



Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Métallurgie et Génie des Matériaux

Année : 2008

MEMOIRE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER

**Titre : Comportement électrochimique de couches minces Fe-Si obtenues
par pulvérisation cathodique magnétron**

Option : Rhéologie Et Génie De Surface

Présenté par : Majda MOKHTARI

DIRECTEUR DE MEMOIRE :

Nasser Eddine BELIARDOUH Maître de Conférence

Université Badji Mokhtar-Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT : Pr. Abdelhamide SAKER

Université Badji Mokhtar-Annaba

EXAMINATEUR : Dr. Hacene	CHADLI	M.C	Université Badji Mokhtar-Annaba
Dr. Abderrazak	DARSOUNI	M.C	Université Badji Mokhtar-Annaba
Dr. Abdelazize	HIMOUR	M.C	Université Badji Mokhtar-Annaba

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

La mémoire de mon père,

Ma mère qui m'a soutenu tout au long de mes études et dans mes choix,

Mon mari pour ses encouragements et son aide,

La tendresse de ma vie *Selma Malak*.

A mes amis, ma famille et toutes les personnes qui ont su me guider.

Remerciements

J'exprime toute ma gratitude au Docteur Nasser Eddine BELIARDOUH, mon directeur de thèse, qui a su me faire confiance, j'ai éprouvé une immense fierté d'avoir pu travailler avec lui. Merci pour votre temps et votre patience envers mes questions et ma curiosité.

Je remercie le Pr. Abdelhamid SAKER, initiateur du sujet, pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté d'être le président de jury. Je lui exprime ma profonde reconnaissance pour son aide et ses conseils.

J'exprime également mes remerciements à Messieurs les membres du jury : Le Dr. Hacène CHADLI, Dr. Abderrazak. DARSOUNI et Dr. Abdelaziz. HIMOUR pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Ma reconnaissance au personnel de l'unité URASM-CSC/Annaba particulièrement:

Mr. Salah BOUHOUCHE, Maître de Recherche, Directeur de L'URASM pour les facilités mis à ma disposition pour le bon déroulement de ce travail.

Mr. Athman BOUKHARI Attaché de Recherche pour les moyens de caractérisation qu'il amis à ma disposition afin de réaliser les essais électrochimiques.

Mme. Samira TLILI Chargée de Recherche, Chef d'équipe métallurgie physique pour son soutien moral et ses précieuses orientations.

Mr. Toufik CHOUCANE chargé de Recherche pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire de corrosion et traitements de surface.

Mr. Rabah LOIDJANI chef service au laboratoire essais mécaniques pour son aide et son soutien.

Merci a tous les enseignants du département de Métallurgie & Génie des Matériaux particulièrement à ceux de la post-graduation option Rhéologie et Génie de Surfaces et à Toute personne qui a contribué à ce travail.

Merci à Mr. Hamdi MEHDAOUI, mon époux bien aimé, pour son aide si précieuse.

M^m MEHDAOUI Majda Née Mokhtari

RÉSUMÉ

Dans notre approche nous avons étudié le comportement électrochimique des films minces nano-structurés élaborés par co-pulvérisation cathodique magnétron (procédé PVD).

Les films ont été élaborés à partir de deux cibles ultra pures. Les alliages obtenus sont des alliages de Fer-Silicium largement utilisés dans l'industrie électrique et électronique. Les films minces Fe-Si trouvent également des applications comme des capteurs magnétiques.

En fonction de la teneur en silicium, au delà de 32at. % Si nous avons constaté que la structure se modifie et passe d'un système cubique centré à une structure amorphe.

Les analyses électrochimiques, menées dans deux solutions différentes ; l'une constituée d'une solution de NaCl à 3,2% et l'autre une solution aqueuse d'eau douce minérale, ont révélé que, selon que le caractère cristallin ou bien amorphe et selon le milieu le comportement électrochimique des couches étudiées change.

Parmi les résultats obtenus, la principale conclusion que nous avons retenu est que les structures amorphes ont le meilleur comportement électrochimique et que la dégradation de l'état de surface dépend de la concentration en silicium et du milieu.

ABSTRACT

In our approach we studied the electrochemical thin film behaviour obtained by co sputtering magnetron (PVD process). The films were elaborate from ultra-pure targets. The alloys obtained are FeSi. These alloys are largely used in electric and electronic industries. They are also find applications like sensors.

According to the silicon content,
we noted that the structure changes and passes from a body centred cubic system to an amorphous structure.

Electrochemical analyses carried out in two different solutions; composed of a solution of 3,2% NaCl, and the other an aqueous mineral fresh water solution. The result is according to whether crystalline or amorphous character.

Among the results obtained, the principal conclusion is that the amorphous structures have the best electrochemical behaviour and the degradation of the surface quality depends on the silicon concentration and the crystalline or amorphous character of alloy.

ملخص

في عملنا هذا قمنا بدراسة السلوك الكهروكيميائي لطبقات رقيقة تم الحصول عليها بطريقة الرش المهبطي الثلاثي الأقطاب المغنطروني.

الطبقات المحصل عليها هي عبارة عن خليط من الحديد و السيليسيوم مصدرها معادن نقية هذه الطبقات الرفيعة ذات استعمال واسع خاصة في الصناعة الكهربائية و الإلكتروني.

خلال دراستنا هذه لاحظنا أنه بتغير تركيز السيليسيوم تتبدل البنية و تمر من النظام البلوري إلى النظام غير البلوري . التحاليل الكهروكيميائية تمت في محلولين مختلفين الأول مركب من محلول كلور الصوديوم 3,2 % والأخر محلول مائي معتدل عبارة عن ماء معدني .

لقد أظهرت هذه التحاليل أن الطابع البلوري أو غير البلوري له دور رئيسي في تغير السلوك الكهروكيميائي و أن درجة تدهور سطح الطبقات المدروسة يتوقف على كمية تركيز السيليسيوم وعلى نوعية البنية إن كانت بلورية أو غير بلورية .

SOMMAIRE

INTRODUCTION	14
CHAPITRE I- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	17
PARTIE 1 : PROCEDE D'ELABORATION	19
1. Description général du procédé PVD.....	20
1.1 Principe de PVD.....	20
1.1.2 Principales variantes des dépôts physiques en phase vapeur	20
2. Technique de sputtering.....	22
2.1. <i>Pulvérisation diode</i>	22
2.2. <i>Triode</i>	24
2.3. <i>Magnétron</i>	25
3. Choix de la technique.....	26
4. Dispositif expérimental.....	27
4.1 <i>Machine mono-cible et ses appareillages</i>	27
4.2 <i>Machine multicibles</i>	28
5. Choix et préparation des substrats.....	29
6. Paramètres expérimentaux de pulvérisation.....	30
6.1. <i>Pression de pulvérisation</i>	30
6.2. <i>Influence du substrat</i>	30
6.3. <i>Chauffage du substrat</i>	30
6.4. <i>Effet d'un champ magnétique pendant la phase dépôt</i>	30
6.5. <i>Epaisseur des couches</i>	30
7. Dispositif expérimental d'élaboration	31
PARTIE 2 : LES ALLIAGES Fe-Si	33
1. Les alliages Fe-Si.....	33
2. Les propriétés du Fer.....	34
3. Les propriétés du Silicium.....	35
1.3.1. <i>L'effet du silicium sur les caractéristiques physique</i>	36
1.3.2 <i>Les tôles magnétiques Fe-Si</i>	37

4. Comportement des alliages Fe-Si à la corrosion.....	39
PARTIE 3 : LA CORROSION DES METAUX.....	40
1. Evaluation de la corrosion par étude électrochimique.....	42
1.1. Techniques électrochimiques.....	42
1.2 Techniques stationnaires.....	42
1.2.1 Evolution du potentiel libre en fonction de la durée d'immersion.....	43
1.2.2. Courbes potentiodynamiques (voltampérométriques).....	44
1.2.3. Mesure de la résistance de polarisation (R_p).....	45
1.2.4. Courbes potentiocinétiques.....	46
1.2.5. Détermination de la vitesse de corrosion.....	47
CHAPITRE II : MATERIAUX & TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	52
1. Elaboration des couches.....	53
1.1. Matériaux utilisés	53
1.2. Dispositif expérimental.....	54
2. Techniques d'analyses.....	54
2.1. Mesure de la résistivité électrique.....	54
2.2. Analyse par diffraction rayons X.....	55
2.3. Caractérisation électrochimiques des films	56
2.3.1. Systèmes de mesure électrochimique.....	56
2.3.2. Milieux étudiés	59
2.3.3. Testes électrochimiques	59
2.4. La microscopie optique	59
CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX & ANALYSES	60
1. ETATS STRUCTURAUX DES DEPOTS.....	62
1.1. L'estimation des tailles de grains en fonction de la teneur en silicium	66
2. MESURES DES RESISTIVITES ELECTRIQUES DES DEPOTS.....	71
3. ESSAIS DE CORROSION.....	80
3.1. Etude du comportement électrochimique dans un milieu chloruré.....	80
4.1.1 .L'évolution de potentiel en fonction du temps.....	80
4.1.2. Courbes potentiodynamiques pour les structures amorphes.....	82
4.1.3. Courbes potentiodynamiques pour les structures cristallines.....	72

4.2. Etude du comportement électrochimique dans un milieu aqueux.....	77
4.2.1. L'évolution du potentiel en fonction du temps.....	77
4.2.2. Courbes potentiodynamiques pour les structures amorphes.....	78
4.2.3. Courbes potentiodynamiques pour les structures cristallines.....	79
5. ANALYSES METALLOGRAPHIQUES APRES ESSAIS DE CORROSION.....	83
5.1. Milieu salin (3.2%Na Cl)	83
5.2. Milieu aqueux d'eau douce	85
CONCLUSION	87
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	89

LISTE DES TABLEAUX

(Le numéro indiqué entre parenthèses correspond à la page où le tableau est situé)

- I.1 (34) Propriétés physique et atomique du Fer et du Silicium.
- I.2 (42) Hétérogénéités conduisant à la corrosion localisée.
- II.1 (52) Les principale caractéristiques de réacteur utilisé.
- II.2 (55) Teneur en silicium (at. % Si).
- III.1 (62) Traitement des données de la diffraction des rayons.
- III.2 (66) Application de la formule de scherer.
- III.3 (67) Les mesures de la résistivité en fonction de la teneur du Silicium.
- III.4 (71) Caractéristiques électrochimiques du deux structures amorphe en milieu marin après deux d'immersion.
- III.5 (73) Caractéristiques électrochimiques des dépôts Fe-Si cristallins après deux heures d'immersion en milieu salin.
- III.6 (79) Résultats des essais stationnaires pour l'eau douce.
- III.7 (81) Résultats des essais stationnaires pour l'eau douce.

LISTE DES FIGURES

(Le numéro indiqué entre parenthèses correspond à la page où la figure est située)

- I.1 (23) Schéma de principe du procédé de pulvérisation cathodique diode.
- I.2 (24) Schéma de principe du procédé de pulvérisation cathodique triode.
- I.3 (25) Principe de fonctionnement de magnétron
- I.4 (26) Mécanisme de base de l'effet magnétron
- I.5 (28) Dispositif de pulvérisation cathodique magnétron à une seule cible
- I.6 (29) Dispositif de pulvérisation cathodique magnétron multi source.
- I.7 (32) a) Dispositif de pulvérisation cathodique magnétron en mode triode type SCM 450. b) Positions des cibles (4 cibles) dans un réacteur.
- I.8 (35) (a) Diagramme d'équilibre thermodynamique Fe-Si [John Chipman] et (b) partie du diagramme binaire Fe-Si.
- I.9 (36) Variation de la masse volumique en fonction de la teneur en Si (%).
- I.10 (37) Evolution de la résistivité en fonction de la teneur de Si (%) .
- I.11 (44) Positions du potentiel de corrosion E_{corr} et conditions de corrosion selon les processus cathodiques.
- I.12 (47) Composantes anodique et cathodique et courbe $I = f(E)$ au voisinage de E_{corr} .

- I. 13 (48) La première méthode de Stern.
- II.3 (56) Cellule électrochimique classique.
- II.4 (56) Schéma d'installation du système de mesure électrochimique.
- II.5 (57) L'installation du système de mesure électrochimique.
- II.6 (59) Détermination du courant de corrosion.
- II.7 (60) Exemple d'une courbe enregistré pour les mesures de R_p .
- II.8 (60) Microscope optique métallographique LEICA.
- III.1 (63) Diffractogramme x obtenus pour la couche mince FeSi co-pulvérisées qui possède 38 at. % Si.
- III. 2 (63) Diffractogrammes x obtenus pour la couche mince Fe-Si co-pulvérisées qui possède 32 at. % Si.
- III. 3 (64) Diffractogrammes x obtenus pour la couche mince Fe-Si co-pulvérisées qui possède 18 at. % Si.
- III. 4(64) Diffractogrammes x obtenus pour la couche mince Fe-Si co-pulvérisées qui possède 9,7 at. % Si.
- III. 5 (65) Diffractogrammes x obtenus pour la couche mince Fe-Si co-pulvérisées qui possède at. % Si.
- III. 6 (65) Résultats de la diffraction x obtenus pour les couches minces Fe-Si co-pulvérisées.
- III.7 (64) Evolution de la résistivité en fonction de la teneur en Silicium
- III.8 (69) Evolution du potentiel libres en fonction du temps en milieu chloruré, du dépôt a 18at. %Si.
- III.9 (70) L'évolution du potentiels libres on fonction des teneurs en silicium dans une solution saline
- III.10 (71) Superposition des courbes de polarisation des structures amorphes après un temps d'immersion en milieu marin (milieu NaCl 3,2%, T=25°C, aérée).
- III.11 (72) Superposition des courbes de polarisations concernant les structures cristallines après deux heures d'immersion en milieu salin (milieu NaCl 3,2%, T=25°C, aérée).
- III.12-a (74) L'évolution du potentiel de corrosion des dépôts Fe-Si en fonction de la teneurs en silicium dans une solution à 3,2 % NaCl.
- III.12-b (74) L'évolution du courant de corrosion des dépôts Fe-Si en fonction de la teneurs en silicium dans une solution à 3,2 % NaCl .

- III.12-c (75) L'évolution de la résistance d polarisation des dépôts Fe-Si en fonction de la teneurs en silicium dans une solution à 3,2 % NaCl.
- III.13 (77) Evolution du potentiel libres en fonction du temps du dépôts a 38at. %Si (milieu d'eau douce, T=25°C, aérée).
- III.14 (77) L'évolution du potentiel libre en fonction des teneures du silicium pour les dépôts Fe-Si.
- III.15 (78) Superposition des courbes de polarisation concernant les structures amorphes après deux heures d'immersion en eau douce (T=25°C, aérée).
- III.16 (80) Superposition des courbes de polarisation concernant des dépôts à teneurs inférieure à 32at. %Si après deux heures d'immersion en eau douce (T=25°C, aérée).
- III.17-a (81) L'évolution du potentiel de corrosion des dépôts Fe-Si en fonction de la teneurs en silicium dans une solution d'au douce.
- III.17-b (82) L'évolution du courant de corrosion des dépôts Fe-Si en fonction de la teneurs en silicium dans une solution d'au douce.
- III.17-c (82) L'évolution de la résistance d polarisation des dépôts Fe-Si en fonction de la teneurs en silicium dans une solution d'eau douce
- III.18 (84) Aspect des échantillons vus en coupe transversal exemple du dépôt à 32at%Si; (a) Avant les essais de corrosion et (b) après les essais de corrosion
- III.19 (85) Analyses microscopiques des films minces à structures cristallines après analyse électrochimique dans le milieu salin :(a) Dépôt à 4at. %Si, (b) Dépôt à 9,7at. %Si et (c) Dépôt à 18 at.%Si
- III.20 (86) Analyses microscopiques des films minces à structures amorphe après analyse électrochimique dans le milieu salin:(a) Dépôt à 38at. %Si, (b) Dépôt à 32at. %Si .
- III.21 (86) Analyses microscopiques des films minces dans un milieu aqueux ; Aspect des oxydes formés :(a) Dépôt à structure amorphe (b) Dépôt à structure cristalline.

Introduction

Les alliages de Fer-Silicium sont des matériaux très importants. Ils sont largement répandus dans les circuits électroniques et magnétiques. ils jouissent d'un excellent rapport qualité/prix. Ce succès est lié aux propriétés particulières qu'un ajout de silicium procure au fer [1]. Dans les alliages massifs et à l'état d'équilibre, il a été démontré que la résistivité électrique augmente linéairement avec l'augmentation de la teneur en silicium pour un pourcentage compris entre 0% et 7% (en masse). Ceci entraîne une diminution de l'intensité des courants de Foucault et des pertes d'énergie dynamique. D'autre part la constante d'anisotropie magnétorésistance K , diminue linéairement en fonction de la concentration en silicium [1]. Cette baisse entraîne une diminution de l'énergie d'anisotropie [2], et par suite une réduction des pertes par hystérésis car elles sont corrélées à l'énergie de paroi qui est proportionnelle à \sqrt{K} [1-3]. Cependant, l'ajout de silicium entraîne une diminution de l'aimantation à saturation M_s (suivant une loi linéaire [1]) et de la magnétostriction λ_s qui ne serait pas linéaire, mais dépend de la direction du champ dans le cristal selon $\lambda_s = (2\lambda_{100} + 3\lambda_{111})/5$ [4-5]. Cette évolution serait liée à la diminution du nombre d'atomes ferromagnétiques par unité de volume [2]. Une teneur élevée en silicium, provoquerai d'une part, une importante ségrégation de cet élément en surface, et aux joints des grains et d'autre part une dominance des phases à superstructure cubique FeSi [6].

D'un autre côté, il a été établi, que le silicium procure aux alliages binaires Fe-Si une extrême résistance à la corrosion généralisée en milieu acide, à partir de 14 % en masse, grâce à la formation d'un film de silice à leur surface [7].

