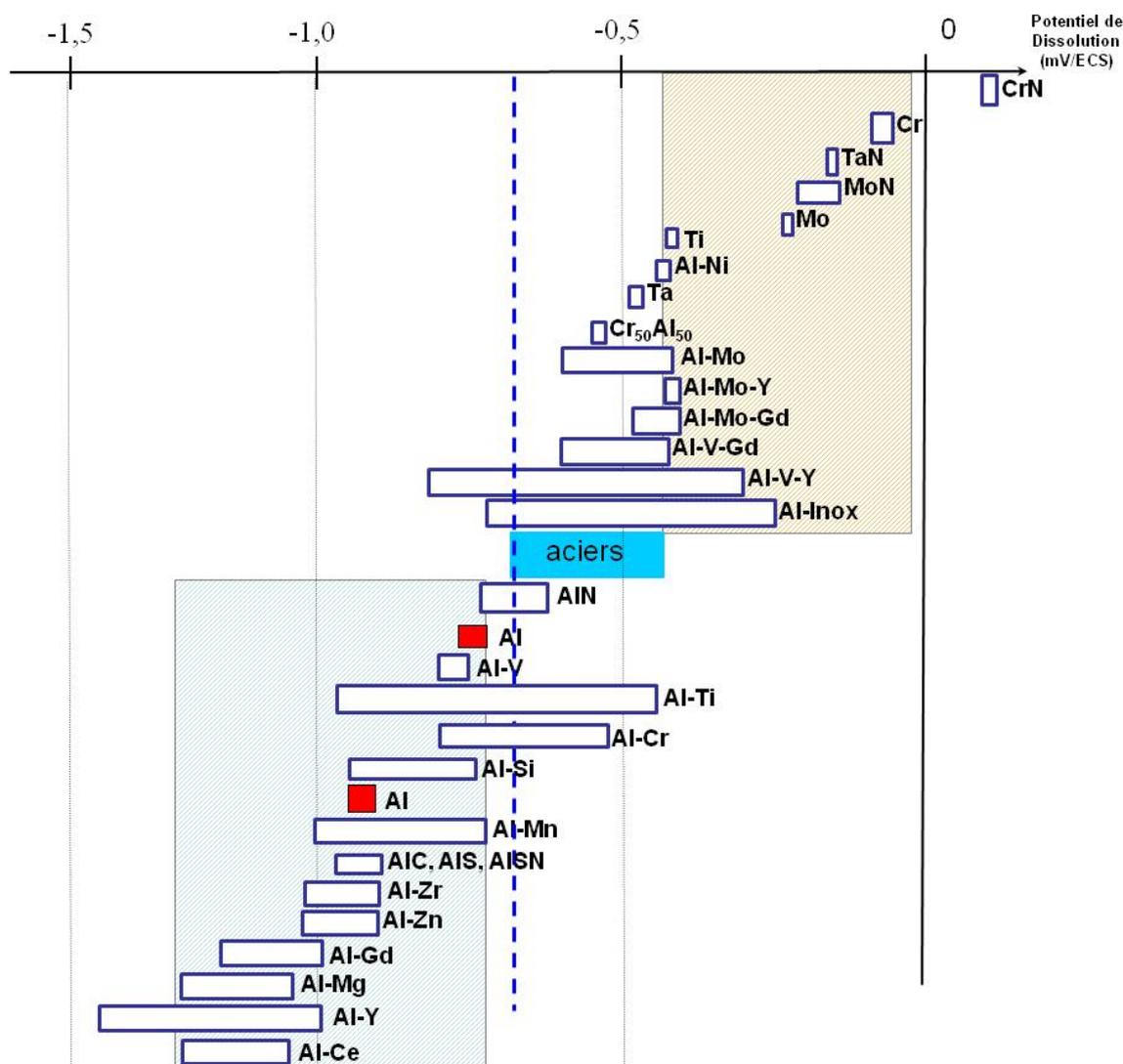


Figure 3.52 – Echelle des potentiels de dissolution en milieu salin.

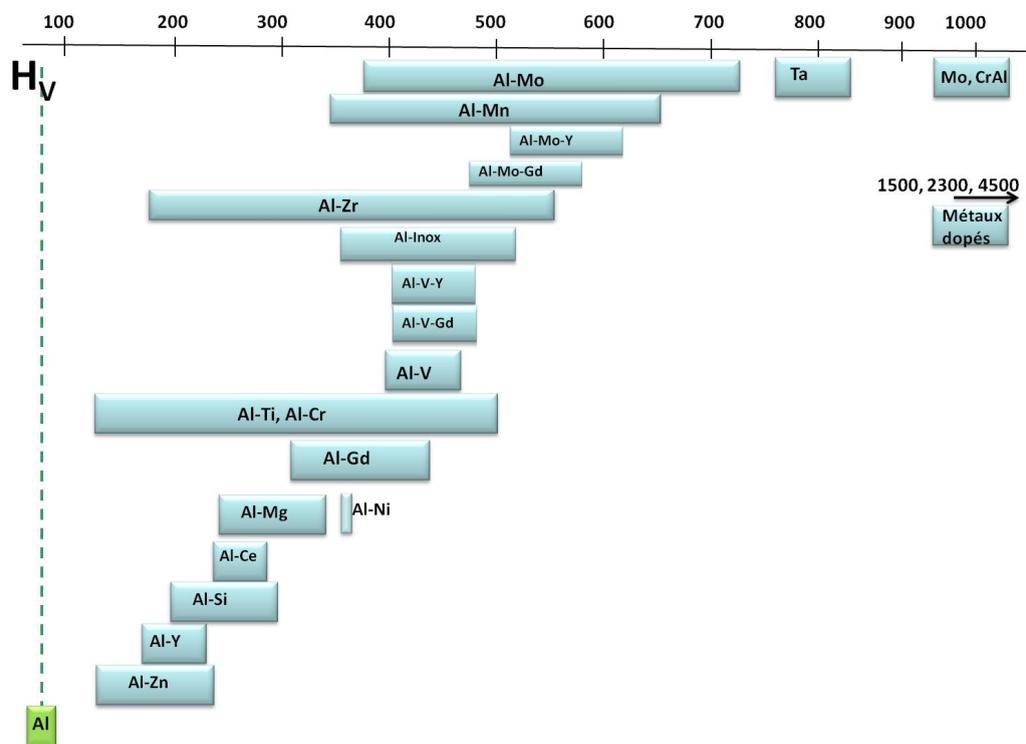


Figure 3.53 – Echelle des duretés.

Cette classification présente l'avantage d'offrir un outil de sélection des revêtements protecteurs en regard de leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques. Cependant, cette partie de l'étude, menée sur un nombre conséquent d'alliages binaires à base d'aluminium, a également permis de mettre en évidence la difficulté d'accroître les propriétés mécaniques de l'aluminium tout en conservant un revêtement protecteur pour les aciers. Une étude préliminaire sur des alliages ternaires a conduit à des résultats prometteurs mais les propriétés mécaniques obtenues restent en deçà des limites fixées à savoir des duretés comparables aux revêtements électrolytiques de chrome. Le choix de la suite de l'étude s'est alors orienté vers des configurations de revêtements multicouches associant les alliages binaires caractérisés précédemment. Trois types d'architectures multicouches seraient susceptibles d'apporter de bonnes propriétés mécaniques (dureté supérieure à 500 HV) et de bonnes propriétés électrochimiques pour protéger l'acier. Pour chaque type, deux catégories d'architectures peuvent être élaborées : des architectures multicouches avec différentes compositions ou des architectures multicouches avec une seule composition mais dont les paramètres d'élaboration sont définis de manière à créer des interfaces au sein du revêtement.

En résumé, les trois types d'architectures proposés sont :

- **Type 1 : alternance de deux nuances sacrificielles** pour obtenir une architecture avec de bonnes propriétés sacrificielles.

Une des deux nuances choisies doit présenter de bonnes propriétés mécaniques. Le choix des deux nuances sacrificielles est : Al-C/Al-C, Al-Si-C/Al-Si-C, Al-Mg/Al-Mn, Al-Mn/Al-Gd

- **Type 2 : alternance d'une nuance sacrificielle et une nuance dont le potentiel est proche de l'acier** pour obtenir une architecture avec de bonnes propriétés sacrificielles ET mécaniques.

Plusieurs architectures sont envisagées : Al-N/Al-N, Al-Mo/Al-Mo, Al-Mo-N/Al-Mo-N Al-Zn/Al-Mo et Al-Mg/Al-Mo.

- **Type 3 : alternance d'une nuance sacrificielle et d'une nuance plus noble que l'acier** pour favoriser les propriétés mécaniques, mais en gardant un caractère sacrificiel.

Les architectures choisies sont : Al/Mn, Al-Zn/Ti.

L'étude des caractéristiques et des propriétés de ces architectures multicouches sont présentées dans le chapitre 4.

Bibliographie

- [Abreu 10] C.M. Abreu, M.J. Cristobal, R. Figueroa & M.C. Pérez, *Influence of nitrogen implantation on the localized corrosion resistance of different tempers of AA7075 aluminium alloy*. *Surface and Interface Analysis*, **42** (2010), 636–640.
- [Abu-Zeid 96] O.A. Abu-Zeid & R.I. Bates, *Friction and corrosion resistance of sputter-deposited supersaturated metastable Al-Mo alloys*. *Surface and Coatings Technology*, **86-87** (1996), 526–529.
- [Baldwin 96] K.R. Baldwin, R.I. Bates, R.D. Arnell & C.J.E Smith, *Aluminium-Magnesium alloys as corrosion resistant coatings for steel*. *Corrosion Science*, **38** (1996), 155–170.
- [Bates 97] R.I. Bates & R.D. Arnell, *Microstructure of novel corrosion-resistant coatings for steel components by unbalanced magnetron sputtering*. *Surface and Coatings Technology*, **89** (1997), 204–212.
- [Berziou 07] C. Berziou, K. Remy, A. Billard & J. Creus, *Corrosion behaviour of dc magnetron sputtered Fe_{1-x}Mg_x alloy films in 3 wt% NaCl solution*. *Corrosion Science*, **49** (2007), 4276–4295.
- [Beverskog 97] B. Beverskog & I. Puigdomenech, *Revised pourbaix diagrams for chromium at 25-300°*. *Corrosion Science*, **39**(1) (1997), 43–57.
- [Bielawski 04] M. Bielawski, *Development of unbalanced magnetron sputtered Al-Mo coatings for Cd replacement*. *Surface and Coatings Technology*, **179** (2004), 10–17.
- [Bonora 77] P.L. Bonora, *The anodic dissolution of aluminium zinc alloys in sea water*. *Materials Chemistry*, **2** (1977), 35–49.
- [Car 09] T. Car, N. Radic, Cekada M. Panjan P. and & A. Tonejc, *Correlation between hardness and stress in Al-(Nb, Mo, Ta) thin films*. *Thin Solid Films*, **517** (2009), 4605–4609.
- [Creus 04] J. Creus, A. Billard & F. Sanchette, *Corrosion behaviour of amorphous Al-Cr and Al-Cr-(N) coatings deposited by dc magnetron sputtering on mild steel substrate*. *Thin Solid Films*, **466** (2004), 1–9.
- [Crossland 98] A.C. Crossland, G.E. Thompson, P. Skeldon, G.C. Wood, C.J.E. Smith, H. Habazaki & K. Shimizu, *Anodic oxidation of Al-Ce alloys and inhibitive behaviour of cerium species*. *Corrosion Science*, **40** (1998), 871–885.
- [Dakhel 05] A.A. Dakhel, *Characterisation of oxidised gadolinium film deposited*. *Journal of Alloys and Compounds*, **388** (2005), 177–185.
- [Davis 90] G.D. Davis, T.L. Moshier W.C. and Fritz & G.O. Cote, *Evolution of the chemistry of passive films of sputter-deposited, superstaturated Al alloys*. *Journal of the Electrochemical Society*, **137** (1990), 422–427.
- [De Faria 97] D.L.A. De Faria, S. Venâncio Silva & M.T. De Oliveira, *Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides*. *Journal of Raman Spectroscopy*, **28**(11) (1997), 873–878.

- [Edalati 11] K. Edalati & Z. Horita, *Correlations between hardness and atomic bond parameters of pure metals and semi-metals after processing by high-pressure torsion*. *Scripta Materialia*, **64** (2011), 161–164.
- [Frankel 93] G.S. Frankel, R.C. Newman, C.V. Jahnes & M.A. Russak, *On the pitting resistance of sputter-deposited aluminum alloys*. *Journal of the Electrochemical Society*, **140** (1993), 2192–2197.
- [Frankel 98] G.S. Frankel, *Repassivation of pits in aluminum thin films*. *Journal of the Electrochemical Society*, **145**(6) (1998), 2186–2198.
- [Guzman 00] L. Guzman, M. Adami, W. Gissler, S. Klose & S. De Rossi, *Vapour deposited ZnCr Alloy coatings for enhanced manufacturing and corrosion resistance of steel sheets*. *Surface and Coatings Technology*, **125** (2000), 218–222.
- [Hampshire 04] J. Hampshire, P.J. Kelly & D.G. Teer, *The tribological properties of co-deposited Al-Ti alloy coatings*. *Thin Solid Films*, **447-448** (2004), 392–398.
- [Hashimoto 93] K. Hashimoto, N. Kumagai, H. Yoshioka, J. H. Kim, E. Akiyama, H. Habazaki, S. Mrowec, A. Kawashima & K. Asami, *Corrosion resistant amorphous surface alloys*. *Corrosion Science*, **35** (1993), 363–370.
- [Huntz 87] A.M. Huntz, G. Ben Abderrazik, G. Muoulin, E.W.A. Young & J.H.W. De Wit, *Yttrium influence on the alumina growth mechanism on an FeCr23Al5 alloy*. *Applied Surface Science*, **28**(4) (1987), 345–366.
- [Inoue 90] A. Inoue, M. Watanabe, H. Kimura & T. Masumoto, *Formation and Mechanical Strengths of Aluminum-based supersaturated solid solutions*. *Science Reports of the Research Institutes*, **36**(1) (1990), 59–77.
- [Janik-Czachor 05] M. Janik-Czachor, A. Jaskiewicz, M. Dolata & Z. Werner, *Passivity and its breakdown in Al-based amorphous alloys*. *Materials Chemistry and Physics*, **92** (2005), 348–353.
- [Jargelius-Pettersson 99] R.F.A. Jargelius-Pettersson, *Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steels*. *Corrosion Science*, **30**(41) (1999), 1639–1664.
- [Kerrec 95] O. Kerrec, D. Deveilliers, H. Groult & M. Chemla, *Dielectric properties of anodic oxide films on tantalum*. *Electrochimica Acta*, **40** (1995), 719–724.
- [Kiss 80] A.B. Kiss, G. Keresztury & L. Farkas, *Raman and i.r. spectra and structure of boehmite (γ -AlOOH). Evidence for the recently discarded D172h space group*. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular Spectroscopy*, **36**(7) (1980), 653–658.
- [Large 07] D. Large, R. Sabot & X. Feaugas, *Influence of stress-strain field on the dissolution process of polycrystalline nickel in H₂SO₄ solution : An original in situ method*. *Electrochimica Acta*, **52** (2007), 7746–7753.
- [Leyland 04] A. Leyland & A. Matthews, *Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings*. *Surface and Coatings Technology*, **177-178** (2004), 317–324.

- [Lide 95] David R. Lide. Handbook of chemistry and physics. CRC Press, USA, Boca Raton, Florida, 1994-1995.
- [Metikos-Hukovic 10] M. Metikos-Hukovic, Z. Grubac, R. Babic & N. Radic, *Corrosion resistance of amorphous aluminium-molybdenum alloys in an acidic chloride environment. Corrosion Science*, **52**(2) (2010), 352–359.
- [Moshier 86] W.C. Moshier, G.D. Davis, J.S. Ahearn & H.F. Hough, *Influence of molybdenum on the pitting corrosion of aluminium films. Journal of the Electrochemical Society*, **133** (1986), 1063–1064.
- [Moshier 89] W. Moshier, G.D. Davis & G.O. Cote, *Surface Chemistry of Sputter-Deposited Al-Mo and Al-Cr Alloys Polarized in 0.1N KCl. Journal of the Electrochemical Society*, **136** (1989), 356–362.
- [Naka 00] M. Naka, T. Shibayanagi, M. Maeda, S. Zhao & H. Mori, *Formation and physical properties of Al base alloys by sputtering. Vacuum*, **59**(1) (2000), 252–259.
- [Nettikaden 10] V.C. Nettikaden, A. Baron-Wiechec, P. Bailey, T.C.Q. Noakes, P. Skeldon & G.E. Thompson, *Formation of barrier-type anodic films on sputter-deposited Al-Ti alloys. Corrosion Science*, **52** (2010), 3717–3724.
- [Normand 95] B. Normand, N. Pierre & J. Pagetti, *Electrochemical and surface studies of the passive layers grown on sputter-deposited nitrogen-stainless steel alloys in 1M H₂SO₄ solution. Corrosion Science*, **37** (1995), 1537–1549.
- [Odnevall 95] Odnevall & Z. Leygraf. Atmospheric corrosion. W.W.Kirk and H.H.Lawson, ASTM, Philadelphia, 1995.
- [Olsson 95] C.O-A Olsson, *The influence of nitrogen and molybdenum on passive films formed on the austeno-ferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS. Corrosion Science*, **37** (1995), 467–479.
- [Pechenyuk 99] S.I. Pechenyuk, *The use of the pH at the point of zero charge for characterizing the properties of oxide hydroxides. Russian Chemical Bulletin*, **48** (1999), 1017–1023.
- [Perez 10] A. Perez, A. Billard, S. Touzain & J. Creus. *Corrosion behavior of Al-Zn coatings in 5%wt NaCl solution. Corrosion NACE - International Corrosion Conference Series, San Antonio (TX) 14-18 Mars 2010.*
- [Pourbaix 74] M. Pourbaix. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. National Association of Corrosion Engineers, USA, Houston, 1974.
- [Rebholz 99] C. Rebholz, H. Ziegele, A. Leyland & A. Matthews, *Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering. Surface and Coatings Technology*, **115** (1999), 222–229.
- [Reffass 10] M. Reffass, C. Berziou, C. Rébéré, A. Billard & J. Creus, *Corrosion behaviour of magnetron-sputtered Al_{1-x}Mn_x coatings in neutral saline solution. Corrosion Science*, **52**(11) (2010), 3615–3623.

- [Ren 05] J. Ren & Y. Zuo, *The growth mechanism of pits in NaCl solution under anodic films on aluminum. Surface and Coatings Technology*, **191** (2005), 311–316.
- [Sahal 04] M. Sahal, J. Creus, R. Sabot & X. Feaugas, *Consequences of plastic strain on the dissolution process of polycrystalline nickel in H₂SO₄ solution. Scripta Materialia*, **51** (2004), 869–873.
- [Sahal 06] M. Sahal, J. Creus, R. Sabot & X. Feaugas, *The effects of dislocation patterns on the dissolution process of polycrystalline nickel. Acta Materialia*, **54** (2006), 2157–2167.
- [Sanchette 95] F. Sanchette, Tran Huu Loi, A. Billard & C. Frantz, *Structure-properties relationship of metastable Al-Cr and Al-Ti alloys deposited by r.f. magnetron sputtering : role of nitrogen. Surface and Coatings Technology*, **74-75** (1995), 903–909.
- [Sanchette 98] F. Sanchette, A. Billard & C. Frantz, *Mechanically reinforced and corrosion resistant sputtered amorphous aluminium alloy coatings. Surface and Coatings Technology*, **98** (1998), 11162–1168.
- [Sanchette 01] F. Sanchette & A. Billard, *Main features of magnetron sputtered aluminium transition-metal alloy coatings. Surface and Coatings Technology*, **142-144** (2001), 218–224.
- [Sanchette 09] F. Sanchette, C. Ducros, A. Billard, C. Rébéré, C. Berziou, M. Reffass & J. Creus, *Nanostructured aluminium based coatings deposited by electron-beam evaporative PVD. Thin Solid Films*, **518** (2009), 1575–1580.
- [Schäfer 05] H. Schäfer & H.-R. Stoc, *Improving the corrosion protection of aluminium alloys using reactive magnetron sputtering. Corrosion Science*, **47** (2005), 953–964.
- [Shaw 91] B.A. Shaw, *The influence of tungsten alloying additions on the passivity of aluminium. Journal of the Electrochemical Society*, **138** (1991), 3281–3295.
- [Shedden 97] B.A. Shedden, M. Samandi & B. Window, *Stoichiometry of unbalanced magnetron sputtered Al-Mg alloy coatings. Surface and Coatings Technology*, **97** (1997), 557–563.
- [Szkłarska-Smiałowska 99] Z. Szklarska-Smiałowska, *Pitting corrosion of aluminum. Corrosion Science*, **41** (1999), 1743–1767.
- [Tan 11] S. Tan, X. Zhang, X. Wu, F. Fang & J. Jiang, *Comparison of chromium nitride coatings deposited by DC an RF magnetron sputtering. Thin Solid Films*, **519** (2011), 2116–2120.
- [Uksiene 02] V. Uksiene, K. Leinartas, R. Juskenas, A. Sudavicius & E. Juzeliunas, *Magnetron-sputtered Al-Mg coatings - structural, microgravimetric and voltametric characterisation in water, chloride and Cu(II) environment. Electrochemistry Communications*, **4** (2002), 747–752.
- [Vacandio 97] F. Vacandio, Y. Massiani, P. Gravier & A. Garnier, *A study of the physical properties and electrochemical behaviour of aluminium nitride films. Surface and Coatings Technology*, **92** (1997), 221–229.
- [Wang 10] J.P. Wang, Y.H. Lu & Y.G. Shen, *Effect of nitrogen content on phase configuration, nanostructure and mechanical behaviors in magnetron sputtered SiC_xN_y thin films. Applied Surface Science*, **256** (2010), 1955–1960.

- [Wolowik 98] A. Wolowik, M. Janik-Czachor, Z. Werner, G.C. Wood, P. Skeldon, G.E. Thompson, J.R. Walton & X. Zhou, *Inter-relationship between alloy composition, passive film composition and pitting behaviour of Al-Mo and Al-Mo-Si metastable alloys*. *Corrosion Science*, **40** (1998), 731–740.
- [Yate 09] L. Yate, J.C. Caicedo, A. Hurtado Macis, F.J. Espinoza-Beltran, G. Zambrano, J. Munoz-Saldana & P. Prieto, *Composition and mechanical properties of AlC, AlN and AlCN thin films obtained by r.f. magnetron sputtering*. *Surface and Coatings Technology*, **203** (2009), 1904–1907.
- [Zhang 10] M-X. Zhang, H. Huang, K. Spencer & Y-N. Shi, *Nanomechanics of MgAl intermetallic compounds*. *Surface and Coatings Technology*, **204** (2010), 2118–2122.
- [Zhou 09] F. Zhou, Y. Yuan, X. Wang & M. Wang, *Influence of nitrogen ion implantation fluences on surface structure and tribological properties of SiC ceramics in water-lubrication*. *Applied Surface Science*, **255** (2009), 5079–5087.

Chapitre 4

4.1	Bilan de travaux antérieurs	121
4.1.1	Architectures multicouches Al/Mn	121
4.1.2	Architectures multicouches Al-Mn/Al-Gd	132
4.2	Architectures multicouches étudiées	134
4.2.1	Architectures Al-Zn/Al-Mo	135
4.2.2	Architectures Al-Mg/Al-Mo et Al-Mg/Al-Mn	141
4.3	Bilan global des architectures multicouches	157

Architectures multicouches

Dans le chapitre précédent, l'étude de revêtements monocouches à base d'alliages d'aluminium a permis de montrer la difficulté de combiner au sein de tels revêtements monocouches de bonnes propriétés mécaniques et sacrificielles. C'est pourquoi différentes architectures multicouches alternant un revêtement monocouche avec de bonnes propriétés mécaniques et un revêtement monocouche avec de bonnes propriétés sacrificielles ont été proposées. Le but du chapitre 4 est de présenter les résultats obtenus sur les différentes architectures multicouches et d'en sélectionner une pour aller plus loin dans l'étude de son comportement mécanique.

4.1 BILAN DE TRAVAUX ANTÉRIEURS

Les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus dans le cadre du projet ANR au sein du laboratoire.

4.1.1 *Architectures multicouches Al/Mn*

Des architectures multicouches alternant aluminium et manganèse ont été élaborées. Le tableau 4.1 présente les caractéristiques et paramètres de dépôts utilisés. Dans ce tableau, T est le temps de dépôt pour chaque cible, e l'épaisseur de chaque couche et Λ la période. Les architectures sont dénommées nAlMnX, n indiquant une période nanométrique. Trois catégories d'architectures multicouches peuvent être distinguées :

- l'épaisseur de la couche d'aluminium est égale à celle de la couche de manganèse $e_{Al}=e_{Mn}$
- l'épaisseur de la couche d'aluminium est inférieure à celle de la couche de manganèse $e_{Al}<e_{Mn}$
- l'épaisseur de la couche d'aluminium est supérieure à celle de la couche de manganèse $e_{Al}>e_{Mn}$

Tableau 4.1 – Caractéristiques des architectures multicouches Al/Mn.

	T_{Al} (s)	T_{Mn} (s)	Nombre de cycles	e_{Al-Mn} (nm)	Λ (nm)
nAlMn1	25	25	180	12-12	24
nAlMn2	50	50	90	25-25	50
nAlMn3	100	100	45	50-50	100
nAlMn4	200	200	23	100-100	200
nAlMn5	50	25	120	25-12	37
nAlMn6	25	12	240	12-6	18
nAlMn7	25	50	120	12-25	37
nAlMn8	50	75	75	25-37	62
nAlMn9	50	100	60	25-50	75

Les diffractogrammes des différents revêtements sont présentés en figure 4.1. Les revêtements présentent deux phases correspondant à l'aluminium et au manganèse. Pour des épaisseurs égales entre l'aluminium et le manganèse, lorsque la période diminue, les raies correspondant aux deux phases s'élargissent, traduisant une diminution de la taille de grains. Lorsque l'épaisseur des couches d'aluminium est supérieure à l'épaisseur des couches de

manganèse, l'intensité des raies d'aluminium est supérieure à celle des raies de manganèse, et l'effet inverse est constaté pour des épaisseurs de couches de manganèse supérieures à l'épaisseur des couches d'aluminium.

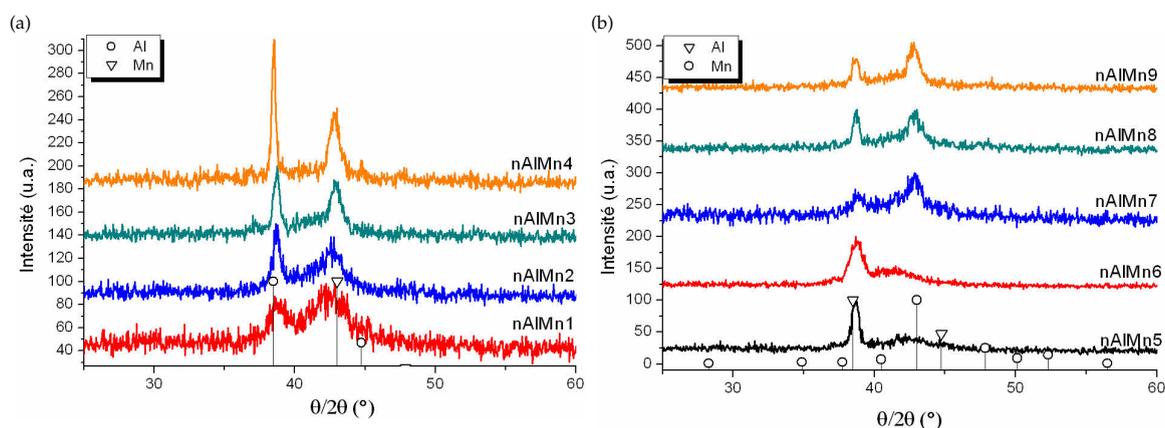


Figure 4.1 – Diffractogrammes des revêtements Al/Mn.

Par la suite, les résultats obtenus sur les architectures Al/Mn seront discutés selon les configurations décrites précédemment et selon une variation de période de l'architecture lorsque l'épaisseur d'une couche est constante.

4.1.1.1 L'épaisseur de la couche d'aluminium est égale à celle de la couche de manganèse $e_{Al}=e_{Mn}$

Les courbes de polarisation des architectures multicouches sont regroupées dans la figure 4.2a. Lorsque la période augmente ($nAlMn1 \rightarrow nAlMn4$), le mode de corrosion change. Pour de faibles périodes, la corrosion est de type localisé et pour des périodes plus importantes la corrosion est de type généralisé. Les revêtements $nAlMn4$ et $nAlMn3$ présentent en réalité des piqûres en surface (figure 4.2b). Les quatre architectures sont sacrificielles avec un potentiel de corrosion très négatif, et lorsque la période diminue le potentiel de corrosion se décale vers des valeurs plus négatives et la réactivité augmente légèrement. Le potentiel de corrosion de ces architectures est probablement déterminé en partie par la dissolution du manganèse. En effet, le potentiel de corrosion de l'aluminium pur dans notre milieu d'étude est de -1 V/ECS (chapitre 3 page 73). Le potentiel standard du manganèse est de $-1,185 \text{ V/ESH}$ [Lide 95], soit encore $-1,430 \text{ V/ECS}$. Le potentiel de corrosion des architectures multicouches Al/Mn est donc un potentiel mixte entre les couches aluminium et manganèse. Pendant l'heure d'immersion qui a lieu avant la courbe de polarisation, il est possible que les couches de manganèse subissent une dissolution au travers des pores des couches d'aluminium.

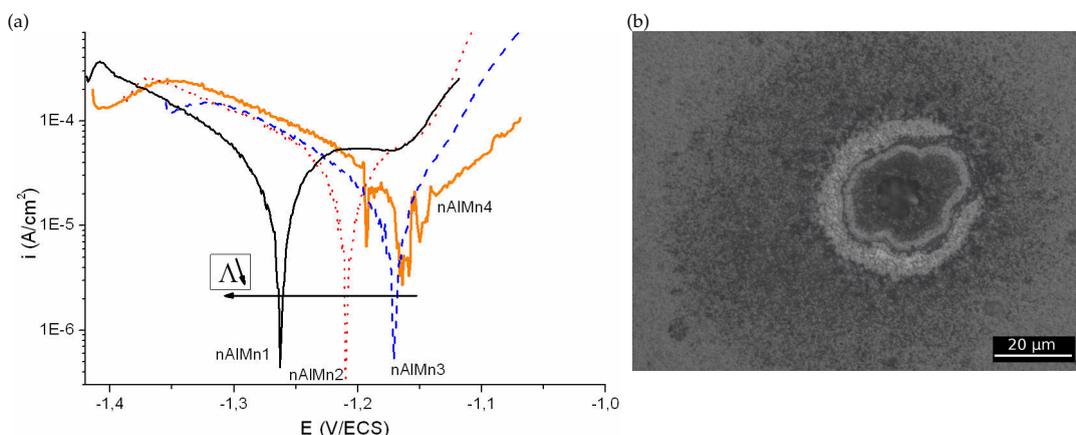


Figure 4.2 – Courbes de polarisation des architectures multicouches Al/Mn avec $e_{Al}=e_{Mn}$, après une heure d’immersion en milieu salin (a) et micrographie optique du revêtement nAlMn4 après polarisation (b).

Plus la période diminue, plus l’électrolyte aura accès rapidement aux couches internes de manganèse, ce qui conduit à un décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives. L’évolution de la réactivité est en désaccord avec la littérature [Barshilia 04a, Nordin 99], ce qui est probablement lié à l’apparition de la réaction d’évolution de l’hydrogène.

Pour étudier la durée du caractère sacrificiel des revêtements, des essais d’immersion de 48h ont été effectués sur ces architectures déposées sur lames de verre. Les évolutions du potentiel d’abandon et de la résistance de polarisation en fonction du temps sont présentées en figure 4.3. Le potentiel d’abandon s’anoblit lors de l’immersion mais reste cependant plus négatif que -1 V/ECS et les valeurs sont similaires à celles observées pendant les polarisations. Les résistances de polarisation suivent une évolution similaire pour tous les revêtements, avec de très faibles valeurs en début d’immersion, puis une augmentation à partir de 10h environ, et enfin une diminution. Cette évolution est vraisemblablement liée à une dissolution des couches de manganèse au travers des défauts du revêtement, puis le revêtement se passive. Enfin, le film passif se rompt et des piqûres se forment en fin d’immersion. Ces essais ne permettent pas de conclure directement sur l’impact de la période puisque les évolutions conjointes du potentiel d’abandon et de la résistance de polarisation sont très similaires pour les quatre architectures étudiées.

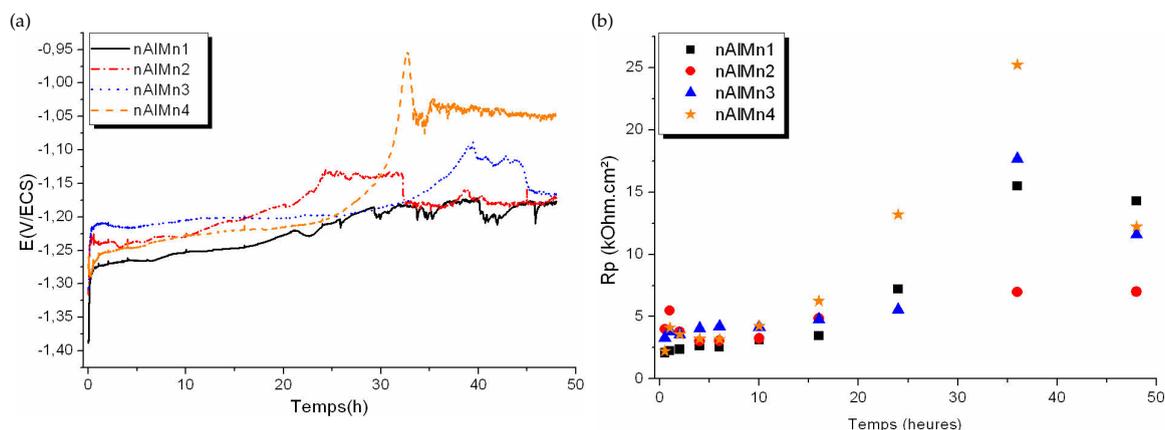


Figure 4.3 – Potentiel d’abandon (a) et résistance de polarisation (b) des architectures multicouches Al/Mn avec $e_{Al}=e_{Mn}$.

Des observations au MEB ont été réalisées en surface des échantillons après immersion. La figure 4.4 présente des micrographies MEB effectuées sur les surfaces des architectures multicouches nAlMn 1 à 4. Ces observations révèlent des phénomènes de délamination issus d'une dégradation des couches internes. La formation de piqûres en surface de l'échantillon crée un chemin d'accès aux couches sous-jacentes, et va accentuer le phénomène de délamination. Ce dernier semble être moins important lorsque la période diminue (nAlMn4 → nAlMn1).

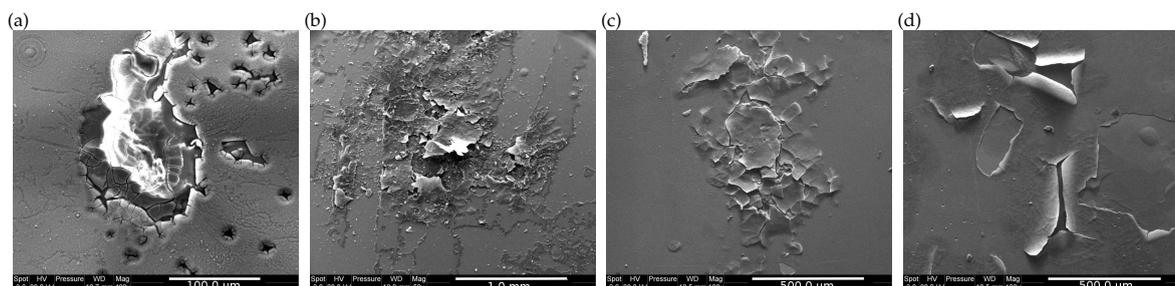


Figure 4.4 – Micrographies MEB de nAlMn1 (a), nAlMn2 (b), nAlMn3 (c) et nAlMn4 (d) après immersion longue durée en milieu salin.