Les alliages de Fer-Silicium demeurent un sujet d'actualité car la demande de nouveaux matériaux plus légers, et de plus en plus miniaturisés, s'est accrue ces dix dernières années ; créant une demande croissante de matériaux magnétiques doux avec de bonnes propriétés magnétiques, telles qu'une aimantation spécifique à saturation et une perméabilité élevées (B_s et μ) liées à un faible champ coercitif. Une résistivité électrique élevée est exigée afin de réduire des pertes de noyau pour des opérations à haute fréquence. Les matériaux multicouches, pourraient être un système prometteur dans lequel on pourrait obtenir d'excellentes propriétés magnétiques. Du point de vue pratique, tel que la fabrication en série, il est également nécessaire de développer une méthode rapide de dépôt pour préparer les

matériaux multicouches magnétiques désirés. Ainsi, l'intérêt des chercheurs s'est axé d'avantage sur les couches minces nano structurées pour des applications magnétiques, semi conducteur et matériaux à G.M.R et pour lesquelles plusieurs techniques d'élaboration furent employées [8 à 14]. Un intérêt particulier a été porté aux couches de siliciure de fer en épitaxie sur silicium Si (111), Si (100)...ou une variété de phase Fe_xSi_y ont été mise en évidence. Certaines sont métastables c'est-à-dire stabilisées par l'épitaxie et ne sont pas présentes dans le diagramme d'équilibre; particulièrement une phase cubique (type CsCl) de stoechiométrie variant entre Fe_3Si et $FeSi_2$.

En revanche très peu d'intérêt a été consacré à la résistance à la corrosion des couches minces en FeSi. Le silicium aurait également un rôle positif dans l'accroissement de la résistance à la corrosion dans l'eau [15].

Dans notre étude, on se propose d'étudier le comportement à la corrosion de couches minces en Fe-Si dans un milieu salin (eau à 32g/l NaCl) et un milieu aqueux d'eau douce afin de mettre en évidence l'influence des ions chlorures. Le comportement à la corrosion des couches minces FeSi élaborées par co-pulvérisation magnétron n'est pas encore abordé à notre connaissance d'où l'utilité de notre étude.

Il est à noter que ce type de matériaux est largement utilisé dans les conditions d'oxydations atmosphériques, de pollutions industrielle et dans les milieux ou les ions chlorure sont présents tel qu'un environnement marin.

Chapitre J: Étude Bibliographique

INTRODUCTION

Parmi les procédés de traitement de surface sous plasma froid qui permettent la synthèse de films minces, la pulvérisation cathodique dans une atmosphère non réactive. Le but de ce procédé est d'obtenir des films minces très adhérents au substrat, avec des propriétés différentes de celles des matériaux dont ils sont issus.

Le processus d'enrichissement des dépôts est relativement très compliqué, et a besoin d'une bonne compréhension de tous les mécanismes afin de maîtriser le procédé. La synthèse à forte vitesse de croissance de films minces, jouit d'un intérêt croissant pour raison économique et technique.

La technique mise en œuvre au cours de cette étude est la pulvérisation cathodique magnétron qui présente deux voies possibles pour la fabrication de couches minces. La première consiste à pulvériser une cible céramique en mode radiofréquence. La seconde réside dans la pulvérisation d'une cible métallique. Cette seconde voie offre un meilleur contrôle du procédé et des vitesses de dépôt plus élevées.

L'objet de ce chapitre est présenté dans une première partie où on va chercher à expliquer les phénomènes et les mécanismes que l'on peut observer dans la pulvérisation cathodique et suivre l'évolution et le développement de ce procédé, ainsi qu'une présentation du dispositif expérimental sera effectuée. Dans la deuxième partie, un bref rappelle des propriétés des alliages fer-silicium conventionnels (des structures en équilibre thermodynamique), la troisième partie été consacrée à la corrosion des métaux et dans une dernière partie une synthèse bibliographique sur des travaux concernant l'élaboration et l'étude des couches minces.

PARTIE 1

PROCEDE D'ELABORATION

Le dépôt physique en phase vapeur a été découvert en 1852. Utilisé dans les années 20 pour préparer des revêtements réfléchissants. Western Electric déposait de cette manière de l'or sur de la cire pour les matrices d'enregistrements phonographiques. Avec le développement des techniques de vide poussé la technique a été abandonnée au profit de l'évaporation.

Réapparition dans les années 50 de la pulvérisation (sputtering) de métaux et alliages et de la pulvérisation (sputtering) réactif de composés. Dans les années 70 on assiste à l'amélioration du procédé par l'introduction des sources magnétron. Nous nous intéresserons ici spécifiquement à une technique qui connaît un essor industriel important, fruit des progrès considérables réalisés au cours de ces vingt à trente dernières années: la pulvérisation cathodique magnétron mode triode.

Les procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD/ Physical Vapour Déposition) constituent un ensemble de techniques de synthèse de revêtements métallurgiques ou de films céramiques qui trouvent leurs applications dans des domaines aussi divers que la mécanique, l'optique, l'électronique, les industries chimique et aéronautique, etc. ;.

D'un point de vue général, les revêtements sont réalisés sous atmosphère raréfiée (< 10 Pa) suivant trois étapes : la création d'une vapeur métallique à partir d'une source (ou cible), son transport au sein d'un réacteur et sa condensation à la surface d'un substrat à revêtir [15].

Cette partie est consacrée à la présentation des techniques de mises en œuvre pour l'élaboration des films minces. La pulvérisation cathodique magnétron en condition non réactive est la méthode choisie pour la réalisation des revêtements. Cette technique puissante permet la synthèse de composés métalliques ou céramiques à partir de cibles métalliques.

1. DESCRIPTION GENERAL DU PROCEDE

1.1 Principe de La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est largement utilisée au laboratoire pour élaborer des couches minces magnétiques amorphes ou poly-cristallines (quelquefois épitaxiales) [16].

En général, la technologie des traitements de surface par apport de matière fait appel à trois composantes:

- une source;
- un substrat;
- un milieu.

a) La source : c'est le matériau à déposer, il peut être l'anode de la cellule d'électrolyte, le réservoir de poudre dans la technique de métallisation, le réservoir de peinture dans la projection au pistolet ou la cathode dans la projection cathodique. La source est le siège d'un phénomène physique: la dispersion du matériau à déposer sous forme d'atomes, d'ions, de gouttelettes, etc.

b) Le substrat : c'est la pièce à revêtir, il peut être de différents matériaux: métaux et différents alliages ferreux, cuivreux, de titane ou d'aluminium, verre, céramiques,...

c) Le milieu : il sépare la source du substrat et il est le siège du phénomène de transfert de matière [17].

1.1.2. Principales variantes des dépôts physiques en phase vapeur

Si l'appellation PVD regroupe une quantité importante de procédés, on peut avantageusement les classer en trois grandes catégories selon le mode d'obtention de la vapeur métallique. On peut classer les différentes catégories des dépôts physiques en phase vapeur par le mode de production de cette vapeur, par l'état électrique du substrat au moment où s'effectue la condensation et par la nature du gaz constituant le milieu [15].

Par le mode de production de vapeur on peut avoir:

- évaporation sous vide (par effet thermique);
- pulvérisation cathodique (par effet mécanique);
- pulvérisation par faisceaux d'ions;
- procédé a cathode creuse.

L'élaboration d'un revêtement par pulvérisation cathodique se déroule en trois étapes ; la création d'une vapeur par extraction d'atomes ou de outres à partir d'une source solide (cible), son transfert vers le substrat au sein de l'atmosphère raréfiée et la condensation de cette vapeur au niveau du substrat.

Transfert de quantité de mouvement entre une particule incidente énergétique (généralement ions Ar^+) et un atome d'une cible (généralement cathodique); de nombreux atomes de la surface sont déplacés de leurs sites cristallins normaux créant une structure désordonnée qui contient aussi quelques particules incidentes qui se trouvent implantées. Quelques atomes de la cible reçoivent assez d'énergie pour être éjectés de la surface.

Le rendement est défini comme le rapport entre le nombre de particules éjectées et le nombre de particules incidentes. Puisqu'il s'agit d'un transfert de quantité de mouvement le rendement dépend des masses relatives des ions incidents et des atomes éjectés. Le rendement croît avec la masse et l'énergie des particules incidentes jusqu'à ce qu'elles pénètrent trop profondément. En général les atomes sont éjectés des deux premières couches de la surface.

Pour le dépôt, le sputtering fournit une source totalement différente de l'évaporation. L'évaporation demande une augmentation de la température de la source pour que le métal à évaporer ait une tension de vapeur suffisante. Dans la technique de sputtering, au contraire, la surface de la source est déterminée par le plasma dont les ions sont extraits elle est donc généralement beaucoup plus grande que pour l'évaporation. Si la cible est correctement refroidie, les atomes sont éjectés d'une source froide mais ont des énergies 10 à 100 fois plus grandes que des atomes évaporés.

Le substrat est placé près de la cathode pour que les atomes éjectés viennent le recouvrir. En général cette technique produit des films contraints par compression, tandis que les procédés d'évaporation produisent des films à contraintes élastiques.

Cette technique permet en général de travailler à des températures de substrat plus basses que les autres techniques de dépôt.

2. Technique de pulvérisation (sputtering)

La technique de pulvérisation ou « sputtering » requiert le bombardement de la cible par des particules de quantité de mouvement suffisante. Les ions positifs conviennent bien puisque leur énergie (et donc leur quantité de mouvement) peut être contrôlée en appliquant à la cible un potentiel négatif. L'argon ou le krypton sont ionisés dans une décharge. Différents types de décharge ont été utilisés, les magnétrons sont actuellement largement utilisés parce que la haute densité de courant ionique fournit des vitesses de dépôt plus élevées que les autres sources et parce que la géométrie peut être adaptée aux différentes applications.

1.2.1. Pulvérisation diode (Diode plane)

Cette technique convient pour le dépôt de films minces et pour la production de petites quantités, son avantage étant la simplicité le principe général de la pulvérisation cathodique magnétron et aussi de bien maîtriser tous les mécanismes élémentaires exploités dans ce procédé.

Dans une chambre hermétiquement fermée (enceinte), avec l'aide d'un système de pompage, l'air est évacué pour obtenir une pression très basse (vide). Généralement le vide limite obtenue après le pompage respectif la pression en enceinte est de 10^{-6} à 10^{-7} mbar et la pression de travail est de 10^{-3} à 10^{-2} mbar.

Après l'introduction d'un gaz chimiquement neutre (Ar) une décharge électrique est appliquée et entretenue entre la cible (cathode) et les parois de l'enceinte au sein de l'atmosphère raréfiée et conduit à l'obtention d'un plasma.

Les ions positifs présents dans le plasma sont accélérés par le champ électrique et viennent frapper la cible: les atomes de métal sont expulsés vers le substrat où ils se condensent avec une plus ou moins grande énergie, cette énergie leur permettant de diffuser superficiellement.

L'émission de matière à partir de la cathode soumise au bombardement par les ions positifs créés dans la décharge (ions Ar^+) constitue le phénomène de la pulvérisation cathodique.

En pulvérisation cathodique diode, le substrat qui joue le rôle d'anode est entièrement immergé dans le plasma et est soumis à un bombardement électronique. La pression et la tension de décharge sont relativement élevées, respectivement supérieures à 1Pa et 1kV avec des vitesses de dépôt faibles (500Angströms/min).[19]

Dans la figure I.1, est présenté schématiquement le principe de la pulvérisation diode:

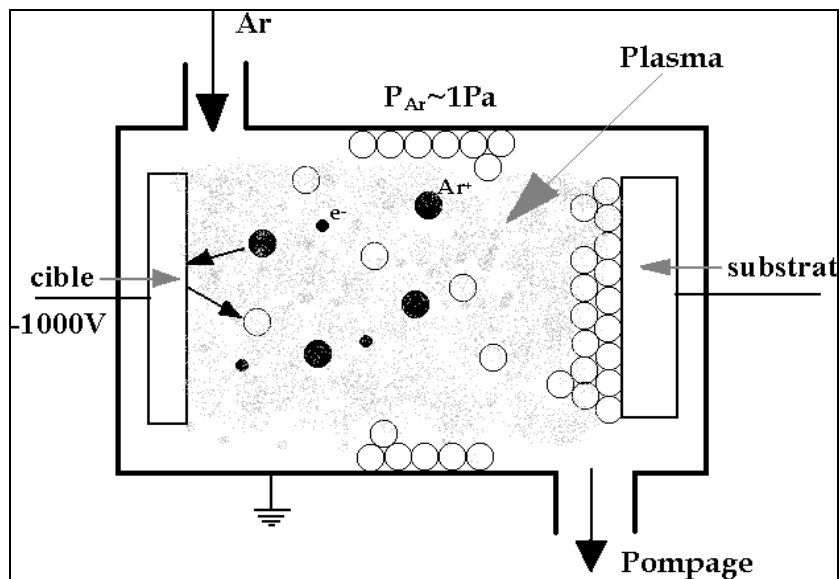


Figure I.1: Schéma de principe du procédé de pulvérisation cathodique diode [19].

1.2.2. Triode

Parce que l'ionisation du gaz de pulvérisation est faible, il en résulte que le courant de décharge et la vitesse de croissance de film (proportionnelle à la vitesse de pulvérisation) sont aussi très faibles (respectivement de l'ordre de quelques 10^{-3} A.cm⁻² et 10^{-2} μm.h⁻¹). La vitesse de dépôt est considérablement plus faible que celle de films évaporés sous vide. C'est la raison pour laquelle la pulvérisation cathodique diode est peu utilisée pour l'élaboration industrielle de films minces [20]

Pour améliorer le procédé de pulvérisation cathodique et aussi pour augmenter l'ionisation et la vitesse de dépôt on peut utiliser un dispositif triode constitué d'un filament thermo émissif en tungstène capable de produire des électrons et d'une anode accélératrice polarisée. Le faisceau électronique ainsi obtenu, de forte densité et de faible énergie, est à l'origine de chocs ionisants et conduits à l'établissement d'un plasma "primaire" [21 et 22].

Cependant les vitesses de dépôt restent encore faibles (Vitesses de dépôt allant jusqu'à 20 000 Angströms/min).

On montre dans la figure I.2 schématiquement, le principe du procédé de pulvérisation cathodique triode:

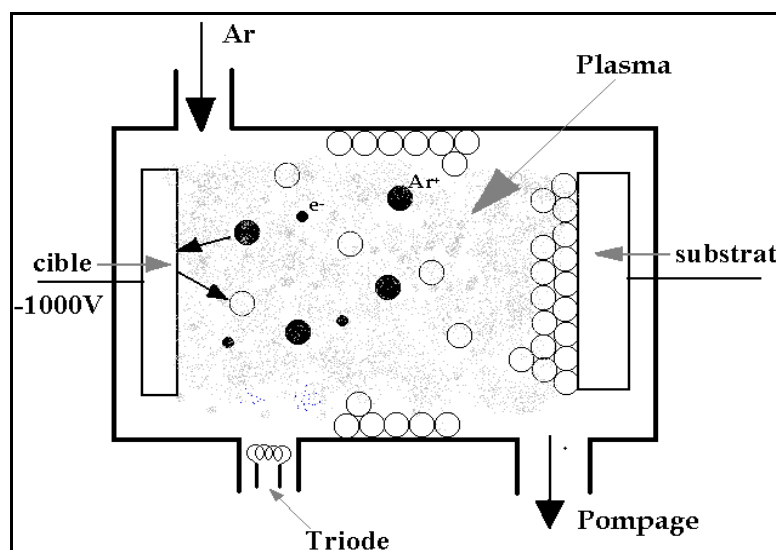


Figure I.2: Schéma de principe du procédé de pulvérisation cathodique triode.

1.2.3. Le Magnétron

Dans la même optique d'amélioration du rendement on peut utiliser un dispositif magnétron. Ce dispositif est constitué de deux aimants concentriques de polarité inverse. Le but de ce dispositif est de augmenter les chances d'ioniser les atomes de gaz au voisinage de la cathode. Dans la figure I.3 on peut voir le principe de fonctionnement du magnétron.

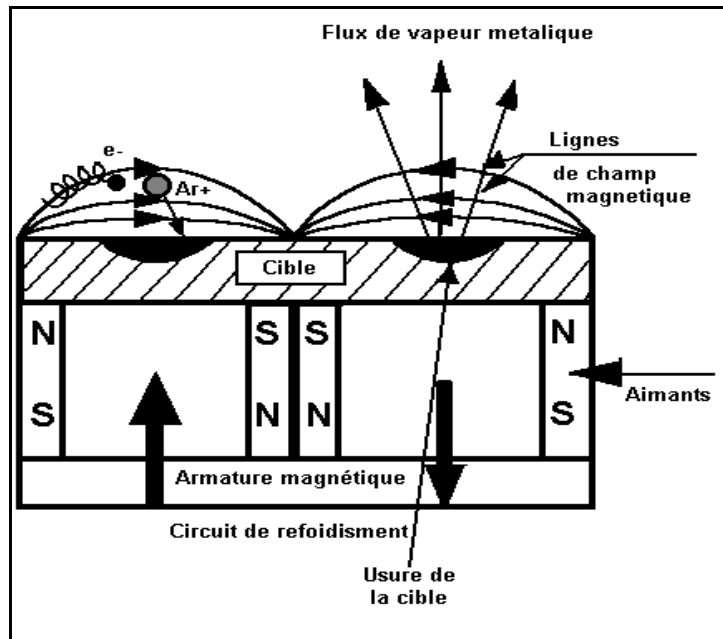


Figure I.3: Principe de fonctionnement du magnétron [3 et 15]

Si on superpose au champ électrique E un champ magnétique B , perpendiculaire à celui-ci, c'est à dire parallèle à la cathode et très près de celle-ci les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, et augmentent ainsi considérablement les chances d'ioniser les molécules du gaz au voisinage de la cathode.

L'efficacité d'ionisation des électrons secondaires émis par la cathode est augmentée du fait de allongement de leurs trajectoires. L'augmentation de densité ionique intervient dans une zone proche de la cible où les ions ont de bonnes chances d'être attirés par la cathode (gaine cathodique).

Il s'ensuit deux conséquences:

- une augmentation de la vitesse de dépôt où On obtient des vitesses de dépôt de 10 000 Angströms/min.

- un abaissement de la pression de travail.

La figure I.4 montre l'effet magnétron on comparants entre le système diode et le système magnétron.

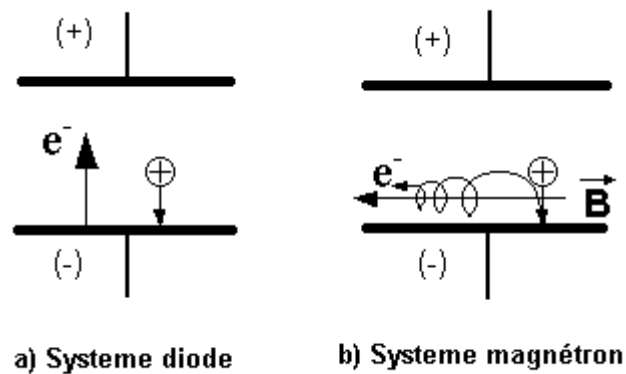


Figure I.4: Mécanisme de base de l'effet magnétron [23].

Néanmoins, un inconvénient inhérent au dispositif magnétron réside dans un échauffement important de la cible qui nécessite l'emploi d'un système de refroidissement. Un autre problème est lié au fait que la pulvérisation se passe au niveau de l'entrefer des aimants, ce qui conduit à une usure hétérogène de la cible [15].

3. Choix de la technique

La pulvérisation cathodique magnétron présente de très nombreux avantages décrits dans la littérature [24 et 25], parmi lesquels on peut retenir:

- la reproductibilité des dépôts, ce qui explique le très grand succès de cette technique dans le milieu industriel.
- l'obtention de couches très uniformes par leur aspect et leur adhérence, car cette technique évite les problèmes tels que les gouttelettes et les projections.
- des rapports atomiques dans les couches voisins de ceux de la cible.

4. Dispositif expérimental

4.1 Machine mono cible et ses appareillages

L'ensemble du dispositif expérimental permet la réalisation de dépôts par le procédé de pulvérisation cathodique magnétron (figure I.6). Les dépôts sont réalisés dans une enceinte à vide d'un volume de 30 litres environ qui est reliée à un groupe de pompage. Celui-ci comprend une pompe à palette et une pompe turbo moléculaire permettant ainsi l'obtention d'un vide de 10^{-4} Pa. La cible fixée sur le système magnétron est refroidie par un circuit d'eau et assure une étanchéité au niveau de la cathode. Le magnétron est constitué de deux aimants concentriques polarisés en sens inverse générant un champ magnétique (B) parallèle à la surface de la cible. Le magnétron utilisé est déséquilibré, ce qui signifie que les masses magnétiques des deux aimants sont différentes. Les lignes de champ qui se referment dans le gaz lorsque les cibles sont amagnétiques, piègent les électrons secondaires émis par la cathode (cible). Ceci conduit à une plus grande efficacité d'ionisation ce qui permet d'augmenter la vitesse de dépôt et de diminuer la pression de travail [24 et 25].

Le porte échantillon est un système rotatif ajustable en hauteur offrant ainsi la possibilité de régler la distance de tir cible substrat (D_{c-s}). Il est placé en face de la cathode et isolé électriquement du corps du réacteur afin de pouvoir être polarisé.

Afin de maîtriser le procédé, l'enceinte de dépôt est connectée à plusieurs appareils :

- une jauge de pression de type MKS Baratron pour suivre l'évolution de la pression à l'intérieur de l'enceinte,
- un générateur de courant continu ou pulsé à moyenne fréquence qui entretient la décharge au sein du réacteur,
- un système de détection et de suppression d'arcs électriques,
- un générateur radiofréquence (13,56 Mhz) ou continu pour polariser le porte échantillon lors des traitements,
- un système d'interférométrie optique monté en transmission.

Le faisceau lumineux d'une lampe halogène est capté par une fibre optique monobrin et envoyé vers un spectromètre Jobin-Yvon.

L'ensemble des appareils est relié à un ordinateur qui enregistre en temps réel l'évolution des différents paramètres : pression, tension, intensité et données optiques.

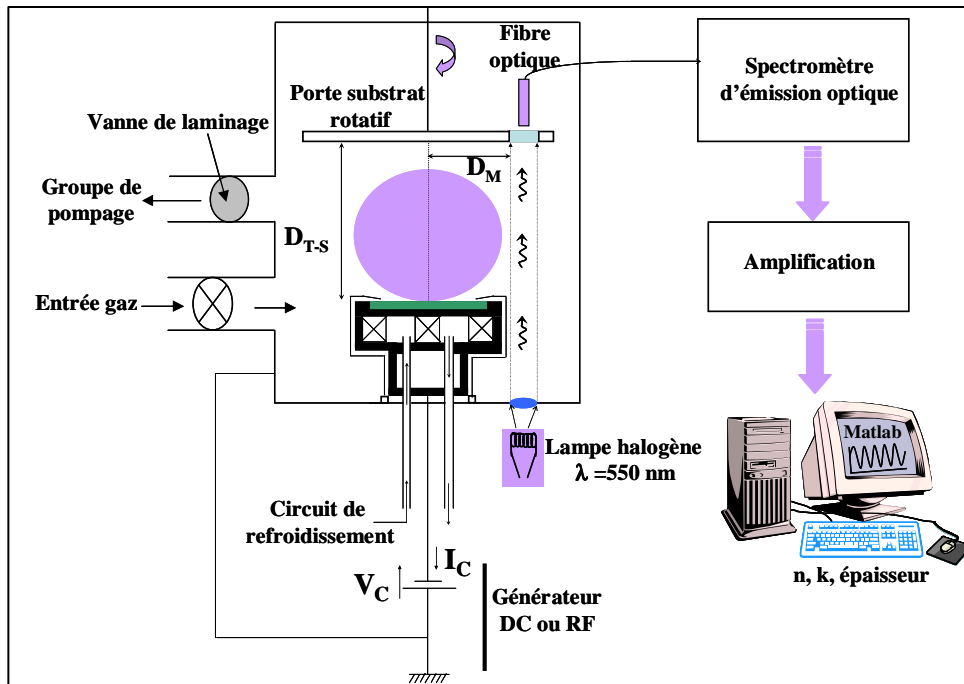


Figure I.5 : Dispositif de pulvérisation cathodique magnétron à une seule cible.

4.2 Machine multi cible

De nombreuses modifications ont été effectuées sur le dispositif d'élaboration (figure I.6), pour permettre la synthèse de composés complexes. La modification majeure consiste en l'ajout d'un second magnétron identique à celui de la machine à une seule cible (figure I.5). Une seconde modification a été apporté et consiste à la rotation du porte substrat par un moteur; Ceci permet d'obtenir des matériaux homogènes en composition. Ce paramètre est relativement important pour l'homogénéité en composition et en épaisseur dans le cas d'un système multi-sources. L'isolement électrique et la polarisabilité du porte substrat, sont maintenus.

Les magnétrons peuvent être alimentés en courant continu ou en radiofréquence. Les générateurs de courant continu sont équipés de système de détection et de suppression rapide d'arc.

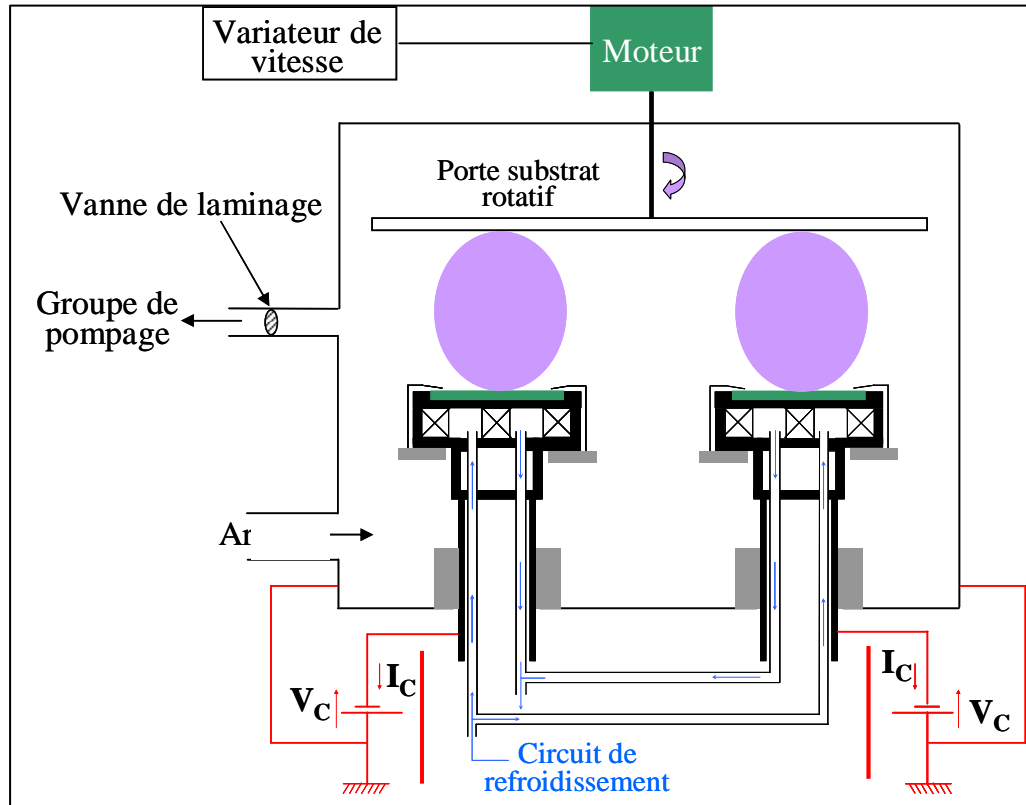


Figure I.6: Dispositif de pulvérisation cathodique magnétron multi source.

5. Choix de la technique

La pulvérisation cathodique magnétron présente de très nombreux avantages décrits dans la littérature [24 et 25], parmi lesquels on peut retenir:

- la reproductibilité des dépôts, ce qui explique le très grand succès de cette technique dans le milieu industriel.
- l'obtention de couches très uniformes par leur aspect et leur adhérence, car cette technique évite les problèmes tels que les gouttelettes et les projections.
- des rapports atomiques dans les couches voisins de ceux de la cible.

6. Paramètres expérimentaux de pulvérisation

6.1. Pression de pulvérisation

Le gaz utilisé pour la pulvérisation est très souvent un gaz inerte, comme l'argon. La pression de pulvérisation a un rôle très influent sur les propriétés des dépôts [26]: elle agit directement sur l'énergie des particules arrivant sur le substrat. Les pressions varient entre 10^{-3} à 10^{-4} Pascals dans l'ensemble des articles.

6.2. Influence du substrat

Plusieurs types de substrats sont cités dans la littérature : le silicium, le verre et le quartz sont les principaux. La nature du substrat dépend évidemment de l'application visée. Par exemple des détecteurs intégrés de champ magnétique ont pu être réalisés sur un substrat en verre [26].

Entre le substrat et la couche magnétique, une sous-couche peut être déposée. Elle dépend elle aussi de l'application visée. Ainsi il a été montré que la taille des grains dépend fortement de la nature de la sous-couche et de l'épaisseur de la couche mince, dans la plus part des cas de la taille des grains qui est proche de celle de la sous-couche [27].

1.6.3. Chauffage du substrat

La température du substrat en pulvérisation est un paramètre fondamental qui agit directement sur la structure des couches et donc sur leurs propriétés. Il ressort nettement de l'ensemble des articles qu'aucune cristallisation ne peut apparaître en dessous de 350°C [28].

6.4. Effet d'un champ magnétique pendant la phase dépôt

Aucun article sur les dépôts Fe-Si ne mentionne l'utilisation d'une induction magnétique in situ susceptible de favoriser l'orientation des couches. Des essais sur d'autres types de matériaux montrent qu'il est cependant possible de favoriser une orientation [29] : sous un champ de 6mT, les films de cuivre phtalocynine voient leur orientation cristallographique modifiée par l'apparition de nouveaux pics de diffractions.

6.5. Epaisseur des couches

L'épaisseur des couches dépend des paramètres de l'expérience: les durées magnétiques lui sont directement essentielles. Les propriétés électrochimiques et magnétiques lui sont directement liées [30]. On peut obtenir cependant de bonnes propriétés pour des épaisseurs de l'ordre du micron [31].

7. Dispositif expérimental d'élaboration

Le réacteur de pulvérisation est un cylindre en acier inoxydable de volume 30 litres environ sur lequel viennent se greffer les différents accessoires :

- un porte-substrat amovible, de diamètre 120mm,
- les deux cibles (ou 04 cibles) sont situées en vis-à-vis du porte substrat. Elles sont reliées à un moteur lui assurant une rotation autour de l'axe du réacteur,
- le magnétron est composé de deux aimants concentriques sur lesquels vient se placer la cible à pulvériser,
- le système triode est composé d'un filament en tungstène et d'une anode accélérateur,
- le groupe de pompage, composé d'une pompe primaire à palette et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile, permet l'obtention d'un vide limite de 10^{-4} Pa,
- une vanne de laminage se trouvant entre la pompe secondaire et le réacteur permet de modifier la vitesse de pompage.

Différents piquages servent entre autres à l'arrivée des gaz, au passage d'un thermocouple jauge à vide...etc. Les parties du dispositif susceptibles de s'échauffer lors de l'élaboration des dépôts sont refroidies par circulation d'eau.

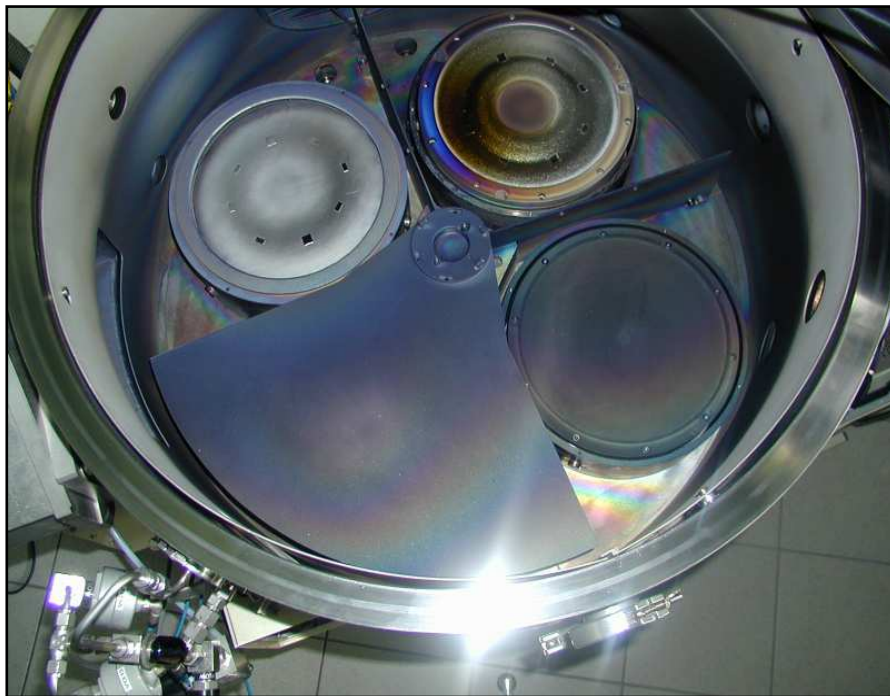


Figure I-7: a) Dispositif de pulvérisation cathodique magnétron en mode triode type SCM 450.
b) Positions des cibles (4 cibles) dans un réacteur.

PARTIE 2

LES ALLIAGES Fe-Si

L'alliage Fer-Silicium est un alliage important pour ses applications magnétiques et industrielles. L'utilisation de l'alliage pour le premier temps était sous forme de tôle où le fer allier à une petite quantité de silicium qui a marqué le premier progrès dans la construction des circuits magnétiques des machines électriques qui, jusqu'alors, étaient établis avec des tôles en fer doux.

Cette partie rappelle les propriétés de chaque élément Fer et Silicium, le diagramme d'équilibre de système binaire Fe-Si, et une description des propriétés électrochimiques de l'alliage. Sachons toujours que dans notre étude on travaille avec des structures d'alliages hors équilibre.

1. Les propriétés du Fer

Le fer pur est un élément important qui se trouve dans la plupart des alliages utilisés dans notre environnement. Il est particulièrement intéressant pour la valeur de son aimantation à saturation à cause du moment magnétique important de chaque atome de fer et de sa faible résistivité électrique (de l'ordre $10^{-7}\Omega.m$). Selon la température, le fer pur se cristallise sous trois formes différentes:

- Le fer alpha (α -Fe): celui-ci a une structure cristallographique de type cubique centré (CC) qui est stable en dessous de 906°C . il est ferromagnétique jusqu'à une température de 768°C .
- Le fer gamma (γ -Fe): celui-ci a une structure cubique à faces centrées (CFC). Il est stable entre 906°C et 1503°C et est un matériau paramagnétique.
- Le fer delta (δ -Fe): celui-ci est stable entre 1403°C et le point de fusion. Il a un réseau identique au fer alpha (CC) [32].

2. Les propriétés du Silicium

Le silicium est l'élément le plus abondant sur la terre après l'oxygène (27.6%). Il n'existe pas à l'état libre (dans la nature) mais se trouve sous forme de composés de silice (Sable, Quartz, Cristallite....) ou de silicates. Les cristaux de Si sont d'une couleur variant entre le gris et le noir et se présentent sous forme d'aiguilles ou d'octaèdres (forme cubique). La phase amorphe est une poudre marron foncée. Le silicium est un faible conducteur d'électricité (type semi conducteur) et est quasiment insoluble dans l'eau (tableau I.1) [15].