Des analyses Raman ont été réalisées en surface des quatre revêtements nAlMn. Celles-ci montrent la formation de produits de corrosion du manganèse (figure 4.5). Les raies correspondant aux oxydes de manganèse ont été indexées d'après un article de Buciuman *et al.* [Buciuman 98]. La figure 4.5a présente un spectre correspondant au dioxyde de manganèse MnO_2 et la figure 4.5b un spectre correspondant à la hausmanite Mn_3O_4 . La présence de ces produits confirme une corrosion des couches de manganèse au travers des défauts du revêtement, et la délamination observée vient probablement de la formation de ces produits.

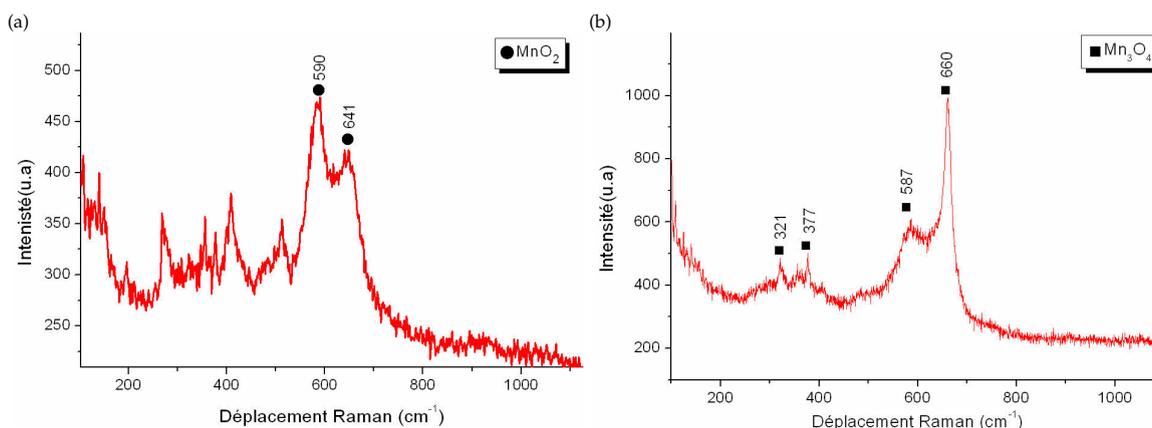


Figure 4.5 – Spectres Raman effectués sur le revêtement multicouches nAlMn3 après 48h d'immersion en milieu salin.

4.1.1.2 L'épaisseur des couches d'aluminium est inférieure à celle des couches de manganèse $e_{Al} < e_{Mn}$

Les courbes de polarisation des architectures multicouches nAlMn7, nAlMn8 et nAlMn9 déposées sur verre sont présentées sur la figure 4.6a. Les courbes de polarisation sont très similaires, avec une densité de courant de corrosion assez importante et un potentiel de corrosion très négatif. Les courbes de polarisation correspondent à une corrosion généralisée, mais des observations au microscope optique montrent la présence de piqûres de forme

hémisphérique (figure 4.6b). L'allure des courbes s'explique donc par une formation importante de piqûres. A ces valeurs de potentiel, la réaction d'évolution de l'hydrogène est susceptible de se produire. Les fortes valeurs de densité de courant observées sont dues en partie à cette réaction et en partie à la forte réactivité du manganèse.

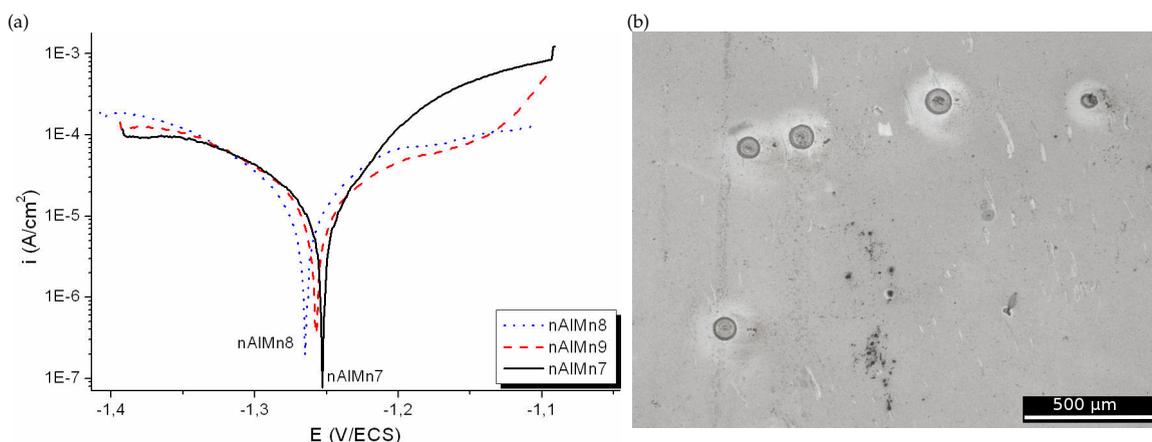


Figure 4.6 – Courbes de polarisation des architectures multicouches Al/Mn avec $e_{Al} < e_{Mn}$, après une heure d'immersion en milieu salin (a) et micrographie optique du revêtement nAlMn7 après polarisation (b).

Ces alliages sont sacrificiels par rapport aux aciers et des immersions de 48h ont été réalisées pour étudier la réactivité dans le temps de ces configurations multicouches. La figure 4.7 représente l'évolution des potentiels d'abandon et des résistances de polarisation des architectures multicouches nAlMn7, nAlMn8 et nAlMn9 en fonction du temps. Pendant l'immersion, le potentiel d'abandon des architectures s'anoblit très lentement pendant les vingt premières heures d'immersion puis se stabilise vers des valeurs entre -1,15 V/ECS et -1,20 V/ECS. L'évolution du potentiel est lente au début de l'immersion, et liée à une forte réactivité comme le confirment les faibles valeurs de la résistance de polarisation. Par la suite, la résistance de polarisation augmente, indiquant une passivation du revêtement. En comparant les trois configurations à trente minutes d'immersion, la réactivité augmente lorsque la période diminue, ce qui est en lien avec la quantité de manganèse en contact avec l'électrolyte.

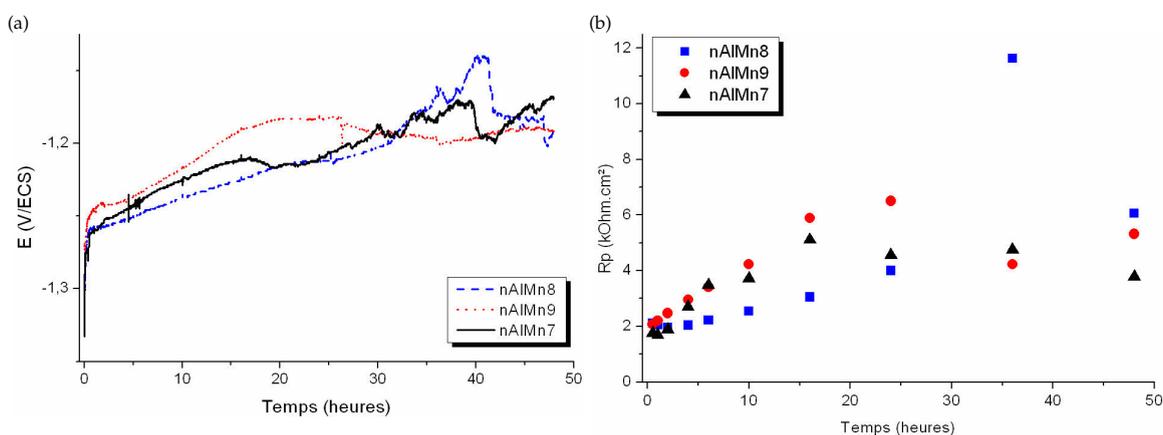


Figure 4.7 – Potentiel d'abandon (a) et résistance de polarisation (b) des architectures multicouches Al/Mn avec $e_{Al} < e_{Mn}$.

Des observations au microscope optique et au MEB ont été réalisées sur la surface des revêtements après l'immersion (figure 4.8). La corrosion des revêtements est de type généralisé. Après plusieurs heures d'immersion une délamination du revêtement apparaît. Ces décollements se produisent en raison de l'infiltration de l'électrolyte vers les couches internes et la formation de produits de corrosion volumineux qui vont induire des contraintes de traction. Ces deux événements vont entraîner un phénomène de cloquage (figure 4.8). Ceci a été décrit dans le chapitre 1 page 43 et observé par Nakayama *et al.* [Nakayama 95] sur des architectures multicouches Al/Si. En effet, l'électrolyte s'infiltré au travers des défauts de la couche externe en silicium, puis la couche d'aluminium sous-jacente se corrode. Cette corrosion va entraîner la formation de produits de corrosion volumineux qui vont induire une délamination de la couche externe de silicium. Le mécanisme de corrosion des revêtements Al/Mn est vraisemblablement le même : une infiltration de l'électrolyte par les défauts du revêtement qui va mener à une corrosion des couches de manganèse. Cette corrosion donne lieu à des produits de corrosion du manganèse qui induisent une délamination.

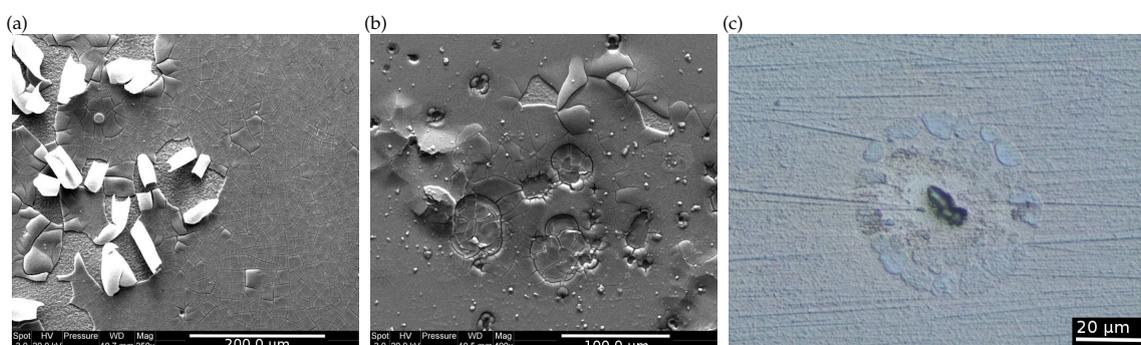


Figure 4.8 – Micrographie MEB des revêtements nAlMn7(a), nAlMn8 (b) et micrographie optique de nAlMn9 (c) après 48h d'immersion.

4.1.1.3 L'épaisseur des couches d'aluminium est supérieure à celle des couches de manganèse $e_{Al} > e_{Mn}$

Pour des épaisseurs de couches d'aluminium supérieures à celles de manganèse, les multicouches présentent une corrosion de type localisé avec une faible cinétique de corrosion (figure 4.9). Lorsque la période diminue (nAlMn5 → nAlMn6), la densité de courant de passivation diminue d'environ une décade, traduisant une meilleure stabilité du film passif. Ce phénomène est contraire à ce qui pourrait être attendu. La couche externe d'aluminium plus épaisse de l'architecture nAlMn5 devrait favoriser une meilleure stabilité du film passif que celle de l'architecture nAlMn6. La diminution de la densité de courant est liée à celle de la période. Ce résultat est concordant avec la littérature pour différentes architectures multicouches [Nordin 99, Nakayama 95, Barshilia 04a]. En effet, l'élaboration d'architectures multicouches réduit le nombre de porosités débouchantes [Herranen 98, Dobrzanski 03]. Ceci rend l'infiltration de l'électrolyte plus difficile, et ainsi les effets de couplage galvanique entre couches sont moins importants. De plus, le potentiel de piqûres est décalé vers des valeurs plus anodiques, traduisant une meilleure résistance à la corrosion des revêtements. Ceci est dû à une plus grande quantité de manganèse en contact avec l'électrolyte. En effet, le manganèse tend à améliorer la résistance à la corrosion localisée (chapitre 3 page 98). De plus, les potentiels de corrosion de ces deux revêtements multicouches sont assez négatifs, ce qui pourrait favoriser l'apparition de la réaction d'évolution de l'hydrogène. Le décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs plus

anodiques lorsque la période diminue n'est pas cohérent avec une plus grande surface de manganèse accessible à l'électrolyte. Ce revêtement se passive peut-être plus rapidement lors de l'heure d'immersion qui a lieu avant les courbes de polarisation.

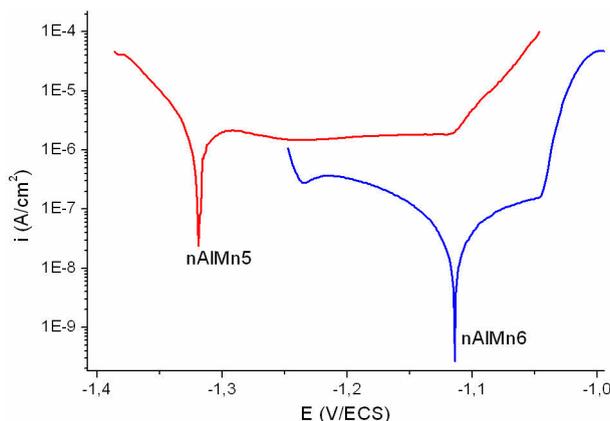


Figure 4.9 – Courbes de polarisation des architectures multicouches Al/Mn avec $e_{Al} > e_{Mn}$, après une heure d'immersion en milieu salin.

Les deux architectures multicouches sont sacrificielles par rapport à l'acier, et des immersions de 48h ont été effectuées pour étudier la durabilité de leur comportement sacrificiel dans le temps (figures 4.10a et b). Le potentiel d'abandon des architectures multicouches s'anoblit rapidement durant les premières heures d'immersion puis se stabilise vers des valeurs proches du potentiel de piqûres obtenu grâce aux courbes de polarisation. La résistance de polarisation du revêtement nAlMn5 est très faible, indiquant une réactivité très élevée, probablement due à une piqûration du revêtement. En revanche, la résistance de polarisation nAlMn6 est assez importante, liée à une faible réactivité du revêtement observée également lors des courbes de polarisation.

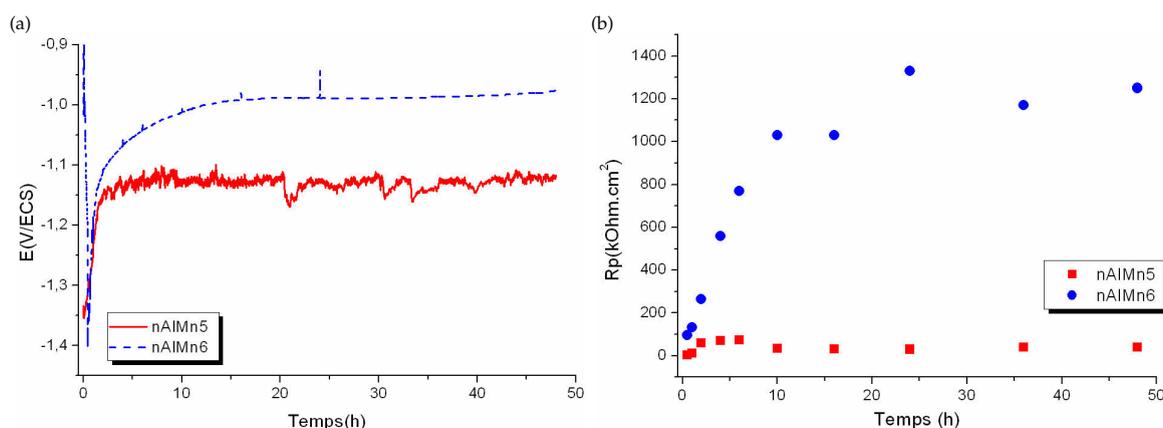


Figure 4.10 – Potentiel d'abandon (a) et résistance de polarisation (b) des architectures multicouches Al/Mn avec $e_{Al} > e_{Mn}$.

Des observations au microscope optique de ces revêtements après polarisation et immersion longue durée montrent une surface très peu corrodée pour nAlMn5 et presque intacte pour nAlMn6. Sur la nuance nAlMn5, les piqûres amorcées sont rapidement stoppées par la couche de manganèse sous-jacente. Cependant, celui-ci est alors au contact de l'électrolyte et sa dissolution génère des produits de corrosion volumineux qui induisent un décollement

des couches intermédiaires (figure 4.11). Ce résultat est en accord avec la littérature pour des architectures multicouches Al/Si, pour lesquelles un phénomène de délamination se produit lorsque les couches d'aluminium se corrodent [Nakayama 95].

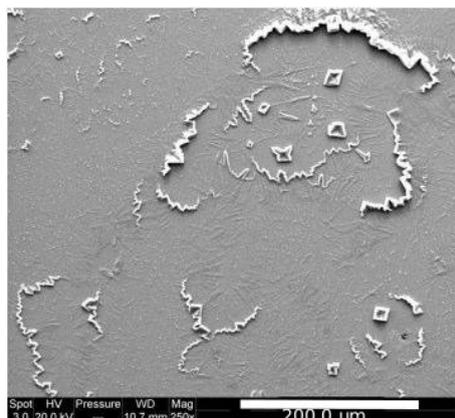


Figure 4.11 – Micrographie MEB de nAlMn5 après 48h d'immersion en milieu salin.

4.1.1.4 L'épaisseur des couches d'aluminium est constante et celle des couches de manganèse varie

Pour étudier l'influence du manganèse dans l'architecture multicouches Al/Mn, il est possible de mettre en parallèle plusieurs architectures multicouches avec une épaisseur de couche d'aluminium constante et une épaisseur de couche de manganèse qui varie. Il ne s'agit pas de discuter ici des mécanismes de corrosion, seule l'évolution des propriétés sera discutée en fonction des épaisseurs de chaque couche. La figure 4.12 présente les courbes de polarisation des revêtements pour une épaisseur d'aluminium constante à 12 nm et à 25 nm.

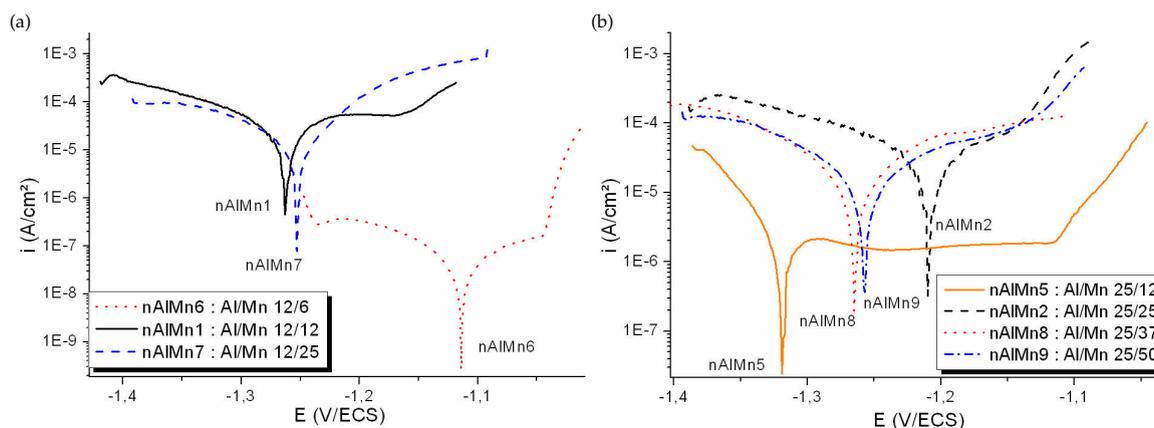


Figure 4.12 – Courbes de polarisation des revêtements avec une épaisseur constante des couches d'aluminium 12 nm (a) et 25 nm (b).

L'évolution des courbes de polarisation pour une épaisseur de couche d'aluminium de 12 nm est en accord avec l'évolution de l'épaisseur des couches de manganèse. En effet, lorsque celles-ci diminuent, le potentiel de corrosion s'anoblit et la réactivité diminue. Il a été remarqué précédemment que le manganèse tend à décaler le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives et à augmenter la réactivité. Le potentiel de piqûres s'anoblit également lorsque l'épaisseur de manganèse diminue. Ceci peut s'expliquer par le fait que lorsque l'épaisseur de manganèse

diminue, le comportement du revêtement est davantage contrôlé par les couches d'aluminium, dont le potentiel de piqûre est de $-0,57\text{ V/ECS}$. Les évolutions précédentes sont donc en accord avec la quantité de manganèse que peut atteindre l'électrolyte. Pour des épaisseurs de couches d'aluminium de 25 nm, l'évolution des propriétés sera discutée pour les architectures nAlMn2, nAlMn8 et nAlMn9 (figure 4.12b). La courbe de polarisation de l'architecture nAlMn5 sera analysée à part. Lorsque l'épaisseur des couches de manganèse augmente, le potentiel se décale vers des valeurs plus négatives. Ceci est en accord avec les résultats précédents. En revanche, la réactivité diminue lorsque l'épaisseur de manganèse augmente et les résultats précédents indiquent que le manganèse augmente la réactivité. Cette évolution ne peut être expliquée par l'épaisseur de manganèse ni par le nombre d'interfaces comme l'ont proposé différents auteurs [Herranen 98, Dobrzanski 03].

La courbe de polarisation de l'architecture nAlMn5 est également en désaccord avec les résultats précédents. En effet cette architecture présente une faible épaisseur de manganèse mais a un potentiel de corrosion très négatif. En revanche, sa réactivité est faible et il présente un large palier de passivation. Ce comportement est peut être lié à des mécanismes ayant lieu pendant l'heure d'immersion préliminaire à la courbe de polarisation.

Les résultats des essais d'immersions de 48h ont également été tracés pour une épaisseur de couche d'aluminium donnée. Les évolutions du potentiel et de la résistance de polarisation des architectures multicouches avec des épaisseurs de couches d'aluminium 12 nm et 25 nm sont tracées respectivement en figure 4.13a-b et c-d.

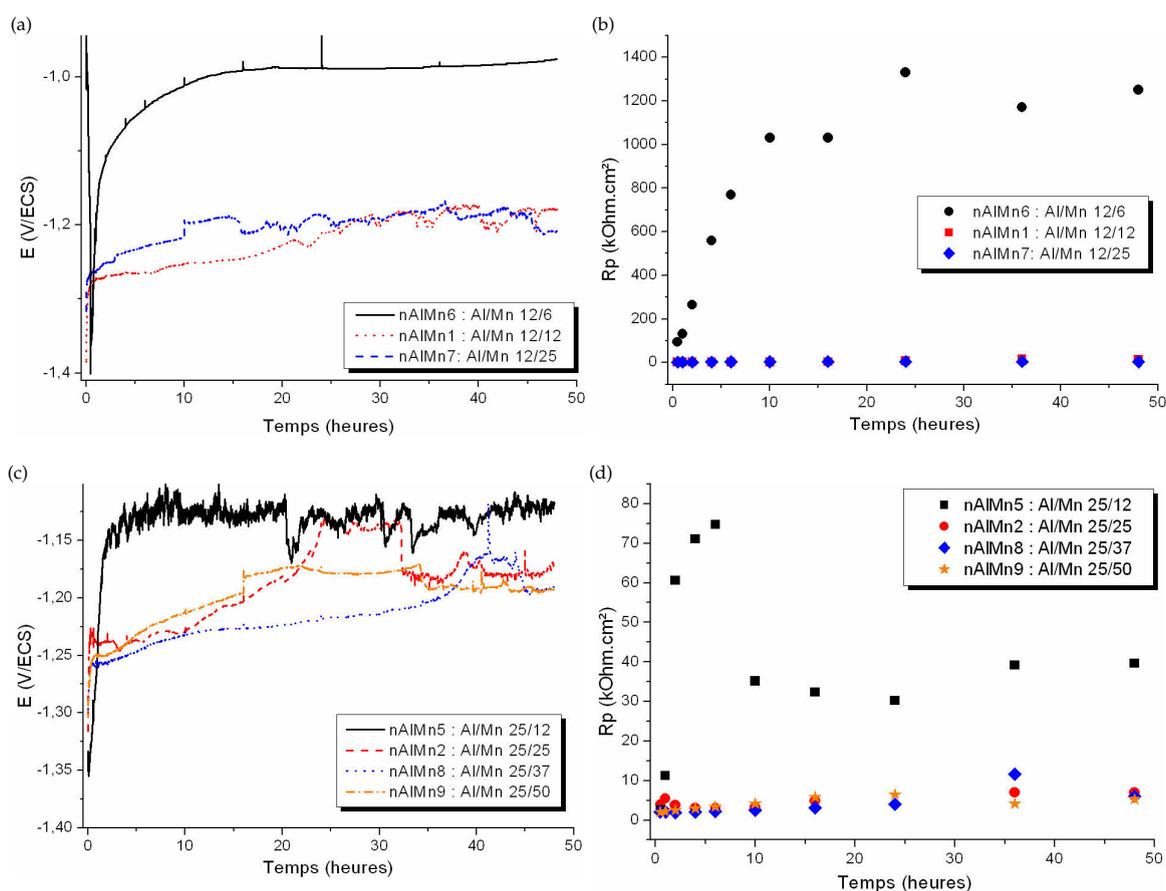


Figure 4.13 – Evolutions du potentiel d'abandon (a,c) et de la résistance de polarisation (b,d) des revêtements avec une épaisseur d'aluminium constante.

Lorsque l'épaisseur des couches de manganèse augmente de 6 à 12 nm (pour $e_{Al} = 12$ nm) ou de 12 à 25 (pour $e_{Al} = 25$ nm), le potentiel d'abandon se décale vers des valeurs plus négatives et la réactivité augmente, conformément à ce qui a été observé précédemment. En revanche, lorsque l'épaisseur des couches de manganèse augmente de 12 à 25 nm (pour $e_{Al}=12$ nm) ou de 25 à 50 (pour $e_{Al}=25$ nm), aucun changement significatif de comportement n'est observé. Ceci est probablement lié à un effet seuil : à partir d'une certaine épaisseur de couche de manganèse, le comportement du revêtement est principalement dominé par le manganèse et augmenter l'épaisseur n'aura plus d'effet.

L'architecture nAlMn6 semble être la plus prometteuse d'un point de vue électrochimique. En effet, son potentiel d'abandon se stabilise rapidement à une valeur de potentiel suffisante pour protéger l'acier (-1 V/ECS) et ses valeurs de résistance de polarisation sont assez élevées, indiquant une faible réactivité.

4.1.1.5 L'épaisseur des couches de manganèse est constante et celle des couches d'aluminium varie

Pour étudier l'influence de l'épaisseur de la couche d'aluminium dans l'architecture multicouches Al/Mn, il est possible de mettre en parallèle plusieurs architectures multicouches avec une épaisseur de manganèse constante et une épaisseur d'aluminium qui varie. La figure 4.14 présente les courbes de polarisation des revêtements pour une épaisseur de manganèse constante à 12 nm et à 25 nm.

Pour une épaisseur de manganèse de 12 nm, l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'aluminium entraîne un décalage du potentiel vers des valeurs plus négatives, un palier de passivation plus large et un potentiel de piqûres plus anodique. Cette évolution est contraire à ce qui a été vu précédemment. L'augmentation de la couche externe d'aluminium devrait *a priori* anoblir le potentiel de corrosion, du fait que les couches de manganèse sont moins accessibles à l'électrolyte. L'évolution observée est probablement liée à des phénomènes qui se produisent pendant l'heure d'immersion préalable aux courbes de polarisation. Ces phénomènes peuvent être des piqûres qui se forment et atteignent les couches de manganèse sous-jacentes.

Pour une épaisseur de manganèse de 25 nm, l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'aluminium entraîne un anoblissement du potentiel de corrosion. Ceci est en accord avec ce qui a été observé précédemment. La densité de courant de corrosion, en revanche, ne change pas de manière significative.

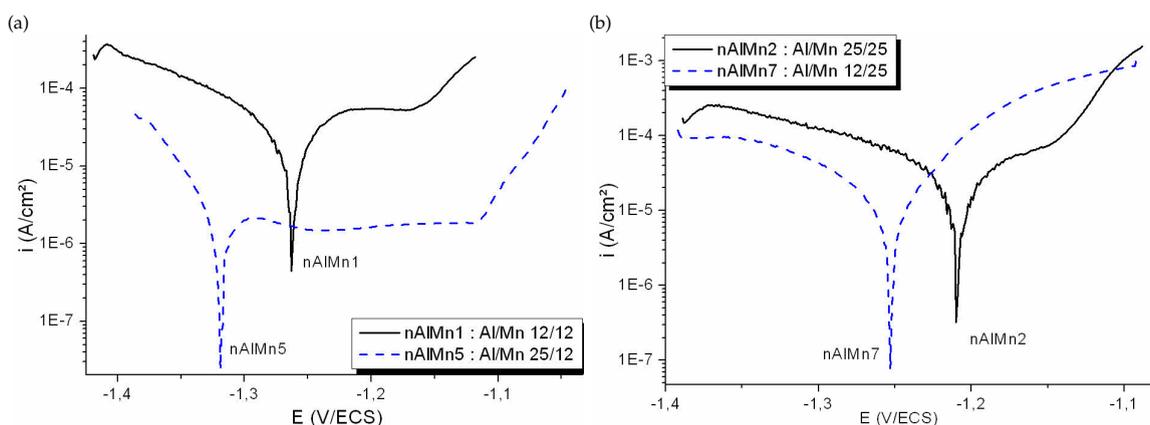


Figure 4.14 – Courbes de polarisation des revêtements avec une épaisseur constante des couches de manganèse 12 nm (a) et 25 nm (b).

Les évolutions des potentiels d'abandon et des résistances de polarisation pour les revêtements avec une épaisseur de manganèse de 12 nm sont présentées en figure 4.15.

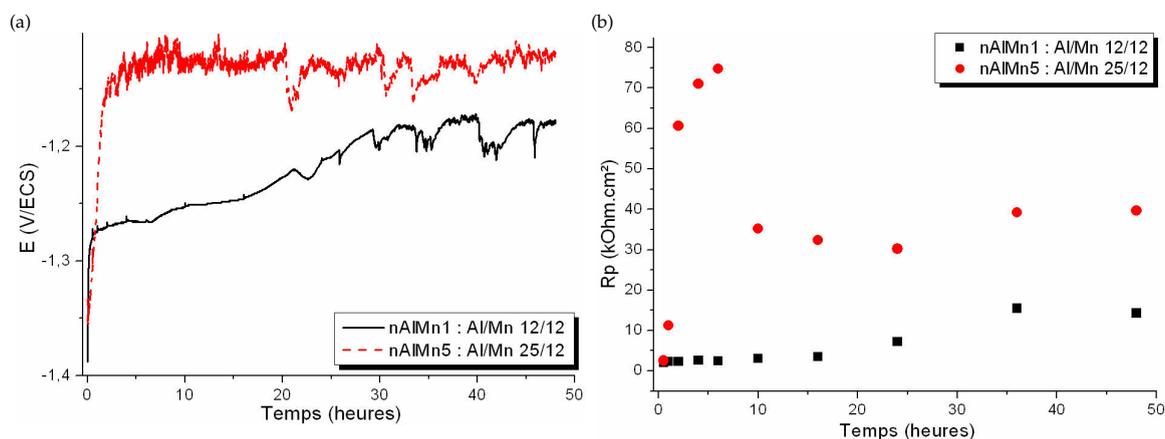


Figure 4.15 – Evolutions du potentiel d'abandon (a) et de la résistance de polarisation (b) des revêtements avec une épaisseur de manganèse constante à 12 nm.

Pour des épaisseurs de manganèse de 12 nm, le potentiel d'abandon est plus noble lorsque les épaisseurs de couche d'aluminium sont plus grandes. Cette évolution est en accord avec le fait que le manganèse favorise un décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives. Si les couches d'aluminium sont plus épaisses, les couches de manganèse sont moins accessibles à l'électrolyte et le potentiel est anobli. De la même manière, la résistance de polarisation est plus importante lorsque l'épaisseur des couches d'aluminium augmente, en lien avec une réactivité moins importante.

La figure 4.16 présente les évolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation des revêtements avec une épaisseur de manganèse de 25 nm.

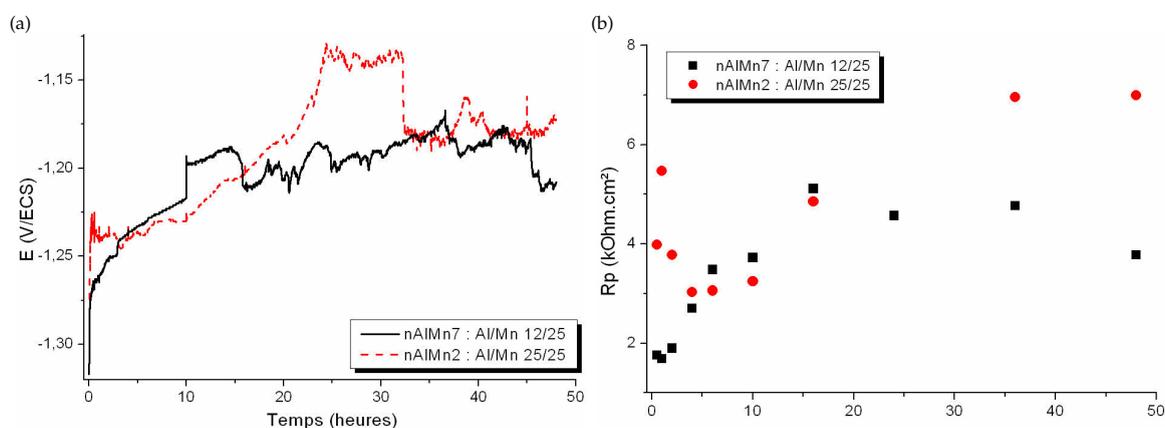


Figure 4.16 – Evolutions du potentiel d'abandon (a) et de la résistance de polarisation (b) des revêtements avec une épaisseur de manganèse constante à 25 nm.

Pour des épaisseurs de manganèse de 25 nm, les évolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation sont similaires pour les deux architectures considérées. Le phénomène de seuil précédemment observé pour des épaisseurs de manganèse de 25 nm est confirmé. Pour ces épaisseurs, le manganèse est l'élément qui détermine

principalement le comportement électrochimique des revêtements. Cependant, une augmentation conjointe du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation est observée à 20h d'immersion pour le revêtement nAlMn2, correspondant à une passivation du revêtement. Puis le potentiel se décale vers des valeurs plus négatives pendant que la résistance de polarisation diminue, indiquant une reprise de la piqûration. Par la suite, le revêtement nAlMn2 présente à nouveau le même comportement que le revêtement nAlMn7.

4.1.1.6 Conclusion

Les architectures nAlMn étudiées présentent des propriétés électrochimiques intéressantes. Cependant, leur mécanisme de corrosion implique une dissolution préférentielle des couches de manganèse. Cette dissolution engendre la formation de produits de corrosion du manganèse et une délamination du revêtement va avoir lieu. Les revêtements sont sacrificiels par rapport aux aciers et d'après les évolutions de leurs potentiels d'abandon pendant les 48h d'immersion, ce caractère est conservé pendant l'immersion. Néanmoins, leurs potentiels de corrosion sont très négatifs, ce qui pourrait favoriser l'apparition de la réaction d'évolution de l'hydrogène et fragiliser le substrat.

4.1.2 Architectures multicouches Al-Mn/Al-Gd

Des revêtements multicouches Al-Mn/Al-Gd ont été élaborés suivant deux configurations. Les paramètres d'élaboration des architectures multicouches sont résumés dans le tableau 4.2. Ce tableau recense les intensités respectives de chaque cible d'élément d'alliage (I), le nombre de cycles, l'épaisseur totale du revêtement ainsi que la période. La composition et la dureté de chaque architecture multicouches sont également indiquées.

Tableau 4.2 – Paramètres d'élaboration des architectures multicouches Al-Mn/Al-Gd.

	I_{Mn} (A)	I_{Gd} (A)	Nombre de cycles	Épaisseur (μm)	Période Δ (nm)	%at. Gd	%at. Mn
Al-Mn/Al-Gd 1	0,5	0,5	40	4,8	120	4	6
Al-Mn/Al-Gd 2	0,5	0,5	80	5,2	65	4	7
Al-Mn/Al-Gd 3	0,5	0,5	160	4,4	28	3	7
Al-Mn/Al-Gd 4	0,5	0,5	320	4,5	14	4	7
Al-Mn/Al-Gd 5	1	1	40	5,1	127	13	13
Al-Mn/Al-Gd 6	1	1	75	4,4	59	11	14
Al-Mn/Al-Gd 7	1	1	160	4,7	29	8	15
Al-Mn/Al-Gd 8	1	1	320	5	15	7	15

La figure 4.17 présente l'évolution de la dureté des architectures Al-Mn/Al-Gd 1-4 (a) et Al-Mn/Al-Gd 5-8 (b). Sur cette figure sont indiquées les duretés mesurées des revêtements monocouches (chapitre 3). Cependant, aucune composition des revêtements monocouches testés n'est très proche de la composition de cette architecture, et ce n'est donc qu'une indication. Pour les revêtements Al-Mn/Al-Gd 1-4, la dureté diminue avec la période. Les revêtements Al-Mn/Al-Gd 5-8 quant à eux ne présentent pas d'évolution marquée de la dureté en fonction de la période. Le phénomène de diminution de la dureté avec la période est contraire aux résultats habituellement observés [Liu 08, Barshilia 06]. En effet, le nombre d'interfaces d'un revêtement multicouches bloque normalement le mouvement des dislocations, augmentant ainsi la dureté [Yashar 99]. Cependant, en extrapolant la dureté des revêtements Al-Gd par une droite pour obtenir une idée de la dureté d'un revêtement monocouche Al-Gd 4 %,

la dureté obtenue est de 261 HV. La dureté indiquée pour les revêtements Al-Mn 13 % (350 HV) en revanche, est correcte pour une comparaison. Tous les revêtements présentent des duretés intermédiaires entre le revêtement monocouche Al-Mn et le revêtement monocouche Al-Gd. L'élaboration d'architectures multicouches, dans ce cas, ne permet pas d'atteindre des duretés supérieures à celles des alliages monocouches. Ce phénomène est peut être lié à un glissement des dislocations au sein des couches [Barshilia 04b].

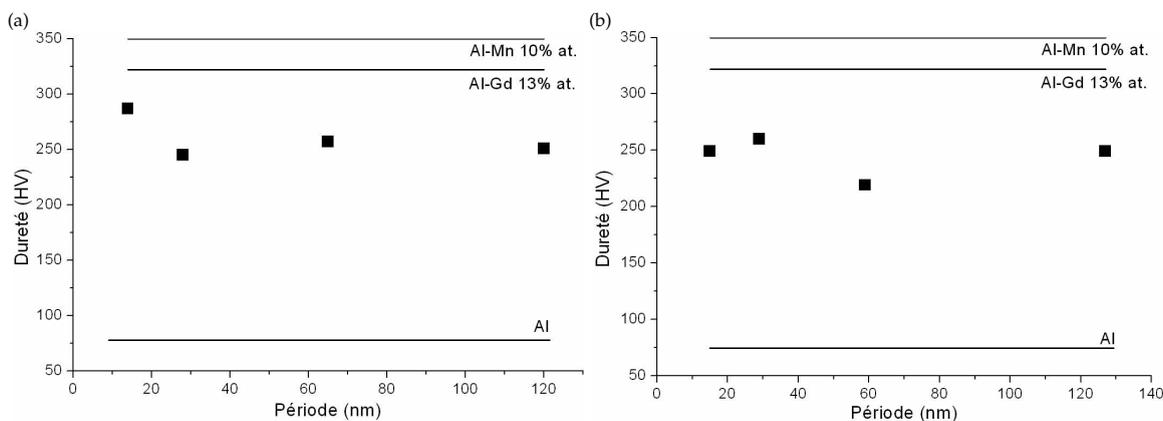


Figure 4.17 – Evolution de la dureté des architectures multicouches Al-Mn/Al-Gd 1-4 (a) et 5-8 (b).

Les courbes de polarisation des revêtements multicouches Al-Mn/Al-Gd déposés sur verre sont présentées en figure 4.18.

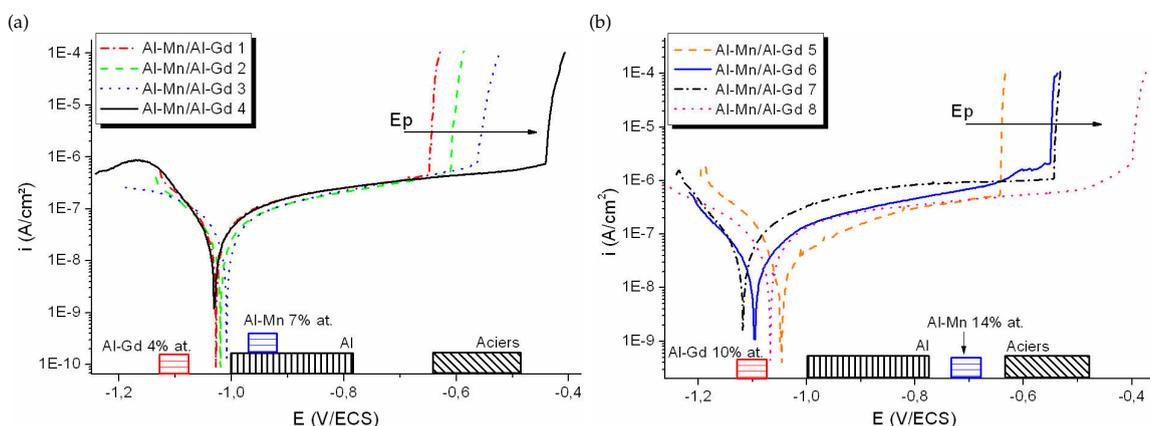


Figure 4.18 – Courbes de polarisation des revêtements Al-Mn/Al-Gd 1-4 (a) et Al-Mn/Al-Gd 5-8 (b) après une heure d'immersion en milieu salin.

L'allure des courbes de polarisation est similaire pour tous les revêtements, avec un potentiel de corrosion assez négatif, un palier de passivation large et une augmentation brutale de la densité de courant correspondant à une corrosion par piqûres. Pour une même série (Al-Mn/Al-Gd 1-4 ou Al-Mn/Al-Gd 5-8), il n'est pas possible de lier l'épaisseur des couches à l'évolution du potentiel de corrosion et de la densité de courant de corrosion. En revanche, pour les deux types d'architectures, la valeur du potentiel de piqûres est anoblée lorsque la période diminue. Ce phénomène peut s'expliquer par le nombre d'interfaces. En effet, plus la période diminue plus le nombre d'interfaces dans l'architecture augmente. Chaque interface va ainsi freiner la propagation des piqûres.

Ce phénomène a été observé par Barshilia *et al.* [Barshilia 04a] qui observent un nombre de piqûres plus faible en surface d'un revêtement multicouches TiN/NbN qu'en surface d'un alliage monocouche TiN.

Toutes les architectures sont sacrificielles par rapport aux aciers, avec des potentiels de corrosion compris entre -1 et -1,1 V/ECS. Cependant, les valeurs des potentiels de piqûres proches ou plus nobles que le domaine de corrosion des aciers pourraient entraîner des inversions de polarité entre le revêtement et le substrat. Des essais d'immersion de 48h sont nécessaires pour déterminer si le comportement sacrificiel des revêtements est conservé. Cependant, l'anoblissement du potentiel de piqûres lorsque le nombre de cycles augmente pourrait diminuer la durée du caractère sacrificiel.

4.2 ARCHITECTURES MULTICOUCHES ÉTUDIÉES

Toutes les architectures multicouches décrites par la suite ont été déposées sur verre et sur acier. Chaque architecture multicouches est déposée avec deux alternances des couches différentes et quatre périodes, ce qui donne huit architectures pour une famille d'architectures multicouches (tableau 4.3). Dans ce tableau, Λ indique la période.

Tableau 4.3 – Structure des architectures multicouches.

Al-X/Al-Y			
40 cycles $\Lambda \approx 120 \text{ nm}$	80 cycles $\Lambda \approx 60 \text{ nm}$	160 cycles $\Lambda \approx 30 \text{ nm}$	320 cycles $\Lambda \approx 15 \text{ nm}$
Al-Y/Al-X			
40 cycles $\Lambda \approx 120 \text{ nm}$	80 cycles $\Lambda \approx 60 \text{ nm}$	160 cycles $\Lambda \approx 30 \text{ nm}$	320 cycles $\Lambda \approx 15 \text{ nm}$

La notation Al-X/Al-Y indique que l'alliage monocouche Al-X a été déposé en premier sur le substrat, et l'alliage Al-Y en dernier (figure 4.19). Par la suite, les architectures seront citées suivant cette nomenclature : Al-X/Al-Y N, avec N la période en nanomètres. Quatre architectures ont été étudiées : Al-Mn/Al-Mg pour le type 1, Al-Mo/Al-Mg et Al-Zn/Al-Mo pour le type 2 et Al-Zn/Ti pour le type 3. Cette dernière architecture n'ayant pas donné de résultats intéressants, elle ne sera pas détaillée ici.

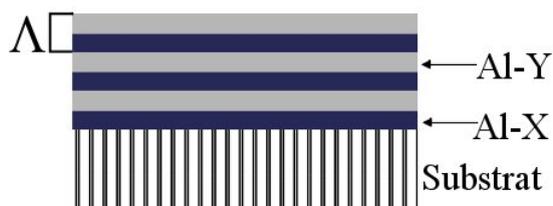


Figure 4.19 – Exemple des architectures Al-X/Al-Y avec Al-X déposé en premier et Al-Y en dernier.

Les compositions des architectures multicouches sont données dans le tableau 4.4. Etant donné que l'élaboration de ces architectures a été faite à intensité constante et que toutes les périodes d'une architecture ont été déposées à la suite, il est raisonnable de supposer que les variations de composition entre deux périodes sont faibles. De plus, les compositions ont été obtenues par MEB/EDS, avec le faisceau d'électrons perpendiculaires à la surface

de l'échantillon, la composition obtenue est donc une moyenne de plusieurs couches. C'est pourquoi une seule composition est ici présentée pour chaque architecture multicouches. Pour avoir une idée de la composition de l'alliage monocouche correspondant, il est considéré que la composition moyenne de multicouches est obtenue pour un nombre égal de couches. Il suffira donc de multiplier la teneur en élément d'alliage par deux pour obtenir la composition d'une couche.

Tableau 4.4 – Composition des architectures Al-Zn/Al-Mo, Al-Mg/Al-Mo et Al-Mg/Mn.

	% pds.	% at.		% pds.	% at.		% pds.	% at.
Al	54	79	Al	47	68	Al	75	80
Zn	9	6	Mg	8	14	Mg	9	11
Mo	37	15	Mo	45	18	Mn	16	9

Les propriétés physiques et électrochimiques des différentes architectures vont maintenant être discutées pour déterminer quelle est l'architecture la plus prometteuse.

4.2.1 Architectures Al-Zn/Al-Mo

4.2.1.1 Propriétés physiques

Les diffractogrammes des architectures multicouches déposées sur verre sont présentés en figure 4.20. Les architectures multicouches Al-Zn/Al-Mo et Al-Mo/Al-Zn présentent trois phases pour une grande période : deux phases cristallines aluminium et zinc et une phase amorphe centrée sur le pic principal du molybdène. La présence de deux phases cristallines Al et Zn est liée à la composition de la couche Al-Zn. En effet, pour des compositions similaires, les alliages monocouches Al-Zn sont biphasés avec deux phases cristallines. De la même manière, la phase amorphe centrée sur le pic principal du molybdène est liée à la microstructure des alliages monocouches Al-Mo de composition similaire (figure 3.32 page 97). Quand la période diminue, le pic principal d'aluminium s'élargit, et les intensités des pics correspondant au zinc ainsi que l'intensité de la phase amorphe diminue. L'élargissement du pic principal d'aluminium est lié à la nanostructuration du revêtement. La raie principale de l'aluminium est décalée vers des angles plus importants, ce qui est lié à la taille des atomes en éléments de substitution plus petits que l'atome d'aluminium (0,134 nm pour le zinc et 0,136 nm pour le molybdène contre 0,143 nm pour l'aluminium).

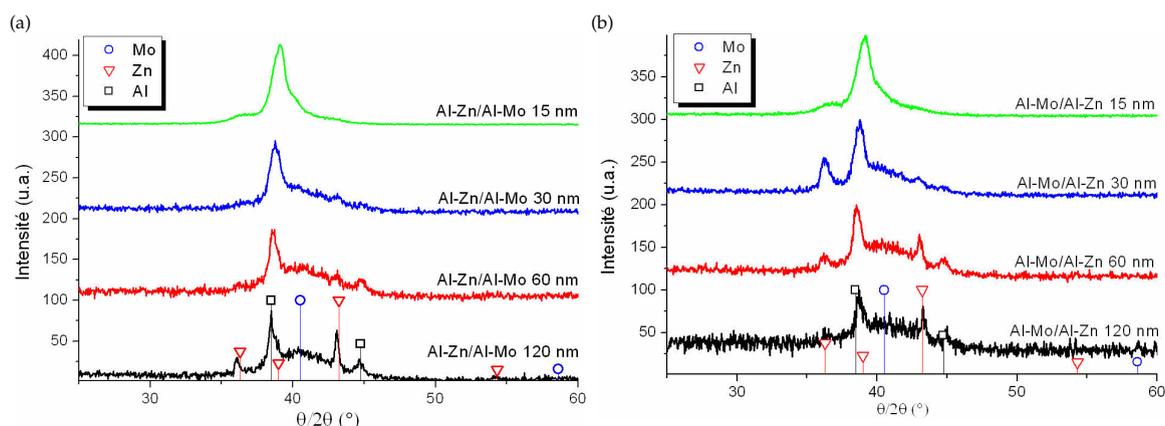


Figure 4.20 – Diffractogrammes des revêtements Al-Zn/Al-Mo (a) et Al-Mo/Al-Zn (b).

Dureté

L'évolution de la dureté des architectures multicouches Al-Mo/Al-Zn et Al-Zn/Al-Mo est représentée en figure 4.21. La dureté des revêtements multicouches est d'environ 350 HV et ne présente pas d'évolution marquée en fonction de la période. La règle des segments inverses permet d'évaluer théoriquement la dureté d'une architecture multicouche (équation IV.1 [Santana 04]).

$$H_{composite} = \left(\frac{e_x}{e_{tot}}\right) \times H_x + \left(\frac{e_y}{e_{tot}}\right) \times H_y \quad (IV.1)$$

Avec $H_{composite}$: dureté de l'architecture multicouches ;

e_x : épaisseur de la couche x ;

e_y : épaisseur de la couche y ;

e_{tot} : période de l'architecture ;

H_x : dureté de l'alliage monocouche correspondant à la couche x ;

H_y : dureté de l'alliage monocouche correspondant à la couche y .

La dureté théorique des architectures multicouches est alors : 408 HV. Cette dureté théorique est la même pour toutes les périodes étant donné que pour chacune d'entre elles, chaque type de couche a la même épaisseur. La dureté des architectures multicouches est légèrement inférieure à cette dureté théorique. Cet adoucissement est peut-être dû au mouvement des dislocations au sein de chaque couche, comme l'ont suggéré Barshilia *et al.* [Barshilia 04b], ou dû à la présence de porosités dans le revêtement

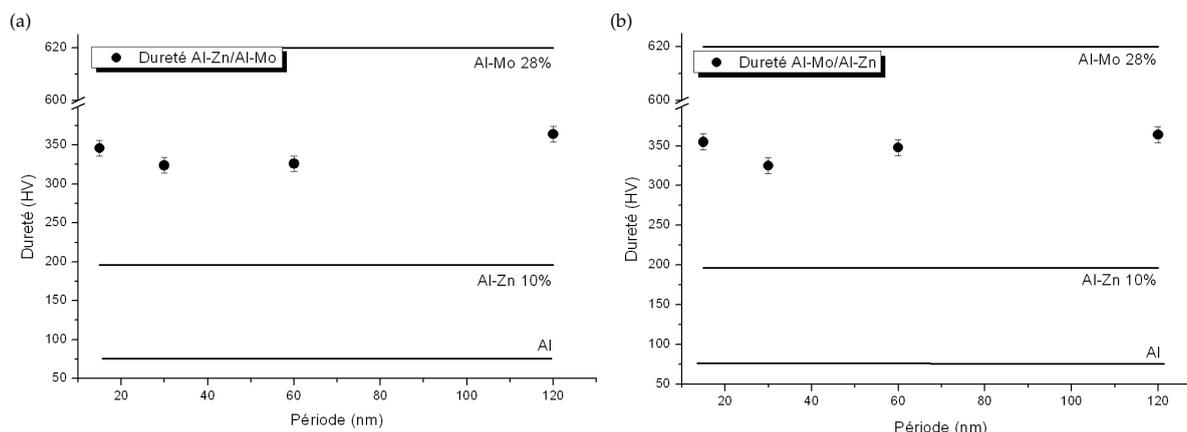


Figure 4.21 – Evolution de la dureté des revêtements Al-Zn/Al-Mo (a) et Al-Mo/Al-Zn (b) en fonction de la période.

Morphologie

La figure 4.22 présente la morphologie de certains revêtements multicouches. Sur cette figure, l'épaisseur indiquée en haut à gauche de chaque image est celle d'une couche ($\Lambda/2$). Plus la période diminue et plus le revêtement est dense.

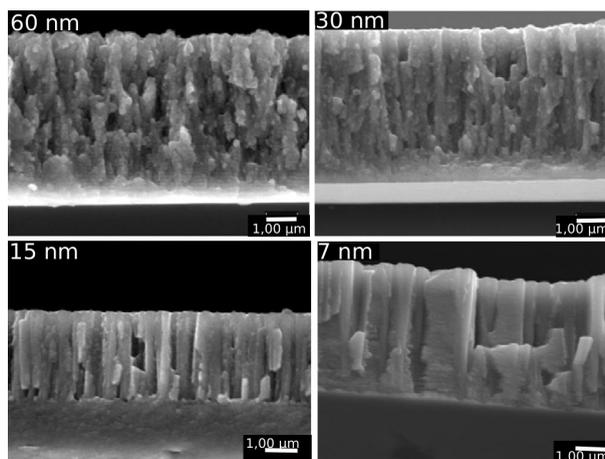


Figure 4.22 – Fractographies des revêtements multicouches Al-Mo/Al-Zn. *Crédit image : LERMPS, UTBM.*

Pour certains revêtements (Al-Zn/Al-Mo 120 nm), l'empilement des couches est observable au MEB. La densification des revêtements peut être liée au changement progressif de la microstructure, qui peut induire une modification dans les contraintes internes du revêtement. Un changement dans la structure colonnaire accompagné d'une réduction de porosités débouchantes a également été observé par Herranen *et al.* [Herranen 98].

4.2.1.2 Propriétés électrochimiques

Courbes de polarisation

La figure 4.23 présente quelques courbes de polarisation des revêtements multicouches Al-Zn/Al-Mo ainsi que la courbe de polarisation du revêtement monocouche Al-Zn 10% at. Les courbes des autres revêtements sont similaires et ne seront donc pas présentées ici.

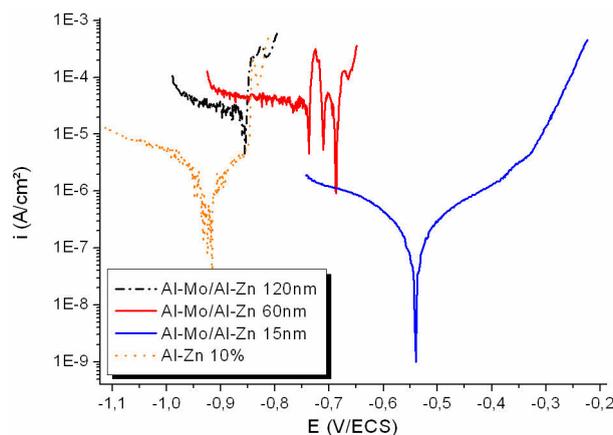


Figure 4.23 – Exemples de courbes de polarisation pour l'architecture multicouche Al-Zn/Al-Mo après une heure d'immersion en milieu salin.

Tous les revêtements Al-Zn/Al-Mo présentent une corrosion de type localisé. L'allure de la courbe de polarisation du revêtement Al-Zn/Al-Mo 120 nm est très similaire à celle du revêtement monocouche Al-Zn 10% at. Le revêtement Al-Zn/Al-Mo 60 nm présente des oscillations marquées autour du potentiel de corrosion qui sont probablement liées à une corrosion successive des couches.

Sur la figure 4.24 sont tracées les évolutions des propriétés électrochimiques des revêtements Al-Zn/Al-Mo et Al-Mo/Al-Zn déposés sur verre en fonction de la période.

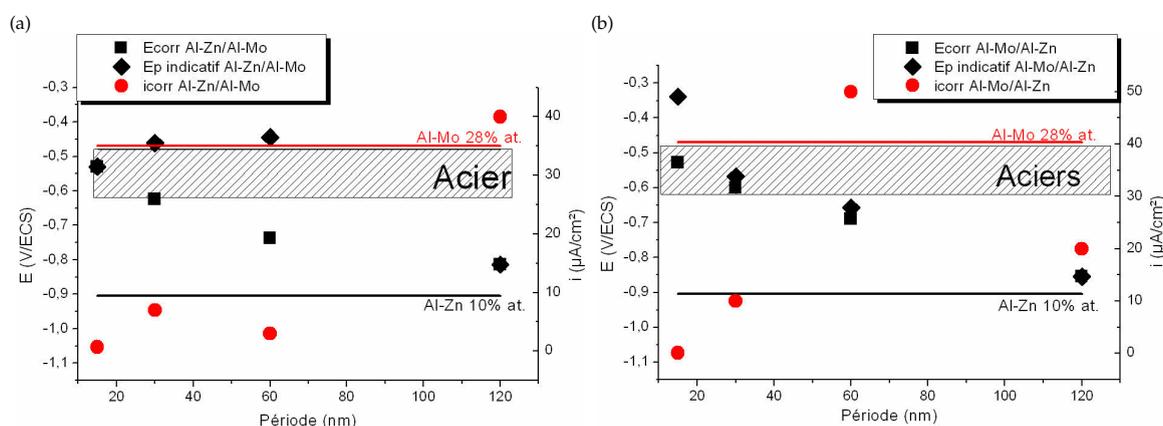


Figure 4.24 – Propriétés électrochimiques des revêtements multicouches Al-Zn/Al-Mo (a) et des revêtements multicouches Al-Mo/Al-Zn (b) après une heure d'immersion en milieu salin.

Quelle que soit l'alternance des couches, le potentiel de corrosion a la même évolution en fonction de la période. Il s'anoblit lorsque la période diminue et évolue depuis une valeur proche du potentiel de corrosion des revêtements monocouches Al-Zn 10% at. jusqu'à une valeur proche du potentiel de corrosion des revêtements monocouches Al-Mo 28% at. L'évolution du potentiel de corrosion peut être liée au nombre de couches qui sont ou qui deviennent accessibles à l'électrolyte pendant l'heure d'immersion et à des micro-couplages galvaniques entre les couches. Pour les revêtements avec des périodes de 120 nm, la première couche accessible à l'électrolyte est la couche de surface (Al-Zn ou Al-Mo) et éventuellement la couche sous-jacente au travers des défauts de la couche en surface. La courbe de polarisation de l'architecture Al-Mo/Al-Zn 120 nm a d'ailleurs une allure très similaire à celle du revêtement monocouche Al-Zn 10% at. Lorsque la période diminue, deux phénomènes peuvent alors intervenir. Premièrement, l'augmentation du nombre d'interfaces va contribuer à diminuer la porosité apparente du revêtement et améliorer son comportement à la corrosion comme l'ont expliqué Barshilia *et al.* [Barshilia 04a]. Deuxièmement, dans le cas d'une architecture multicouches avec deux matériaux ayant des potentiels de corrosion différents, une dissolution préférentielle d'un des deux matériaux peut intervenir. Dans le cas d'architectures multicouches Ti/Al ou Al/Si, certains auteurs ont observé une corrosion successive des couches d'aluminium depuis la surface jusqu'à l'interface au travers des défauts de la couche de titane ou de silicium [Charrier 97, Nakayama 95]. Ces observations sont valables également dans le cas d'architectures multicouches Zn/Ni avec une dissolution des revêtements de zinc au travers des défauts des couches de nickel [Fei 06]. Dans le cas présent, il est donc possible que plus la période diminue et plus le nombre de couches Al-Zn au contact de l'électrolyte au travers des défauts de l'architecture multicouche soit important. La dissolution de ces couches laisserait apparaître un plus grand nombre de couches Al-Mo, ce qui aurait pour effet d'anoblir le potentiel de corrosion.

Pour l'architecture Al-Zn/Al-Mo, la densité de courant de corrosion diminue avec la période, ce qui est en accord avec le fait que l'augmentation du nombre d'interfaces diminue la porosité du revêtement et améliore son comportement à la corrosion [Barshilia 04a]. Ainsi, malgré la dissolution plus importante de couches Al-Zn au travers des pores du revêtement lorsque la période diminue, une épaisseur moins importante de ce dernier est en contact avec l'électrolyte. Pour l'architecture Al-Mo/Al-Zn, ce phénomène est également observé, avec cependant une réactivité importante pour le revêtement Al-Mo/Al-Zn 60 nm. Cette réactivité peut être liée à un couplage galvanique local plus important entre deux couches Al-Zn et Al-Mo qui va impliquer une attaque sévère de ce revêtement. Ceci se traduit également sur la courbe de polarisation de cette architecture (figure 4.23) où des variations brutales de densité de courant montrent la corrosion successive de différentes couches. Le potentiel de piqûres des architectures Al-Mo/Al-Zn et Al-Zn/Al-Mo est anobli lorsque la période diminue. Ceci peut à nouveau s'expliquer par une dissolution préférentielle des couches Al-Zn, laissant au contact de l'électrolyte un plus grand nombre de couches Al-Mo. En effet, le molybdène est un modérateur de dissolution métallique, ce qui a pour effet d'améliorer la résistance à la corrosion localisée des alliages (chapitre 1 page 39).

Les mécanismes de corrosion des architectures Al-Mo/Al-Zn et Al-Zn/Al-Mo sont schématisés en figure 4.25 et 4.26 d'après l'étude de Fei *et al.* [Fei 06]. La dissolution des couches Al-Zn et les défauts du revêtement sont présentés en blanc sur la figure. Pour des raisons de simplification des schémas, le substrat et l'intégralité des couches ne sont pas représentées. Pour les revêtements Al-Zn/Al-Mo (figure 4.25), les couches Al-Zn se corrodent au travers des pores des couches Al-Mo. Plus la période diminue, plus l'infiltration de l'électrolyte au sein du revêtement est faible.

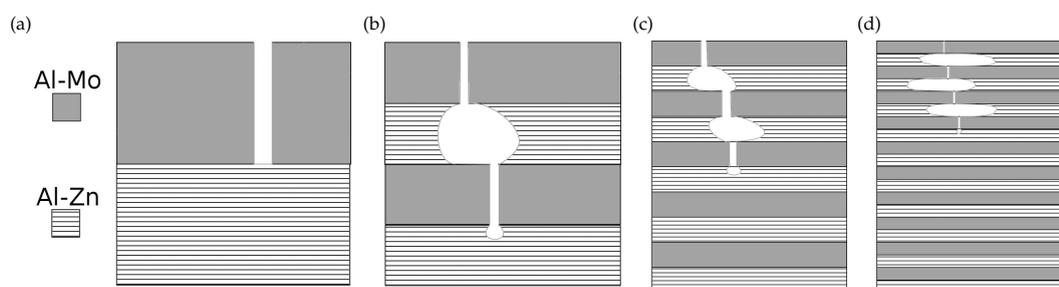


Figure 4.25 – Proposition de mécanisme de corrosion pour les architectures multicouches Al-Zn/Al-Mo 120 nm (a) 60 nm (b) 30 nm (c) et 15 nm (d).

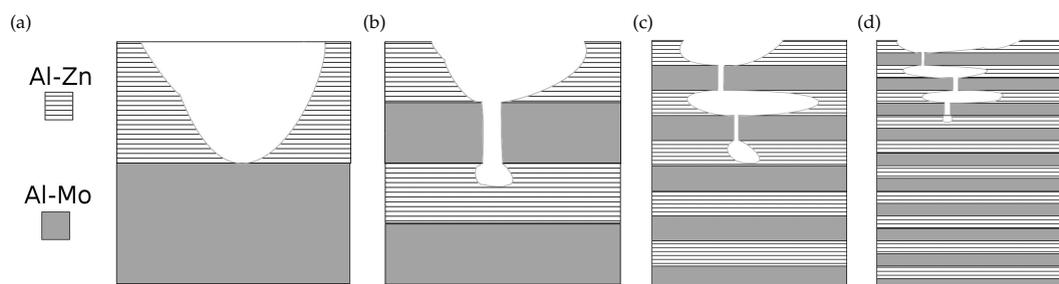


Figure 4.26 – Proposition de mécanisme de corrosion pour les architectures multicouches Al-Mo/Al-Zn 120 nm (a) 60 nm (b) 30 nm (c) et 15 nm (d).

Pour les revêtements Al-Mo/Al-Zn (figure 4.26), la couche externe Al-Zn se corrode puis l'électrolyte s'infiltré au travers des pores de la couche Al-Mo sous-jacente. Là encore, l'infiltration de l'électrolyte au sein du revêtement diminue avec la période. Ces figures illustrent donc l'importance de la multiplication des interfaces dans un revêtement multicouches.

Pour l'architecture multicouches Al-Zn/Al-Mo, quelle que soit l'alternance, seuls les revêtements avec des périodes de 120 et 60 nm sont sacrificiels par rapport aux aciers. Cependant, pour la période de 60 nm, les valeurs des potentiels de piqûres plus nobles (Al-Zn/Al-Mo) ou proches (Al-Mo/Al-Zn) du domaine de corrosion des aciers risqueraient d'entraîner une inversion de polarité entre le substrat et le revêtement. De plus, les architectures multicouches avec une période de 120 nm ont des réactivités assez importantes qui pourraient entraîner une dissolution rapide du revêtement et limiter la protection de l'acier dans le temps.

Immersion 48h

Pour essayer de mieux comprendre la corrosion de ces architectures multicouches, des essais d'immersion de 48h ont été réalisés pour les architectures Al-Zn/Al-Mo 15 nm et Al-Mo/Al-Zn 15 nm déposées sur acier. La figure 4.27 présente les évolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation des revêtements Al-Mo/Al-Zn 15 nm et Al-Zn/Al-Mo 15 nm.

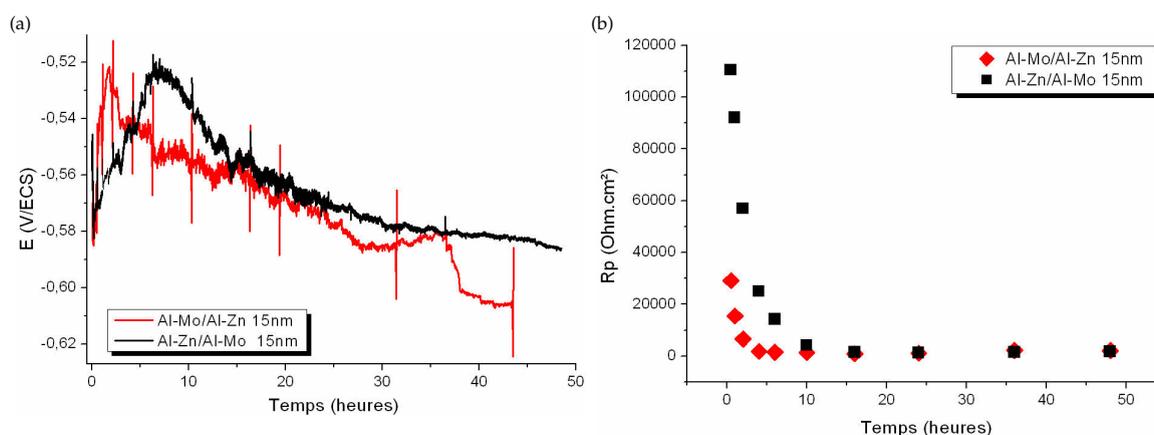


Figure 4.27 – Evolutions du potentiel d'abandon (a) et de la résistance de polarisation (b) des architectures multicouches Al-Zn/Al-Mo et Al-Mo/Al-Zn 15 nm.

Les deux revêtements ont le même comportement au cours des 48h d'immersion. Tout d'abord, le potentiel est anodique de -0,58 V/ECS à -0,52 V/ECS pendant les premières heures d'immersion, et cet anoblissement s'accompagne d'une diminution importante de la résistance de polarisation. Ces évolutions traduisent une dissolution importante des couches Al-Zn au travers des porosités du revêtement. Cette dissolution des couches Al-Zn est suivie par un décalage progressif du potentiel vers des valeurs plus négatives, tandis que la résistance de polarisation reste constante à des valeurs très faibles, indiquant une réactivité élevée. Ceci traduit une dissolution de l'acier via des chemins d'infiltration créés par la dissolution du zinc. Le décalage du "pic" de potentiel entre les deux architectures s'explique par l'alternance des couches. En effet, l'ensemble des couches Al-Zn va se corroder plus rapidement pour l'alternance Al-Mo/Al-Zn du fait que la couche externe est une couche Al-Zn qui est directement en contact avec l'électrolyte. En revanche, pour l'alternance Al-Zn/Al-Mo, la première couche accessible à l'électrolyte est une

couche Al-Mo. Pour que la dissolution des couches Al-Zn ait lieu, il faut d'abord que l'électrolyte s'infilte dans la couche externe. C'est pourquoi la dissolution globale des couches Al-Zn du revêtement suivie du décalage du potentiel se fait plus lentement dans le cas de l'architecture Al-Zn/Al-Mo 15 nm.

Après immersion, la surface des revêtements est en partie couverte de produits de corrosion du fer, confirmant l'hypothèse de la dissolution de l'acier au travers des défauts créés dans le revêtement (figure 4.28).

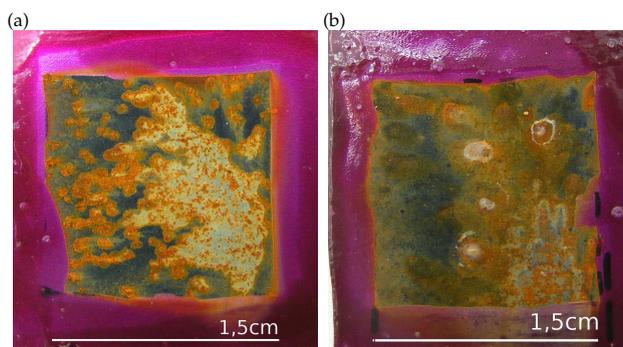


Figure 4.28 – Photographies de l'aspect de surface des revêtements Al-Zn/Al-Mo 15 nm (a) et Al-Mo/Al-Zn 15 nm (b).

4.2.1.3 Bilan

L'architecture Al-Zn/Al-Mo présente des propriétés électrochimiques intéressantes pour les périodes de 120 et 60 nm, mais les périodes de 30 et 15 nm ne sont pas sacrificielles. Cette architecture n'est donc pas une bonne candidate pour répondre aux objectifs du projet.

4.2.2 Architectures Al-Mg/Al-Mo et Al-Mg/Al-Mn

4.2.2.1 Propriétés physiques

DRX

Les diffractogrammes des architectures Al-Mo/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mn sont présentés en figures 4.29 et 4.30.