Tableau I.1: Propriétés physique et atomique du Fer et du Silicium [15]

Propriétés	Fer	Silicium
Structure électrique	$3d^4 4s^2$	$3s^2 3p^1$
Nombre atomique	26	14
Température de fusion (°K)	1808	1687
Température de Vaporisation (°K)	3023	3173
Structure cristalline	Dépend de la T	Diamond
Etat de la matière	Ferromagnétique Fer- α	Semi conducteur
Couleur	Blanc argenté, reflet gris	Gris foncé

Le silicium pur résiste aux acides et aux halogènes, mais il est surtout attaqué par la soude et la potasse, sa résistance à la corrosion a permis quelques réalisations dans l'industrie à l'état pur. Cependant, ses faibles caractéristiques mécaniques lui réserve le rôle d'addition. [15].

3. Les alliages Fe-Si

Alors que le fer pur est particulièrement intéressant pour son aimantation à saturation à cause du moment magnétique important attaché à chaque atome de fer (2,2 magnétons de Bohr), il reste très médiocre et imparfait, en particulier à cause de sa faible résistivité (de l'ordre de $10^{-7} \Omega \cdot m$) à la température ambiante.

L'addition de silicium au fer a un intérêt sur le plan métallurgique, et influence sa stabilité structurale. La figure I.1 représente le diagramme d'équilibre de l'alliage Fe-Si. On observe que le fer pur passe de la structure α cubique centré (α -CC) à la structure γ cubique à faces centrés (γ -CFC) à la température 910°C. De plus le caractère alpha gène du Si stabilise la phase α à haute température à partir de 1.8 %, et permet ainsi toute une gamme de traitements métallurgiques sans transformation de phase comme le laminage, l'affinage, la recristallisation...ect. Le diagramme montre également l'évolution de la température de Curie T_C en fonction du pourcentage massique en silicium. Dans tous les alliages industriels, cette température est d'environ 760 °C [32].

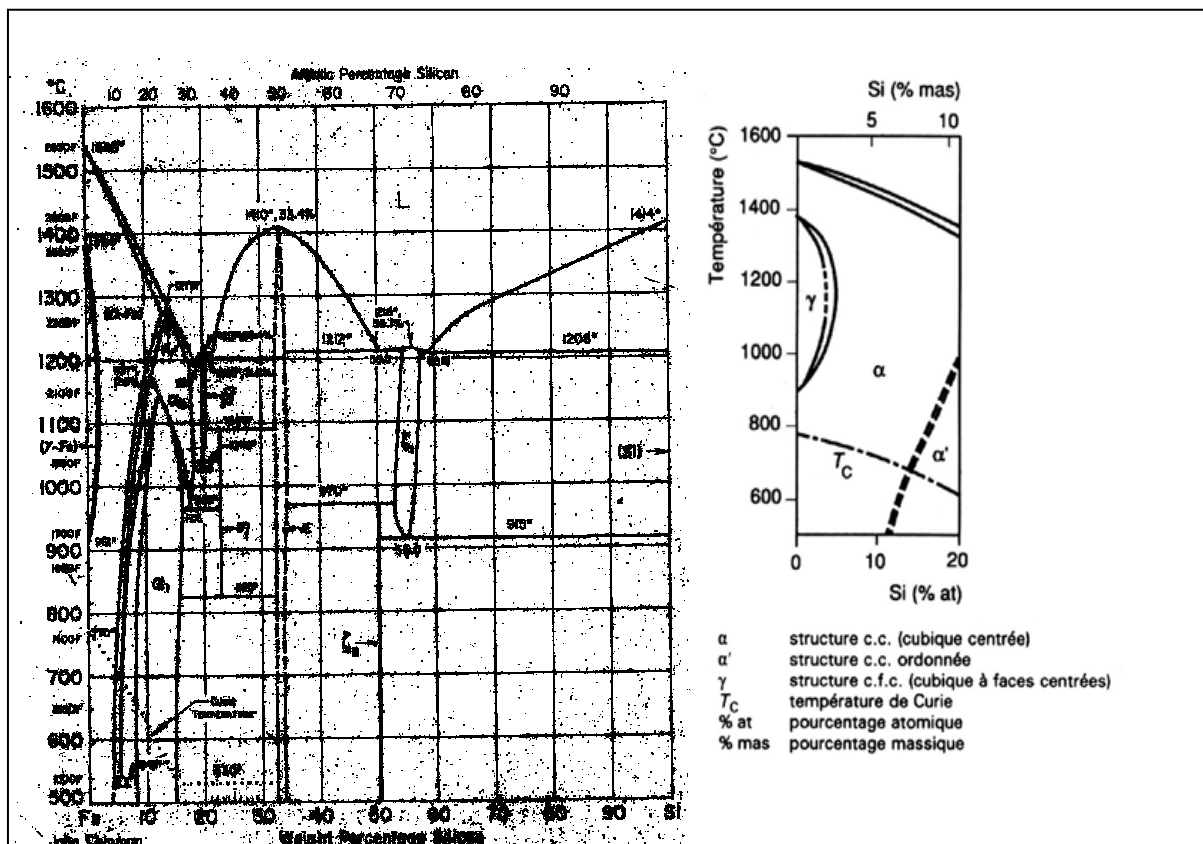


Figure I.8 : (a) Diagramme d'équilibre thermodynamique Fe-Si [John Chipman] [33] et (b) partie du diagramme binaire Fe-Si [32]

3.1. Effet du silicium sur les caractéristiques physique

L'addition du silicium a des effets bénéfiques sur les caractéristiques physiques du fer [30].

a) **Masse volumique** : Elle varie avec la teneur en silicium comme on le montre dans la figure I.2.

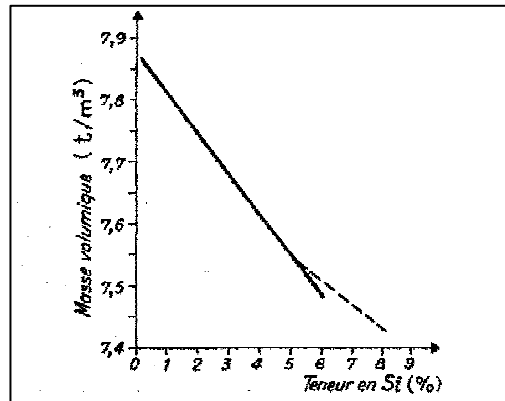


Figure I.9: Variation de la masse volumique en fonction de la teneur en Si (%) [17].

b) **Résistance à la traction et ductilité** : Elle croît avec l'addition de silicium jusqu'à environ 4,5%, puis décroît très rapidement (24 daN/mm² pour 0% de Si; 61,8 daN/mm² pour 4,5% de Si).

La ductilité à la température ambiante varie peu jusqu'à environ 2,5% de Si. Elle décroît ensuite et, pour environ 5% de Si, la tôle devient cassante. Pour cette raison la teneur en silicium des tôles commercialisées ne dépasse pas 4,5% bien qu'une teneur plus élevée puisse encore améliorer les principales propriétés magnétiques.

c) **Résistivité** : Une des conséquences importantes de la présence du silicium dans l'alliage est l'accroissement de la résistivité jusqu'à environ 11% de Si (figure I.3). Cet accroissement est d'abord rapide et sensiblement linéaire jusqu'à environ 6% de Si. Au-delà de 11% de Si la résistivité décroît brusquement [31 et 33].

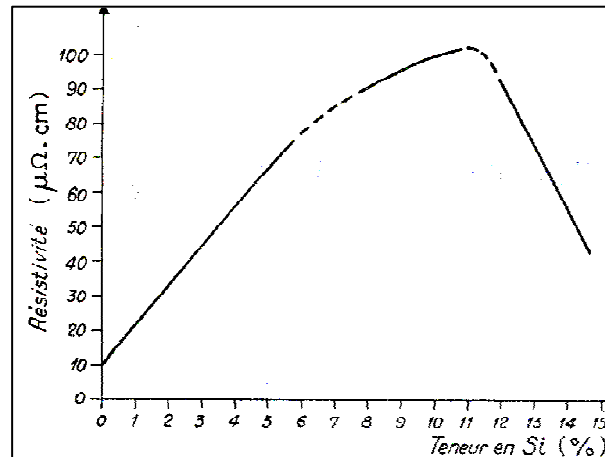


Figure I.10 : Evolution de la résistivité en fonction de la teneur de Si (%)

Malheureusement, l'addition de silicium étant limitée au maximum à 3,4 % en raison des difficultés de laminage à froid des aciers, il n'est alors possible d'augmenter la résistivité électrique que grâce à l'ajout d'aluminium. Or celui-ci pose des problèmes du fait de sa grande affinité pour l'oxygène lors de l'élaboration de l'acier et également au cours des différents traitements thermiques [33].

3.2 Les tôles magnétiques Fe-Si

L'aimantation des substances ferromagnétiques constitue encore aujourd'hui la seule source d'induction magnétique économiquement acceptable. De ce fait, la tôle magnétique Fe-Si est le matériau essentiel pour la production, le transport et la transformation de l'énergie électrique. Deux grandes **familles de tôles magnétiques** sont utilisées pour la réalisation des circuits magnétiques des équipements électriques dont le principe de construction est basé sur l'action d'un champ magnétique.

Les tôles à grains orientés (GO) servent presque exclusivement à la construction des transformateurs. Découvertes dans les années 30, produites industriellement à partir des années 40 aux États-Unis et à partir des années 50 en Europe, elles n'ont jamais cessé, depuis, de progresser sur le plan des performances magnétiques et font figure, aujourd'hui, de matériau noble. C'est la texture qui leur confère des propriétés magnétiques exceptionnelles quand les lignes d'induction sont parallèles à la direction de laminage, qui est la direction de facile aimantation.

Le taux de réussite de cette texture, appelée *texture de Goss* du nom de son inventeur ou *cube sur arête* ou $\{100\} \langle 001 \rangle$ en notations cristallographiques, était initialement médiocre. Il s'est constamment amélioré grâce à de nombreux travaux scientifiques et à des mises au point industrielles qui se poursuivent encore aujourd'hui. La texture atteint maintenant un degré de perfection probablement inégalé dans l'ensemble des produits industriels, puisque la désorientation moyenne des grains qui composent une tôle de la meilleure qualité est inférieure à 5° .

Le prestige des tôles GO a largement éclipsé celui des autres tôles magnétiques, qualifiées, par opposition, de *non orientées (NO)*. Parmi ces tôles NO, on trouve une grande variété de produits répondant à des besoins divers. Mais il faut surtout bien se garder de considérer ces tôles NO comme un sous-produit des tôles magnétiques.

Les tôles GO et les tôles NO correspondent en réalité à des utilisations entièrement distinctes. Les tôles magnétiques NO sont surtout utilisées pour la construction des *machines tournantes* (alternateurs, générateurs, moteurs...) alors que les tôles GO constituent les circuits magnétiques des *machines statiques* (transformateurs de puissance ou de distribution). Il n'y a pas concurrence entre elles, mais complémentarité. On ne saurait se passer de tôles NO en construction électrique. La consommation de tôles NO est trois à quatre fois plus importante que celle de tôles GO [34].

4. Comportement des alliages Fe-Si à la corrosion

Le silicium est souvent utilisé comme élément d'alliages dans les aciers. Il a pour but d'améliorer leur résistance à la corrosion. Cependant, peu d'articles, à notre connaissance, traitant le comportement électrochimique dans la solution saline des alliages Fe-Si.

J-E. MAY et al (2005) ont conclu dans une étude comparatif des propriétés magnétique et électrochimique pour les alliages Fe-Si, Fe-Zn et Fe-CO, que l'addition de silicium améliore la résistance à la corrosion du film de protection formé pendant une immersion dans une solution acide de H₂SO₄, et que la composition en couches d'oxydes formées est riche en SiO₂ [34].

S. Giordana (2002) a démontré que l'utilisation d'un acier allié au silicium pourrait favoriser la formation d'un silicate de fer à la surface du métal à 150°C comme à 90°C. De plus l'alliage binaire Fe-Si contenant suffisamment de silicium (à partir de 14% en masse) est extrêmement résistant à la corrosion généralisée en milieu acide, grâce à la formation d'un film de silice à leur surface [29].

U. WOLFF et al (2000) ont réalisées des investigations électrochimiques sur des alliages de Fe-Si avec des teneurs différentes de silicium (1,9 at. % à 50,0 at. %) dans des solutions acides (pH = 8,4) et faiblement alcalines azote purgées (pH=5,0). Le comportement de passivation de ces alliages dépend du teneurs de silicium. La composition en phase influence les mécanismes de formation, la cinétique de croissance, l'épaisseur, et la composition des couches passives. Les résultats ont montré l'influence positive du silicium sur la stabilité et les propriétés électrochimiques des couches passives sur des alliages de Fe-Si [3].

PARTIE 3

LA CORROSION DES METAUX, RAPPEL

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque, mais dépend aussi de l'environnement dans lequel il est exposé et de son état de surface en général. La corrosion peut se produire sur toute la surface du matériau de manière uniforme. On parle alors de corrosion généralisée. L'attaque peut être très fortement ralentie lorsque des films d'oxydes protecteurs se développent à la surface du matériau, état que l'on qualifie de passivité. Mais les matériaux à l'état passif peuvent alors être sujets à des attaques de corrosion localisée. Cette corrosion localisée n'affecte en général qu'une très faible part de la surface du matériau, le reste demeurant à l'état passif, c'est à dire pratiquement pas attaquée [36]. Cette attaque peut prendre différentes formes (corrosion par piqûres, corrosion intergranulaire, corrosion cavernueuse, corrosion sous contraintes,...) [37]. selon les mécanismes qui sont à son origine, mais elle est toujours liée à des hétérogénéités (tableau I-2) :

- des hétérogénéités du milieu environnant, lorsque des variations locales de la composition du milieu conduisent à des effets de couplage galvanique ;
- des hétérogénéités du matériau qui interviennent notamment dans le cas de corrosion galvanique lorsque deux matériaux à caractéristiques différentes sont liés. La corrosion intergranulaire se manifeste par une attaque préférentielle des joints de grains du métal et est généralement liée à une modification locale de la composition. La corrosion par piqûres correspond à la rupture du film passif.
- des hétérogénéités de l'interface intervenant dans le cas de la corrosion par crevasses, filiforme, corrosion-érosion, cavitation-corrosion, corrosion frottement.

Tableau I-2 : Hétérogénéités conduisant à la corrosion localisée [37].

Hétérogénéités dans le métal ou à sa	Site anodique du matériau
Différences de structure métallique	Joints de grain, phases réactives (solutions solides, composés intermétalliques,...)
Différences dans l'état métallique liées aux traitements thermiques ou mécaniques	Etat écroui / état recuit Etat contraint / état non contraint
Discontinuités dans les films ou couches d'oxyde ou dans des revêtements cathodiques / métal	Zones exposées du métal au niveau des défauts de films passifs et revêtements cathodiques poreux
Crevasse, dépôts ou configurations géométriques induisant des différences de concentrations en espèce réductible	En général, sites au contact du milieu le moins riche en espèce réductible
Métaux différents en contact (corrosion bimétallique)	Métal le plus actif (potentiel le moins noble) dans le milieu considéré
Hétérogénéités de l'environnement	Site anodique du matériau
Différences dans l'aération ou dans la concentration des espèces réductibles	Surface du métal au contact du milieu le moins riche
Différences de température	Métal au contact du milieu le plus chaud
Différences de vitesse du fluide	Métal au contact du milieu s'écoulant le plus vite
Métal au contact du milieu le plus acide ou le plus concentré en sel	Différences de pH ou de concentration saline

1. Evaluation de la corrosion par étude électrochimique

1.1. Techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques d'un système ont permis d'appréhender l'étude selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible par suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert caractéristique de la modification de l'interface entre un métal et son environnement. L'aspect le plus quantitatif (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance,...) permet quant à lui, d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physique décrivant l'état du système (capacité de la double-couche, résistance de transfert, capacité du film,...).

L'étude des processus de corrosion ne peut se faire d'une façon efficace et complète que si certaines conditions expérimentales assez strictes sont réunies, ce qui rend nécessaire d'employer un appareillage expérimental spécialisé approprié aux techniques d'étude.

Les procédés expérimentaux relatifs aux méthodes d'études de corrosion font appel à une instrumentation nombreuse et variée. Le développement de la recherche fondamentale et appliquée pendant ces dernières années, associée à l'exploitation systématique de divers domaines tels que la corrosion électrochimique en milieux aqueux et non aqueux ont permis l'apparition des appareils sophistiqués et spécifiques aux problèmes de corrosion rencontrés.

Les méthodes appliquées aux études de corrosion peuvent être réparties en deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

1.2 Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique, elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [38].

1.2.1 Evolution du potentiel libre en fonction de la durée d'immersion

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive ...), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques. Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [39].

Egalement désigné par le potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abondant, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique immédiatement mesurable. En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié [40 et 41].

L'interprétation repose sur le diagramme dit d'Evans qui exprime graphiquement que le courant globale correspond à la somme algébrique des composants anodiques et cathodiques [42]. La figure I.11 illustre ce principe. Bien qu'il s'agisse d'un potentiel mixte, qui n'est pas une quantité thermodynamique, sa valeur peut être interprétée à l'aide des diagrammes potentiel-pH-température de Pourbaix qui définissent pour chaque couple métal-milieu les domaines de stabilité de l'état métallique (immunité par protection cathodique), du cation en solution (corrosion active) et de composés solides en surface (passivation).

Il faut toutefois garder présent à l'esprit qu'il s'agit là d'une information issue de la dissolution dans les domaines de corrosion ou de passivation. Les mesures de potentiel de corrosion sont donc systématiquement complétées par des tracés de courbe intensité-potentiel ou de courant tension [43].