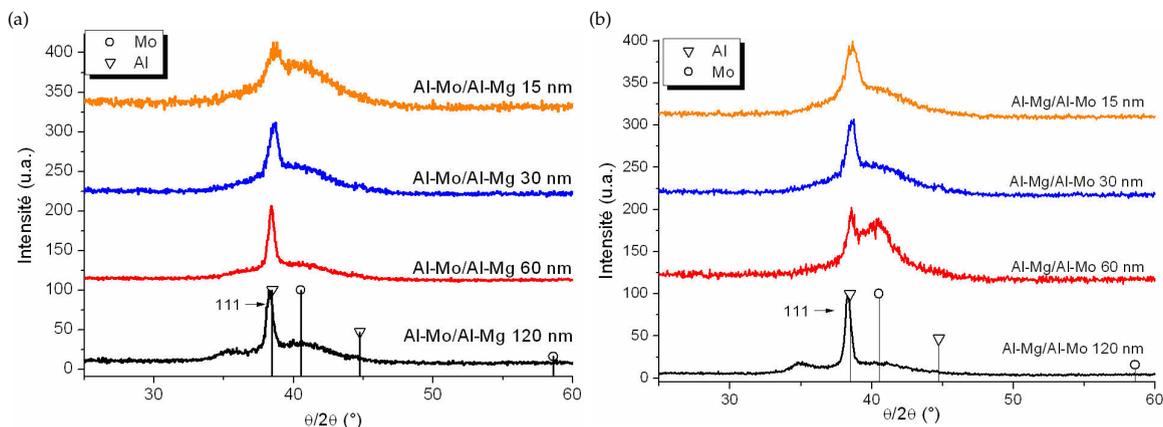


Figure 4.29 – Diffractogrammes des architectures multicouches Al-Mo/Al-Mg (a) et Al-Mg/Al-Mo (b).

Toutes les architectures sont biphasées, avec une solution solide d'insertion d'aluminium et une phase amorphe qui correspond au manganèse pour les revêtements Al-Mn/Al-Mg et au molybdène pour les revêtements

Al-Mo/Al-Mg. Ces résultats sont en accord avec la microstructure des revêtements monocouches de composition similaire pour l'architecture Al-Mn/Al-Mg. En revanche, l'alliage monocouche Al-Mo 36 % at. présente une solution solide à base de molybdène, il y a donc un décalage entre le revêtement multicouche Al-Mo/Al-Mg et les monocouches de composition correspondante. Ce décalage peut *a priori* s'expliquer par le fait que la composition de l'alliage monocouche correspondant Al-Mo est de 36 % at. en molybdène. Cependant, le nombre de couches analysées par le faisceau EDS est inconnu, la teneur en molybdène est peut-être légèrement inférieure à 36 % at. Dans ce cas là, la microstructure entre l'architecture multicouches et les monocouches Al-Mg et Al-Mo serait cohérente.

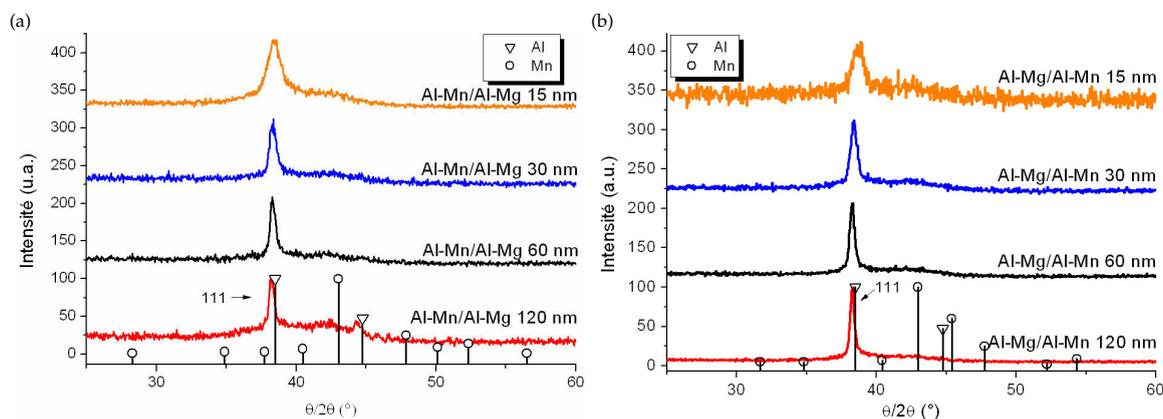


Figure 4.30 – Diffractogrammes des architectures multicouches Al-Mn/Al-Mg (a) et Al-Mg/Al-Mn (b).

Quelle que soit l'architecture considérée, le pic principal (111) d'aluminium s'élargit lorsque la période diminue, suggérant une nanostructuration du revêtement. Ce phénomène est représenté sur la figure 4.31. Cette figure présente l'évolution de la largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum :FWHM) du pic principal (111) de l'aluminium en fonction de la période. Lorsque la période diminue, la largeur à mi-hauteur augmente de manière importante.

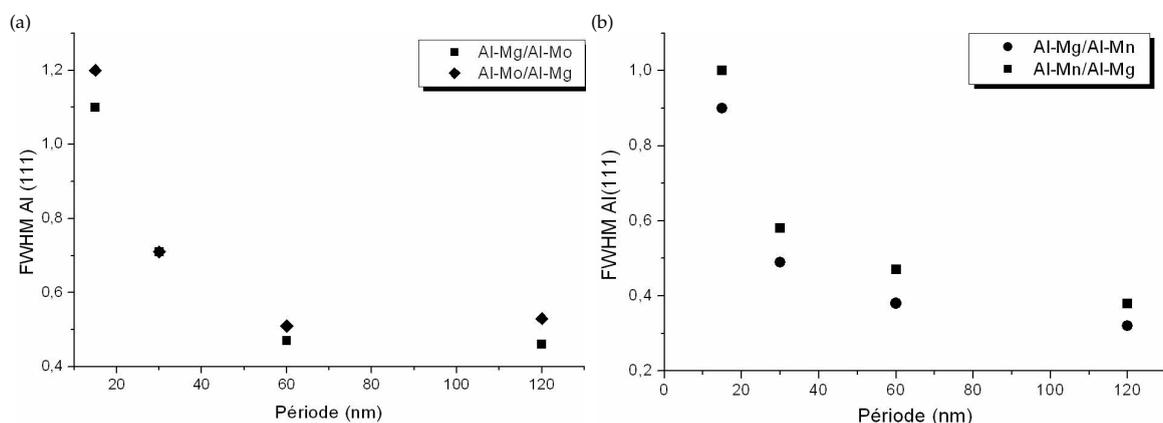


Figure 4.31 – Evolution de la largeur à mi-hauteur de la raie (111) de l'aluminium des revêtements en fonction de la période.

Pour les revêtements multicouches avec une période de 120 nm, et quelle que soit l'architecture considérée (Al-Mo/Al-Mg ou Al-Mn/Al-Mg), le pic (111) correspondant à l'aluminium est décalé par rapport à sa position

théorique vers des angles plus faibles, indiquant un paramètre de maille du revêtement supérieur à celui de l'aluminium. Comme vu au chapitre 3 (pages 97, 102 et 103), le molybdène et le manganèse tendent à diminuer le paramètre de maille tandis que le magnésium tend à l'augmenter. Les revêtements avec une période de 120 nm ont donc un paramètre de maille influencé principalement par l'insertion de magnésium dans les couches Al-Mg. Pour les revêtements avec une période allant de 60 à 15 nm, le pic (111) de l'aluminium se décale progressivement vers des angles plus importants, traduisant une diminution du paramètre de maille. La diminution de la période entraîne donc un accommodement entre les deux couches de chaque architecture, et une influence de moins en moins marquée du magnésium et de plus en plus marquée du molybdène ou du manganèse. Ces déformations du paramètre de maille entre les deux types de couches vont entraîner des contraintes internes au sein des revêtements.

Dureté

La figure 4.32 représente l'évolution de la dureté des architectures multicouches Al-Mo/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mo en fonction de la période. Pour les revêtements Al-Mo/Al-Mg, la dureté augmente lorsque la période diminue. Ceci a déjà été observé pour des architectures multicouches Ni/Al [Liu 08] ou TiN/NbN [Barshilia 06]. En revanche, pour les revêtements Al-Mg/Al-Mo, aucune évolution nette ne peut être déduite des résultats.

Les valeurs de dureté des revêtements Al-Mo/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mo sont inférieures à la valeur théorique calculée de ces revêtements qui est de 468 HV. Ceci est peut être dû à un mouvement des dislocations au sein de chaque couche qui induit un léger adoucissement [Barshilia 04b].

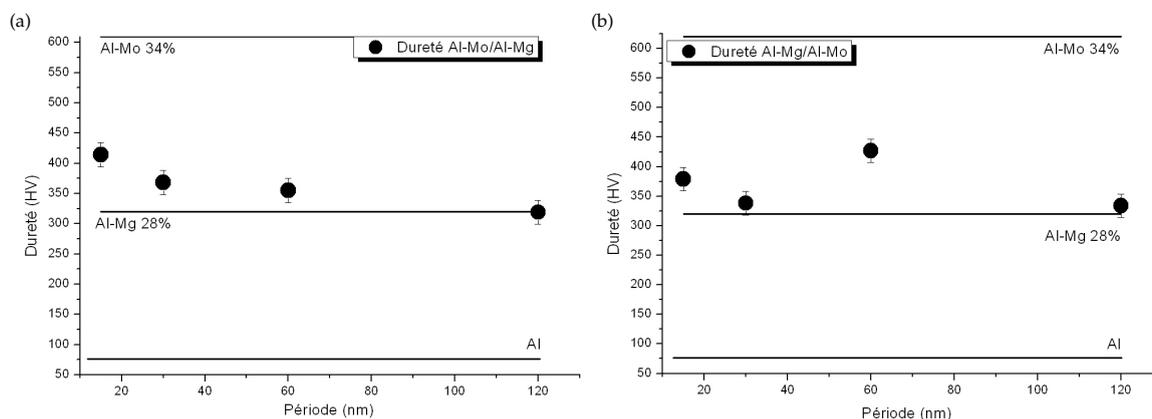


Figure 4.32 – Evolution de la dureté des revêtements Al-Mo/Al-Mg (a) et Al-Mg/Al-Mo (b) en fonction de la période.

Pour les revêtements Al-Mn/Al-Mg, la dureté diminue avec la période. Ceci est contraire aux résultats habituellement observés [Liu 08, Barshilia 06]. Pour les revêtements Al-Mg/Al-Mn, la dureté est constante pour les périodes de 30 à 120 nm et chute pour la période de 15 nm. Yashar *et al.* [Yashar 99] ont montré que pour certaines architectures multicouches constituées de deux matériaux ayant des structures cristallines différentes, un adoucissement du revêtement peut avoir lieu pour de faibles périodes. Ces résultats s'appuient sur un modèle théorique du comportement mécanique de matériaux multicouches. Pour de larges périodes, le mouvement des dislocations est bloqué aux interfaces et la loi de Hall-Petch peut être vérifiée. Cependant, les duretés atteignent un maximum pour

une période correspondant à une épaisseur de couches dans laquelle il ne peut y avoir qu'une seule dislocation (pour des multicouches Cu/Ni, cette période est de 10 nm). Quand la période diminue (environ 8 nm), l'épaisseur ne permet plus l'apparition de dislocations, et ceci induit une diminution de la dureté.

En revanche, la valeur des duretés des revêtements Al-Mn/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mn est en moyenne supérieure à la dureté théorique qui est de 327 HV. Cet effet est en général observé pour des architectures multicouches [Santana 04], en raison de l'effet durcissant des interfaces entre les couches qui vont bloquer le mouvement des dislocations dans l'épaisseur.

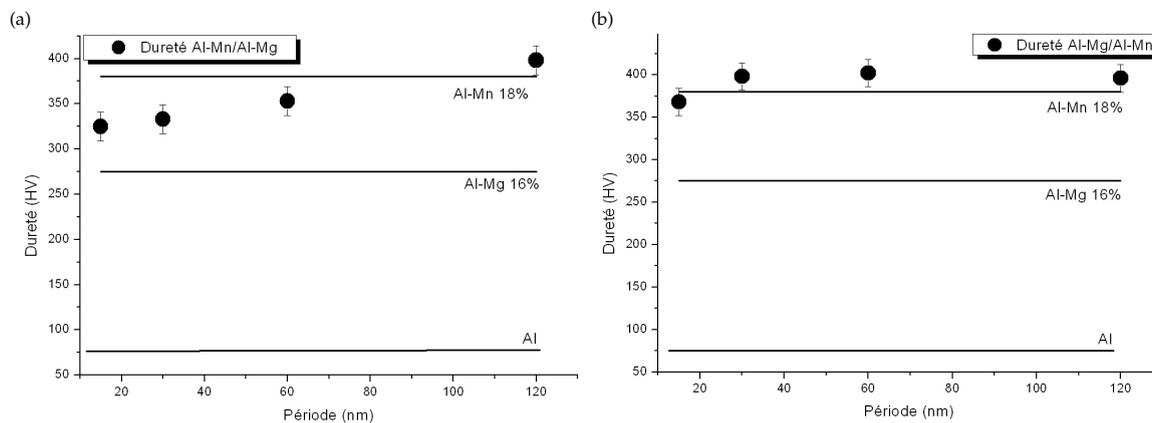


Figure 4.33 – Evolution de la dureté des revêtements Al-Mn/Al-Mg (a) et Al-Mg/Al-Mn (b) en fonction de la période.

Morphologie

La figure 4.34 présente la morphologie de certains revêtements multicouches Al-Mg/Al-Mn. Plus la période diminue et plus le revêtement est dense. Ce phénomène est similaire à ce qui est observé pour les architectures multicouches Al-Zn/Al-Mo. Pour la période de 120 nm, les couches sont observables au MEB. La densification des revêtements peut être liée au changement progressif de la microstructure (nanostructuration), qui peut induire un changement dans les contraintes internes du revêtement. De plus, Herranen *et al.* ont observé que l'élaboration d'architectures multicouches change la structure colonnaire des revêtements PVD [Herranen 98].

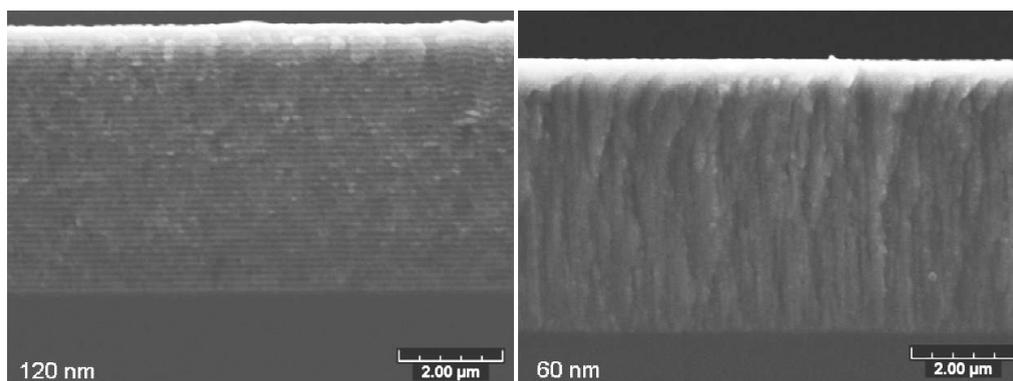


Figure 4.34 – Fractographie MEB de revêtements multicouches Al-Mg/Al-Mn. Crédit image : LERMPS, UTBM.

Des observations au MET ont été réalisées en coupe transverse du revêtement Al-Mn/Al-Mg 15 nm et montrent les différentes couches du revêtement (figure 4.35). Sur la figure 4.35a, il est possible d'observer la couche d'oxyde d'aluminium qui est déposée avant réalisation du dépôt. Pour un grossissement de 800 000X (figure 4.35b), les couches sont bien définies et *a priori* aucune interdiffusion entre celles-ci n'est remarquée. Sur la figure 4.35b, des taches sombres sont observables dans les couches. Elles correspondent probablement à des défauts de croissance des couches, ce qui pourrait suggérer la présence de défauts entre couches.

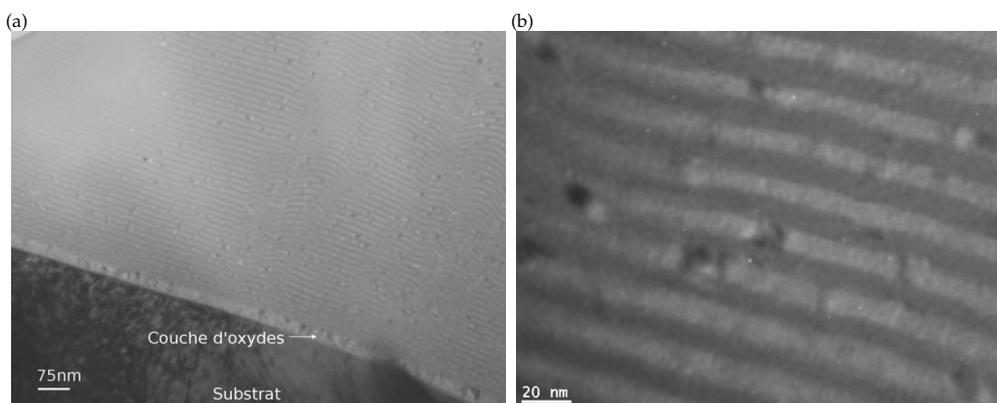


Figure 4.35 – Micrographies MET de l'architecture Al-Mn/Al-Mg 15 nm.

4.2.2.2 Propriétés électrochimiques

Courbes de polarisation

La figure 4.36 présente la courbe de polarisation du revêtement Al-Mo/Al-Mg 120 nm. Les courbes de polarisation des autres revêtements sont similaires et ne sont donc pas présentées. Les revêtements multicouches Al-Mo/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mo présentent une corrosion de type généralisé.

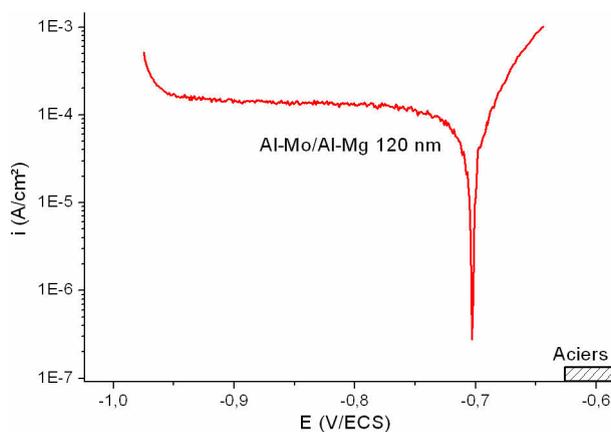


Figure 4.36 – Exemple de courbe de polarisation des architectures Al-Mo/Al-Mg.

La figure 4.37 présente l'évolution des propriétés électrochimiques des architectures Al-Mo/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mo en fonction de la période.

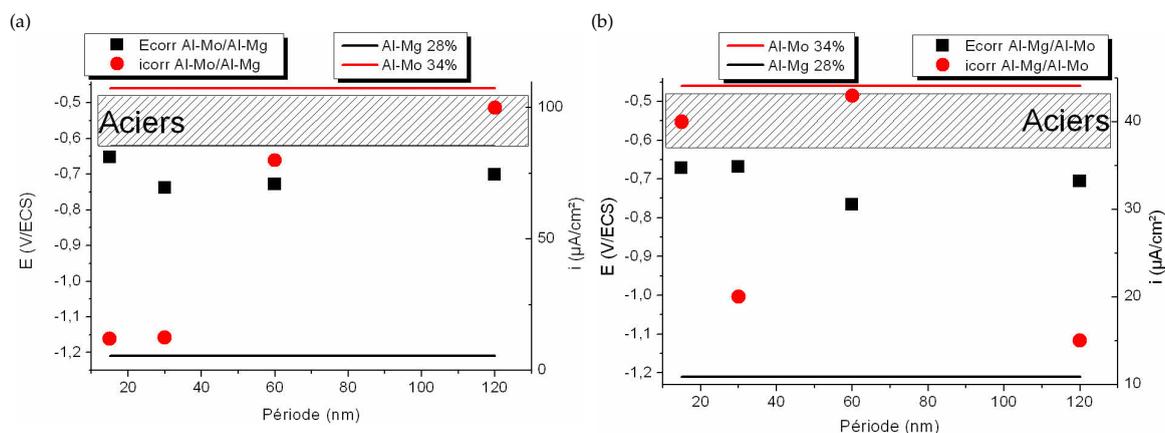


Figure 4.37 – Evolution des propriétés électrochimiques des architectures multicouches Al-Mo/Al-Mg (a) et Al-Mg/Al-Mo (b).

Tous les revêtements Al-Mo/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mo sont sacrificiels par rapport aux aciers avec un potentiel de corrosion ayant une valeur comprise entre le potentiel de corrosion des alliages Al-Mo 34 % at. et celui des alliages Al-Mg 28 % at. La valeur du potentiel de corrosion peut s'expliquer par un couplage galvanique entre les deux types de couche. Les revêtements Al-Mo/Al-Mg présentent un potentiel de corrosion constant pour les périodes de 30, 60 et 120 nm et la valeur du potentiel se décale vers des valeurs plus anodiques pour la période de 15 nm. En outre, la densité de courant de corrosion diminue avec la période. L'anoblissement du potentiel est peut être lié à une dissolution de la couche externe Al-Mg qui laisse apparaître la couche sous-jacente Al-Mo. La diminution de la densité de courant de corrosion est en accord avec la littérature [Barshilia 04a] qui indique un blocage de la propagation de l'électrolyte dans le revêtement grâce au nombre d'interfaces.

Le potentiel de corrosion des revêtements Al-Mg/Al-Mo a une évolution aléatoire, mais semble s'anoblir lorsque la période diminue, tandis que la densité de courant de corrosion augmente. Ces évolutions sont probablement liées à la dissolution des couches Al-Mg au travers des défauts présents dans les couches Al-Mo. Plus la période est faible, plus la dissolution d'une couche Al-Mg laisse apparaître rapidement la couche Al-Mo, ce qui implique un anoblissement du potentiel de corrosion. De plus, le couplage galvanique entre les couches va accélérer la dissolution des couches Al-Mg, expliquant l'augmentation de la réactivité. Le phénomène de dissolution d'une couche via l'infiltration de l'électrolyte dans les défauts d'une architecture multicouche a en effet été observé plusieurs fois [Charrier 97, Nakayama 95, Fei 06].

Les figures 4.38 et 4.39 présentent une proposition de mécanisme de corrosion des revêtements multicouches Al-Mg/Al-Mo et Al-Mo/Al-Mg. La figure 4.38 présente la dissolution des couches Al-Mg au travers des pores dans les couches Al-Mo, qui s'accélère lorsque la période diminue. La figure 4.39 présente la dissolution des couches Al-Mg qui laisse apparaître des couches Al-Mo, avec également une accélération de cette dissolution lorsque la période diminue. La dissolution des couches Al-Mg et les défauts du revêtement sont présentés en blanc sur la figure. Le substrat et l'intégralité des couches ne sont pas représentés. Ces deux figures montrent un mécanisme de corrosion similaire à celui décrit pour les architectures Al-Zn/Al-Mo et Al-Mo/Al-Zn. L'importance

de la multiplication des interfaces est également mise en évidence.

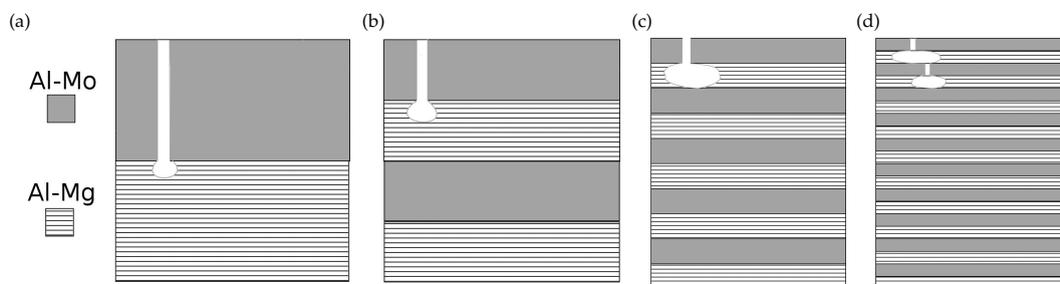


Figure 4.38 – Proposition de mécanisme de corrosion pour les architectures Al-Mg/Al-Mo 120 nm (a), 60 nm (b), 30 nm (c) et 15 nm (d).

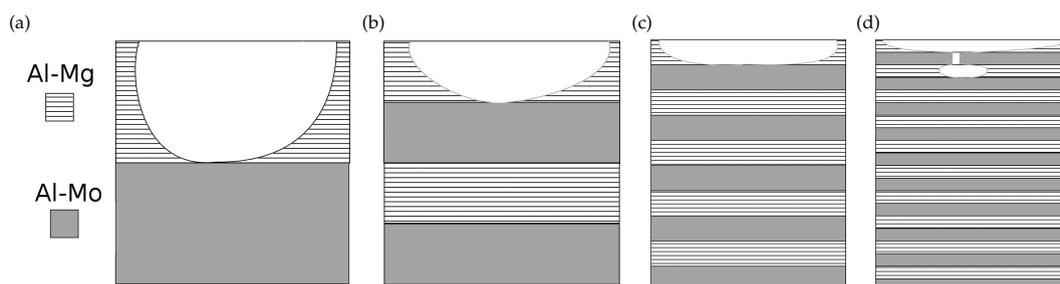


Figure 4.39 – Proposition de mécanisme de corrosion pour les architectures Al-Mo/Al-Mg 120 nm (a), 60 nm (b), 30 nm (c) et 15 nm (d).

La figure 4.40 présente la courbe de polarisation du revêtement Al-Mn/Al-Mg 60 nm. Les autres revêtements Al-Mn/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mn ont des courbes de polarisation similaires, qui ne sont pas tracées sur la figure. Ces revêtements présentent un palier de passivation suivi d’une augmentation brutale de la densité de courant indiquant une corrosion par piqûres.

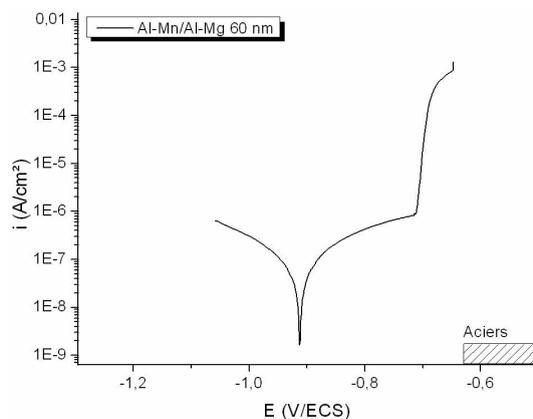


Figure 4.40 – Exemple de courbe de polarisation des architectures Al-Mn/Al-Mg.

La figure 4.41 présente l’évolution des propriétés électrochimiques des revêtements Al-Mn/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mn en fonction de la période.

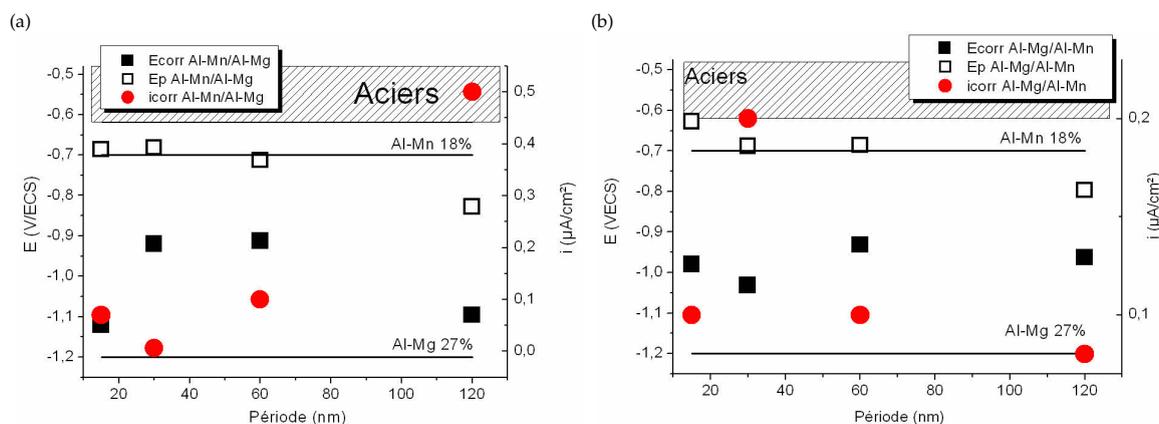


Figure 4.41 – Evolution des propriétés électrochimiques des architectures multicouches Al-Mn/Al-Mg (a) et Al-Mg/Al-Mn (b).

Tous les revêtements sont sacrificiels par rapport aux aciers. Les valeurs de leur potentiel de corrosion sont comprises entre celle du potentiel de corrosion de l'alliage monocouche Al-Mn 18 % at. et celle du potentiel de corrosion de l'alliage Al-Mg 22 % at. Les revêtements présentent tous une corrosion localisée avec des potentiels de piqûres proches du domaine de corrosion des aciers, ce qui pourrait entraîner une inversion de polarité entre le revêtement et le substrat. L'allure des courbes de polarisation est présentée en figure 4.40. Tous les revêtements présentent une courbe de polarisation similaire avec un palier de passivation suivi d'une augmentation brutale de la densité de courant de corrosion traduisant une corrosion par piqûre.

Le revêtement Al-Mn/Al-Mg avec une période de 120 nm a un potentiel de corrosion assez négatif et une densité de courant de corrosion importante, indiquant une corrosion de la couche externe Al-Mg. Lorsque la période diminue, le potentiel de corrosion s'anoblit et la densité de courant de corrosion diminue. Ces évolutions sont liées à une dégradation plus rapide de la couche externe Al-Mg, ce qui va induire une corrosion plus rapidement contrôlée par la couche Al-Mn qui se trouve dessous.

Pour la période de 30 nm, la couche Al-Mg externe est probablement dissoute en majorité pendant l'heure d'immersion précédant la polarisation, ce qui implique une corrosion principalement de la couche Al-Mn sous-jacente. Enfin, pour la période de 15 nm, la densité de courant de corrosion augmente à nouveau, alors que le potentiel de corrosion est décalé vers des valeurs négatives. Ce comportement traduit une dissolution de plusieurs couches Al-Mg au travers des défauts du revêtement. En effet, des études ont déjà montré une dissolution sélective de certaines couches au coeur d'architectures multicouches [Charrier 97, Nakayama 95, Fei 06].

Les potentiels de corrosion des revêtements Al-Mg/Al-Mn ne changent pas de manière significative pour des périodes allant de 120 nm à 30 nm, alors que la densité de courant de corrosion augmente. Ces évolutions s'accompagnent d'un anoblissement du potentiel de piqûres. L'évolution de ces paramètres peut s'expliquer par une dissolution préférentielle des couches Al-Mg au travers des pores du revêtement. Pour la période de 15 nm, la densité de courant de corrosion diminue tandis que le potentiel de corrosion s'anoblit. Cette évolution traduit une dissolution plus rapide des couches Al-Mg au travers des pores du revêtement pendant l'heure d'immersion avant la polarisation, qui implique un comportement observé qui est plus majoritairement celui des couches Al-Mn. Ceci explique également l'anoblissement du potentiel de piqûres. En effet, l'étude des alliages monocouches Al-Mn a

montré que l'incorporation de manganèse favorise la passivation du revêtement (chapitre 3 page 98).

La figure 4.42 présente une proposition de mécanisme de corrosion des architectures Al-Mg/Al-Mn avec une dissolution des couches Al-Mg via l'infiltration de l'électrolyte dans les défauts du revêtement. La figure 4.43 présente une proposition de mécanisme de corrosion des architectures Al-Mn/Al-Mg avec une dissolution des couches Al-Mg, et principalement la couche externe. La dissolution des couches Al-Mg et les défauts du revêtements sont présentés en blanc sur la figure. Sur ces figures, le substrat et l'intégralité des couches ne sont pas représentés. Le mécanisme de corrosion présenté est similaire à ceux proposés précédemment.

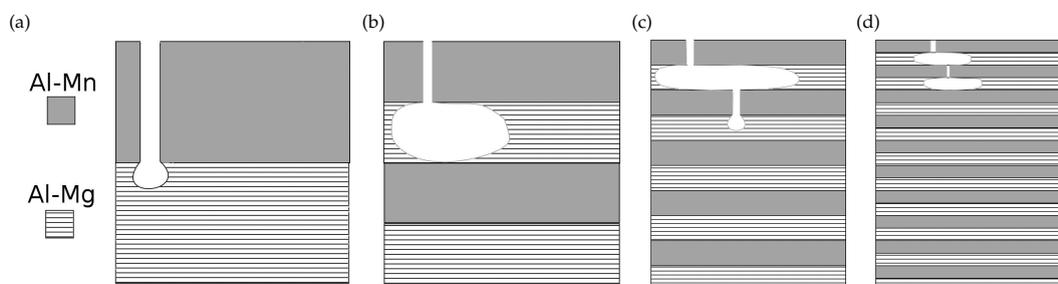


Figure 4.42 – Proposition de mécanisme de corrosion pour les architectures Al-Mg/Al-Mn 120 nm (a), 60 nm (b), 30 nm (c) et 15 nm (d).

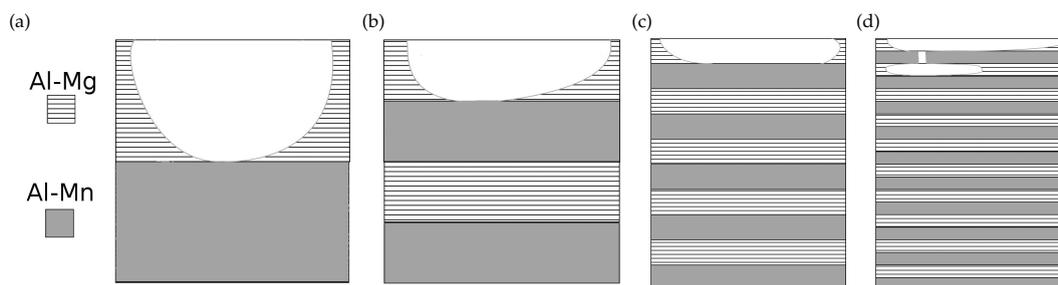


Figure 4.43 – Proposition de mécanisme de corrosion pour les architectures Al-Mn/Al-Mg 120 nm (a), 60 nm (b), 30 nm (c) et 15 nm (d).

Toutes les architectures Al-Mo/Al-Mg, Al-Mg/Al-Mo, Al-Mn/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mn sont sacrificielles par rapport aux aciers. L'étude de l'évolution de leur propriétés électrochimiques a conduit à proposer des mécanismes de corrosion. Les mécanismes de corrosion de ces architectures sont similaires, avec une infiltration de l'électrolyte au sein du revêtement qui conduit à une dissolution préférentielle des couches Al-Mg.

Immersion de 48h

La figure 4.44 présente l'évolution du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation des architectures multicouches Al-Mo/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mo de période 15 nm déposées sur acier.

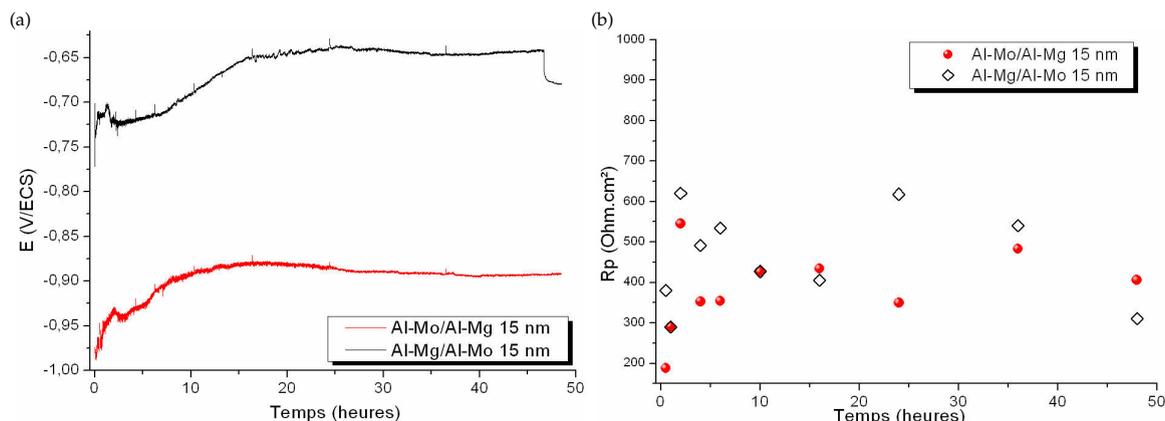


Figure 4.44 – Evolutions du potentiel d'abandon (a) et de la résistance de polarisation (b) des architectures multicouches Al-Mo/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mo 15 nm.

Le potentiel d'abandon du revêtement Al-Mo/Al-Mg évolue rapidement au début de l'immersion entre des valeurs proches de -1 V/ECS jusqu'à des valeurs proches de -0,87 V/ECS. Pendant ce temps, la résistance de polarisation augmente rapidement en début d'immersion, puis diminue et se stabilise autour de faibles valeurs. Ces évolutions traduisent la dissolution des couches Al-Mg du revêtement. D'abord la couche externe, qui laisse apparaître la couche Al-Mo sous-jacente, ce qui explique une augmentation de la résistance de polarisation. Par la suite, les couches internes de l'architecture se corrodent au travers des pores du revêtement, induisant une diminution de la résistance de polarisation. A la fin de l'immersion, de nombreux points de rouille sont observés en surface du revêtement (figure 4.45a). La dissolution des couches Al-Mg au travers des défauts laisse donc apparaître l'acier localement, et une dissolution résiduelle de celui-ci va alors apparaître.

Le revêtement Al-Mg/Al-Mo 15 nm a un potentiel d'abandon en début d'immersion voisin de -0,7V/ECS, et la résistance de polarisation augmente pendant les premières heures d'immersion. Ces évolutions traduisent une dissolution des couches Al-Mg au travers des pores du revêtement. Les couches Al-Mo sont alors plus exposées à l'électrolyte, ce qui induit un anoblissement du potentiel. La dissolution des couches Al-Mg se traduit également par une augmentation de la réactivité du fait de l'augmentation du rapport de surface entre les couches Al-Mg et Al-Mo. La dissolution des couches internes Al-Mg peut entraîner la formation de produits de corrosion volumineux, et mener à une délamination du revêtement. Au bout d'environ 15h, le potentiel se stabilise autour de -0,65 V/ECS et la résistance de polarisation augmente brutalement, indiquant un changement dans le système. Ce changement est probablement un début de corrosion de l'acier qui apparaît au travers des pores du revêtement ou après délamination de celui-ci. La résistance de polarisation diminue à nouveau, indiquant une augmentation de la réactivité, qui peut être liée à la dissolution de l'acier. Une observation de la surface du revêtement à la fin de l'immersion révèle que le revêtement a effectivement subi une délamination qui a conduit à une importante corrosion de l'acier (figure 4.45b).

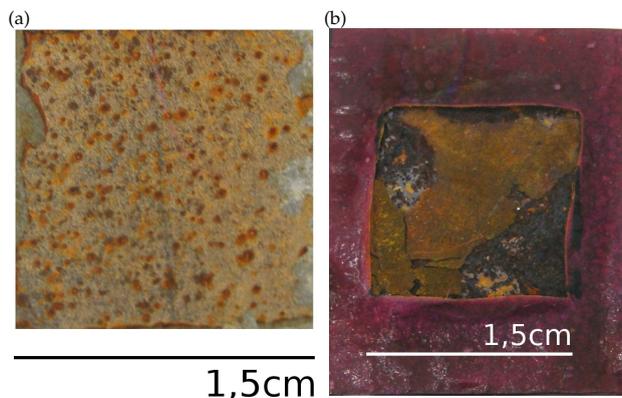


Figure 4.45 – Photographies des états de surface des revêtements Al-Mo/Al-Mg 15 nm (a) et Al-Mg/Al-Mo 15 nm (b).

La figure 4.46 présente une proposition de mécanisme de corrosion de l'architecture multicouche Al-Mg/Al-Mo 15 nm. Ce mécanisme suit les étapes suivantes : infiltration de l'électrolyte au travers de défauts dans la couche externe Al-Mo, pénétration de l'électrolyte dans la couche sous-jacente Al-Mg. La couche Al-Mg se corrode ensuite, menant à la formation de produits de corrosion. Ces produits de corrosion volumineux vont induire une délamination de la couche externe Al-Mo. Par la suite, ce processus se répète. Ce mécanisme se base sur un mécanisme proposé par Nakayama *et al.* pour des architectures multicouches Al/Si ou Fe/Zr [Nakayama 95]. Les deux architectures multicouches Al-Mo/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mo ne conservent pas leur caractère sacrificiel au cours de l'immersion.

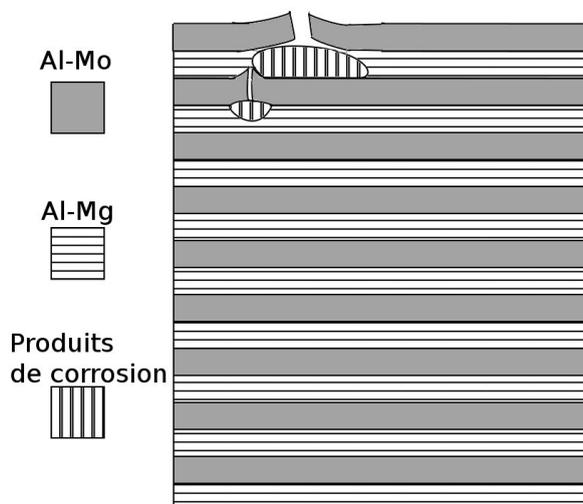


Figure 4.46 – Schéma du mécanisme de corrosion de l'architecture Al-Mg/Al-Mo 15 nm.

La figure 4.47 présente les évolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation des revêtements Al-Mg/Al-Mn. Tous les revêtements présentent en début d'immersion un fort anoblissement du potentiel depuis des valeurs proches de $-0,95 \text{ V/ECS}$ jusqu'à des valeurs voisines de $-0,75 \text{ V/ECS}$, ce qui est légèrement plus négatif que le potentiel de piqûres de ces revêtements. Cet anoblissement correspond à une passivation du revêtement liée à la couche externe Al-Mn.

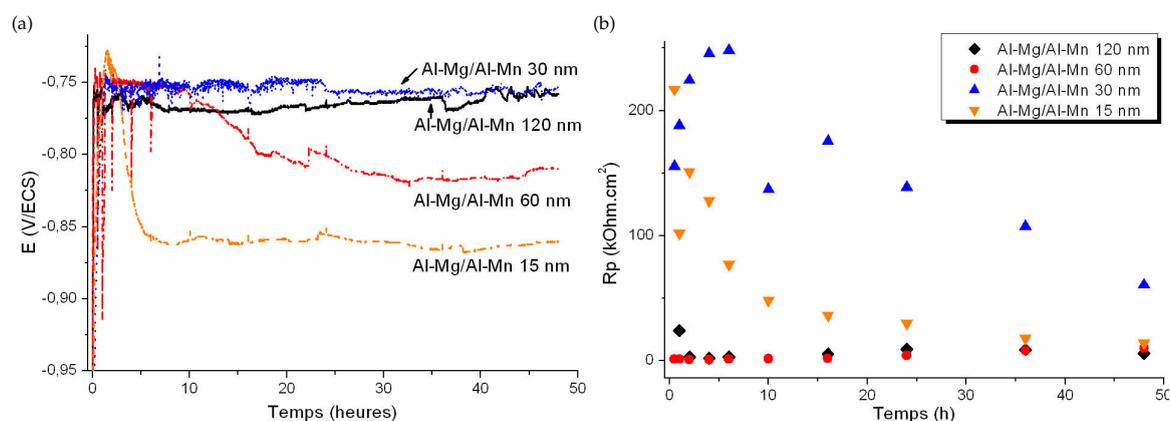


Figure 4.47 – Evolutions du potentiel d'abandon (a) et de la résistance de polarisation (b) des architectures multicouches Al-Mg/Al-Mn.

Les potentiels d'abandon et les résistances de polarisation des revêtements Al-Mg/Al-Mn 120 et 60 nm présentent des évolutions analogues lors de l'immersion. Le potentiel du revêtement Al-Mg/Al-Mn 120 nm se stabilise autour de -0,78V/ECS. Le potentiel du revêtement Al-Mg/Al-Mn 60 nm se stabilise en début d'immersion autour de -0,75V/ECS puis se décale progressivement vers des valeurs plus négatives. Il se stabilise par la suite à des valeurs voisines de -0,8 V/ECS. L'évolution des résistances de polarisation est la même pour les deux revêtements, avec de faibles valeurs, indiquant une réactivité élevée. L'évolution conjointe du potentiel et de la résistance de polarisation indique un mécanisme de piqûration des revêtements. En effet, les valeurs du potentiel sont proches du potentiel de piqûres de ces revêtements, et la réactivité est élevée. Le décalage vers des valeurs plus négatives du potentiel du revêtement Al-Mg/Al-Mn 60 nm peut être lié à une dissolution des couches Al-Mg par l'infiltration de l'électrolyte dans les piqûres.

Le revêtement Al-Mg/Al-Mn 30 nm présente également une stabilisation du potentiel d'abandon au cours de l'immersion à des valeurs proches du potentiel de piqûres. La résistance de polarisation augmente en début d'immersion, indiquant une passivation du revêtement, puis décroît à partir de 6h. Cette augmentation de la réactivité est liée à la propagation de piqûres au sein du revêtement.

Enfin, le revêtement Al-Mg/Al-Mn 15 nm a un potentiel d'abandon qui décroît jusqu'à -0,85 V/ECS puis se stabilise autour de cette valeur. Simultanément, la résistance de polarisation décroît pendant la durée de l'immersion. La chute du potentiel et la diminution de la résistance de polarisation sont liées à une dissolution des couches internes Al-Mg lors de la propagation des piqûres au sein du revêtement.

La figure 4.48 présente les évolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation des architectures multicouches Al-Mn/Al-Mg. Pendant le début de l'immersion, les potentiels des revêtements suivent tous la même évolution. Ils s'anoblissent depuis des valeurs proches de -1 V/ECS pour atteindre des valeurs proches de -0,73 V/ECS (sauf pour le revêtement Al-Mn/Al-Mg 120 nm dont le potentiel atteint la valeur de -0,84 V/ECS). Les revêtements présentent également de faibles valeurs de résistance de polarisation. Ces deux évolutions en début d'immersion traduisent une dissolution de la couche externe Al-Mg.

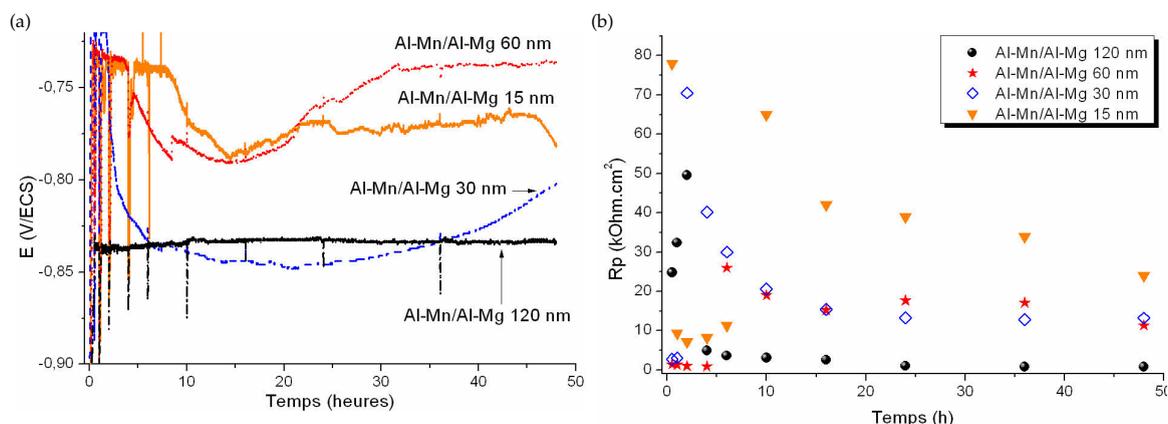


Figure 4.48 – Evolutions du potentiel d’abandon (a) et de la résistance de polarisation (b) des architectures multicouches Al-Mn/Al-Mg.

Lors de la suite de l’immersion, le potentiel d’abandon du revêtement Al-Mn/Al-Mg 120 nm reste constant tandis que la résistance de polarisation augmente (jusqu’à 2h d’immersion) puis diminue. Cette évolution indique une passivation du revêtement lorsque la dissolution de la couche Al-Mg laisse apparaître la couche Al-Mn sous-jacente. Par la suite, des piqûres peuvent se propager au sein du revêtement, et entraîner une dissolution préférentielle des couches Al-Mg.

Les revêtements Al-Mn/Al-Mg 60, 30 et 15 nm ont des comportements similaires. Le potentiel est constant autour de -0,74 V/ECS puis décroît après un certain temps d’immersion. Cette évolution est liée à une augmentation de la résistance de polarisation, traduisant une passivation du revêtement. Ultérieurement, le film passif formé en surface se rompt, provoquant une initiation de piqûres, ce qui implique une diminution de la résistance de polarisation et éventuellement un anoblissement du potentiel.

En considérant l’évolution des résistances de polarisation des revêtements Al-Mn/Al-Mg ou Al-Mg/Al-Mn, il se révèle que leurs valeurs augmentent lorsque la période diminue. Cette augmentation est liée à la réactivité des revêtements qui est de plus en plus contrôlée par les couches Al-Mn. En effet, en diminuant la période, les premières couches Al-Mg accessibles à l’électrolyte vont être plus rapidement dégradées. Une plus grande surface de couche Al-Mn sera alors en contact avec la solution. En effet plus la période diminue plus les couches ont une faible épaisseur. Lors de la propagation des piqûres, la dissolution des couches Al-Mg sera alors plus rapide.

Des observations couplées à des analyses MEB/EDS ont été réalisées en surface des échantillons après immersion. Les observations montrent la présence de piqûres en surface des revêtements, comme suggéré précédemment. Les observations MEB révèlent plusieurs phénomènes sur l’ensemble des revêtements. Les piqûres formées sont de morphologie circulaire, et présentent des fissures avec éventuellement des délaminations. Des analyses faites aux endroits ayant subi une délamination laissent apparaître le substrat en dessous des couches qui restent, mais aucun produit de corrosion du fer n’est détecté. Au sein des piqûres, le magnésium n’apparaît pas, indiquant qu’il est complètement dissout. L’hypothèse d’une dissolution préférentielle des couches Al-Mg impliquant une délamination du revêtement est donc confirmée. Si le magnésium n’est pas présent dans les piqûres, des produits de corrosion du manganèse sont en revanche observés au centre des piqûres. Ces produits de corrosion se présentent sous la forme de nodules et de filaments (figure 4.49). En dehors des piqûres, la composition de l’architecture multicouches n’est pas modifiée de manière importante.

4.2 Architectures multicouches étudiées

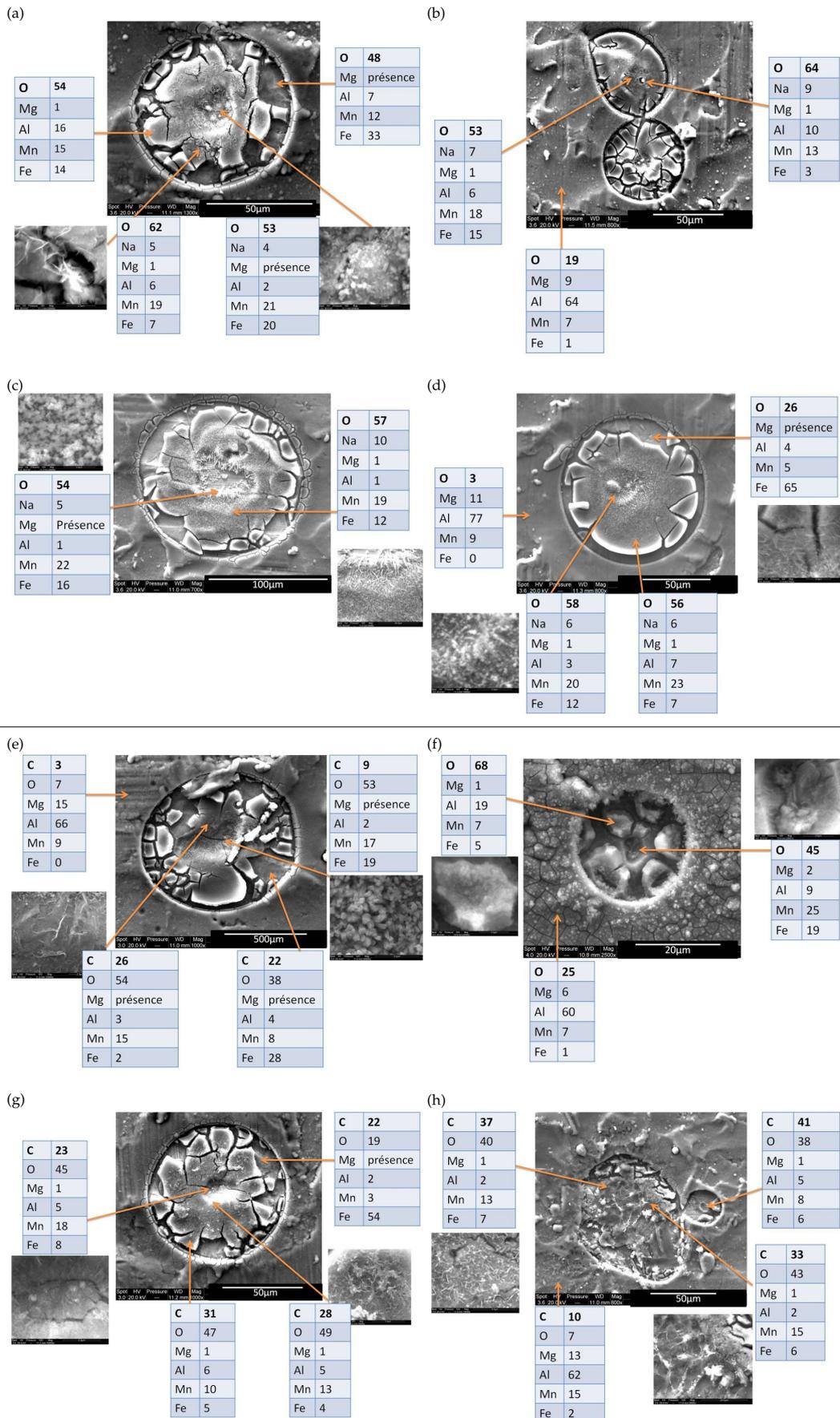


Figure 4.49 – Observations MEB et analyses EDS de piqûres en surface des revêtements Al-Mg/Al-Mn 120 nm (a), 60 nm (b), 30 nm (c) et 15 nm (d) et Al-Mn/Al-Mg 120 nm (e), 60 nm (f), 30 nm (g) et 15 nm (h)

Des analyses Raman ont été réalisées sur chacun des revêtements Al-Mn/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mn après immersion de 48h. Sur chaque revêtement, un minimum de dix piqûres ont été analysées. Les analyses montrent la présence de boémite et de haussmanite Mn_3O_4 (figure 4.50). Ces deux espèces ont été trouvées en proportions égales lors des analyses. Ces analyses confirment la présence d'oxydes de manganèse et d'oxydes d'aluminium dans les piqûres.

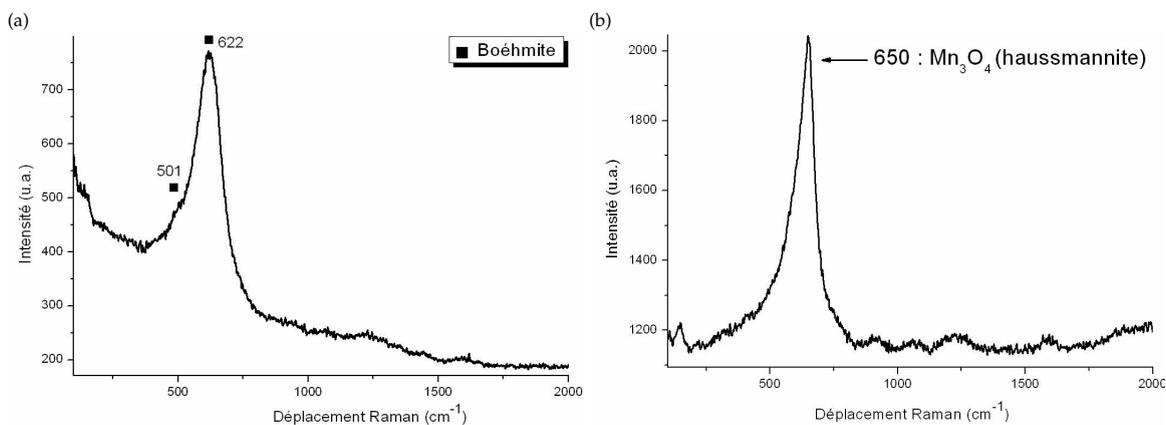


Figure 4.50 – Spectres Raman de boémite (a) et de haussmanite (b) obtenus sur deux piqûres en surface du revêtement Al-Mn/Al-Mg 60 nm.

Afin de vérifier une dissolution préférentielle du magnésium, notamment dans les zones de corrosion localisée, des analyses ICP ont également été effectuées sur un prélèvement d'une solution corrosive lors d'un essai d'immersion de 48h. Il est donc important de considérer que ces analyses ne sont pas forcément représentatives mais donnent un aperçu de la composition des solutions après immersion. Les éléments analysés sont : Al, Mg, Mn, Fe. Le tableau 4.5 présente les résultats, et le magnésium est présent en solution dans des quantités bien plus importantes que l'aluminium, le manganèse ou le fer. Lors de la corrosion du revêtement en solution saline à pH = 7, le magnésium ne forme pas de produits de corrosion stable contrairement au manganèse et à l'aluminium. En effet, il faut un pH supérieur à 10 pour que l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ puisse se former [Song 97].

Tableau 4.5 – Résultats des analyses ICP sur une solution d'immersion.

	Concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Al	100
Mn	50
Fe	50
Mg	500

Aucun produit de corrosion du fer n'étant observé en surface des revêtements multicouches Al-Mn/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mn, ceux-ci gardent donc leur caractère sacrificiel pendant l'immersion.

Grâce aux analyses réalisées sur les revêtements après immersion de 48h, le mécanisme de corrosion proposé ci-dessus peut être ajusté. En effet, la dissolution des couches Al-Mg n'est pas uniforme mais plutôt localisée, avec une dissolution préférentielle du magnésium. Cette dissolution n'intervient que dans les piqûres en raison de l'acidité qui y est présente. En dehors des piqûres, la présence du film passif limite cette corrosion sélective. Une nouvelle

proposition de mécanisme de corrosion est présentée en figure 4.51. La figure présente uniquement les architectures avec une période de 15 nm, mais ce mécanisme de corrosion peut être appliqué à des périodes plus élevées. Lors de la corrosion du revêtement, des piqûres se forment en surface de celui-ci. L'électrolyte va par la suite s'infiltrer au sein du revêtement, et le magnésium va se dissoudre préférentiellement. Lorsque tout le magnésium est dissout à l'intérieur de la piqûre, les couches Al-Mn commencent à se corroder et des produits de corrosion du manganèse se forment.

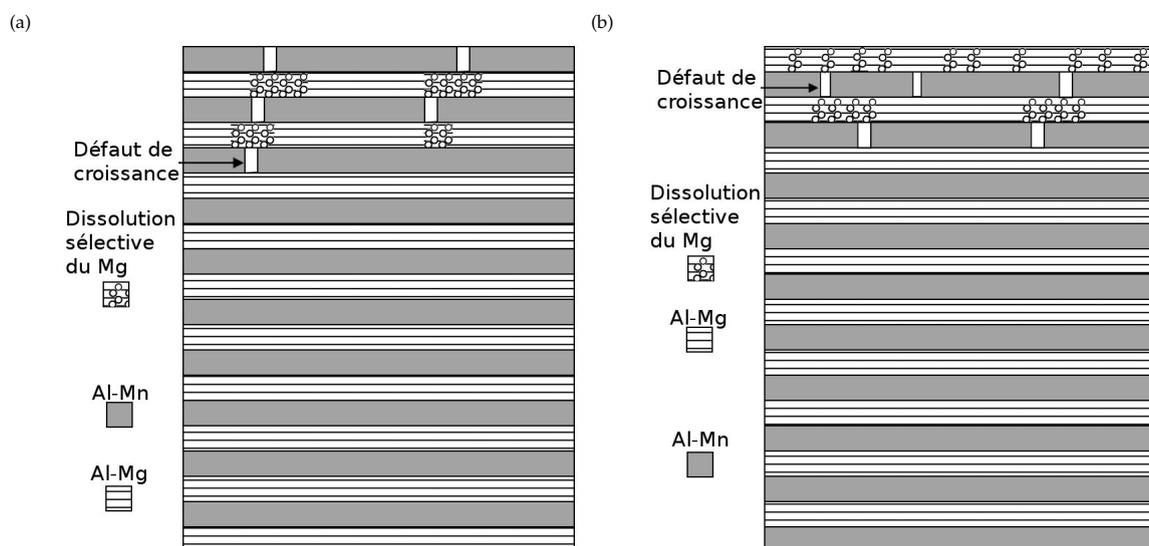


Figure 4.51 – Proposition d'un mécanisme de corrosion pour les revêtements Al-Mg/Al-Mn (a) et Al-Mn/Al-Mg (b).

4.2.2.3 Bilan des deux architectures

Deux architectures Al-Mo/Al-Mg et Al-Mn/Al-Mg ont été étudiées et toutes deux présentent des propriétés mécaniques intéressantes par rapport à l'aluminium pur. Concernant les propriétés électrochimiques de ces deux architectures, elles sont liées à une dissolution du magnésium au travers des défauts du revêtement. Pour les architectures Al-Mo/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mo, la corrosion est de type généralisé alors que cette architecture combine deux alliages ayant des processus de corrosion différents. L'alliage Al-Mo présente une corrosion de type généralisé tandis que l'alliage Al-Mg présente une corrosion de type localisé. Pour ces deux architectures, le potentiel de corrosion a tendance à s'anoblir lorsque la période diminue.

Les architectures Al-Mn/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mn combinent deux alliages avec une corrosion de type localisé, et la corrosion de celles-ci est également de type localisé. Pour ces architectures, aucune relation simple ne peut être faite entre la période et l'évolution du potentiel de corrosion. En revanche le potentiel de piqûres a tendance à s'anoblir lorsque la période diminue.

Toutes ces architectures sont sacrificielles par rapport à l'acier. Les architectures Al-Mo/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mo ne conservent pas ce caractère sacrificiel au cours d'une immersion de 48h. Les architectures Al-Mn/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mn, en revanche conservent ce caractère au cours d'une immersion de 48h. Leur résistance de polarisation a tendance à augmenter lorsque la période diminue. Ce phénomène est lié à un contrôle plus important de la réactivité par les couches Al-Mn, du fait d'une dissolution plus rapide des couches Al-Mg.

4.3 BILAN GLOBAL DES ARCHITECTURES MULTICOUCHES

Plusieurs architectures multicouches ont été étudiées dans ce chapitre. Les architectures multicouches Al/Mn présentent des propriétés intéressantes pour la protection des aciers mais les potentiels de corrosion sont très négatifs, ce qui pourrait favoriser la réaction d'évolution de l'hydrogène et fragiliser le substrat. Les architectures multicouches Al-Mn/Al-Gd pourraient également être intéressantes mais l'anoblissement du potentiel de piqûres lorsque la période diminue pourrait réduire la durée du caractère sacrificiel de ces architectures.

Les architectures Al-Zn/Al-Mo et Al-Mo/Al-Mg présentent de bonnes propriétés mécaniques et électrochimiques, mais leur caractère sacrificiel n'est pas conservé lors d'immersions de 48h.

Enfin, les architectures Al-Mn/Al-Mg présentent à la fois de bonnes propriétés mécaniques (≈ 400 HV) et de bonnes propriétés électrochimiques. Par ailleurs, leur caractère sacrificiel par rapport à l'acier est conservé lors de l'immersion. Ces architectures possèdent donc la meilleure combinaison de propriétés. Dans la suite de cette étude, l'architecture Al-Mn/Al-Mg 15 nm est considérée comme la meilleure architecture, compte tenu de son caractère sacrificiel, de ses bonnes propriétés mécaniques et de sa nanostructuration. Une étude plus poussée sur cette architecture va être faite pour déterminer si cette architecture peut supporter d'être appliquée sur un matériau avant la mise en forme de ce dernier.

Bibliographie

- [Barshilia 04a] C. Barshilia, M. Surya Prakash, A. Poojari & K.S. Rajma, *Corrosion behavior of nanolayered TiN/NbN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering process. Thin Solid Films*, **460** (2004), 133–142.
- [Barshilia 04b] H.C. Barshilia & K.S. Rajam, *Structure and properties of reactive DC magnetron sputtered TiN/NbN hard superlattices. Surface and Coatings Technology*, **183** (2004), 174–183.
- [Barshilia 06] H.C. Barshilia, K.S. Rajam, A. Jain, K. Gopinadhan & S. Chaudhary, *A comparative study on the structure and properties of nanolayered TiN/NbN and TiAlN/TiN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering. Thin Solid Films*, **503** (2006), 158–166.
- [Buciuman 98] F. Buciuman, F. Patcas, R. Cracium & D.R.T. Zahn, *Vibrational spectroscopy of bulk and supported manganese oxides. Physical Chemistry Chemical Physics*, **1** (1998), 185–190.
- [Charrier 97] C. Charrier, P. Jacquot, E. Denisse, J.P. Millet & H. Mazille, *Al and Ti/Al multilayer PVD coatings for enhanced corrosion resistance. Surface and Coatings Technology*, **90** (1997), 29–34.
- [Dobrzanski 03] L.A. Dobrzanski, K. Lukaszowicz & A. Kriz, *Properties of the multi-layer Ti/CrN and Ti/TiAlN coatings deposited with the PVD technique onto the brass substrate. Journal of Materials Processing Technology*, **143-144** (2003), 832–837.
- [Fei 06] J-Y. Fei & G.D. Wilcox, *Electrodeposition of zinc/nickel compositionally modulated multilayer coatings and their corrosion behaviours. Surface and Coatings Technology*, **200** (2006), 3533–3539.
- [Herranen 98] M. Herranen, U. Wiklund, J.-O. Carlsson & S. Hogmark, *Corrosion behaviour of Ti/TiN multilayer coated tool steel. Surface and Coatings Technology*, **99** (1998), 191–196.
- [Lide 95] David R. Lide. *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, USA, Boca Raton, Florida, 1994-1995.
- [Liu 08] M.X. Liu, F. Maa, P. Huanga, J.M. Zhang & K.W. Xu, *Scale dependent plastic deformation of nano-multilayers with competitive effects of interphase boundary and grain boundary. Materials Science and Engineering A*, **477** (2008), 295–299.
- [Nakayama 95] T. Nakayama, K. Yamamoto, H. Satoh & T. Konno, *Structure and corrosion properties of Al/Si and Fe/Zr multilayers. Materials Science and Engineering A*, **198** (1995), 19–24.
- [Nordin 99] M. Nordin, M. Herranen & S. Hogmark, *Influence of lamellae thickness on the corrosion behaviour of multilayered PVD TiN/CrN coatings. Thin Solid Films*, **348** (1999), 202–209.
- [Santana 04] A.E. Santana, A. Karimia, V.H. Derflingerb & A. Schütze, *Microstructure and mechanical behavior of TiAlCrN multilayer thin films. Surface and Coatings Technology*, **177-178** (2004), 334–340.
- [Song 97] G. Song, A. Atrens, D. St John & Y. Li, *The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1N NaCl. Nanostructured Materials*, **39**(5) (1997), 855–875.
- [Yashar 99] P.C. Yashar & W.D. Sproul, *Nanometer scale multilayered hard coatings. Vacuum*, **55** (1999), 179–190.

Chapitre 5

5.1	Déformation du substrat acier non revêtu	161
5.2	Etude de la déformation du substrat revêtu d'aluminium	162
5.3	Etude de la déformation du substrat revêtu de l'architecture multicouches Al-Mn/Al-Mg 320 cycles	166
5.4	Etude de la réactivité des revêtements après déformation	170
5.4.1	Propriétés électrochimiques	170
5.4.2	Immersion de 48h	172
5.5	Conclusion	177

Etude de la réactivité d'une architecture multicouches après déformation

Le but de cette étude est de déterminer si le revêtement peut être déposé sur acier avant la mise en forme de ce dernier sans perdre les propriétés décrites précédemment. Des éprouvettes de traction ont été usinées par électroérosion et ensuite revêtues d'aluminium pur ou du revêtement multicouches Al-Mn/Al-Mg 15 nm. Ces éprouvettes sont ensuite déformées puis la réactivité électrochimique est évaluée au moyen de courbes de polarisation et/ou lors d'immersions de 48h. Ces tests permettront d'établir si le caractère sacrificiel de l'architecture multicouches choisie est conservé après déformation. Cinq taux de déformation ont été choisis : 2,5 ; 5 ; 10 ; 15 et 20 %.

5.1 DÉFORMATION DU SUBSTRAT ACIER NON REVÊTU

La figure 5.1 présente la courbe de traction de l'acier brut conduite jusqu'à 20 % de déformation.

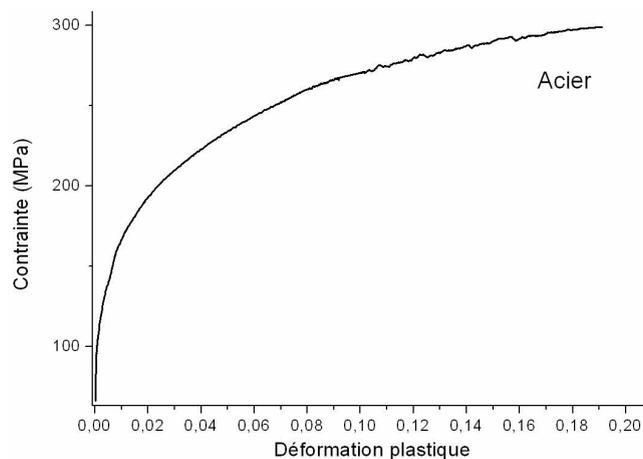


Figure 5.1 – Courbe de traction de l'acier non revêtu.

Grâce à ces données, il est possible de calculer le taux d'écrouissage de l'acier θ :

$$\theta = \frac{d\sigma}{d\epsilon_p} \quad (V.1)$$

La figure 5.2 présente l'évolution du taux d'écrouissage en fonction de la déformation plastique (a) et de la contrainte (b). Ces deux représentations permettent de définir deux stades d'écrouissage : un stade transitoire et un stade continu. Au cours du premier stade, le taux d'écrouissage diminue en fonction de la déformation. Ceci correspond à un glissement facile des grains entre eux. Lors du deuxième stade, le taux d'écrouissage diminue de manière moins brutale en fonction de la déformation. Ce phénomène s'explique par une multiplication des dislocations [Stainier 02].