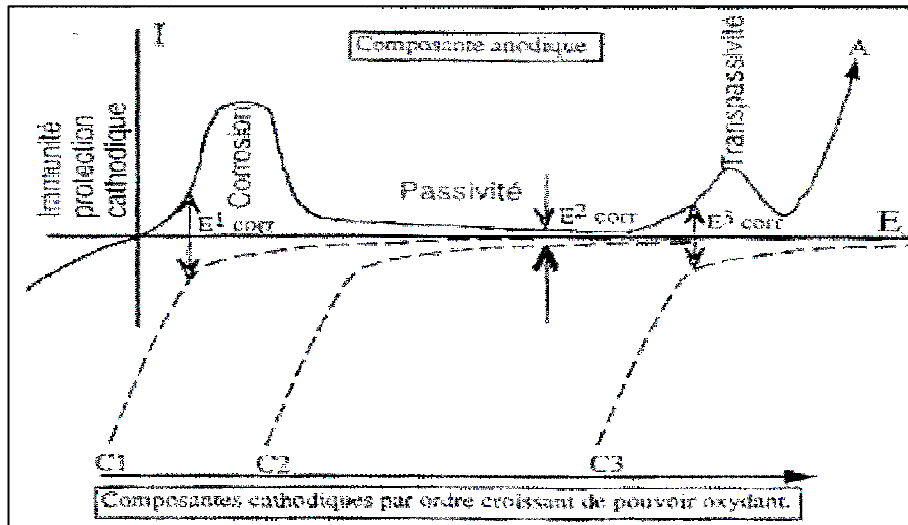


Figure I.11. Positions du potentiel de corrosion E_{corr} et conditions de corrosion selon les processus cathodiques [39].

1.2.2. Courbes potentiodynamiques (voltampérométries)

La résistance à la corrosion des métaux purs est en générale fonction du classement des potentiels d'équilibre, mais il existe des cas particuliers suivant que le produit de corrosion protège ou non le métal. La passivité est la propriété fondamentale de la résistance naturelle à la corrosion d'un certain nombre de métaux ou alliages peuvent tels que l'aluminium, le chrome et les aciers inoxydables. Certains métaux ou alliages peuvent être passifs par exposition dans des milieux passivants suffisamment oxydants.

On conséquence on dit qu'un métal est passivé si les potentiels tendent vers des valeurs plus nobles, et les vitesses de dissolution anodiques au contact d'un milieu donné deviennent inférieures à celle qu'il avait pour des potentiels moins nobles.

La résistance à la corrosion est surtout due à la leur propriété d'autoprotection ou de passivité. Cette dernière qui est un phénomène d'inertie chimique dont l'exemple le plus connu est celui du fer qui peut devenir passif dans certaines solutions comme l'acide nitrique concentré, les solutions salines et des solutions de nitrates, chromate, bichromates...

Une courbe potentiodynamique décrit l'évolution de la densité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Cette courbe donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée. Nous imposons grâce à un potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant résultant qui traversant l'électrode de travail.

La courbe classiquement étudiée est le logarithme décimal de la densité de courant, $\log(I)$ exprimé en A/cm^2 , en fonction du potentiel appliqué E , exprimé en $(mV)/ECS$.

Une courbe potentiodynamique est composée de deux branches :

- une branche anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydations :
 $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ corrosion du métal par exemple.
- une branche cathodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réduction :
 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ réduction de l'oxygène dissous par exemple.

1.2.3. Mesure de la résistance de polarisation (R_p)

La mesure de la résistance de polarisation R_p est une technique peu, voire non «perturbatrice» de l'interface métal/milieu. Son principe correspond à une autre application des caractéristiques des courbes $I=f(E)$. Cette mesure consiste à faire un balayage de quelques millivolts autour du potentiel d'équilibre de la corrosion et de déterminer le courant ΔI correspondant (figure I.9). La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente). Elle est définie par la formule de Stern et Geary [44] :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)I_{corr}} = \frac{K}{I_{corr}}$$

Pour une variation du potentiel donné, plus l'intensité varie et plus la R_p est faible. Ainsi à une faible résistance de polarisation correspond une forte vitesse de corrosion et inversement [45].

Cette méthode permet des mesures rapides en raison de la simplicité du principe. L'interprétation de ces mesures est très souvent délicate, du fait, d'une part de la détermination des coefficients de Tafel b_a et b_c , et d'autre part, son application est limitée principalement au mécanisme d'activation. L'utilisation de cette méthode s'est considérablement développé au cours des ces dernières années.

1.2.4. Courbes potentiocinétiques

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelée potentiel de corrosion (E_{corr}). Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence.

Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes $E=f(I)$ ou $I=f(E)$ constituent les courbes de polarisation.

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...). Etant donnée que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion.

1.2.5. Détermination de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion peut être déterminée à partir de l'exploitation des courbes intensité potentielle.

Par construction anode et cathode, peuvent être séparées et le courant de corrosion I_{corr} intensité commune des composantes anodique et cathodique au point de courant nul (figure. I.12.), peut être estimé directement [44].

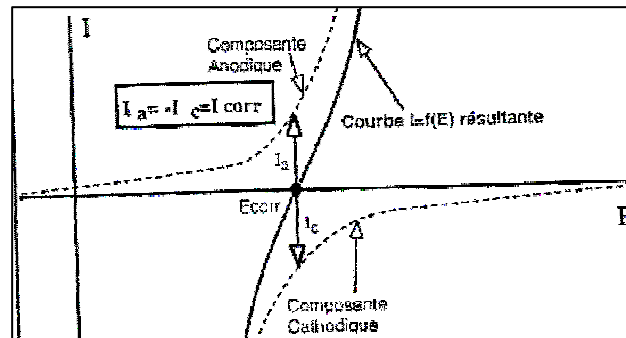


Figure I.12: Composantes anodique et cathodique et courbe $I = f(E)$ au voisinage de E_{corr} . [45]

La détermination par un procédé électrochimique indirect de la valeur de I_{corr} a donné lieu à un très grand nombre de travaux dont beaucoup ne présentent pas un grand caractère d'originalité par rapport aux publications originales de *Stern et coll* [48] qui a laissé son nom à deux méthodes. Elles sont purement et simplement calquées sur la détermination du courant d'échange d'un couple redox en cinétique électrochimique. Au potentiel d'équilibre correspondent le potentiel de corrosion et le courant de corrosion. Les difficultés existantes pour un potentiel redox s'ajoutent à celles liées au fait que E_{corr} est un potentiel mixte.

L'impossibilité de calculer I_{corr} à l'aide de la seule valeur du potentiel de corrosion conduit naturellement à exploiter la forme de la courbe courant-tension au voisinage de ce point, là où les composantes anodiques et cathodiques contribuent de manière appréciable au courant global. La 1^{ère} méthode est une méthode d'extrapolation, la 2^{ème} est une méthode locale. Toutes deux reposent sur une forme analytique des relations élémentaires $I = f(E)$: la loi de *Tafel* [46].

La première méthode de Stern

Il s'agit d'une technique d'extrapolation dont le principe est présenté sur la (figure I.13).

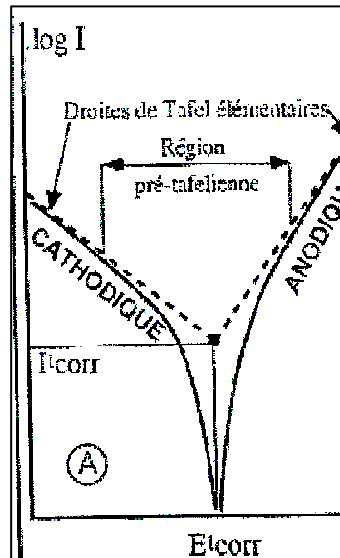


Figure I.13 : La première méthode de Stern [47]

L'extrapolation des branches anodiques et cathodiques assimilées à des droites de *Tafel* dans le plan $(\log I, E)$ aboutit au point (I_{Corr}, E_{Corr}) . L'hypothèse fondamentale est l'existence des lois de *Tafel* pour les deux composantes ou pour l'une d'entre elles si l'autre garde une valeur constante (processus cathodique limité par la diffusion de l'oxygène dissous). L'ensemble de conditions est cependant assez contraignant : lois de *Tafel* conservées sur une large plage de potentiel, réactions éloignées de leur potentiel d'équilibre respectif (irréversibilité), pas de couple redox de vitesse appréciable introduisant de composante anodique parasite [47].

Il est désormais clair que les difficultés de mise en œuvre s'expliquent par la contribution de la chute ohmique, le rôle du transport de matière, le changement d'activité de la surface et de répartition entre les aires anodique et cathodique en fonction du potentiel, la formation de films superficiels et plus généralement toute complication cinétique compromettant l'extrapolation. L'idée qui préside à la seconde méthode de Stern est précisément de s'affranchir de ces obstacles en n'exploitant qu'un domaine très étroit de potentiel au voisinage immédiat de E_{Corr} [46 et 48].

La seconde méthode de Stern

Egalement connue sous le nom de polarisation linéaire ou résistance de polarisation, elle permet de calculer le courant de corrosion à partir de la seule quantité mesurable si l'on se limite au voisinage immédiat de E_{corr} : la résistance de polarisation R_p , pente de la courbe $I = f(E)$ au potentiel de corrosion :

$$R_p = \left(\frac{dE}{dI} \right)_{i=0}$$

L'hypothèse de lois exponentielles de Tafel entre les composantes anodique et cathodique et la tension E , traduisant le rôle déterminant du transfert de charge permet d'établir simplement la relation de Stern et Geary [49 et 50]

$$I_{\text{corr}} = 1/R_p (B_a + B_c)$$

Où B_a et B_c sont les exposants des lois de Tafel écrites sous la forme :

Anodique : $F_a = I_{\text{corr}} \exp B_a (E - E_{\text{corr}})$ et

Cathodique : $I_c = -I_{\text{corr}} \exp B_c (E - E_{\text{corr}})$ avec $B_c < 0$

Notons que les constantes B_a et B_c (unité V^{-1}) sont reliées aux pentes de Tafel traditionnelle b_a et b_c (unité : $V/\text{unité de } \log_{10} I$) par :

$$B = \frac{\ln 10}{b} = \frac{2,3}{b}$$

Une méthode indicatrice de détermination de la vitesse de corrosion consiste à appliquer la formule de Stern et Geary valable pour des réactions simples de transfert de charge [51]:

$$I_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} - \frac{1}{R_p} = \frac{K}{R_p}$$

Où b_a et b_c sont les coefficients anodique et cathodique de Tafel, tandis que la résistance de polarisation R_p est définie comme la tangente de la courbe de polarisation au potentiel de corrosion.

$$R_p = \frac{dE}{di}$$

La détermination de R_p est effectuée préférentiellement par un balayage potentiodynamique au voisinage du potentiel de corrosion, afin de s'assurer de la linéarité de la courbe de polarisation [52].

Lorsque le processus cathodique est sous contrôle diffusionnel b_c , il est infini et la formule de Stern et Geary est réduite à :

$$I_{corr} = \frac{b_a}{2,3R_p}$$

Lorsque le processus cathodique est sous contrôle de transfert de charge b_a est infini la formule de Stern et Geary est réduite à :

$$I_{corr} = \frac{b_c}{2,3R_p}$$

La vitesse de corrosion exprimée en perte de matière sur une période donnée est alors calculée à partir de I_{corr} selon [39] :

$$V_{corr} = \frac{I_{corr} t W}{10F} \quad (\text{mg.dm}^{-2} \cdot \text{jour}^{-1})$$

Avec : I_{corr} = la densité du courant de corrosion ($\mu\text{A.cm}^{-2}$).

t = la durée de l'essai (86400 s).

W = l'équivalent électrochimique du métal.

F = le Faraday, (96483 C).

Chapitre JJ: Matériaux & Techniques expérimentales

1 MATERIAUX UTILISES

1.1 Paramètres d'élaborations

Les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude sont des films minces nano structurés en Fe.Si obtenues par co-pulvérisation magnétron de deux cibles pures ; l'une en fer et l'autre en silicium, sur des substrats en verre.

Les échantillons se présentent sous forme de lames en verre (dimensions 25x76mm² et 1 mm d'épaisseur) sur lesquelles, on dépose une couche métallique d'épaisseur 05 microns. Le dispositif d'élaboration des alliages a été présenté dans le chapitre I (figure I.7) et les paramètres d'élaborations sont présentés dans le tableau ci-dessous*.

Tableau II.1 : les principales caractéristiques du dispositif de pulvérisation magnétron dans le cadre de cette étude.

Volume (l)	30
Pression totale de travail (Pa)	0.4
Débit total de gaz Ar (Ncm ³ . s ⁻¹)	0.7
Puissance cible maxi (Kw)	0.5
Tension cible fer pur (mV)	-400
Intensité cible Fer (A)	3
Intensité cible Silicium (A)	variable
Densité de courant – cible moyenne (mA.cm ⁻²)	50
Tension de polarisation du substrat (ma.cm²)	0, -100
Densité de courant –substrat (mA.cm ²)	0.45
Condition de fonctionnement "triode"	
Filament : Intensité (A)/ Tension (V)	40/20
Anode : Intensité (A)/ Tension (V)	5/25
Vitesse de dépôt (µm.h⁻¹)	5
Distance cible-substrat (mm)	80

* Les échantillons ont été élaborés au laboratoire LERMPS- UTBM (France).

1.2. Compositions chimiques des dépôts Fe-Si obtenues

Les compositions chimiques des dépôts Fe-Si (exprimées en atomes/cent) sont représentées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Compositions chimiques (at. %) des alliages Fe-Si obtenues par analyses EDS

N° Echantillon	1	2	3	4	5
Teneur en silicium	4	9,7	18	32	38

2- TECHNIQUES D'ANALYSES

2.1. Mesure de la résistivité électrique

Nous avons effectué des mesures de la résistivité électrique des films par la technique de *Van Der Pau* à quatre points. Le principe de la technique consiste à appliquer un courant $I = 0.1A$ sur notre échantillon et d'enregistrer son potentiel à l'aide d'un multivoltmètre.

On applique la loi d'Ohm.

$R = V/I$ pour avoir sa résistance R .

Et on calcule sa résistivité à l'aide de cette formule :

$$R = \rho \cdot L/S$$

Avec L : la longueur de l'échantillon

S : sa surface

ρ : la résistivité électrique en ($\Omega \cdot \text{cm}$).

2.2- Analyse par diffraction Rayons X

2.2.1. Identification des phases :

Les analyses par diffraction des rayons x (DRX) (diffractomètre INEL), ont été effectuées en utilisant le rayonnement $\text{CoK}\alpha$ (anticathode de Cobalte : $\lambda\text{K}\alpha = 0,17902 \text{ nm}$) dont le but de déterminer la structure et la nature des phases présentes en fonction du teneur en élément d'alliage.

Les spectres sont acquis en mode $\theta/2\theta$ sur une plage de $10-90^\circ$. Afin de déterminer la structure des dépôts Fe-Si et d'identifier la nature des phases.

2.2.2. Estimation de la taille des grains

En condition de diffraction, les rayons X diffusés par chaque nœud du réseau — atome ou molécule — sont en phase et produisent une *interférence* constructive. Si l'on s'écarte légèrement des conditions de diffraction, l'onde diffusée par un nœud sera en opposition de phase avec l'onde diffusée par un autre nœud ; les nœuds dont les ondes s'annulent seront d'autant plus éloignés que le déphasage entre chaque nœud est faible, donc que l'on est proche des conditions de diffraction.

Les cristallites étant de taille finie, si l'on est très proche des conditions de diffraction, alors la distance entre les nœuds, dont les ondes s'annule, sont supérieures à la taille de la cristallite. On a donc de l'intensité là où il ne devrait y avoir que la ligne de fond.

Ce phénomène explique la largeur du pic induite par l'échantillon. Et afin d'estimer les taille des grains pour les dépôts à différentes concentration en Silicium, la formule de Scherrer, ou relation de Laue Scherrer, est une formule utilisée en diffraction X sur des poudres ou échantillons polycristallins. Elle relie la largeur des pics de diffraction — ou des anneaux de Debye-Scherrer — à la taille des cristallites.

Si t est la taille du cristallite (son diamètre si on l'estime sphérique), ε est la largeur intégrale d'un pic, λ est la longueur d'onde de l'onde incidente et θ est la moitié de la déviation de l'onde (la moitié de la position du pic sur le diagramme), alors la formule de Scherrer s'écrit :

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \cdot \cos \theta}$$

En pratique, on utilise souvent la largeur à mi-hauteur H du pic ; il faut donc corriger la largeur par un facteur k . Par ailleurs, même avec un cristallite « infini », on aurait une largeur s due aux défauts de l'optique instrumentale. On utilise donc la formule

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\sqrt{H^2 - s^2} \cdot \cos \theta}$$

k prend en général la valeur 0,89. On utilise fréquemment la formule approchée

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{(H - s) \cdot \cos \theta}$$

L'élargissement commence à être visible pour des cristallites faisant moins de 1 μm [58].