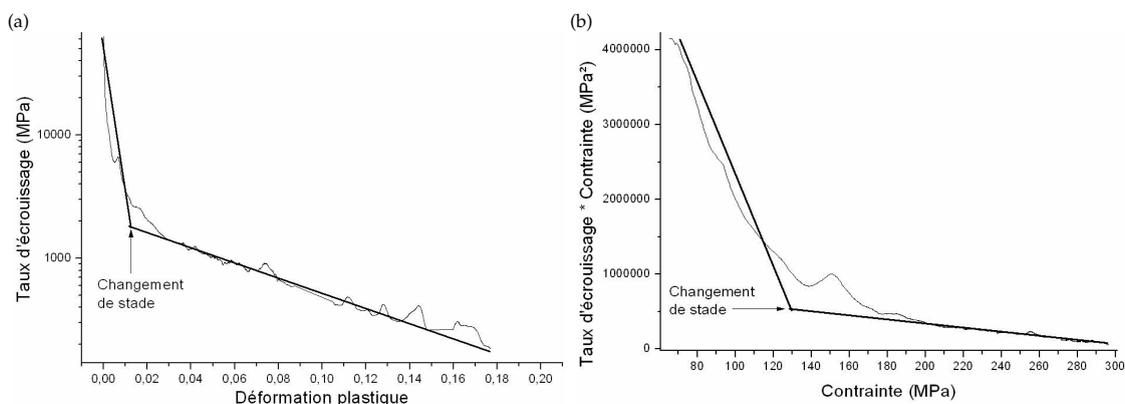


Figure 5.2 – Taux d'écroûissage de l'acier en fonction de la déformation plastique (a) et de la contrainte (b).

Il est possible de définir un taux d'écroûissage, une contrainte et une déformation plastique transitoire correspondants à ce changement de stade. Les valeurs de ces paramètres sont recensées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 – Valeurs des paramètres délimitant le stade transitoire et le stade continu.

Paramètre	Valeur
ϵ_{p_t}	$0,0049 \pm 0,0002$
σ_t (MPa)	112 ± 20
θ_t (MPa)	6007 ± 70

Une éprouvette d'acier a été déformée *in situ* uniaxialement jusqu'à la rupture pour observer l'évolution de la surface de l'éprouvette pendant la déformation. Des bandes de glissement émergent à partir de 30% de déformation. La figure 5.3 présente une observation de celles-ci à 40% de déformation. Des fissures apparaissent également le long de ces bandes. La rupture de l'éprouvette se fait pour un taux de déformation de 52%.

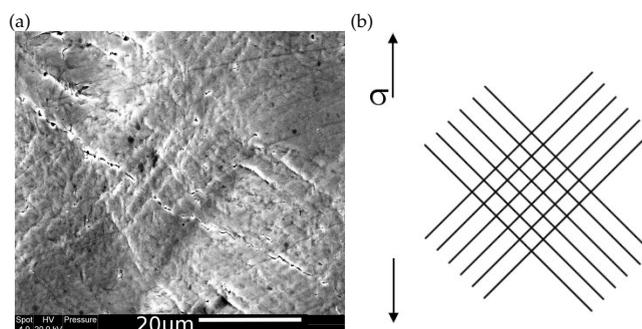


Figure 5.3 – Observation MEB de l'apparition de bandes de glissement sur l'acier (a) et schéma représentant les bandes de glissement et le sens de traction (b).

5.2 ETUDE DE LA DÉFORMATION DU SUBSTRAT REVÊTU D'ALUMINIUM

Pour étudier le comportement de notre matériau de référence, des revêtements d'aluminium ont été déposés sur des éprouvettes de traction. L'épaisseur des revêtements est de $5 \mu\text{m}$ tandis que l'épaisseur des substrats acier est de $800 \mu\text{m}$.

La figure 5.4 présente les courbes de traction de l'acier revêtu d'aluminium et de l'acier non revêtu. Cette figure montre un écrouissage plus important pour l'éprouvette revêtue d'aluminium en début de déformation. Par la suite, le décalage en contrainte est maintenu (environ 15 MPa). Ce phénomène est reproductible sur plusieurs essais de traction. En revanche, l'écrouissage dans la suite de la déformation est similaire avec et sans revêtement. Le durcissement observé pour l'éprouvette revêtue d'aluminium par rapport à l'éprouvette non revêtue peut être lié à un effet barrière du revêtement ou à des contraintes qu'imposeraient ce dernier sur le substrat. Le durcissement peut également être lié à la nanostructuration du revêtement d'aluminium. Fan *et al.* ont modélisé l'effet d'un traitement de surface sur un film métallique. Ce traitement de surface a pour effet de réduire localement la taille de grains jusqu'à 60 nm. Ce traitement rend difficile la nucléation de dislocations au sein des grains de 60 nm. Pour accommoder la déformation appliquée, la contrainte est plus importante que pour les grains intérieurs qui ont une taille moyenne de 250 nm. Ce phénomène s'applique certainement à notre cas. En effet, le revêtement d'aluminium présente une taille de grains moyenne de 24 nm (chapitre 3 page 72), qui serait a priori une taille suffisante pour ralentir la nucléation des dislocations.

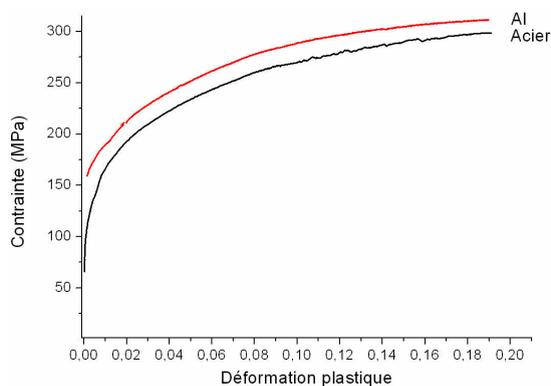


Figure 5.4 – Courbe de traction de l'acier revêtu d'aluminium comparée à celle de l'acier non revêtu.

La figure 5.5 présente l'évolution du taux d'écrouissage en fonction de la déformation plastique (a) et de la contrainte (b) dans le cas de l'éprouvette revêtue d'aluminium. Ces figures comportent deux stades, un stade transitoire et un stade continu comme dans le cas de l'acier non revêtu (figure 5.2).

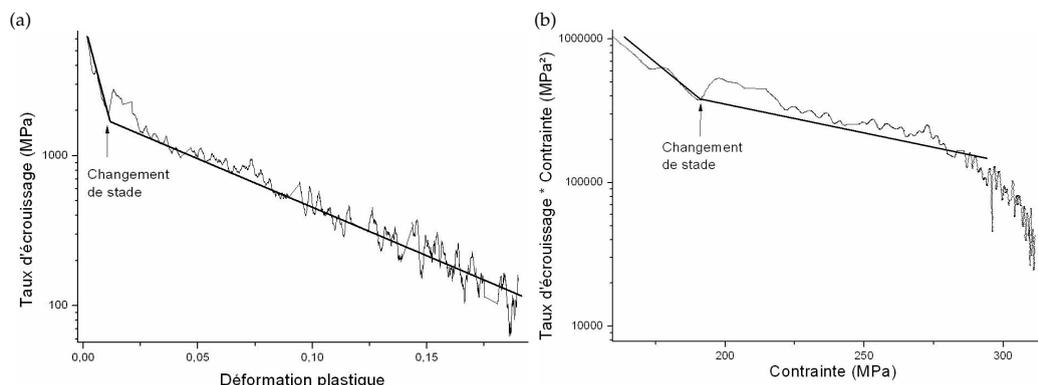


Figure 5.5 – Taux d'écrouissage de l'acier revêtu d'aluminium en fonction de la déformation plastique (a) et de la contrainte (b).

Le tableau 5.2 recense les valeurs des paramètres de déformation plastique, contrainte et taux d'écrouissage correspondant au changement de stade. La transition intervient pour une déformation plastique et une contrainte

appliquées plus importantes, mais un taux d'écroissage observé inférieur à celui observé pour l'acier. Cette évolution est peut-être liée à la nanostructuration du revêtement déposé sur l'acier.

Tableau 5.2 – Valeurs des paramètres délimitant le stade transitoire et le stade continu.

Paramètre	Valeur
ϵ_{p_t}	$0,01 \pm 0,0002$
σ_t (MPa)	197 ± 10
θ_t (MPa)	1908 ± 70

Une traction effectuée *in situ* sous MEB a été réalisée. Cette traction a permis de prendre des clichés de la surface de l'éprouvette grâce à des arrêts successifs de l'essai de traction. L'objectif est de visualiser l'évolution de l'état de surface des éprouvettes lors de la déformation. La figure 5.6 présente les observations réalisées pendant la déformation.

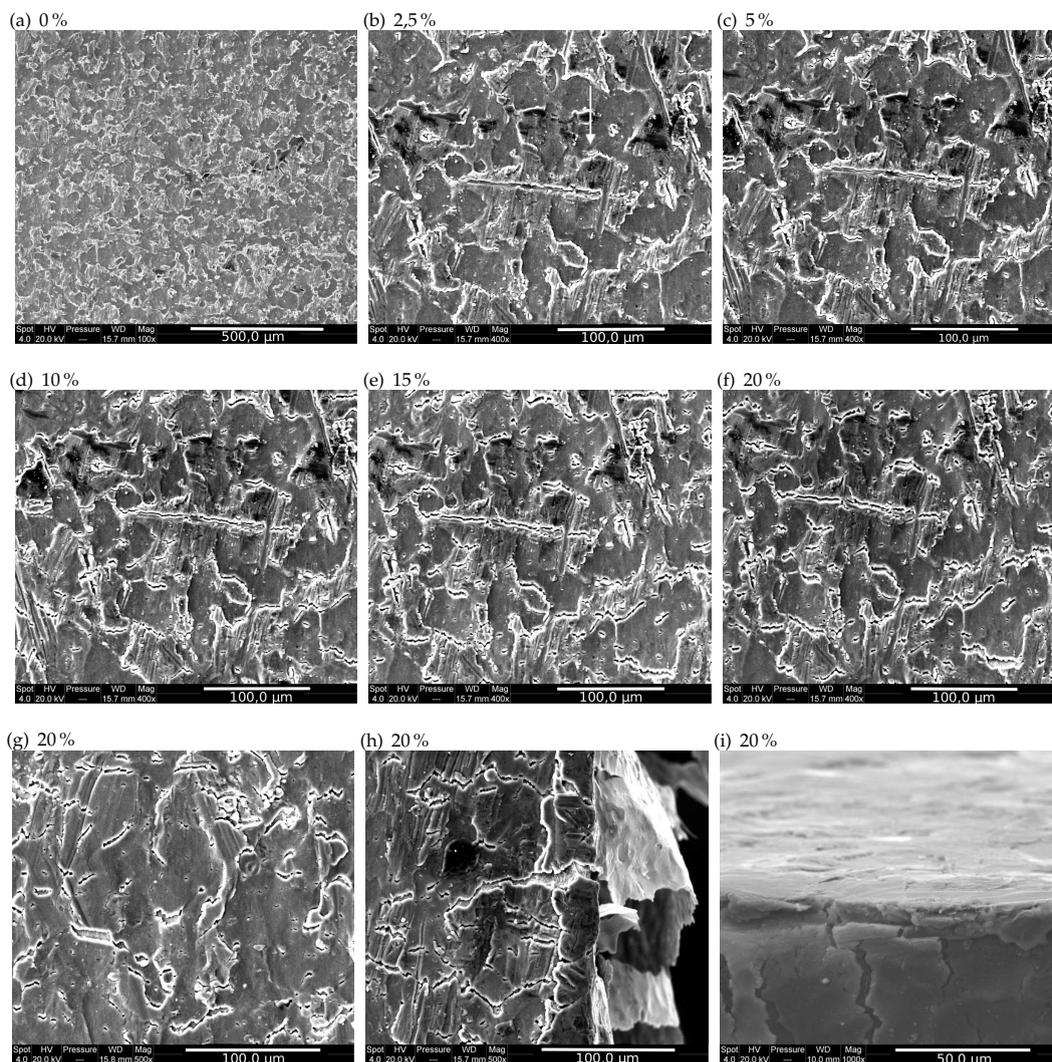


Figure 5.6 – Micrographies MEB du revêtement d'aluminium après déformation.

Ces images MEB montrent l'apparition de fissures dès 2,5% (flèche blanche sur la figure 5.6b). Entre 2,5 et 10% de déformation, de nouvelles fissures apparaissent et les fissures existantes s'allongent. Entre 10 et 20% de dé-

formation, aucune nouvelle fissure n'apparaît mais les fissures existantes s'allongent et s'élargissent. A 20% de déformation, l'élargissement des fissures est prononcé. Les figures 5.6 h et i sont des observations après déformation du côté de l'éprouvette (h) et de la tranche de l'éprouvette (i). Ces figures montrent une délamination du revêtement (figure 5.6 h) et la présence de fissures (figure 5.6 i) sur la tranche du revêtement.

La présence de fissures à partir de 2,5% de déformation prouve que l'hypothèse du durcissement lié à des contraintes imposées par le revêtement est questionnable. En effet, l'apparition de fissures entraînerait une relaxation des contraintes dans le revêtement et donc la disparition de l'effet durcissant. Ce dernier est donc un durcissement par effet barrière : les dislocations se retrouvent probablement piégées à l'interface substrat/revêtement. La figure 5.7 est un schéma montrant l'apparition de dislocations au sein du substrat. Ce schéma illustre la section de l'éprouvette avec le revêtement d'aluminium à gauche et l'acier à droite, avec la direction de traction verticale. Les dislocations coins sont représentées le long de bandes de glissement. Lorsque le revêtement fissure pendant la déformation, les dislocations peuvent émerger en surface du substrat.

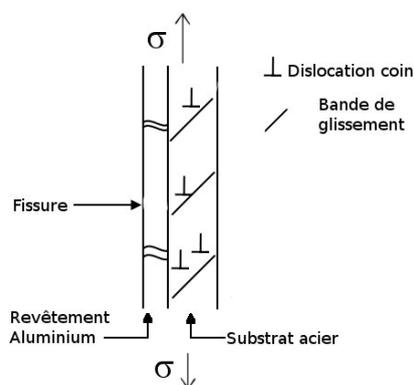


Figure 5.7 – Schéma de l'apparition de dislocations dans le système acier/aluminium.

La figure 5.8 présente l'évolution de la densité de fissures en surface du revêtement en fonction de la déformation. La densité moyenne de fissures en surface du revêtement est linéaire avec la déformation plastique jusqu'à 14%, puis la densité de fissures se stabilise. Une régression linéaire des premiers points du graphique donne un début de fissuration à 1,6% de déformation, ce qui est en accord avec la littérature. En effet, des auteurs ont montré que pour un aluminium nanocristallin, la déformation à la rupture est de 1,9% [Bonetti 97].

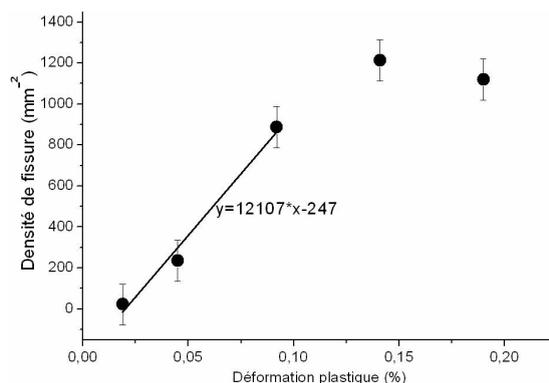


Figure 5.8 – Densité de fissures sur le revêtement d'aluminium déposé sur acier après déformation.

5.3 ETUDE DE LA DÉFORMATION DU SUBSTRAT REVÊTU DE L'ARCHITECTURE MULTICOUCHES AL-MN/AL-MG 320 CYCLES

L'architecture multicouches sélectionnée au chapitre 4 pour ses bonnes propriétés sacrificielles et mécaniques a été déposée sur des éprouvettes de traction. L'épaisseur du revêtement est de $5\ \mu\text{m}$ tandis que l'épaisseur de l'acier est de $800\ \mu\text{m}$. La figure 5.9 présente les courbes de traction de l'acier et du revêtement multicouches. Cette figure montre un écrouissage plus important en début de déformation pour l'éprouvette revêtue. Le décalage en contrainte est par la suite maintenu, mais l'écrouissage est similaire avec et sans revêtement. Les deux revêtements aluminium ou multicouches induisent tous deux un durcissement, et ce phénomène est reproductible sur plusieurs essais, mais il n'est pas réellement possible de les différencier en terme de comportement plastique. Le durcissement par effet barrière est constaté de manière similaire pour le revêtement multicouches et pour le revêtement aluminium, mais étant donné le nombre d'interfaces présentes dans le revêtement multicouches, il serait cohérent que le durcissement soit plus important. Il est possible que seule la première interface suffise pour bloquer les dislocations. Ainsi, la présence d'interfaces dans le revêtement n'est pas déterminante si les dislocations ne pénètrent pas le revêtement.

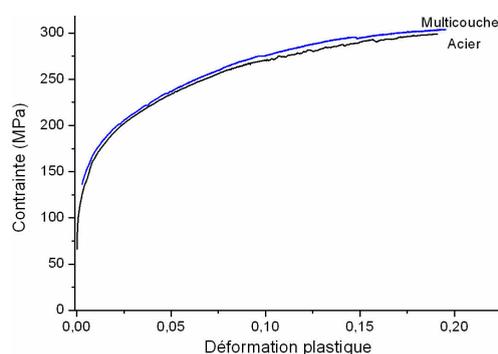


Figure 5.9 – Courbe de traction de l'acier revêtu du revêtement multicouches.

La figure 5.10 présente l'évolution du taux d'écrouissage en fonction de la déformation plastique et de la contrainte. Le taux d'écrouissage comporte un stade transitoire et un stade continu délimité par un changement de pente. Les paramètres correspondant au changement de stade sont présentés dans le tableau 5.3. Les valeurs correspondant au changement de stade sont similaires à celles du revêtement d'aluminium, avec une contrainte et une déformation plastique supérieures à celles de l'acier mais un taux d'écrouissage inférieur.

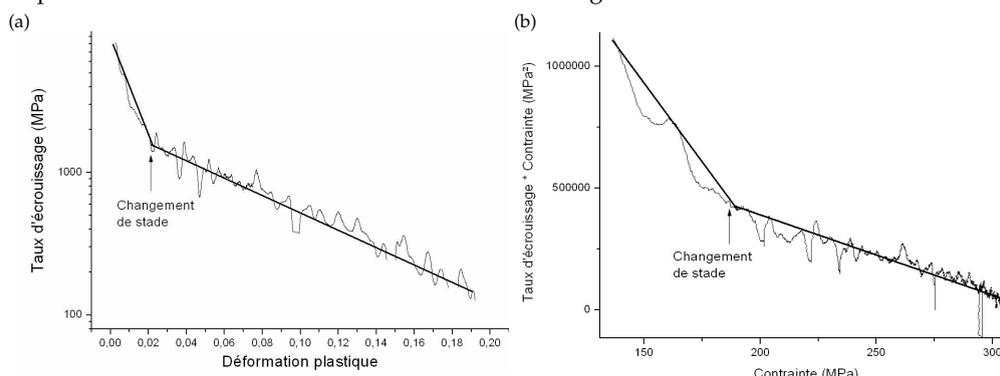


Figure 5.10 – Taux d'écrouissage de l'acier revêtu de l'architecture multicouches en fonction de la déformation plastique (a) et de la contrainte (b).

Tableau 5.3 – Valeurs des paramètres délimitant le stade transitoire et le stade continu.

Paramètre	Valeur
ϵ_{p_t}	$0,019 \pm 0,003$
σ_t (MPa)	190 ± 10
θ_t (MPa)	1800 ± 400

L'éprouvette revêtue de l'architecture multicouches a été déformée *in situ* sous MEB. Ceci a permis d'observer différents stades d'endommagement au moyen d'arrêts successifs de la déformation. La figure 5.11 présente l'état de surface de l'éprouvette pour différents taux de déformation.

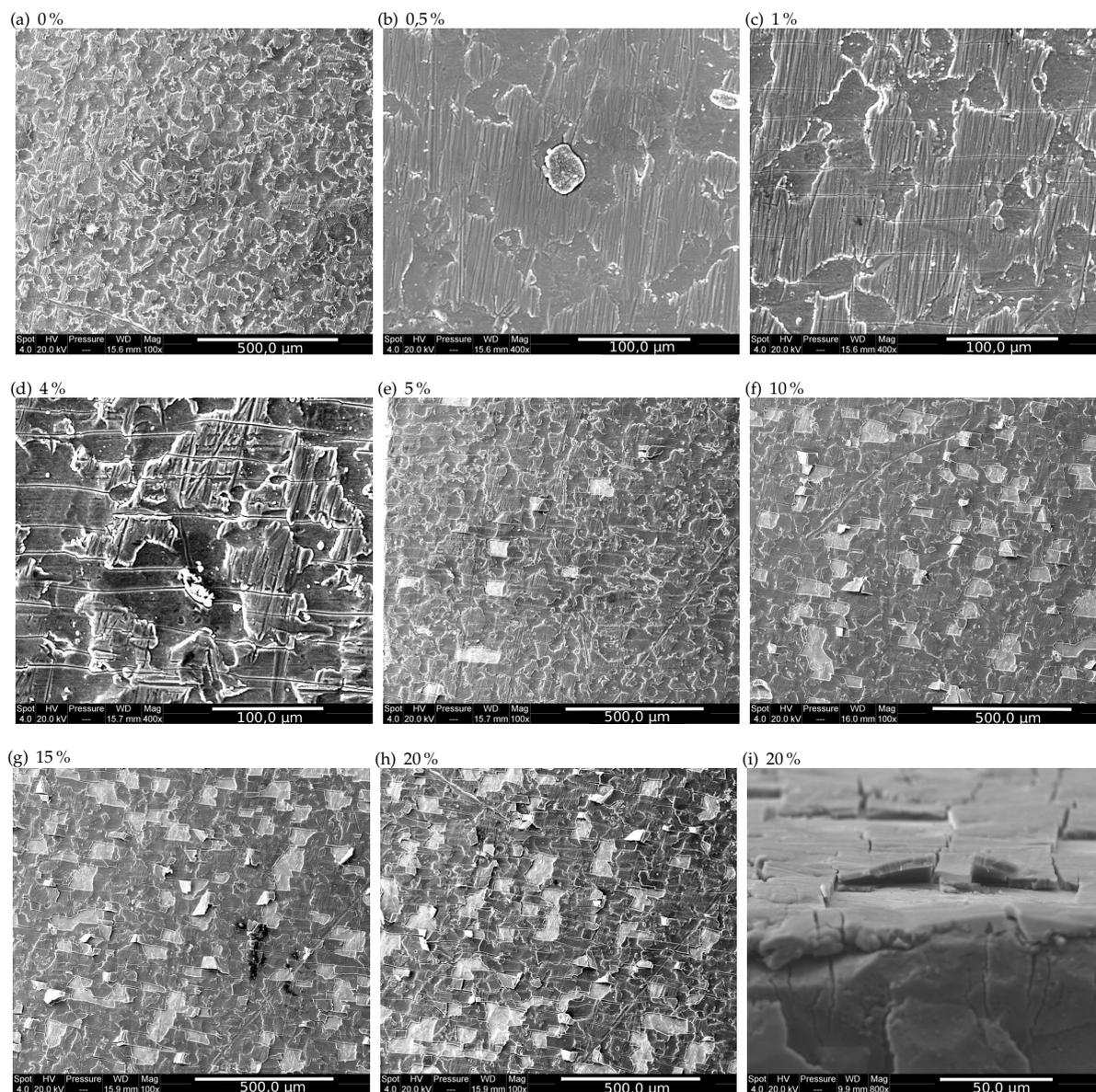


Figure 5.11 – Micrographies MEB du revêtement multicouches après déformation.

Des fissures apparaissent dès 1 % de déformation (figure 5.11c). Entre 1 et 4 % de déformation, de nouvelles fissures apparaissent et celles existant s'allongent. A partir de 5 % de déformation, les fissures coalescent et délimitent des zones de revêtement qui, sous le faisceau du MEB, se délaminent (figure 5.11e). Cette délamination continue entre

10 et 20 % de déformation (figures 5.11 g et h) et la surface de substrat nue augmente. La figure 5.11 i présente une observation après déformation de la tranche de l'éprouvette. Ces figures montrent la présence de fissures ainsi que la délamination du revêtement.

La figure 5.12 présente une évolution de l'état de surface global de l'éprouvette en fonction de la déformation. A 5 %, une délamination se produit et elle s'étend progressivement lorsque la déformation plastique augmente pour représenter après 20 % de déformation 50 % de la section utile de l'éprouvette.

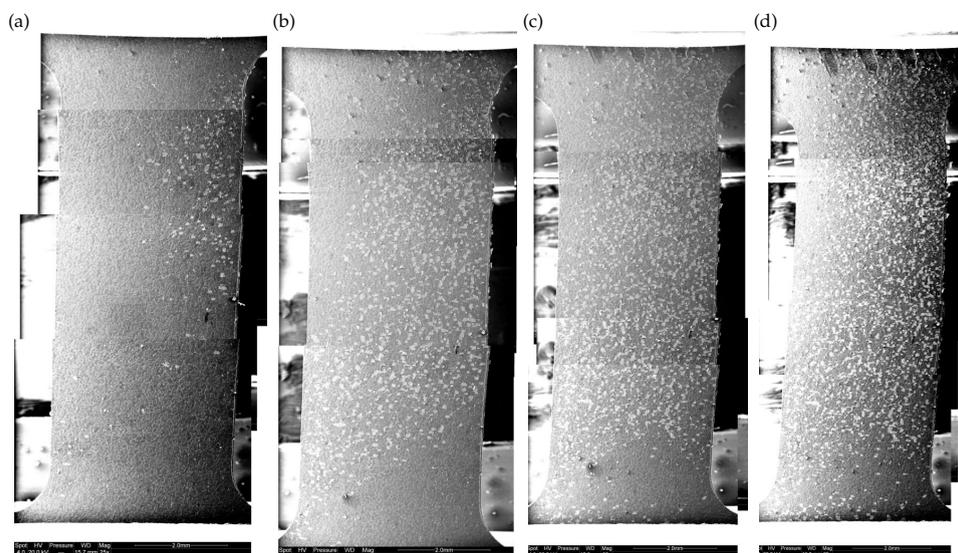


Figure 5.12 – Micrographies MEB de l'éprouvette de traction d'acier revêtu du multicouche après déformation 5 % (a), 10 % (b), 15 % (c) et 20 % (d).

L'apparition de fissures dans le revêtement indique à nouveau que le durcissement lié au revêtement est un durcissement par effet barrière. Comme pour le revêtement d'aluminium, l'apparition de fissures entraînerait une relaxation des contraintes qui se traduirait par une disparition du durcissement. Dans notre cas, les dislocations se retrouvent probablement bloquées à l'interface revêtement/substrat. Un schéma des dislocations est présenté en figure 5.13. Sur cette figure, une section de l'éprouvette est montrée avec sur la gauche le revêtement multicouche et sur la droite le substrat acier. Des dislocations coin sont illustrées le long de bandes de glissement, et ces dislocations vont être bloquées à l'interface substrat/revêtement. Lors de la fissuration du revêtement pendant la déformation, les dislocations situées en face des fissures vont pouvoir émerger en surface de l'acier.

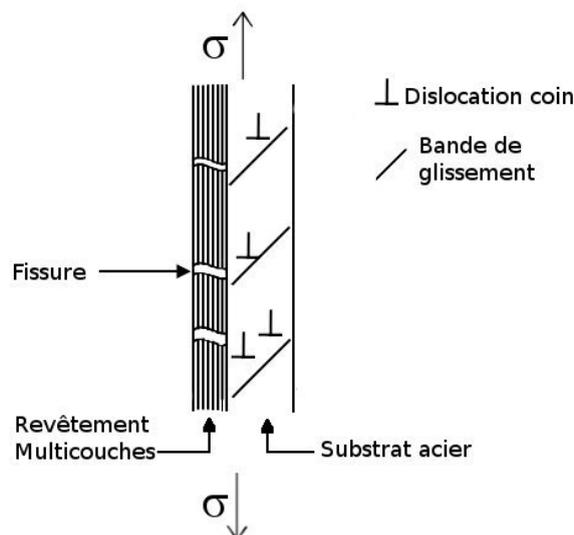


Figure 5.13 – Schéma du système revêtement multicouches/substrat acier avec apparition des dislocations dans le substrat.

La figure 5.14 montre l'évolution de la densité de fissures du revêtement multicouches. Au début de la déformation, la densité de fissures en surface du revêtement augmente linéairement. A partir de 5 %, les fissures coalescent ce qui implique une diminution de la densité de fissures en surface du revêtement. Par la suite, cette dernière augmente à nouveau. Une régression linéaire des premiers points indique un début de fissuration à 0,8 %, ce qui est plus faible que pour l'aluminium pur. Le revêtement multicouches est donc plus sensible à la déformation.

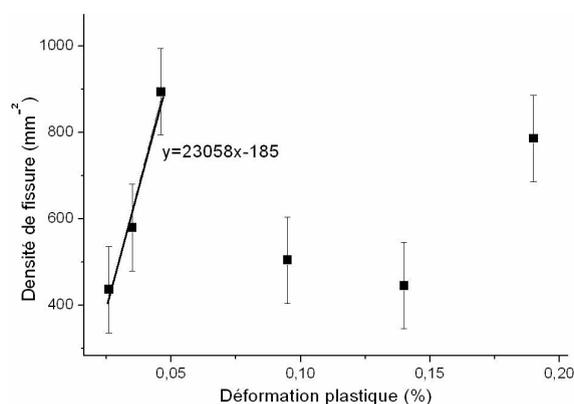


Figure 5.14 – Evolution de la densité de fissures en surface du revêtement multicouches en fonction de la déformation.

L'étude du comportement plastique du revêtement multicouches montre que le revêtement est endommagé à partir de 1 %, et qu'à partir de cette déformation la propagation des fissures est rapide. Le substrat acier pourra donc être rapidement atteint par l'électrolyte. Pour étudier l'effet de la déformation sur la réactivité du revêtement, différents taux de déformation ont été choisis. Ces taux correspondent à un domaine où le revêtement n'est pas endommagé (0,2 % et 0,5 %) et à un domaine où le revêtement est endommagé (1 % et 1,5 %). Pour l'aluminium, seuls deux taux de déformation ont été appliqués (0,5 % et 1,5 %), pour lesquels le revêtement n'est pas endommagé.

5.4 ETUDE DE LA RÉACTIVITÉ DES REVÊTEMENTS APRÈS DÉFORMATION

5.4.1 Propriétés électrochimiques

Les revêtements ont été déformés puis leurs propriétés électrochimiques ont été déterminées au moyen de courbes de polarisation. Deux courbes de polarisation du revêtement sont tracées en figure 5.15. L'allure des courbes de polarisation du revêtement d'aluminium déposé sur acier après déformation 0,5 % et 1 % est similaire, c'est pourquoi seule la courbe de polarisation de l'aluminium après déformation 0,5 % est présentée. L'aluminium après déformation ne comporte pas de palier de passivation. Comme vu précédemment, l'aluminium pour ces taux de déformation est dans un domaine plastique, susceptible de former des dislocations. Or les dislocations dans le domaine de passivation favorisent l'adsorption de l'ion OH^- , qui est une étape importante de la passivation [Sahal 06a]. Il est donc possible que le revêtement se passive rapidement lors de l'immersion préliminaire permettant la stabilisation du potentiel libre d'abandon. La corrosion localisée se produit pour des faibles surtensions anodiques après le potentiel de corrosion, ceci probablement en raison de la présence de nombreux défauts dans le film passif formé.

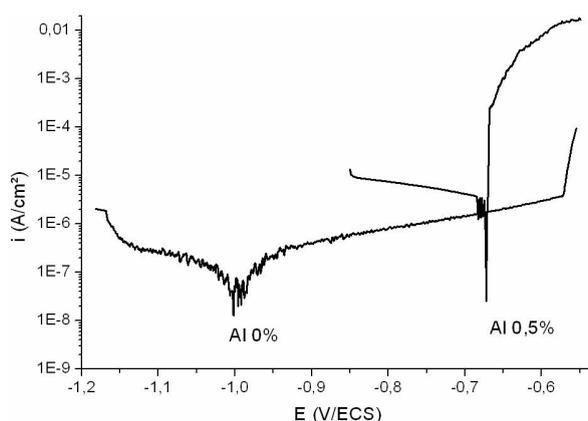


Figure 5.15 – Evolution des propriétés électrochimiques du revêtement aluminium en fonction de la déformation.

L'évolution des propriétés électrochimiques des revêtements d'aluminium en fonction de la déformation est présentée en figure 5.16. Le potentiel de corrosion s'anoblit jusqu'à des valeurs voisines de $-0,68 \text{ V/ECS}$ lorsque la déformation augmente, puis se stabilise autour de cette valeur. Le potentiel de piqûres se décale vers des valeurs plus négatives lorsque la déformation augmente, puis se stabilise également. La densité de courant de corrosion augmente avec la déformation. Ces évolutions sont directement liées à celle-ci. En effet, Sahal *et al.* [Sahal 04] ont montré que la déformation plastique du nickel polycristallin modifie la réactivité des surfaces. Les dislocations constituent des sites privilégiés d'adsorption, ce qui conduit à une augmentation des cinétiques de dissolution. L'évolution du potentiel, en revanche, n'est pas conforme à ce qui a été observé dans la littérature. En effet, Sahal *et al.* [Sahal 04] ont observé un décalage du potentiel vers des valeurs plus négatives lorsque la déformation augmente. Cependant, ces observations ont été faites pour du nickel polycristallin massif tandis que dans notre étude, le matériau étudié est une éprouvette d'acier revêtue d'aluminium. L'évolution du potentiel de corrosion est donc probablement liée à un micro-couplage galvanique qui se crée entre le revêtement d'aluminium et l'acier au cours

de la déformation.

L'évolution du potentiel de piqûres est également contraire à ce qui a été observé dans la littérature. Comme expliqué ci-dessus, le revêtement d'aluminium est probablement passivé au cours de l'heure d'immersion préliminaire à la courbe de polarisation. Elle peut également s'expliquer par un micro-couplage galvanique entre le substrat et le revêtement.

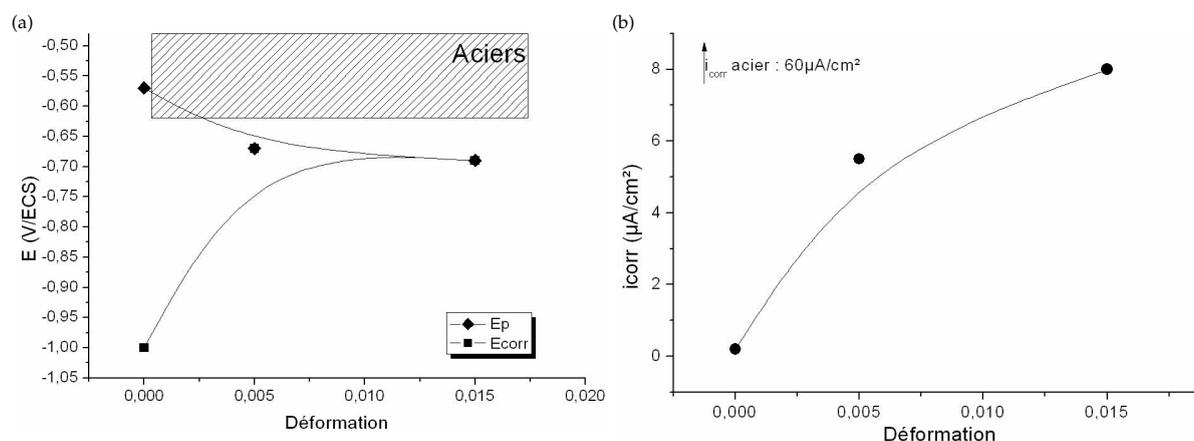


Figure 5.16 – Evolution des propriétés électrochimiques du revêtement aluminium en fonction de la déformation.

Les revêtements multicouches après déformation présentent deux allures de courbes de polarisation. Premièrement, une allure similaire à celle du revêtement non déformé, avec un palier de passivation suivi d'une augmentation rapide de la densité de courant de corrosion se traduisant par une corrosion de type localisé. Deuxièmement, une corrosion de type localisé sans palier de passivation la précédant, indiquant que le revêtement s'est passivé pendant l'heure d'immersion avant la courbe de polarisation. Les deux allures de courbes de polarisation sont présentées en figure 5.17.

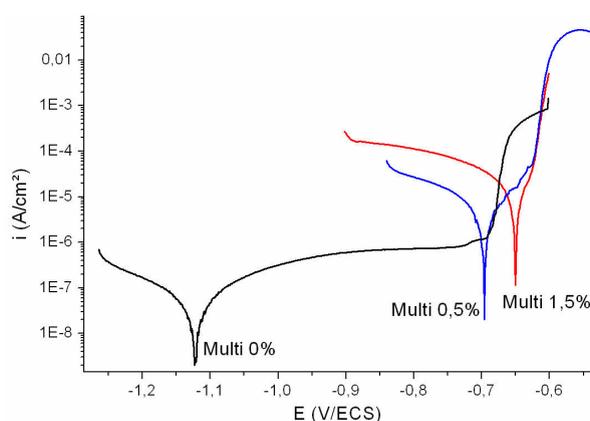


Figure 5.17 – Courbes de polarisation du revêtement multicouches avant déformation et après déformation 0,5%.

La figure 5.18 présente l'évolution des propriétés électrochimiques du revêtement multicouches déposé sur acier en fonction de la déformation. Le potentiel de corrosion s'anoblit de $-1,12 \text{ V}/\text{ECS}$ à $-0,68 \text{ V}/\text{ECS}$ lorsque la déformation augmente dans le domaine où le revêtement n'est pas endommagé, puis dans le domaine où il est endommagé, le potentiel de corrosion est peu modifié avec la déformation. Le potentiel de piqûres, en revanche, n'évolue pas

de manière significative avec la déformation. Il est légèrement anobli lorsque la déformation augmente. Cette évolution est contraire à ce qui a été observé par Sahal *et al.* et David *et al.* [Sahal 06b, Large 07]. Ces auteurs ont observé un décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives. Cependant leur milieu corrosif était une solution d'acide sulfurique qui défavorise la formation du film passif, ce qui n'est pas le cas ici. De plus, la mesure du potentiel de corrosion était réalisée dès l'application de déformation, sans stabilisation du potentiel avant la courbe de polarisation. Sahal *et al.* ont également montré que les dislocations constituent des sites privilégiés d'adsorption. Il est donc possible qu'un film passif se forme plus rapidement pendant l'heure de stabilisation du fait de la déformation plastique. Le potentiel de corrosion mesuré est donc plus noble que celui du revêtement non déformé. La densité de courant de corrosion augmente avec la déformation dans le domaine où le revêtement n'est pas endommagé. Ceci ne peut être expliqué par l'augmentation des cinétiques de dissolution par les dislocations. En effet, elles semblent être bloquées à l'interface revêtement/substrat, conduisant à une contrainte interne locale susceptible d'augmenter l'activité à la surface du revêtement. Lorsque des fissures apparaissent dans le revêtement, au niveau de ces dernières peuvent émerger les dislocations qui étaient à l'interface revêtement/substrat, diminuant ainsi la contrainte interne qui s'était créée. De plus, les fissures laissent apparaître localement le substrat, ce qui va entraîner un couplage galvanique entre le revêtement et le substrat. La réactivité de l'éprouvette est donc le résultat d'une compétition entre deux phénomènes antagonistes : la relaxation des contraintes par la fissuration du revêtement et le couplage galvanique entre le revêtement et le substrat. Globalement, la réactivité de l'éprouvette est donc une évolution complexe qui tient compte de la déformation (jusqu'à 0,8%) puis de la déformation et du couplage galvanique à partir de 0,8%.

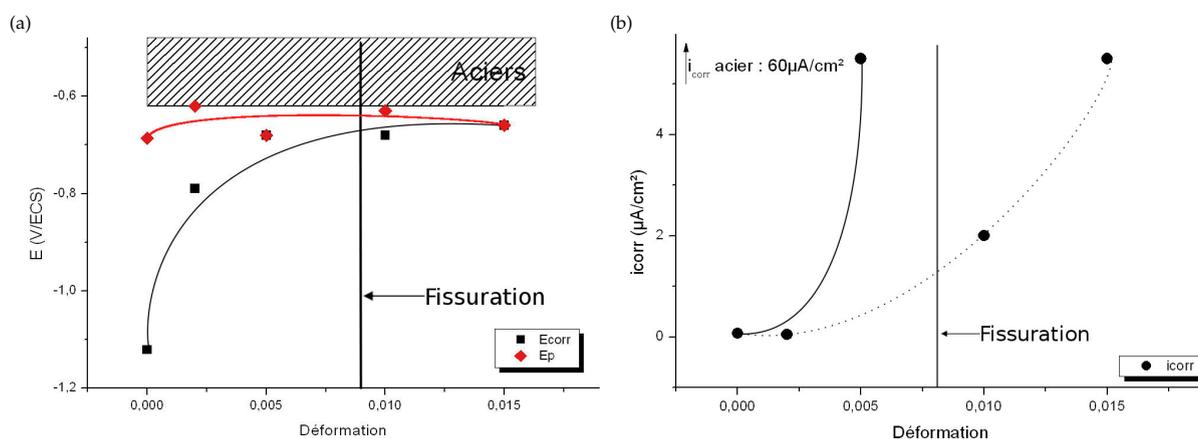


Figure 5.18 – Evolution des propriétés électrochimiques du revêtement multicouche en fonction de la déformation.

Tous les revêtements aluminium et multicouche sont sacrificiels après déformation jusqu'à 1,5% de déformation. Pour étudier la durabilité de ce caractère, des immersions de 48h ont été réalisées pour des déformations de 0,5 et 1,5%.

5.4.2 Immersions de 48h

La figure 5.19 présente les évolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation des revêtements d'aluminium avant et après déformation 0,5% et 1,5%. Les évolutions du potentiel d'abandon et de la résistance

de polarisation du revêtement avant déformation ont été décrites au chapitre 3 page 74. Ces évolutions traduisent une initiation de piqûres en surface du revêtement, puis une repassivation des piqûres et enfin une reprise de la piqûration, qui met localement le substrat à nu. Ceci va entraîner la corrosion du substrat.

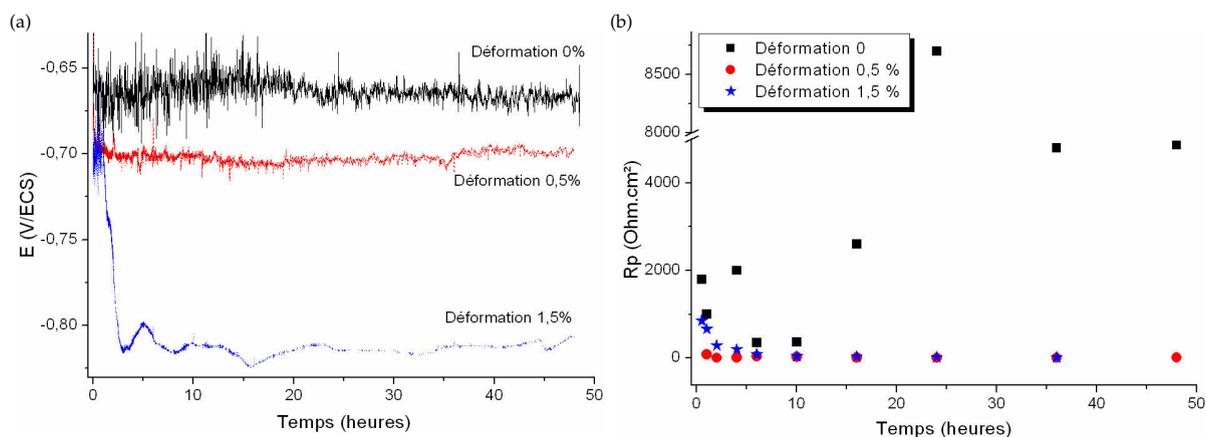


Figure 5.19 – Evolutions du potentiel d’abandon (a) et de la résistance de polarisation du revêtement d’aluminium avant et après déformation.

L'évolution du potentiel d'abandon du revêtement pour une déformation de 0,5 % est similaire à celle du revêtement avant déformation. Le potentiel est constant à des valeurs voisines de -0,70 V/ECS, ce qui est légèrement plus négatif que le potentiel de corrosion précédemment relevé lors des essais potentiodynamiques. La résistance de polarisation est constante à des valeurs très faibles. Ces évolutions indiquent une rupture du film passif en surface du revêtement et une dissolution de l'aluminium. Ceci peut mener à une apparition du substrat localement, et à une dissolution résiduelle de celui-ci. Des observations au microscope optique et au MEB effectuées après l'essai d'immersion sont présentées en figure 5.20. Elles montrent la présence d'un produit de corrosion noir en surface de l'échantillon (figure 5.20) et les analyses EDS indiquent que ce produit est un oxyde d'aluminium. En dehors de ce produit, le revêtement d'aluminium est oxydé, mais de manière moins importante. Ces analyses confirment le mode de dégradation qui vient d'être décrit.

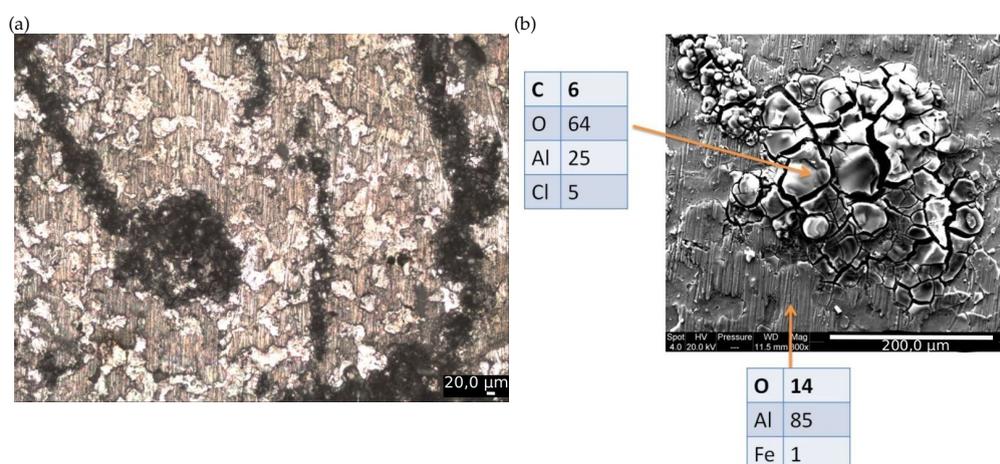


Figure 5.20 – Observations au microscope optique (a) et analyses MEB/EDS (%at.) en surface des revêtements aluminium (b) après déformation 0,5 % et immersion 48h.

Des analyses Raman attestent la présence de lépidocrocite en surface du revêtement (figure 5.21) indiquant une corrosion du substrat. Ce spectre sera la référence pour la lépidocrocite dans la suite de ce travail.

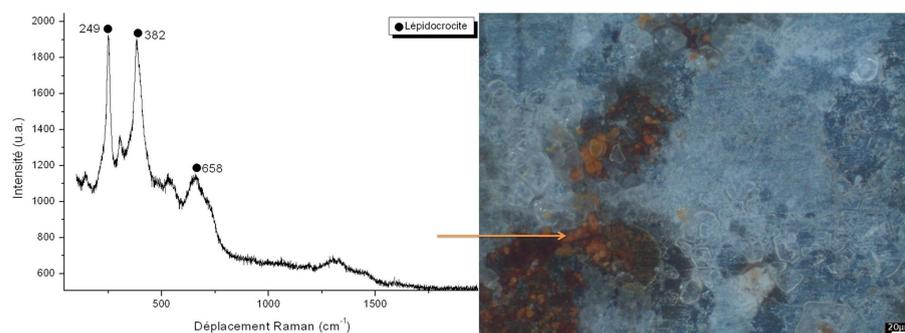


Figure 5.21 – Observations au microscope optique en lumière polarisée et analyses Raman de produits de corrosion du fer en surface de l’aluminium après déformation 0,5 % et immersion de 48h.

Les évolutions du potentiel d’abandon et de la résistance de polarisation du revêtement d’aluminium après déformation 1,5 % sont en revanche différentes de celles des revêtements d’aluminium non déformés et déformés à 0,5 %. Le potentiel se décale en début d’immersion vers des valeurs négatives puis se stabilise autour de -0,82 V/ECS. Cette évolution s’accompagne d’une décroissance puis d’une stabilisation de la résistance de polarisation à des valeurs très faibles. Ces deux évolutions traduisent une rupture du film passif conduisant à une corrosion de type localisé du revêtement. Cette corrosion peut mettre localement à nu le substrat, conduisant à cet endroit à une accélération de la dissolution du revêtement, et éventuellement une dissolution résiduelle du substrat. La figure 5.22a montre une micrographie optique en lumière polarisée de la surface du revêtement après immersion. Cette micrographie met en évidence la présence de plusieurs piqûres hémisphériques de taille supérieure à 50 μm (environ 100 μm). La forme des piqûres peut s’expliquer par un mécanisme de croissance de piqûres contrôlé par la diffusion (chapitre 1 page 25). La figure 5.22b présente une analyse MEB/EDS de la surface du revêtement après immersion. Celle-ci souligne une oxydation du revêtement en dehors des piqûres et une corrosion localisée qui peut localement mettre le substrat à nu. Des analyses Raman montrent également la présence de lépidocrocite en surface du revêtement.

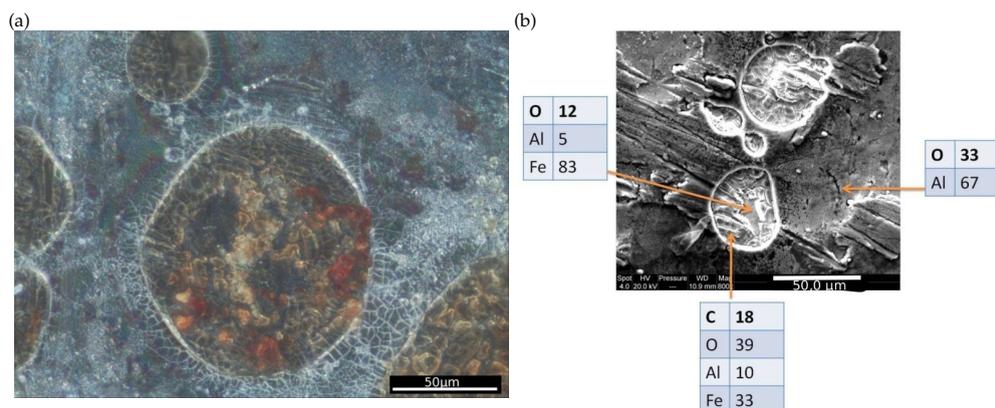


Figure 5.22 – Observation au microscope optique (a) et analyses MEB/EDS (b) en surface des revêtements aluminium après déformation 1,5 % après immersion de 48h.

La figure 5.23 présente les évolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation du revêtement multicouches avant et après déformation 0,5% et 1,5%. Le comportement du revêtement multicouches non déformé a été décrit au chapitre 4 page 153. Le potentiel est constant en début d'immersion à des valeurs proches du potentiel de piqûres du revêtement, tandis que la résistance de polarisation est faible, indiquant probablement un début de piqûration. Par la suite, le potentiel se décale vers des valeurs plus négatives et la résistance de polarisation augmente, indiquant une repassivation des piqûres. Enfin, la résistance de polarisation diminue et le potentiel s'anoblit, indiquant une reprise de la piqûration.

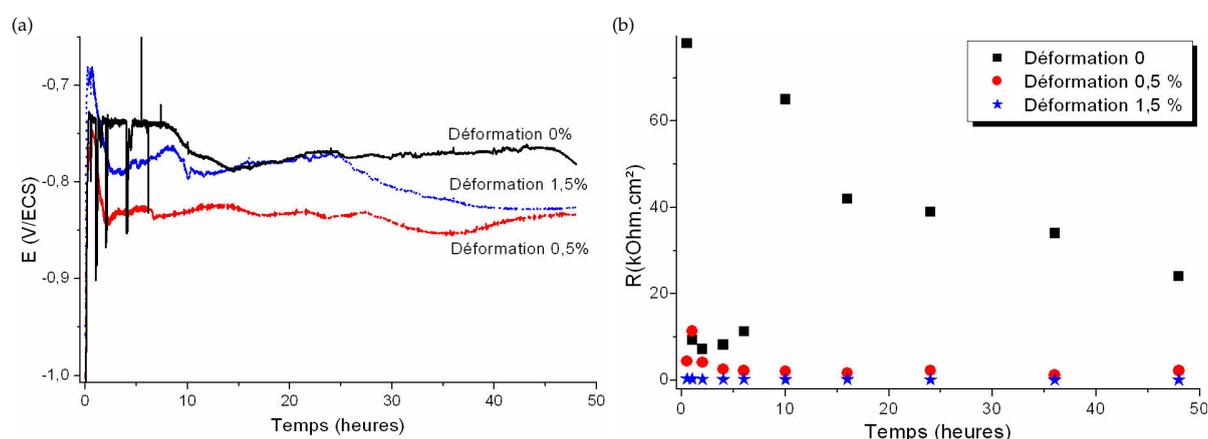


Figure 5.23 – Evolutions du potentiel d'abandon (a) et de la résistance de polarisation (b) du revêtement multicouches avant et après déformation.

Le potentiel du revêtement ayant subi une déformation 0,5% décroît en début d'immersion puis se stabilise autour d'une valeur proche de -0,84 V/ECS, tandis que la résistance de polarisation diminue tout au long de l'immersion. Ces évolutions traduisent une rupture du film passif conduisant à une corrosion localisée du revêtement. Des analyses MEB/EDS effectuées sur le revêtement après immersion et après 0,5% déformation sont présentées en figure 5.24.

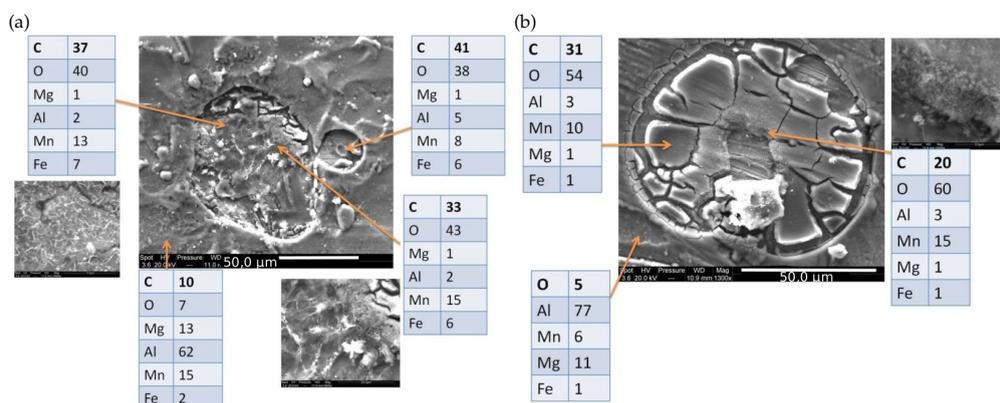


Figure 5.24 – Analyses MEB/EDS en surface des revêtements multicouches avant déformation (a) et après déformation 0,5% (b).

Ces analyses indiquent une corrosion localisée avec présence de produits de corrosion du manganèse. Le substrat

peut être localement mis à nu (figure 5.24b) pour le revêtement après déformation 0,5 %. Ceci est probablement dû à l'infiltration de l'électrolyte au sein du revêtement. Une dissolution préférentielle du magnésium est également observée. En dehors des zones de corrosion localisée, le revêtement est oxydé mais la composition de l'architecture est proche de la composition avant corrosion. Des analyses Raman effectuées en surface du revêtement montrent la présence de boémite et de haussmanite, comme il a déjà été vu au chapitre 4 page 155.

Le revêtement déformé à 1,5 % présente une évolution de potentiel similaire avec un décalage du potentiel vers des valeurs plus négatives puis une stabilisation autour de -0,8 V/ECS. La résistance de polarisation, en revanche, reste constante à des valeurs très faibles. Ce comportement s'explique par le nombre important de fissures qui laissent apparaître localement le substrat. Les valeurs de potentiels s'expliquent par une rupture du film passif qui peut mener à une corrosion localisée du revêtement tandis que les valeurs faibles de la résistance de polarisation s'expliquent à la fois par la corrosion du revêtement et par une accélération de cette dissolution par le couplage entre le substrat et le revêtement. Des analyses MEB/EDS (figure 5.25) indiquent une corrosion localisée avec une dissolution préférentielle du magnésium. Le substrat est localement mis à nu, ce qui est dû aux fissures formées lors de la déformation. Ces analyses montrent également la présence d'oxydes de manganèse comme vu précédemment. Des analyses Raman confirment la présence de boémite, de haussmanite et de lépidocrocite.

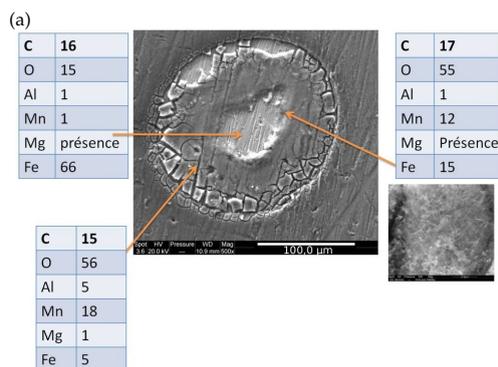


Figure 5.25 – Analyses MEB/EDS en surface des revêtements aluminium après déformation 1,5%.

Après cette étude du comportement électrochimique des revêtements Al-Mn/Al-Mg 15 nm sans déformation et après les déformations à 0,5 % et 1,5 %, un mécanisme de corrosion peut être proposé (figure 5.26). Le mécanisme de corrosion du revêtement sans déformation a été décrit au chapitre 4. Le revêtement après déformation 0,5 % présente des fissures qui vont permettre une infiltration de l'électrolyte sur l'épaisseur du revêtement. Cette infiltration va permettre une dissolution du magnésium dans chaque couche Al-Mg, ce qui va accélérer la dissolution du revêtement et favoriser la délamination de celui-ci dans les sites de corrosion. Le revêtement reste sacrificiel pendant les 48h d'immersion. Pour le revêtement après déformation, le mécanisme de corrosion est le même, cependant les fissures plus nombreuses laissent apparaître une plus grande surface de substrat. Ceci va augmenter localement la dissolution du revêtement et déplacer le potentiel de couplage vers des valeurs plus anodiques, conduisant ainsi à une dissolution résiduelle de l'acier.

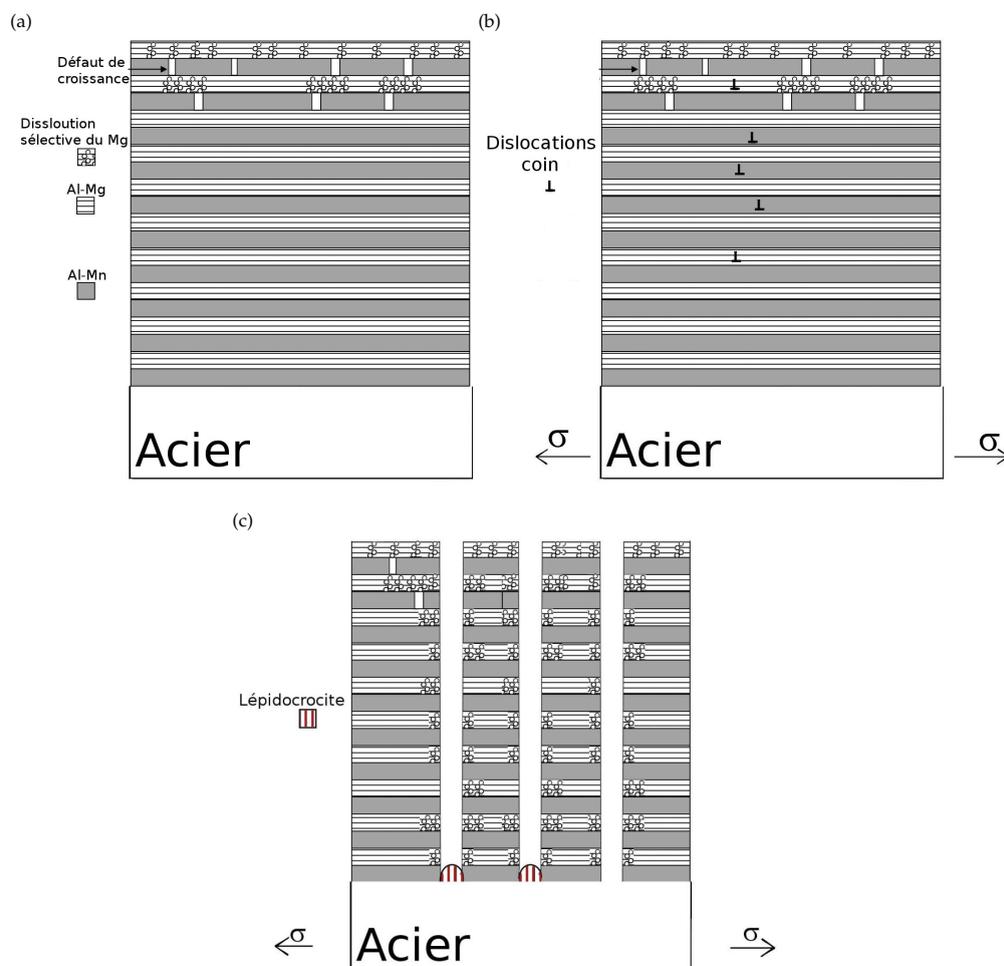


Figure 5.26 – Mécanisme de corrosion du revêtement Al-Mn/Al-Mg 15 nm sans déformation (a), après déformation 0,5 % (b) et après déformation 1,5 % (c).

5.5 CONCLUSION

Ce chapitre présente des résultats préliminaires qui ont permis d'étudier le comportement mécanique des revêtements ainsi que leur réactivité après déformation. Les deux revêtements provoquent un durcissement lié à un effet barrière qui piège les dislocations à l'interface revêtement/substrat. L'aluminium et le revêtement multicouches se fissurent lorsque la déformation augmente, pour des taux de déformation respectifs de 2 % et 0,8 %. Pour le revêtement multicouches, lorsque la déformation augmente les fissures coalescent, menant à une délamination du revêtement.

Le comportement électrochimique des revêtements a été étudié après déformation. Les revêtements se passivent rapidement et présentent tous une corrosion localisée. Le potentiel de corrosion s'anoblit lorsque la déformation augmente, du fait de micro-couplages galvaniques entre le revêtement et le substrat. La densité de courant de corrosion augmente avec la déformation, ce qui peut être lié à l'apparition de dislocations dans l'aluminium, mais également au micro-couplage galvanique.

Des immersions de 48h ont permis d'approfondir cette étude. Les revêtements aluminium voient leur potentiel se déplacer vers des valeurs plus cathodiques lorsque la déformation augmente, traduisant une rupture du film passif

menant à une corrosion localisée.

Enfin, le revêtement multicouches reste sacrificiel pendant l'immersion pour une déformation de 0,5%. Pour une déformation de 1,5%, l'acier n'est plus protégé localement en raison du nombre important de fissures dans le revêtement qui mène à une dissolution résiduelle de l'acier.

Cette étude permet de constater que le revêtement multicouches ne peut être déposé sur acier avant emboutissage sous peine de ne plus protéger l'acier localement. Il pourrait être intéressant de tester d'autres paramètres de dépôt, comme l'application d'un bias, pour améliorer la tenue mécanique du revêtement. En effet, les paramètres de dépôt des revêtements ont d'abord été optimisés au niveau de la composition chimique. Ces premiers résultats sont toutefois prometteurs dans l'élaboration d'une architecture multicouches dans le cadre du projet ANR MATETPRO.

Bibliographie

- [Bonetti 97] E. Bonetti, L. Pasquini & E. Sampaolesi, *The influence of grain size on the mechanical properties of nanocrystalline aluminium*. *Nanostructured Materials*, **9** (1997), 611–614.
- [Large 07] D. Large, R. Sabot & X. Feugas, *Influence of stress-strain field on the dissolution process of polycrystalline nickel in H₂SO₄ solution : An original in situ method*. *Electrochimica Acta*, **52** (2007), 7746–7753.
- [Sahal 04] M. Sahal, J. Creus, R. Sabot & X. Feugas, *Consequences of plastic strain on the dissolution process of polycrystalline nickel in H₂SO₄ solution*. *Scripta Materialia*, **51** (2004), 869–873.
- [Sahal 06a] M. Sahal. *Influence d'une pré-déformation plastique sur la réactivité anodique du nickel polycristallin dans le milieu acide sulfurique*. Thèse de Doctorat, 2006, 196 p.
- [Sahal 06b] M. Sahal, J. Creus, R. Sabot & X. Feugas, *The effects of dislocation patterns on the dissolution process of polycrystalline nickel*. *Acta Materialia*, **54** (2006), 2157–2167.
- [Stainier 02] L. Stainier, A.M. Cuitino & M. Orti, *A micromechanical model of hardening, rate sensitivity and thermal softening in bcc single crystals*. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **50** (2002), 1511–1545.

Conclusion

Ce travail de thèse se place dans le cadre d'un projet ANR dont les objectifs sont de trouver une alternative aux dépôts électrolytiques pour la protection des aciers. La voie explorée est celle des revêtements d'aluminium élaborés par PVD. Plusieurs critères ont été définis de manière à obtenir des propriétés similaires aux revêtements actuellement utilisés. Les deux premiers critères sont un bon comportement sacrificiel par rapport à l'acier ainsi qu'une bonne résistance au grippage. Il faut que les propriétés obtenues précédemment perdurent lors de l'application d'une contrainte mécanique. En effet, le dernier critère est de pouvoir déposer le revêtement avant la mise en forme du substrat acier.

Les revêtements étudiés ont été élaborés selon deux techniques de dépôt PVD : la pulvérisation cathodique magnétron et l'EBPVD. Une fois les dépôts réalisés, des méthodes de caractérisation (MO, MEB/EDS...) ont permis d'étudier de manière approfondie leur morphologie et leur composition mais également leur microstructure et leur dureté. Une fois ces paramètres connus, le comportement électrochimique des revêtements est examiné sur substrat de verre ou d'acier au moyen d'essais électrochimiques stationnaires. L'état de surface est à nouveau caractérisé après immersion. Des essais de traction ont également été réalisés sur des revêtements pour évaluer l'effet d'une contrainte mécanique sur la réactivité de surface.

Pour améliorer les propriétés électrochimiques et mécaniques de l'aluminium, l'effet d'éléments d'alliage sur les propriétés des revêtements a été étudié. L'incorporation d'éléments plus nobles que l'aluminium entraîne une amélioration de la résistance à la corrosion localisée. Les mécanismes mis en jeu diffèrent d'un élément à l'autre et impliquent une modification des caractéristiques du film passif.

La plupart de ces revêtements sont sacrificiels, mais leur potentiel de piqûres plus noble que le potentiel de corrosion des aciers pourrait entraîner des inversions de polarité et endommager localement le substrat. En revanche, ces éléments tendent à améliorer la dureté des revêtements en raison d'un affinement de la taille de grains et d'un effet de solution solide d'insertion.

L'incorporation d'éléments d'alliage moins nobles que l'aluminium décale le potentiel de corrosion vers des valeurs très négatives. Les revêtements sont sacrificiels, cependant il est préférable de limiter la teneur en éléments d'alliage pour limiter le décalage du potentiel de corrosion et ainsi éviter l'apparition de la réaction d'évolution de l'hydrogène. Les propriétés mécaniques de ces revêtements sont légèrement améliorées par rapport à l'aluminium mais restent en deçà des valeurs requises pour certaines applications.

L'étude des propriétés de différents alliages binaires a permis de mettre en évidence la difficulté de combiner les deux propriétés souhaitées pour les revêtements. D'autres pistes peuvent être explorées, comme l'élaboration de revêtements ternaires comportant un élément d'alliage plus noble et un moins noble que l'aluminium. Une étude préliminaire dans ce sens a été réalisée. Parmi les alliages étudiés, les revêtements Al-Mn-Gd présentent des caractéristiques intéressantes.

Grâce à l'étude de l'effet d'éléments d'alliage dans des revêtements d'aluminium, deux classifications ont été élaborées en fonction des potentiels de corrosion et des duretés des dépôts. Ces classifications ont permis de sélectionner des revêtements monocouches avec l'un des deux critères définis par le projet et de faire des propositions d'architectures multicouches. Trois catégories d'architectures multicouches ont été étudiées : une architecture avec deux nuances sacrificielles (Al-Mg/Al-Mn, Al-Mn/Al-Gd), une architecture avec une nuance sacrificielle et une nuance dont le potentiel est proche de l'acier (Al-Zn/Al-Mo et Al-Mg/Al-Mo) et une architecture avec une nuance sacrificielle et une nuance plus noble que l'acier (Al/Mn et Al-Zn/Ti). L'étude des architectures multicouches s'est focalisée plus précisément sur des revêtements avec des épaisseurs de couches nanométriques. En effet, le nombre d'interfaces important favorise *a priori* l'amélioration des propriétés mécaniques et renforce la protection des revêtements.

Les architectures Al/Mn présentent de bonnes propriétés électrochimiques mais la dissolution préférentielle des couches de manganèse entraîne la formation de produits de corrosion volumineux. Ces produits vont par la suite conduire à une délamination importante du revêtement, diminuant sa durée de protection. De plus, les potentiels de corrosion de ces architectures sont très négatifs, ce qui pourrait favoriser l'apparition de la réaction d'évolution de l'hydrogène et fragiliser le substrat. Les architectures Al-Mn/Al-Gd ont également un comportement sacrificiel par rapport à l'acier. Leur potentiel de piqûres plus noble que le potentiel de corrosion des aciers pourrait cependant entraîner des inversions de polarité entre le revêtement et le substrat, diminuant ainsi la durée de protection du revêtement.

Les architectures Al-Zn/Al-Mo présentent des propriétés mécaniques intéressantes par rapport à l'aluminium pur. La réactivité de ces architectures est importante, du fait de micro-couplages galvaniques entre les couches. Cependant, seules les périodes de 120 nm et 60 nm sont sacrificielles par rapport aux aciers.

Les architectures Al-Mo/Al-Mg et Al-Mn/Al-Mg présentent toutes deux de bonnes propriétés électrochimiques ET mécaniques. La corrosion de ces architectures est liée à une dissolution du magnésium au travers des défauts des revêtements. Les revêtements Al-Mo/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mo présentent une corrosion de type généralisé malgré la combinaison de deux alliages monocouches caractérisés par une corrosion de type généralisé et une corrosion de type localisé. Néanmoins ces revêtements ne conservent pas leur caractère sacrificiel au cours d'immersions de 48h. Les architectures Al-Mg/Al-Mn et Al-Mn/Al-Mg associent deux alliages monocouches qui présentent une corrosion de type localisé et la corrosion des architectures multicouches est également de type localisé. Le comportement sacrificiel de ces architectures est conservé au cours des immersions 48h.

L'étude de ces architectures a permis d'observer l'influence de la nanostructuration sur la dureté et sur le comportement à la corrosion de revêtements multicouches. La dureté des revêtements Al-Zn/Al-Mo, Al-Mo/Al-Zn, Al-Mg/Al-Mo et Al-Mo/Al-Mg est améliorée par rapport aux alliages binaires, cependant elle est inférieure à la dureté théorique calculée. Ce phénomène est probablement le résultat d'un mouvement des dislocations au sein des couches. Pour les architectures Al-Mn/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mn, la dureté mesurée est supérieure à la dureté théorique, et elle augmente lorsque la période diminue. Ceci est en accord avec la littérature qui explique ce phénomène par un effet durcissant des interfaces entre les couches qui bloquent le mouvement des dislocations en épaisseur.

Le comportement à la corrosion a également été étudié et analysé. La corrosion des architectures multicouches est régie principalement par une dissolution préférentielle de certaines couches dans l'architecture (Al-Zn ou Al-Mg), qui faciliterait une infiltration de l'électrolyte au sein du revêtement. Pour les architectures Al-Mn/Al-Mg et Al-Mg/Al-Mn, une mise en évidence de la dissolution préférentielle du magnésium a ainsi été soulignée dans les piqûres.