2.3 - Caractérisation électrochimiques des films

2.3.1- Système de mesure électrochimique

Pour étudier le comportement à la corrosion des dépôts de Fe-Si, un dispositif d'essai constitué d'une cellule d'essai et d'un appareillage permettant les caractérisations électrochimiques. Le schéma global de l'installation est le suivant:

a) Cellule : les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage classique à trois électrodes. La contre électrode (permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors de tracés potentiodynamique) est constituée d'une grille noble en platine de surface utile 21cm^2 , l'électrode de référence (permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée) est une électrode au calomel saturée (ESC) dont le potentiel est de 241mV/ENH avec une électrode de travail et l'échantillon à étudier. (Figure II.3).

b) Electrodes de travail : les électrodes de travail sont réalisées au laboratoire de l'URASM /CSC Annaba à partir de la lame mince de dépôts Fe-Si (déposé sur une plaque en verre) préparées selon le protocole suivant:

- On coupe les lames de verre pour obtenir des échantillons de forme carrée d'une surface active d'environ 1 cm^2 ;
- On relie à l'échantillon à un fil de cuivre à l'aide d'une scotche d'aluminium;
- L'assemblage est protégé avec l'araldite: mélange de résine (époxyde bisphénol A de poids moléculaire <700) et un durcisseur (éther diglycidique du 1,4 -butanediol- N (3 diméthylaminopropyl) - 1,3 propylènediamine);
- Aucune préparation de surface n'a été réalisée car elle est très sensible;
- Avant chaque essai, une vérification des électrodes de travail à l'aide d'un multi mètre (contrôleur universelle: type I.T.T Metrix) est effectuée pour le contrôle de l'intensité et le passage du courant ;
- Avant de lancer une manipulation, il faut s'assurer que toutes les électrodes sont immergées à la même profondeur.

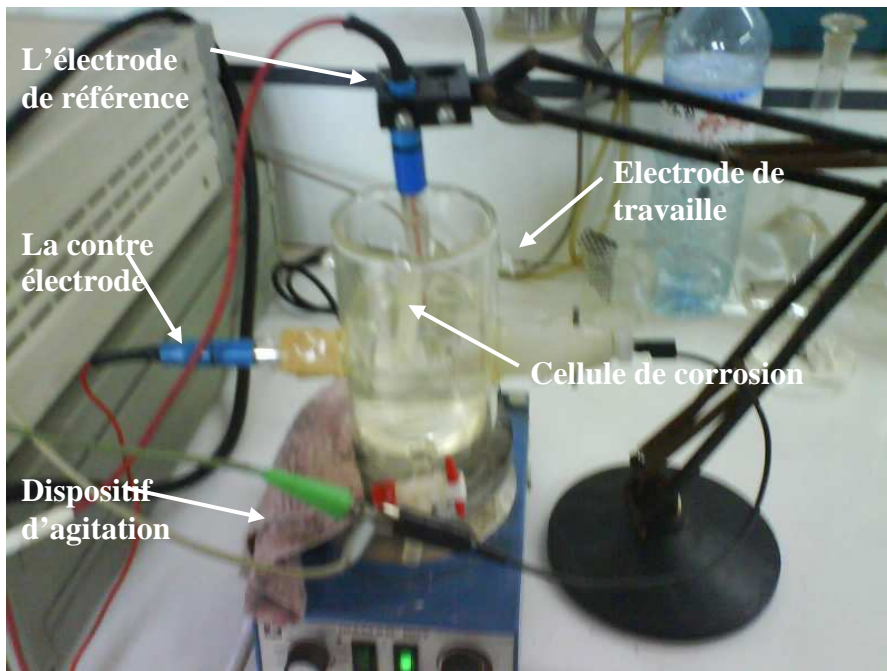


Figure II.3: Cellule électrochimique classique.

Les 3 électrodes sont reliées au système par des câbles de connexion et immergées dans une cellule de corrosion en pyrex à double paroi, à température ambiante, aérée et avec agitation modérée (figure II.4).

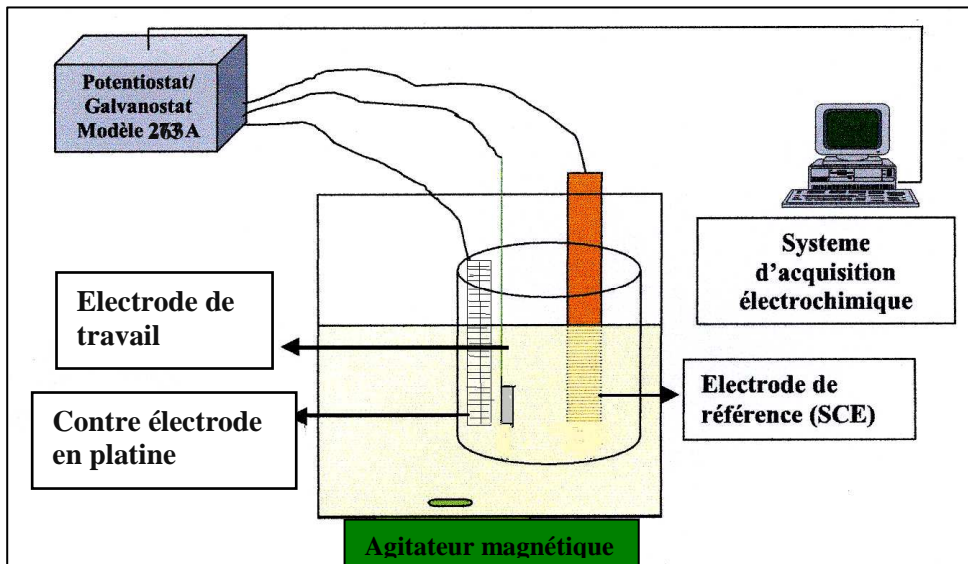


Figure II.4: Schéma d'installation du système de mesure électrochimique.

Les mesures électrochimiques sont effectuées à l'aide un potentiostat/galvanostat EG&G 263A, piloté par un micro-ordinateur et un logiciel de corrosion fournie par EG&G Princeton Applied Research (logiciel M352 soft corr3) (figure II.5).

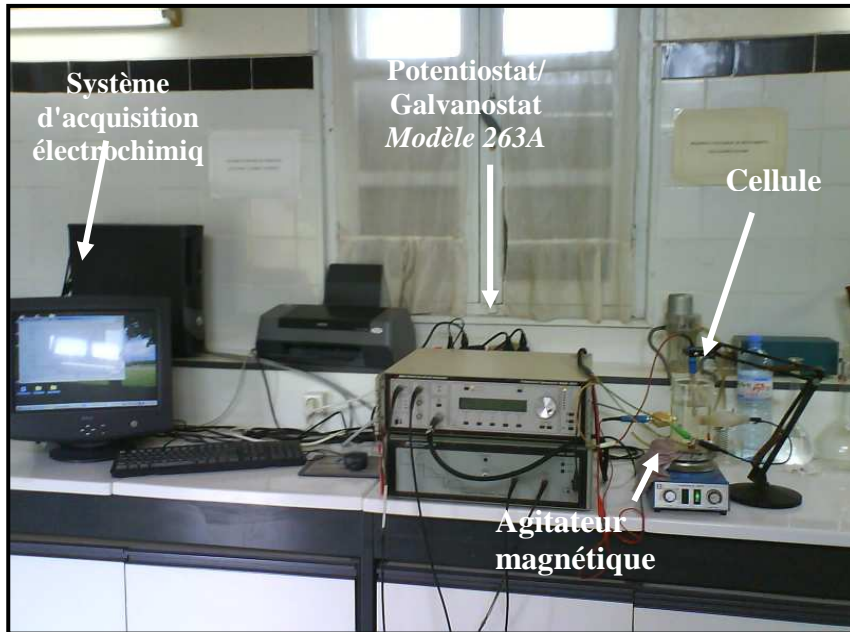


Figure II.5 : L'installation du système de mesure électrochimique

2.3.2- Milieux étudiés

Pour l'ensemble des essais électrochimiques on a utilisé deux solutions différentes:

a) Solution saline: eau distillée à 3.2 % NaCl, température ambiante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), aérée et avec agitation modérée.

b) Solution eau douce: afin de mettre en évidence l'influence des ions chlorures, nous avons effectué des essais dans une solution d'eau douce minérale possédant la composition suivante : Calcium à 67,32 mg/l, le Potassium à 4,82, sulfates à 27,36 mg/l, chlorure à 20,85 mg/l, bicarbonates à 216,07 mg/l et les nitrates à 2,5 mg/l.

2.3.3- Tests électrochimiques

Le comportement à la corrosion des dépôts Fe-Si a été étudié par différentes méthodes électrochimiques: Evolution du potentiel libre en fonction de la durée d'immersion, courbes potentiodynamiques et la mesure de la résistance de polarisation (R_p).

Les essais ont consisté tout d'abord en un suivi du potentiel libre des revêtements pendant deux heures puis à des mesures de la résistance de polarisation R_p pour déterminer la capacité du film.

Enfin, des courbes de polarisations potentiodynamique ont été tracées à partir du potentiel libre final obtenu. Pour l'étude et l'exploration de l'état de surface du matériau et la détermination du courant de corrosion, on a fait appelle a une extrapolation *des droites de Tafel*. Pour chaque dépôt, trois essais au minimum ont été réalisés.

Toutefois, il nous a paru important de mentionner qu'il y a une période d'attente entre le moment de l'élaboration des films et celui où ils étaient testés électrochimiquement. Autrement dit, l'état de surface est supposé stable avant d'entamer les essais.

- Evolution du potentiel libre en fonction de la durée d'immersion

Dans le but de stabiliser le potentiel libre des échantillons, le pH des électrolytes ainsi que les mesures de potentiel libre, les échantillons sont immergés dans l'électrolyte. Les mesures du potentiel sont obtenues après deux heures avec un enregistrement toutes les secondes, le résultat est le tracé des courbes $E = f(t)$.

- Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation sont tracées après deux heures d'immersion en milieu salin et aqueux. L'essai potentiodynamique est effectué entre -250mV et 1.6V autour d'un potentiel libre de corrosion (OCP) à une vitesse de balayage de 0,2 mV/s. (12 mV/min).

- Détermination de la vitesse de corrosion

Le revêtement constitue l'anode de la cellule se dissout et se corrode. Le revêtement prend donc par rapport à la solution, un certain potentiel appelé potentiel de corrosion (E_c) correspondant au courant de corrosion (I_c) et une vitesse de corrosion (V_c). Le logiciel M352 permet de calculer automatiquement ces paramètres par le tracé des droites de TAFEL.

Les courbes sont tracées après deux heures d'immersion en milieu salin. L'essai est effectué entre ± 250 mV autour du potentiel libre de corrosion (OCP) à vitesse de balayage de 0,2 mV/s. Dans ces conditions, la détermination est aisée, elle se fait par l'extrapolation des branches cathodiques et anodiques assimilées à des droites de Tafel dans le plan (LogI-E) (Figure III-6).

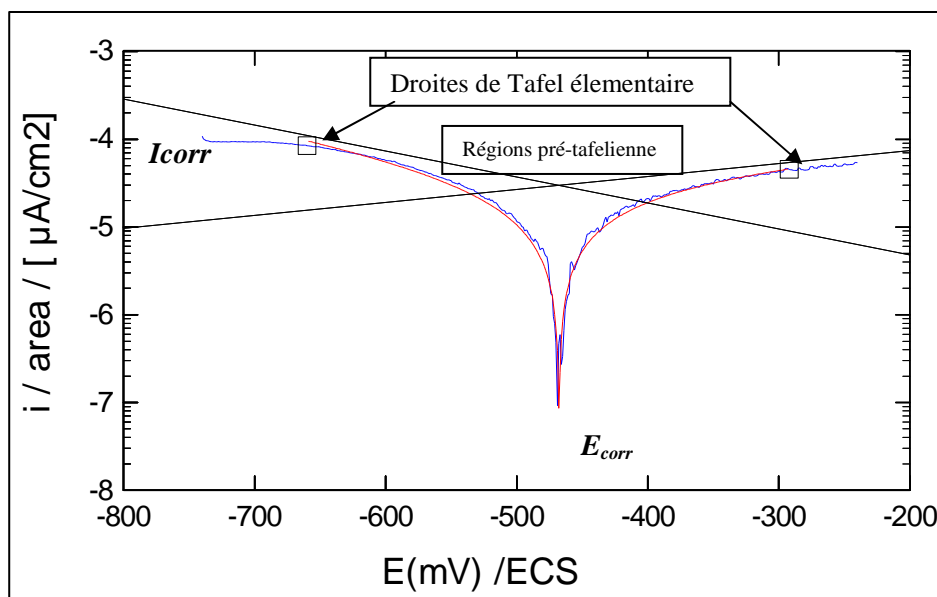


Figure II-6: Détermination du courant de corrosion.

- Détermination de la résistance de polarisation

L'essai consiste à mesurer la capacité du film. La courbe $I=f(E)$ est tracée entre ± 20 mV autour du potentiel libre de corrosion (OCP) à vitesse de balayage de 10 mV/min (Figure III-7).

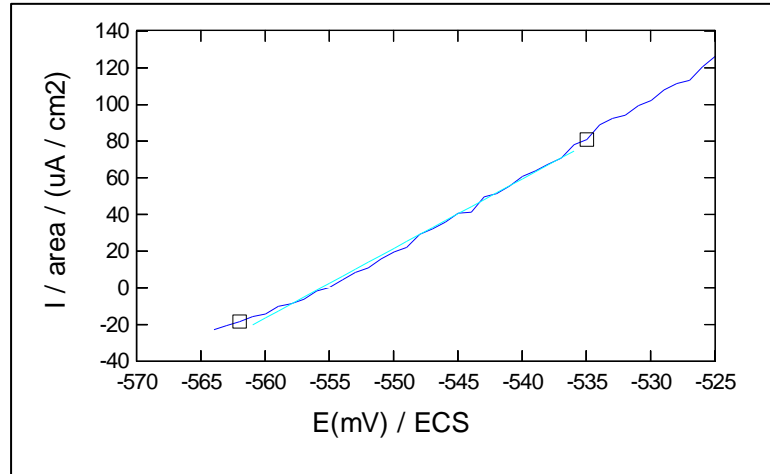


Figure II-7: Exemple d'une courbe enregistrée pour les mesures de R_p

2.2.4. La microscopie optique

La microscopie optique est utilisée afin de caractériser l'état de dégradation des échantillons après les différents tests de corrosion. Le microscope utilisé dans cette étude est un microscope couplé à une caméra digitale type *LEICA* et un logiciel d'image (figure II.8).

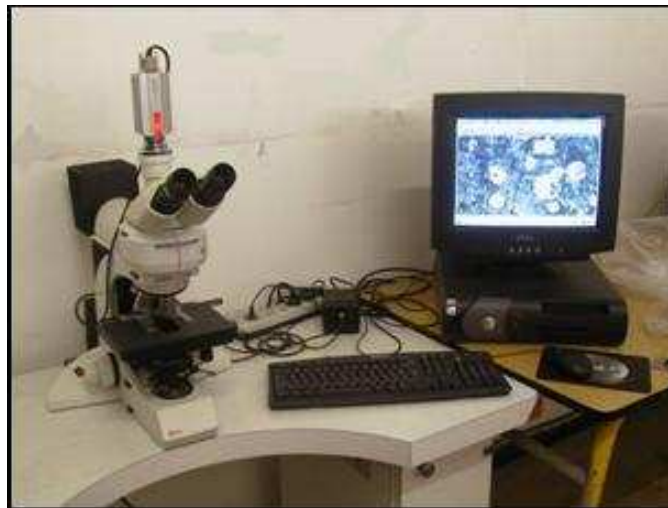


Figure II.8: Microscope optique métallographique *LEICA*.

Les techniques que nous avons utilisées pour analyser nos échantillons sont spécialement adaptées à la caractérisation des surfaces et des films minces à savoir la DRX, la résistivité électrique, analyse métallographie et électrochimique.

Chapitre III: Résultats expérimentaux & discussions

1. ETATS STRUCTURAUX DES DEPOTS

L'épaisseur des couches Fe-Si est de l'ordre de 5µm, elle est uniforme et semblable pour tous les revêtements élaborés.

Afin de déterminer la structure des couches et d'identifier la nature des phases, des analyses par diffraction de rayons X, ont été effectuées.

Les résultats de la diffraction des rayons x (on utilisant le rayonnement CoK α) ont permis l'obtention des diffractogrammes représentés dans les figures III.1 à III.5.

Nous présentons dans le tableau III.1, un exemple de traitement des données pour l'échantillon à 4 at. % .Si

Tableau III.1 : Traitement des données de la diffraction des rayons

θ	Sin θ	d_m	$Q_m=(1/d_m)^2$	Q_m/ Q_1	2. Q_m/ Q_1	3. Q_m/ Q_1	hkl	a
22,31	0,38	2,03	0,24	1	2	3	110	2,871
32,71	0,54	1,43	0,49	2,04	4,08	6,12	200	2,86
41,18	0,658	1,17	0,73	3,04	6,08	9,12	211	2,865
49,5	0,76	1,01	0,98	4,08	8,16	12,24	220	2,856
58,04	0,85	0,91	1,21	5,04	10,08	15,12	310	2,877

2θ (ASTM) PCDF - 06-0696	2θ calculée	I (ASTM)	I calculée	Réseau de Bravais
44,125	44,625	100	100	I a= 2,86
65,753	65,425	16	3	
79,916	82,375	26	20	
100,28	99	20	1	
114,454	116,05	40	<1	

Il est claire que le revêtement Fe-Si à 4%Si est homogène et ne présente qu'une seule phase en l'occurrence une solution solide de Fe-Si (C.C), avec un paramètre cristallin a = 2,86Å.