L'originalité de ce travail a été d'élaborer et d'étudier des architectures multicouches alternant deux alliages binaires à base d'aluminium. Une étude approfondie du comportement électrochimique de ces revêtements a été réalisée de manière à proposer des mécanismes de corrosion. De plus, les propriétés mécaniques des architectures ont également été examinées afin d'étudier l'influence de la nanostructuration. Enfin, des mécanismes de corrosion des architectures ont été proposées, il semble que toutes les architectures suivent un mécanisme de corrosion similaire. Cependant, l'infiltration de l'électrolyte au sein du revêtement semble dépendre de la composition des différentes couches et l'importance de la nanostructuration des revêtements a été mise en évidence.

L'architecture Al-Mn/Al-Mg avec une période de 15 nm remplit tout à fait les deux critères principaux.

Lors de cette étude, un revêtement d'aluminium et un revêtement Al-Mn/Al-Mg 15 nm ont été appliqués sur des micro-éprouvettes de traction en acier. La présence des revêtements sur la micro-éprouvette de traction bloque le mouvement des dislocations, ce qui induit un durcissement par effet barrière. Les deux revêtements se fissurent au cours de la déformation et pour le revêtement multicouches les fissures coalescent. Cette coalescence mène à une délamination du revêtement. Le comportement électrochimique des revêtements déformés est fortement influencé par ce phénomène de fissures/délamination. Le potentiel de corrosion s'anoblit avec la déformation, du fait de couplages galvaniques entre le revêtement et le substrat. De plus, la densité de courant de corrosion augmente avec la déformation ce qui peut être lié à l'apparition de dislocations qui forment des sites privilégiés d'adsorption. Lors d'immersions de 48h, le revêtement d'aluminium voit son potentiel d'abandon se déplacer vers des valeurs plus négatives, du fait d'une rupture du film passif menant à une corrosion localisée. Le revêtement multicouches reste sacrificiel au cours des immersions de 48h pour des déformations de 0 et 0,5%. En revanche, pour 1,5%, le nombre important de fissures dans le revêtement laisse apparaître l'acier et une dissolution résiduelle de celui-ci peut survenir. Le revêtement multicouches ne peut donc être déposé sur acier avant emboutissage au risque de ne plus conférer une protection sacrificielle complète à l'acier. Une optimisation des conditions de dépôt semble alors nécessaire. En effet, l'application d'un bias pourrait permettre une meilleure adhésion des revêtements et une meilleure tenue mécanique, alors que pour l'instant l'optimisation des paramètres a été réalisée uniquement au niveau de la composition chimique.

Ce travail a donc permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes. Tout d'abord, un seul élément d'alliage ne peut à la fois améliorer les propriétés mécaniques de l'aluminium et lui donner de bonnes propriétés sacrificielles. En revanche, l'élaboration d'architectures multicouches à partir de deux alliages ayant chacun l'une des deux propriétés souhaitées permet d'obtenir un revêtement qui répond tout à fait à ces deux critères. Enfin, les paramètres de dépôt du revêtement multicouches sélectionnés doivent être optimisés pour permettre une meilleure adhésion et une meilleure tenue mécanique du revêtement.

Pour approfondir cette étude, d'autres taux de déformation pourraient être appliqués sur les éprouvettes avant essais électrochimiques. La poursuite de ces travaux pourrait également se faire au moyen d'optimisation des paramètres de dépôts. En effet, pour l'instant seule la composition chimique des architectures multicouches a été optimisée. L'application d'un bias permettrait peut être d'améliorer la tenue mécanique du revêtement. D'autres compositions d'architectures multicouches peuvent également être testées. Enfin, une étude plus poussée sur des alliages ternaires pourrait conduire vers une approche alternative qui permettrait de trouver un autre revêtement correspondant aux deux critères principaux du projet.

Annexes

A.1 DIFFRACTOGRAMMES DES REVÊTEMENTS MONOCOUCHE

Quelques diffractogrammes de revêtements ayant un comportement représentatif de l'évolution de la microstructure de revêtements monocouches sont présentés. La figure A.1 présente les diffractogrammes des revêtements Al-V. Ils comportent tous une solution solide de substitution d'aluminium et l'apparition de deux pics autour de la raie principale (indiqués par les étoiles sur la figure A.1) de l'aluminium pour des teneurs intermédiaires indique la présence d'une autre phase cristallisée, probablement Al_xV_y .

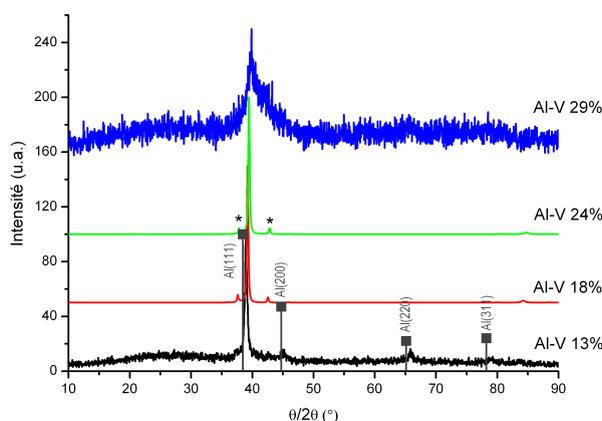


Figure A.1 – Diffractogrammes des revêtements Al-V

La figure A.2 illustre les diffractogrammes des revêtements Al-Ti. Ces revêtements sont également constitués d'une solution solide de substitution α -Al, sauf pour le revêtement avec 32 % at. de titane qui présente une solution solide de titane.

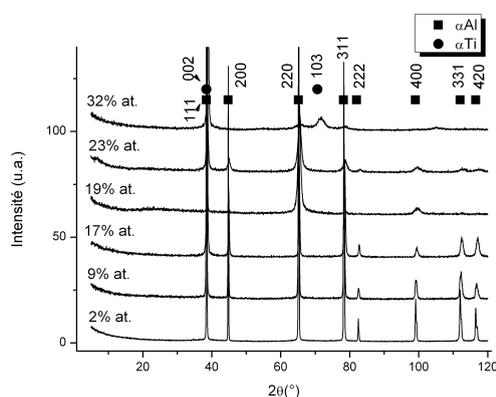


Figure A.2 – Diffractogrammes des revêtements Al-Ti

Enfin, la figure A.3 expose les diffractogrammes des revêtements Al-Cr. Ces revêtements présentent une solution solide de substitution d'aluminium pour de faibles teneurs puis une phase amorphe pour des teneurs intermé-

diaires (22 % at. Cr). Pour des teneurs importantes en chrome (31-33 % at. Cr), les revêtements sont biphasés avec une solution solide de substitution d'aluminium et une phase amorphe.

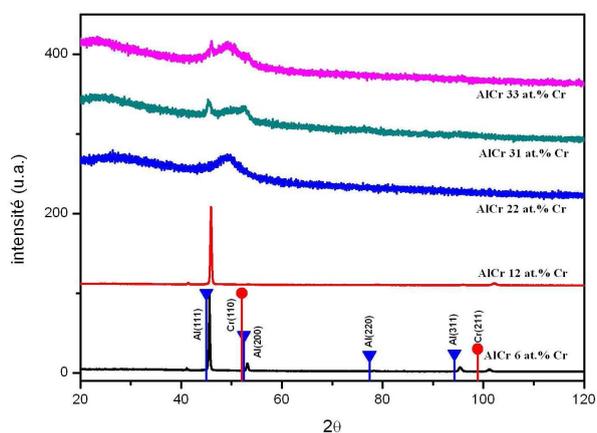


Figure A.3 – Diffractogrammes des revêtements Al-Cr

A.2 DIFFRACTOGRAMMES DES REVÊTEMENTS TERNAIRES

Les figures A.4 et A.5 présentent les diffractogrammes des revêtements ternaires Al-V-Gd et Al-V-Y. Tous les revêtements sont amorphes pour les compositions étudiées. Les diffractogrammes présentent une seule raie de diffraction qui est très large.

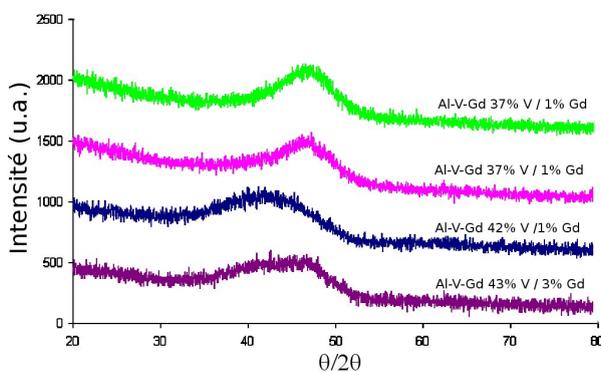


Figure A.4 – Diffractogrammes des revêtements ternaires Al-V-Gd.

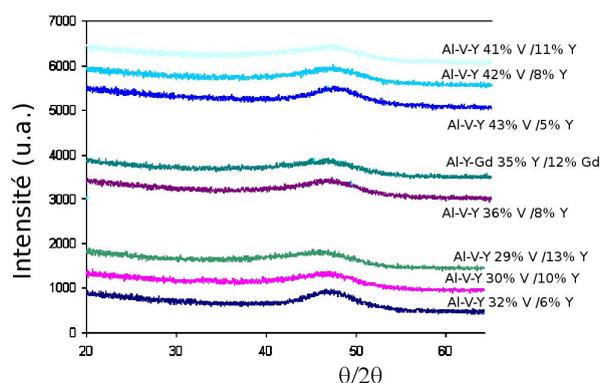


Figure A.5 – Diffractogrammes des revêtements ternaires Al-V-Y.

La figure A.6 présente les diffractogrammes des revêtements ternaires Al-Mo-Gd et Al-Mo-Y. Tous les revêtements à base d'aluminium et de molybdène présentent une large raie de diffraction indiquant un revêtement nanocristallisé. La structure est celle de l'aluminium cubique à face centrée.

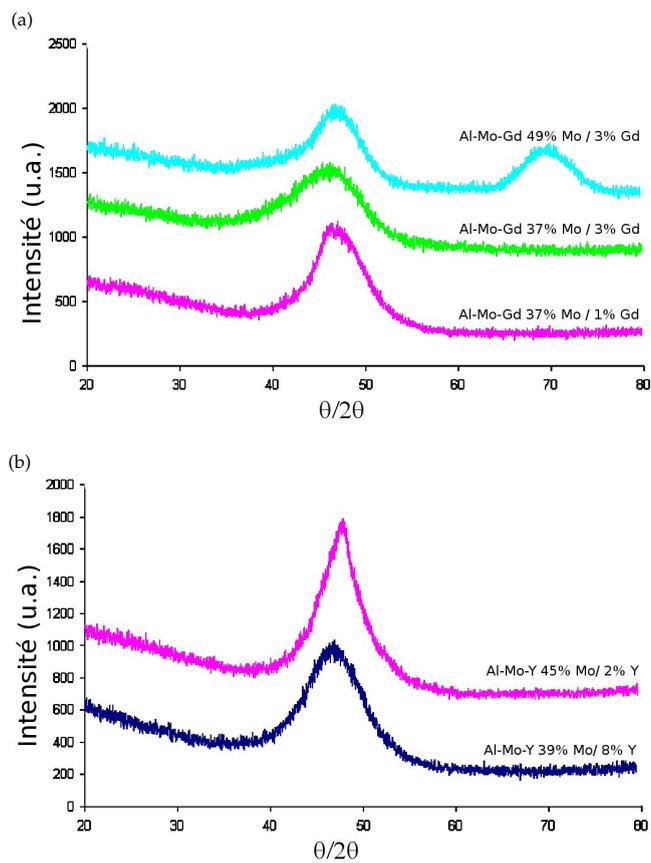


Figure A.6 – Diffractogrammes des revêtements ternaires Al-Mo-Gd (a) et Al-Mo-Y (b).

A.3 EVOLUTION DES PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES DES REVÊTEMENTS MONOCOUCHE

A.3.1 Revêtements avec un élément d'alliage plus noble que l'aluminium

Cette section présente l'évolution des propriétés électrochimiques des revêtements avec un élément d'alliage plus noble que l'aluminium.

La figure A.7 présente l'évolution des propriétés électrochimiques des revêtements Al-Cr en fonction de la teneur en chrome. L'incorporation de chrome anoblit le potentiel de corrosion tandis que le potentiel de piqûres diminue et la densité de courant de corrosion augmente.

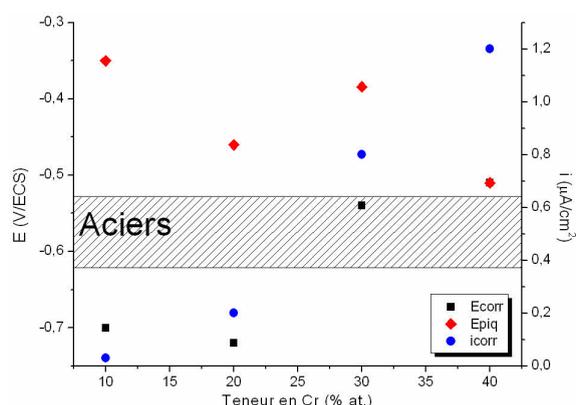


Figure A.7 – Evolution des propriétés électrochimiques des revêtements Al-Cr.

La figure A.8 présente les évolutions des propriétés électrochimiques des revêtements Al-Si et Al-Zr. L'ajout de ces deux éléments induit un anoblissement du potentiel de corrosion et du potentiel de piqûres. En effet, le zirconium est un promoteur de passivité [Davis 90]. La formation d'oxyde de zirconium dans le film passif du revêtement empêche le transport des ions chlorures et de l'oxygène au sein du film passif. Un mécanisme similaire pourrait expliquer l'évolution du potentiel de piqûres pour les revêtements Al-Si. La densité de courant de corrosion des revêtements diminue lorsque la teneur en élément d'alliage augmente. Cette évolution est probablement liée à une meilleure stabilité du revêtement, ainsi la réactivité diminue.

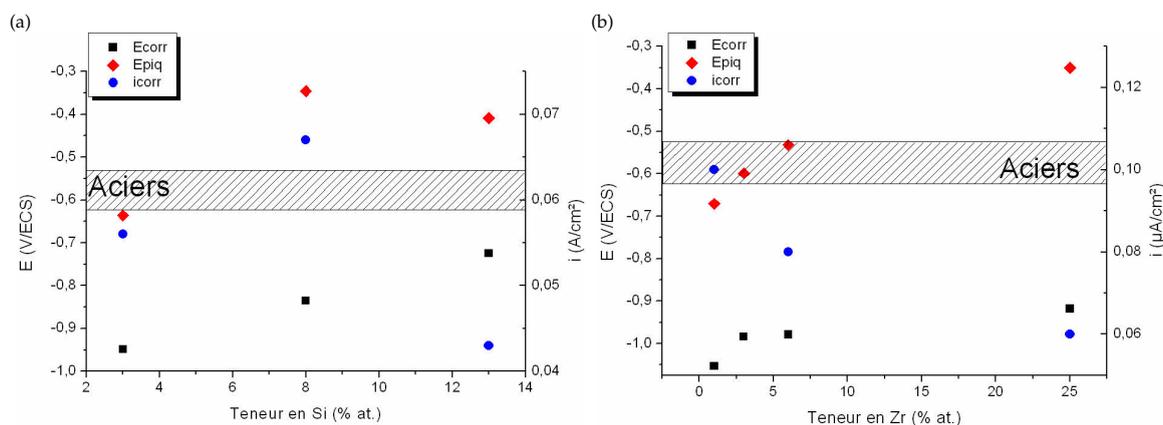


Figure A.8 – Evolutions des propriétés électrochimiques des revêtements Al-Si (a) et Al-Zr (b).

Les figures A.9 et A.10 présentent les évolutions des propriétés électrochimiques des revêtements Al-Ti et Al-V, qui sont très similaires à celles des revêtements Al-Si et Al-Zr. Le potentiel de piqûres et le potentiel de corrosion sont anoblis lors de l'ajout de titane. Le titane est en effet également un promoteur de passivité [Nettikaden 10].

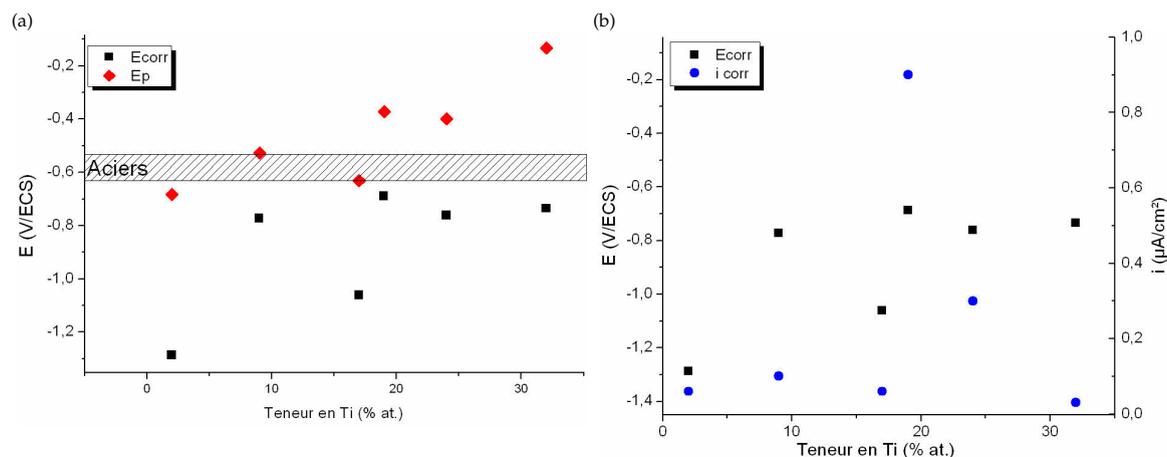


Figure A.9 – Evolution des propriétés électrochimiques des revêtements Al-Ti.

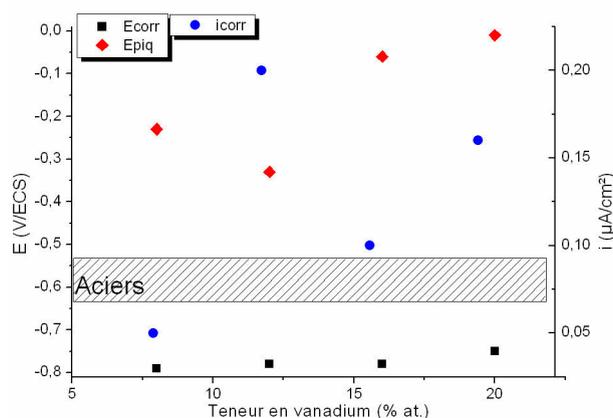


Figure A.10 – Evolution des propriétés électrochimiques des revêtements Al-V.

A.3.2 Revêtements avec un élément d'alliage moins noble que l'aluminium

Cette section présente les évolutions des propriétés électrochimiques des revêtements Al-Y, Al-Ce (figure A.11) et Al-Gd (figure A.12). L'incorporation d'éléments d'alliage moins nobles que l'aluminium entraîne un décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives, et il en est de même pour le potentiel de piqûres. Ce décalage est lié aux potentiels standard des éléments d'alliage qui sont plus négatifs que celui de l'aluminium. Le décalage du potentiel de piqûres est probablement lié à une moins bonne stabilité du film passif du fait de l'incorporation d'oxydes de terres rares dans ce dernier. La réactivité augmente avec la teneur en élément d'alliage, ce qui est lié à la réactivité des éléments incorporés. Pour les revêtements Al-Y, aucun potentiel de piqûres n'est observé pour les teneurs comprises entre 18 et 24 % at. En effet, pour ces teneurs les revêtements présentent une corrosion de type généralisé. Ce changement de comportement peut être lié à un changement de microstructure ainsi qu'à une activation de la diffusion de l'oxygène dans le film passif par les atomes d'yttrium. Enfin, le comportement

des alliages Al-Gd est comparable entre les revêtements élaborés par pulvérisation cathodique magnétron et ceux élaborés par EBPVD.

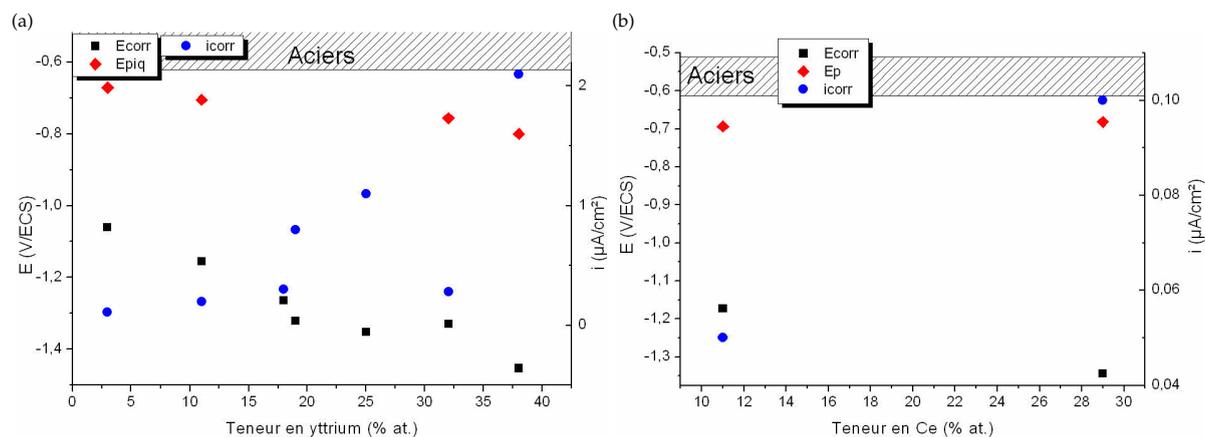


Figure A.11 – Evolution des propriétés électrochimiques des revêtements Al-Y (a) et Al-Ce (b).

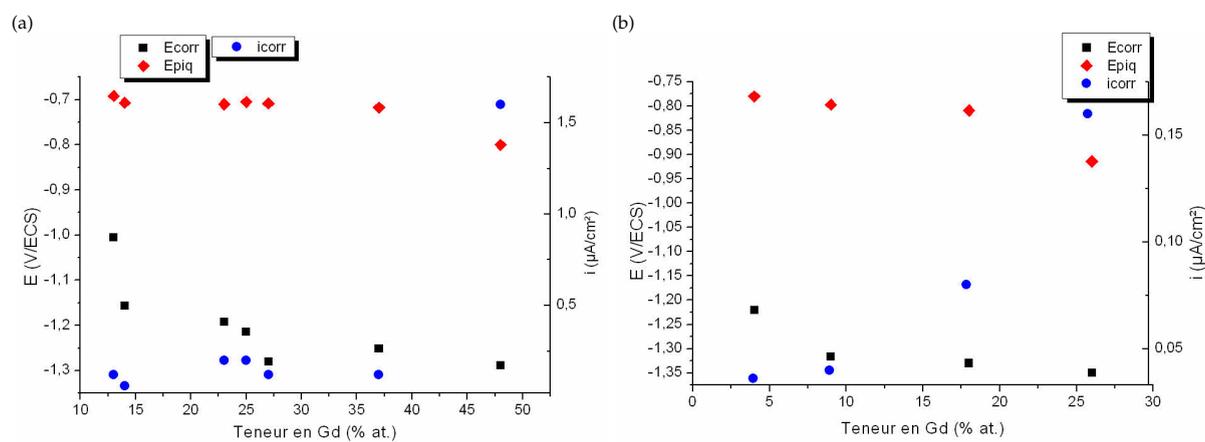


Figure A.12 – Evolution des propriétés électrochimiques des revêtements Al-Gd élaborés par pulvérisation cathodique magnétron (a) et par EBPVD (b).

A.4 COURBES DE POLARISATION DES REVÊTEMENTS MONOCOUCHEs ÉTUDIÉS

La figure A.13 présente les courbes de polarisation des revêtements Al-Mo et Al-Mn. Les revêtements Al-Mo présentent des potentiels de corrosion supérieurs à ceux des aciers. Un changement de mode de corrosion est observé à partir de 28 % at. Le type de corrosion change de localisé à généralisé. Les revêtements Al-Mn présentent tous une corrosion de type localisé, et sont tous sacrificiels. Cependant, leurs potentiels de piqûres plus nobles que le domaine de corrosion des aciers pourrait entraîner des inversions de polarité entre le revêtement et le substrat.

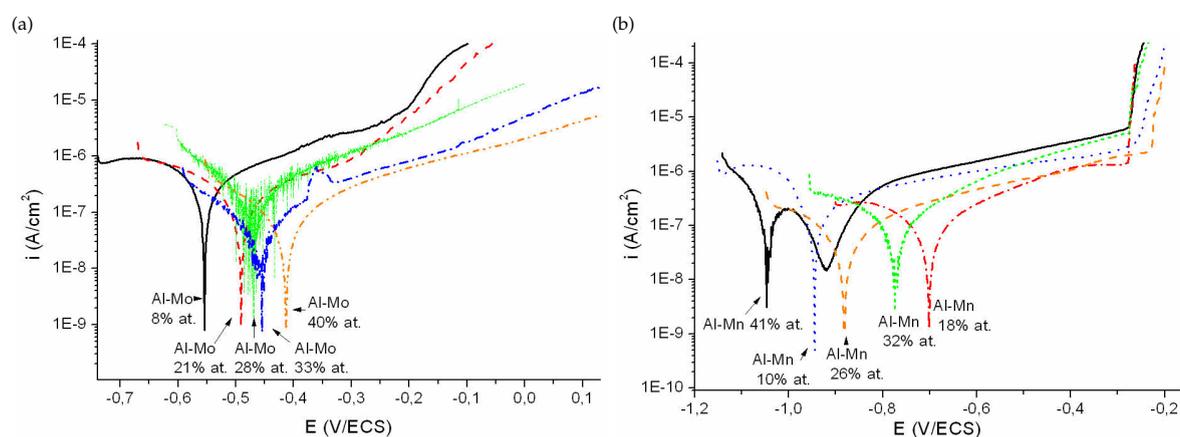


Figure A.13 – Courbes de polarisation des revêtements Al-Mo (a) et Al-Mn (b).

La figure A.14 présente les courbes de polarisation des revêtements Al-Mg élaborés par pulvérisation cathodique magnétron et par EBPVD. Les revêtements élaborés par pulvérisation cathodique magnétron présentent tous une corrosion de type localisé et sont sacrificiels. Leurs potentiels de corrosion sont négatifs avec des valeurs proches de -1,2 V/ECS. La réactivité augmente avec la teneur en magnésium. Pour les revêtements élaborés par EBPVD, ils présentent également tous une corrosion de type localisé avec des potentiels de corrosion proches de -1,2 V/ECS. Pour les revêtements Al-Mg 9 % at. et 18 % at., aucun palier de passivation n'est observé. La densité de courant de corrosion de ces revêtements augmente également avec la teneur en magnésium. Tous les revêtements Al-Mg sont sacrificiels par rapport aux aciers.

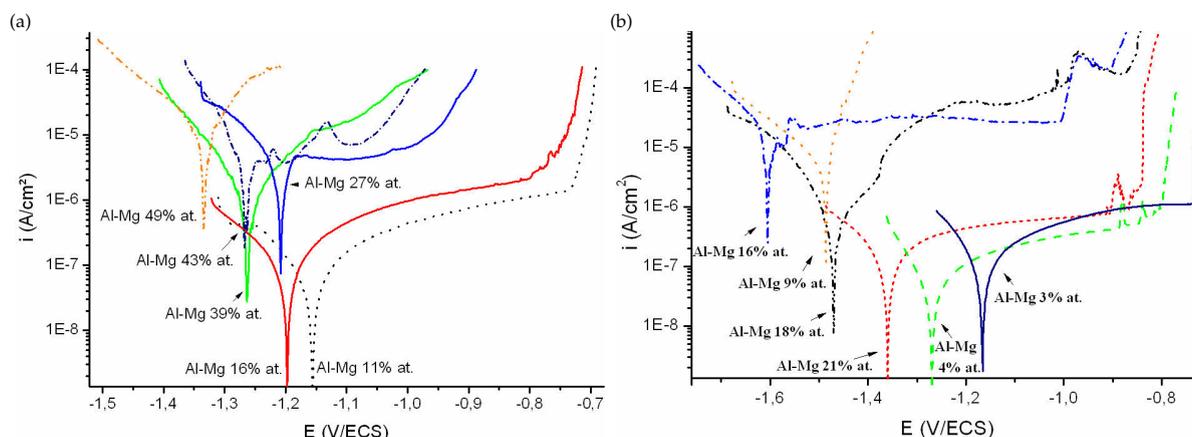


Figure A.14 – Courbes de polarisation des revêtements Al-Mg élaborés par pulvérisation cathodique magnétron (a) et par EBPVD (b).

La figure A.15 présente les courbes de polarisation des revêtements Al-Zn. Ces revêtements sont sacrificiels par rapport aux aciers. Les revêtements avec une faible teneur en zinc présentent une corrosion de type localisé. Lorsque la teneur en zinc augmente (à partir de 16 % at.), le type de corrosion change et les revêtements ont une corrosion de type généralisé.

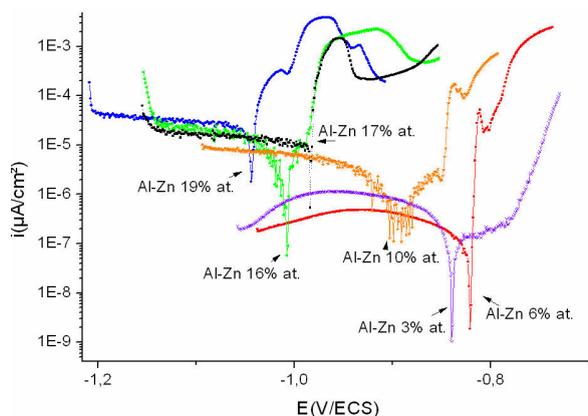


Figure A.15 – Courbes de polarisation des revêtements Al-Zn

A.5 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL POUR LES ESSAIS POTENTIostatIQUES RÉALISÉS SUR ÉPROUVETTES DE TRACTION

Des essais potentiostatiques ont été réalisés sur les éprouvettes de traction présentées en figure 2.12 page 63. Pour chaque taux de déformation, deux éprouvettes ont été déformées pour s'assurer de la reproductibilité des essais. Ces éprouvettes ont ensuite été découpées en deux au moyen d'une scie à fil, comme indiqué sur la figure A.16b. Chacune des deux éprouvettes ayant été coupée en deux, quatre moitiés sont alors disponibles pour les essais électrochimiques. Sur chacune de ces parties, une surface de 4 mm² a été ensuite délimitée au moyen d'un vernis. Les différentes étapes de préparation de l'éprouvette sont illustrées en figure A.16.

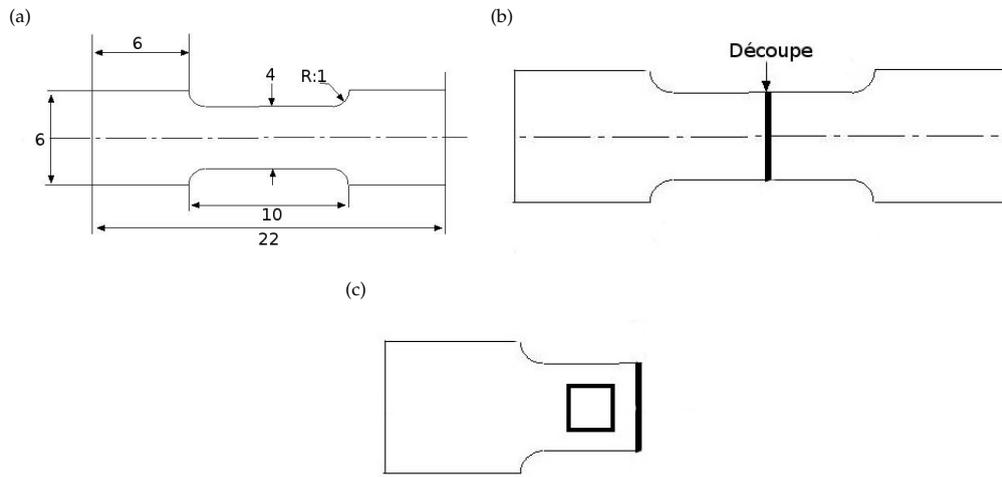


Figure A.16 – Eprouvette de traction (a), découpage de l'éprouvette (b), surface délimitée sur l'éprouvette (c).

Bibliographie

- [Davis 90] G.D. Davis, T.L. Moshier W.C.and Fritz & G.O. Cote, *Evolution of the chemistry of passive films of sputter-deposited, superstaurated Al alloys. Journal of the Electrochemical Society*, **137** (1990), 422–427.
- [Nettikaden 10] V.C. Nettikaden, A. Baron-Wiechec, P. Bailey, T.C.Q. Noakes, P. Skeldon & G.E. Thompson, *Formation of barrier-type anodic films on sputter-deposited Al-Ti alloys. Corrosion Science*, **52** (2010), 3717–3724.

Andréa PEREZ
Influence de la nanostructuration sur le comportement à la corrosion de revêtements multicouches élaborés par PVD

Résumé :

Cette thèse se place dans le cadre d'un projet ANR qui vise à remplacer des dépôts électrolytiques sacrificiels par des dépôts PVD à base d'aluminium, moins néfastes pour l'environnement. Trois critères ont été définis : un comportement sacrificiel avec de faibles cinétiques de dissolution, une bonne résistance au grippage et la possibilité d'élaboration du dépôt avant emboutissage du substrat acier. Des revêtements monocouches ont été élaborés pour étudier l'effet d'un élément d'alliage dans l'aluminium. Certains éléments (Mo, Mn) améliorent les propriétés mécaniques et d'autres (Mg, Zn) les propriétés sacrificielles des revêtements. Cette étude a permis de mettre en évidence qu'il est difficile de combiner de bonnes propriétés mécaniques et sacrificielles. Pour pallier à ce problème, deux voies peuvent être explorées. L'élaboration d'alliages ternaires et celle d'architectures multicouches. Ce travail s'est focalisé de manière plus approfondie sur la deuxième voie. Des architectures multicouches ont été élaborées avec deux types de couches, chaque type de couche possédant l'une des deux propriétés souhaitées pour le revêtement. Les configurations étudiées sont les suivantes : Al-Mo/Al-Zn, Al-Mo/Al-Mg et Al-Mn/Al-Mg, avec différentes périodes. Cette étude a permis de trouver une architecture multicouche qui répond tout à fait aux deux premiers critères : Al-Mn/Al-Mg 15 nm.

Une étude préliminaire en corrosion après déformation a été réalisée sur cette dernière. Elle perd son caractère sacrificiel en immersions salines de 48h à partir de 1% de déformation. L'optimisation des paramètres de dépôt pour améliorer la tenue mécanique de cette architecture est une prochaine étape.

Mots clés : Protection sacrificielle, aluminium, corrosion, revêtements multicouches, PVD, caractérisation

Study on the nanostructuration influence on corrosion behavior of multilayer PVD coatings

Summary :

This work is part of an ANR project which purpose is to find an alternative to sacrificial electrolytic coatings using aluminium-based PVD coatings, which are more environmental friendly. Three main parameters were defined : a sacrificial behavior, good tribological properties and the possibility to elaborate the coatings before shaping the steel substrate. Monolayer coatings were elaborated to study the impact of an alloying element on aluminium properties. Some alloying elements increase mechanical properties (Mo, Mn) while others enhance the electrochemical behavior (Mg, Zn). To combine both properties, two methods can be used. Either the elaboration of ternary alloys or the elaboration of multilayer coatings. This work is focused on the second way. Some multilayer coatings were proposed with two types of layers, each type presenting one interesting property. This study permitted to find a multilayer architecture fitting very well two parameters required for the project.

A preliminary study on this architecture was lead with electrochemical characterization after strain. The architecture loses its sacrificial behavior after 1% strain in 48h immersion. Two of the three requested criteria are found. The next step of this work would be the optimization of the process parameters to enhance the adhesion of the coating so the third parameter is achieved.

Keywords : Sacrificial behavior, aluminium, corrosion, multilayer coatings, PVD, characterization



Laboratoire d'Etudes des Matériaux en Milieux Agressifs
Avenue Michel Crépeau

17042 LA ROCHELLE Cedex