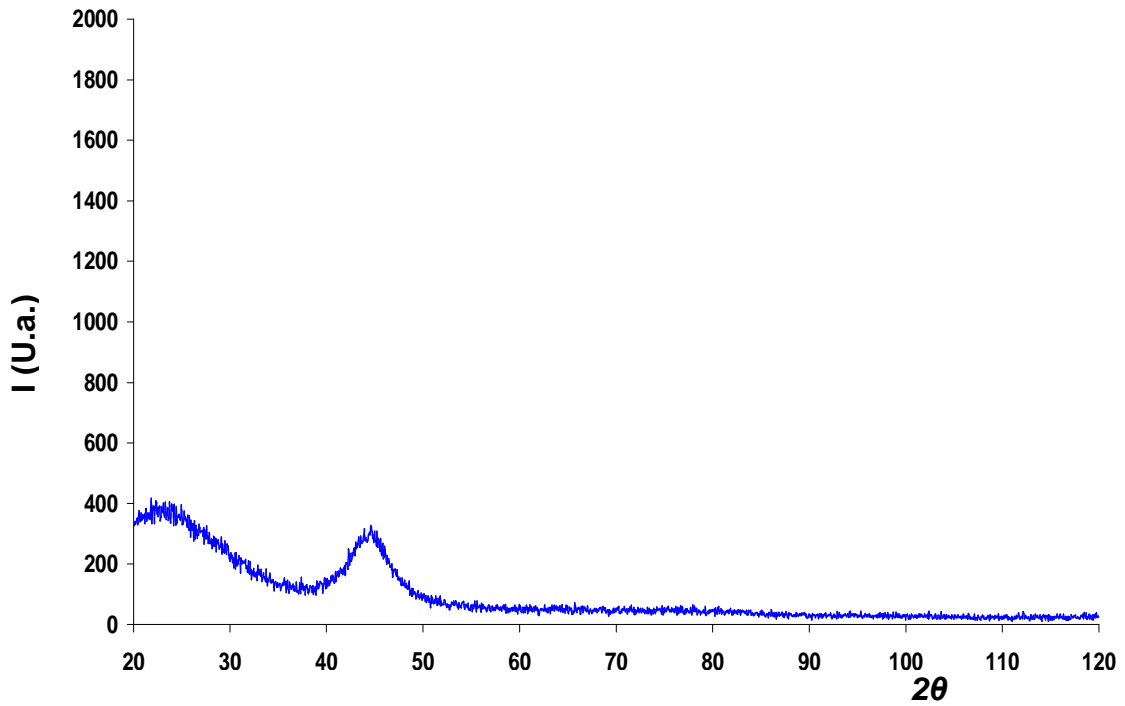


Figure III.1 : Diffractogramme x obtenus pour la couche mince Fe-Si co- pulvérisées qui possède 38 at. % Si.

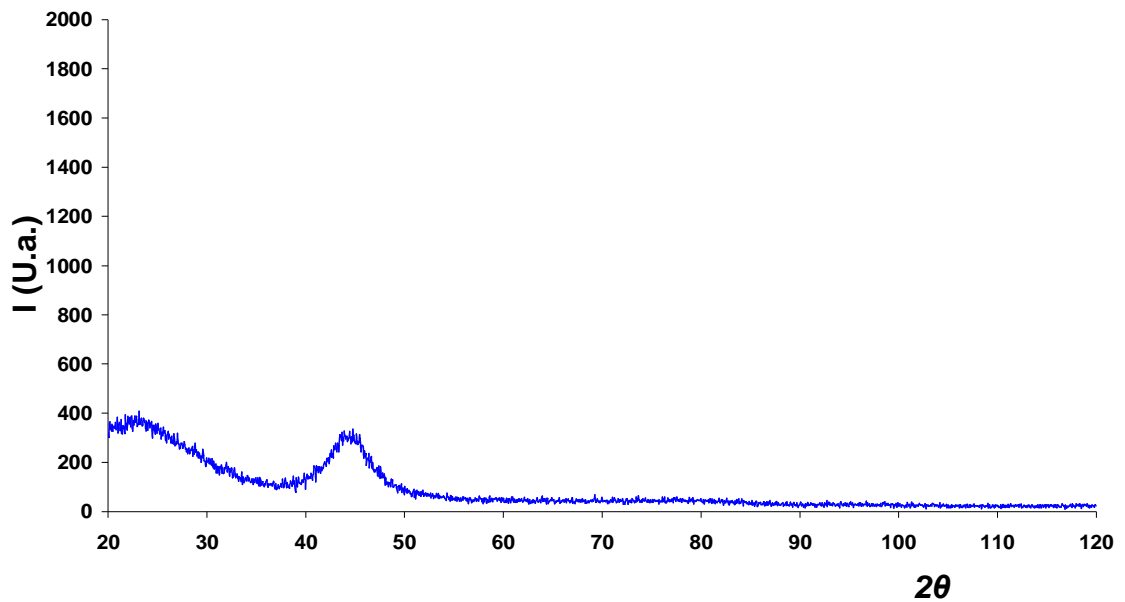


Figure III. 2 : Diffractogramme x obtenus pour la couche mince Fe-Si co- pulvérisées qui possède 32 at. % Si.

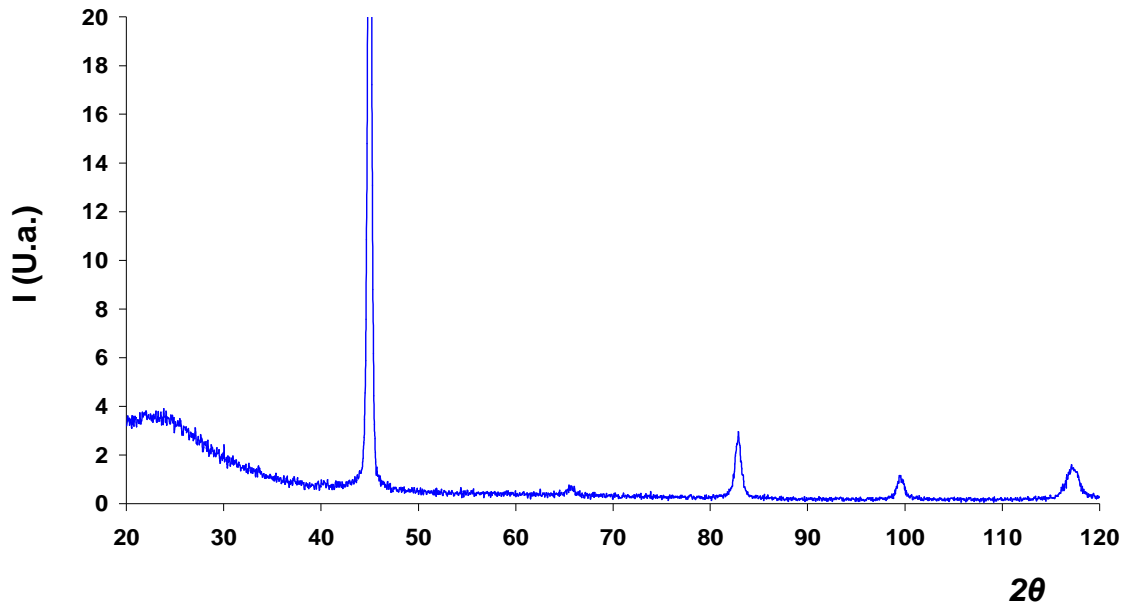


Figure III. 3 : Diffractogramme x obtenus pour la couche mince Fe-Si co- pulvérisées qui possède 18 at. % Si.

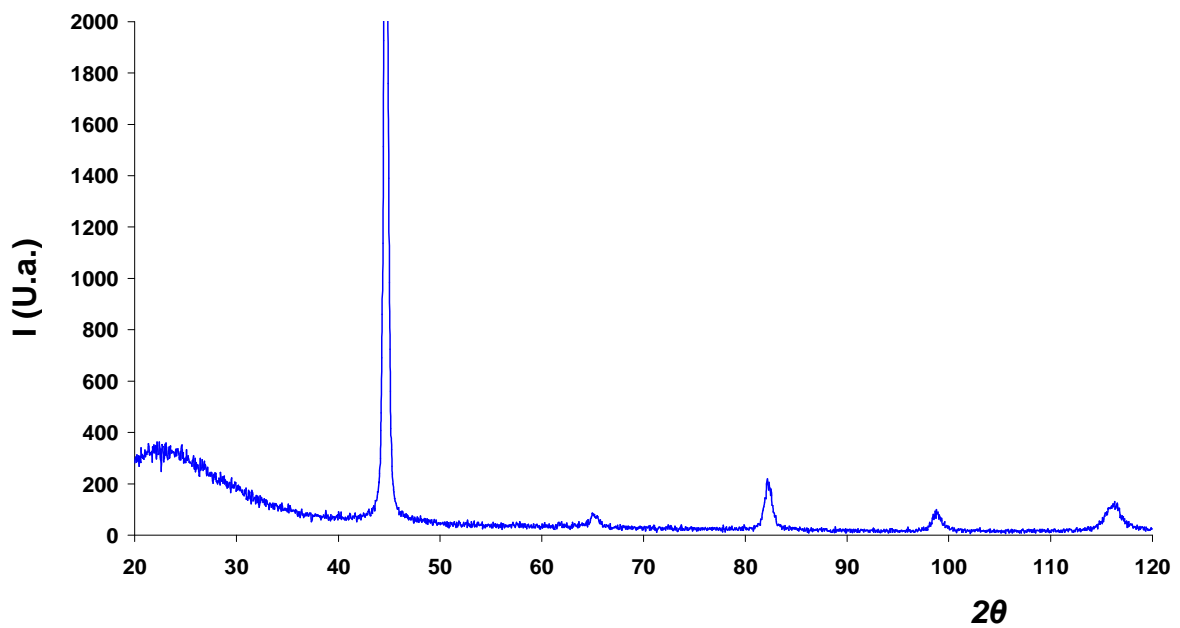


Figure III. 4 : Diffractogramme x obtenus pour la couche mince Fe-Si co- pulvérisées qui possède 9,7 at. % Si.

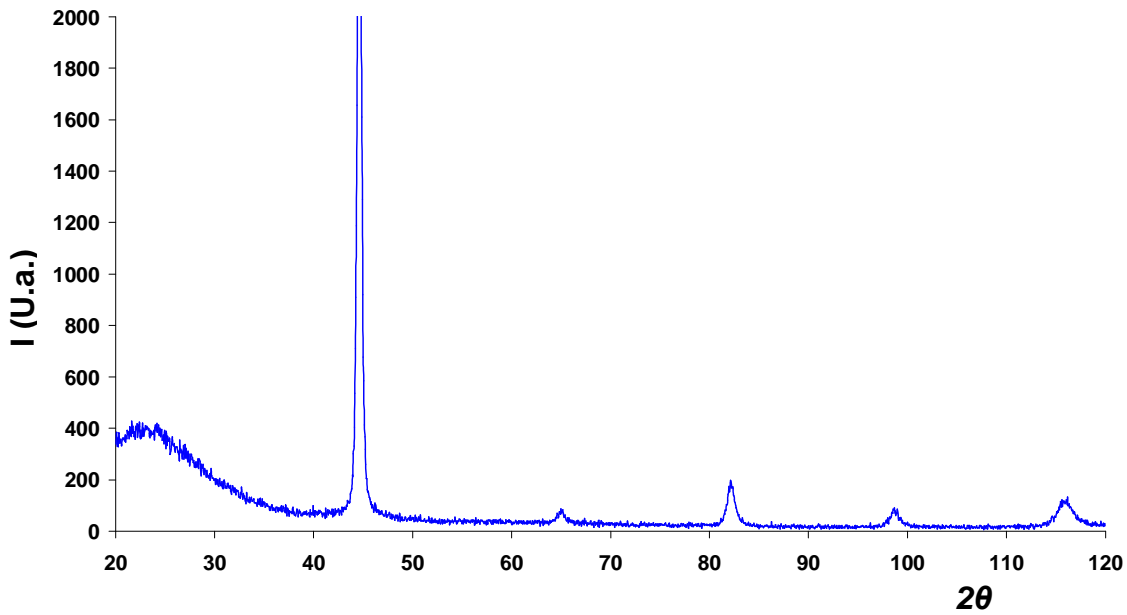


Figure III. 5: Diffractogramme x obtenu pour la couche mince FeSi co-pulvérisées qui possède 4 at. % Si.

Les différents diffractogrammes obtenus pour les couches minces Fe-Si co-pulvérisées sont regroupés dans la figure III.6 :

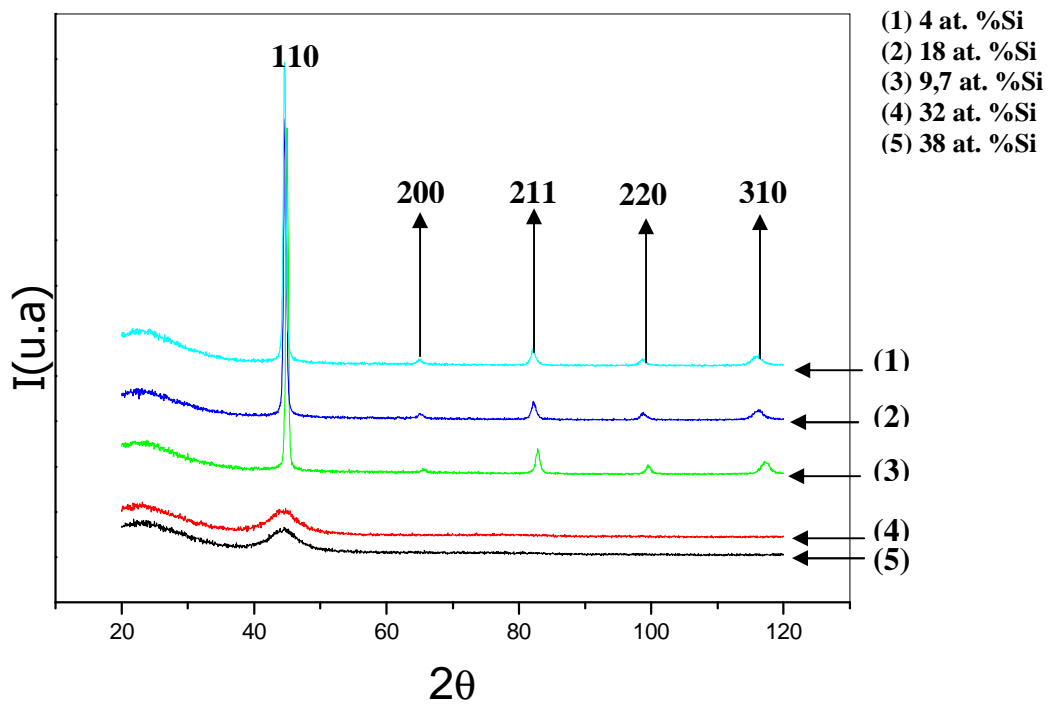


Figure III. 6: Résultats de la diffraction x obtenus pour les couches minces Fe-Si co-pulvérisées

Conclusion

Tous les diffractogrammes (4at. %Si, 9,7 at. %Si, et 18 at. %Si) montrent que les couches obtenues sont essentiellement constituées d'une solution solide FeSi (c. c) appartenant à la classe (Im3m) avec un paramètre cristallin égal à : $2,86 \pm 0.002 \text{ \AA}$. Pour des compositions plus importantes, 32 at. % Si et 38at. % Si de silicium, le spectre présente une raie très large (bosse) associée à une structure amorphe. La pulvérisation cathodique magnétron est une technique puissante pour déposer des couches amorphes [21].

1.1. Estimation de la taille des grains

Nous avons utilisé la formule de Scherrer (Chapitre II-2.2) pour l'estimation de la taille des cristallites et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-2.

Tableau III.2 : Taille des cristallites estimées par la méthode de Scherrer

<i>at. % Si</i>	<i>t (nm)</i>
18	5,04
9,7	5,78
4	5,50

D'après les résultats, nous constatons que les valeurs obtenues pour les trois couches (4, 9.7 et 18 at. %Si), avoisinent les 5 nm et montrent une structure cristalline à caractère nanométrique (tenant compte de l'erreur de la machine et de l'opérateur).

2. MESURES DES RESISTIVITES ELECTRIQUES DES DEPOTS

Les mesures des résistivités électriques des couches minces Fe-Si co-pulvérisé sur des substrats en verre ont été réalisées dans le but de caractériser les propriétés électriques intrinsèques des revêtements. Nous avons utilisé une méthode dite : Méthode de *Von Der Peau* à 4 points mentionnée dans le chapitre II-2.1.

Les résultats obtenus Le tableau III.3 regroupe pour les mesures de la résistivité électrique des films Fe - Si.

Tableau III.3: Les mesures de la résistivité en fonction de la teneur du silicium a T°C ambiante.

at. % Si	H(cm)	V(mv)	R	R _{moy}	Résistivité ρ (Ω/cm)
38	2,50	176,80	1,768	1,679	4,198
		159,10	1,591		
32	2,00	338,00	3,380	2,936	5,872
		290,00	2,900		
		253,00	2,530		
18	2,10	231,00	2,310	2,727	5,725
		304,00	3,040		
		283,00	2,830		
9,7	1,80	195,40	1,954	1,783	3,209
		161,10	1,611		
4	1,90	74,50	0,745	0,878	1,668
		100,60	1,006		
		88,30	0,883		

L'évolution de la résistivité (figure III.7) mesurée en fonction de la concentration en silicium dans les dépôts est représentée par une courbe convexe avec un maximum entre 18 et 32at. % Si. Puis une diminution au delà de 32at. % Si.

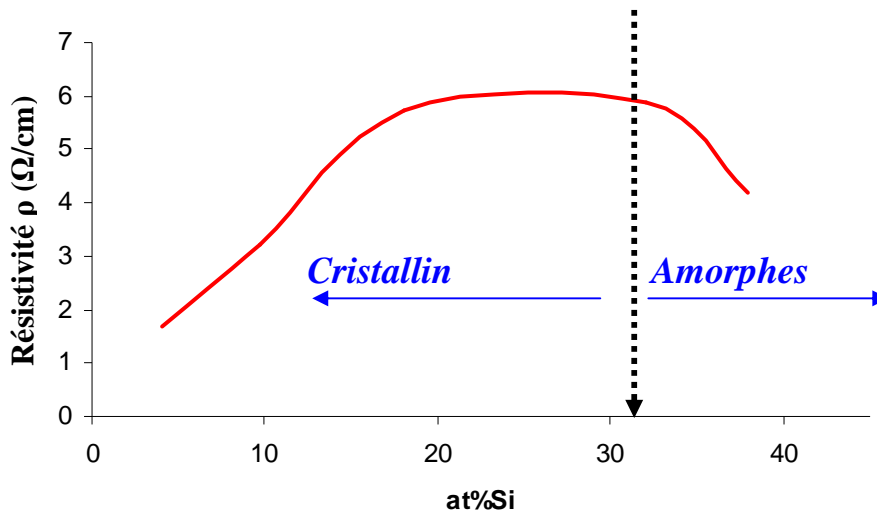


Figure III.7: Evolution de la résistivité en fonction de la teneur en Silicium.

Ce fait montre une corrélation avec la nature de la microstructure : car pour les dépôts qui possède des teneurs au-dessous de 32at.%Si, en l'occurrence les structure à caractère cristallin, on remarque une augmentation des valeurs de ρ tandis que pour les concentration de silicium au-dessus de 32at.%(Structure à caractère amorphe) l'évolution est décroissante.

3. ESSAIS DE CORROSION

Nous étudions les processus électrochimiques des deux structures (cristalline et amorphe) séparément, et ce pour deux milieux différents : une solution saline (3.2% NaCl) et une solution d'eau douce à température ambiante et avec agitation modérée.

3.1. Etude du comportement électrochimique dans un milieu chloruré

3.1.1. L'évolution de potentiel en fonction du temps

Le but de cet essai est de déterminer le potentiel stable pris par les dépôts Fe-Si pour les différentes concentrations en silicium au cours du temps, placés dans un milieu à 3,2 % de NaCl.

On présente sur la figure III.8 l'évolution temporelle du potentiel libre en milieu salin à 3,2 % de NaCl aérés.

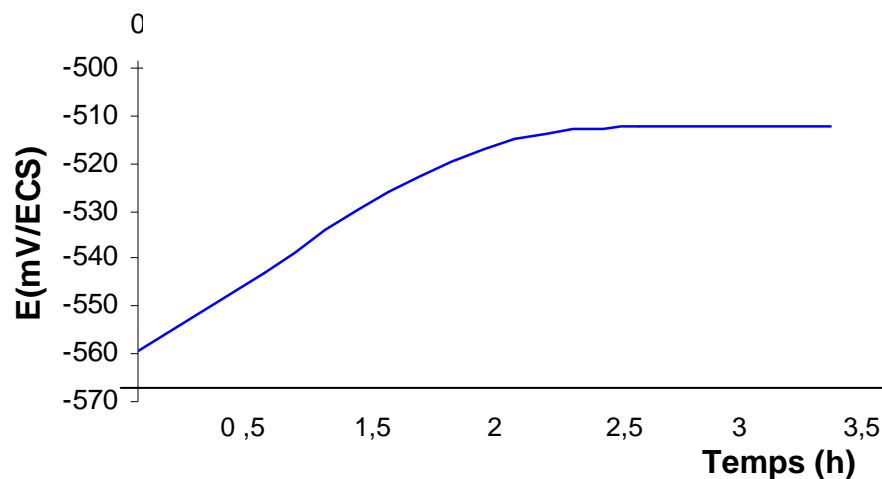


Figure III.8: Evolution du potentiel libres en fonction du temps en milieu chloruré d'un échantillon a 9.7at. %Si (milieu NaCl 3.2%. T=25°C. aérée).

L'évolution de E_0 en fonction du temps pour l'échantillons montre une augmentation rapide au début et devient stable à approximativement -510 mV/ECS après deux heures d'immersion, dus probablement à la formation d'un film protecteur de produit de corrosion sur la surface.

Le traçage de l'évolution du potentiel libre en fonction de la teneur du silicium après deux heures d'immersion dans le milieu salin (figure III.9 montre que les valeurs du potentiel enregistrées pour tous les échantillons fluctuent entre -449 à -550 (mV/ECS).

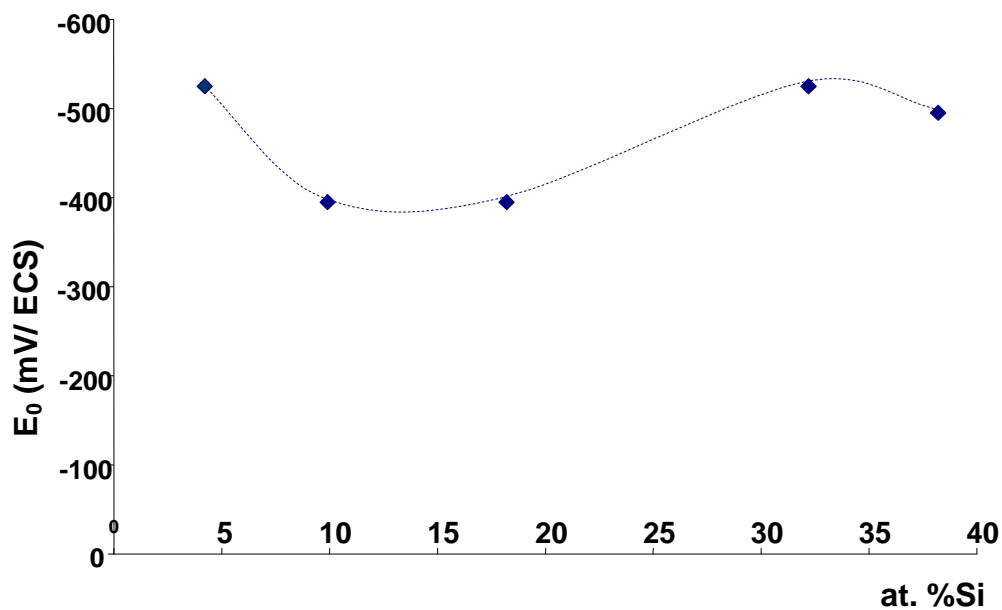


Figure III.9: L'évolution du potentiels libres on fonction des teneurs en silicium dans une solution saline.

3.1.2. Courbes potentiodynamiques pour les structures amorphes

On montre sur la figure III.10 les courbes de polarisations tracées sur les dépôts possédant une teneurs de silicium au-dessus de 32at. %Si après deux heures d'immersion dans la solution chlorurée. Le tableau III.4 regroupe les caractéristiques obtenues pour ses dépôts.

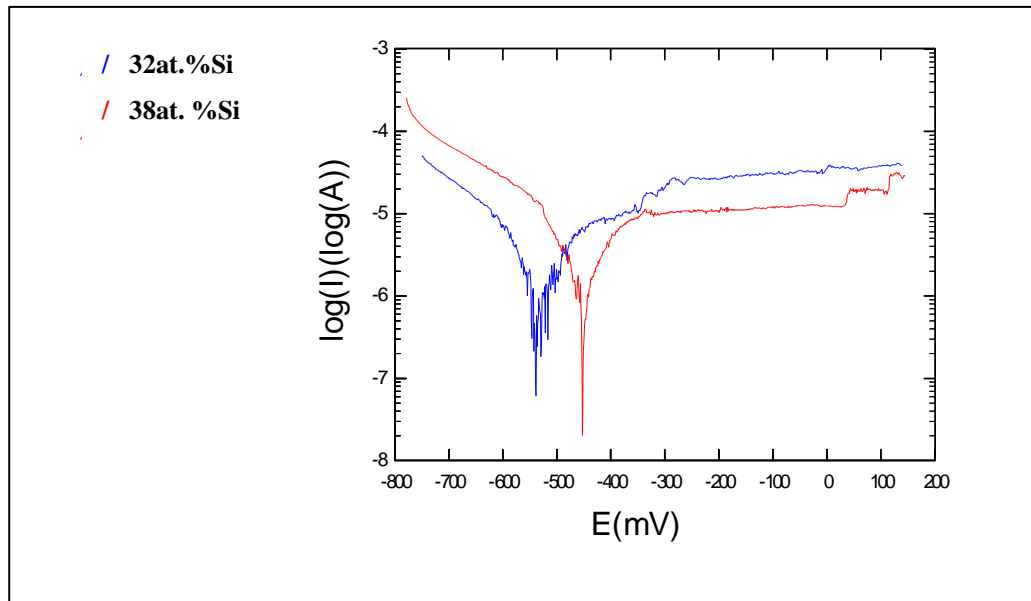


Figure III.10: Superposition des courbes de polarisation concernant les structures amorphes après un temps d'immersion en milieu salin (milieu NaCl 3,2%, $T=25^{\circ}\text{C}$, aérée).

Tableau III.4 : Caractéristiques électrochimiques des dépôts Fe-Si a structures amorphes après deux heures d'immersion en milieu salin.

%at. Si	38	32
$I_{<corr>}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	9,5	20,32
$E_{<corr>}$ (mV/ECS)	-452	-538
V_c (mm/an)	0,049	0,200
R_p (Ohms)	8555	789

Les courbes se composent de branches cathodiques et anodiques puis un domaine de passivation, cependant on remarque que le film à 38 at. %Si, possède un large domaine de passivation qui s'étale à partir de -350mV et en dépassant la valeur $+200\text{mV}$ mais sans signalé une rupture, par contre pour le dépôt à 32 at. %Si, le film de passivation ne se forme qu'à partir de -300mV avec une rupture au voisinage de $+100\text{mV}$.

D'après le tableau III.4 nous constatons que la structure amorphe de l'échantillon à 38at. %Si présente les meilleures performance électrochimiques par rapport au film à 32at. %Si, car le courant de corrosion est faible (R_p inversement proportionnel, donc élevé), il est de l'ordre de $9.5\ \mu\text{A}/\text{cm}$. Son potentiel tend vers des valeurs nobles.

3.1.3. Courbes de potentiodynamiques pour les structures cristallines

La figure III.11 présente l'allure des courbes de polarisation des dépôts Fe-Si à structures cristallines après deux heures d'immersion dans la solution saline à 3.2% NaCl.

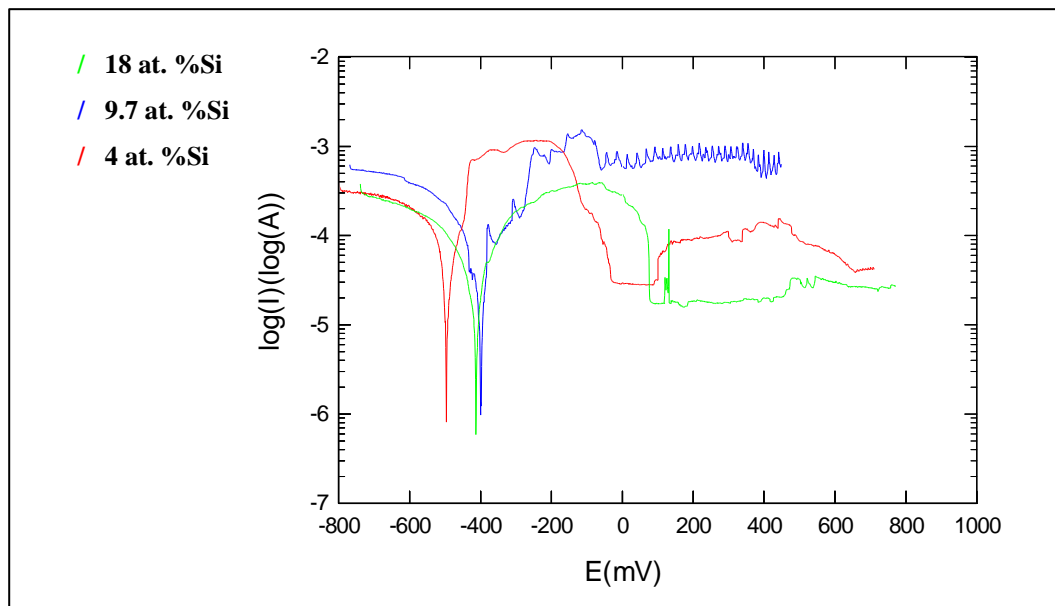


Figure III.11: Superposition des courbes $I=f(E)$ concernant les structures cristallines après deux heures d'immersion en milieu salin (milieu NaCl 3,2%, $T=25^\circ\text{C}$, aérée).

Le tableau III. 5 regroupe les résultats obtenus sur les différentes concentrations des dépôts possédant une structure cristalline dans un milieu salin.

Tableau III.5 : Caractéristiques électrochimiques des dépôts Fe-Si cristallins après deux heures d'immersion en milieu salin.

%at. Si	18	9,7	4
<i>I</i><corr> ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	19,72	29,48	37,05
<i>E</i><corr> (mV/ECS)	-422	-400	-550
<i>V</i>c (mm/an)	0,197	0,240	0,418
<i>R</i>p (Ohms)	1665	264	1673

Selon le tableau III.5 et la figure III.11, nous constatons que la structure cristalline à base de 18at. %Si présente les meilleures caractéristiques électrochimiques par rapport aux deux films du type 9.7at. %Si et 4at. %Si, On y remarquera un léger palier de passivation sur les courbes. Le courant de corrosion est faible, il est de l'ordre de $19.72\mu\text{A}/\text{cm}$. Donc avec l'augmentation des teneurs en Silicium le potentiel de corrosion tend vers des valeurs plus positives.

Parmi les trois courbes on remarque que celle relative à la concentration 18at. %Si présente un meilleur comportement à la corrosion en milieu chloruré.

Discussion:

Les figures III.12-a, III12-b et III12-c regroupes respectivement l'évolutions du potentiel de corrosion E_c , le courant de corrosion I_c et la résistance de polarisation R_p , en fonction de la teneur en silicium du dépôts Fe-Si immergé dans la solution 3.2% Na Cl.

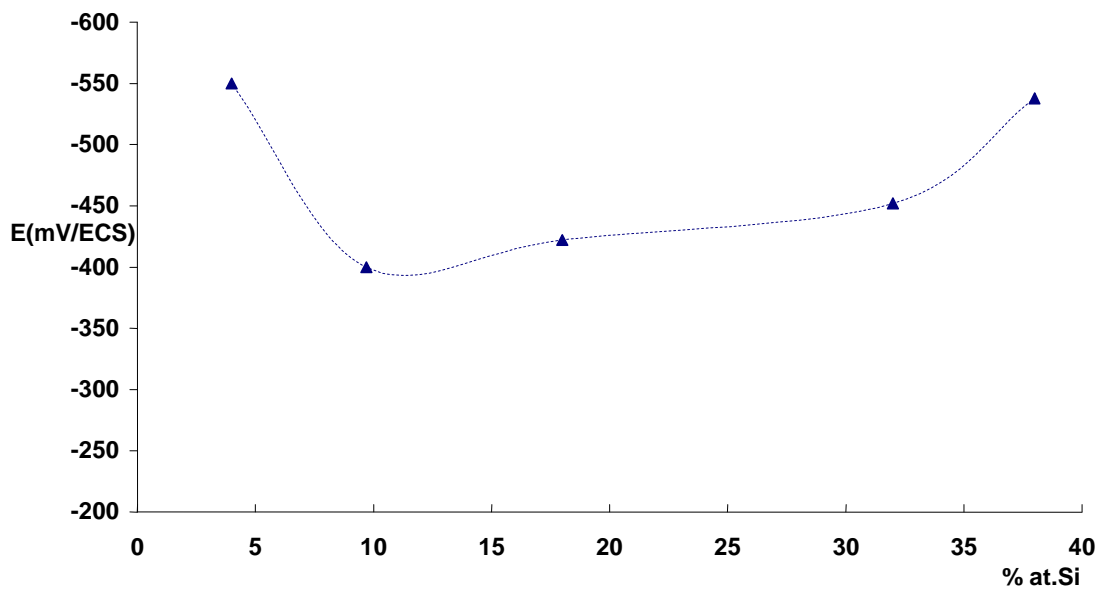


Figure III.12-a : l'évolution du potentiel de corrosion des dépôts Fe-Si en fonction de la teneurs en silicium dans une solution à 3,2 % NaCl.

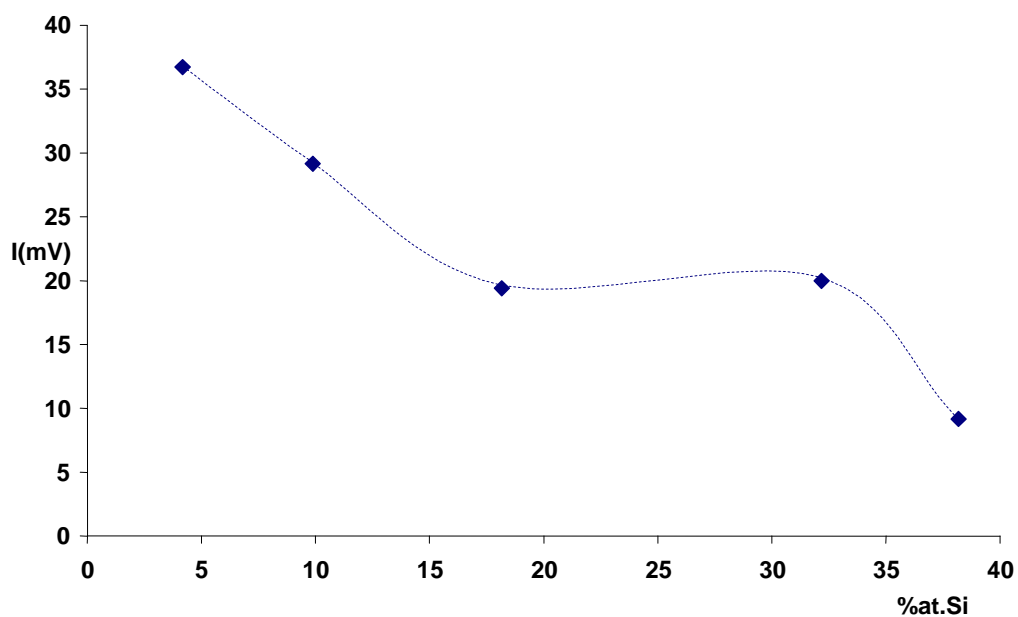


Figure III.12-b : l'évolution du courant de corrosion des dépôts Fe-Si en fonction de la teneurs en silicium dans une solution à 3.2 % NaCl.

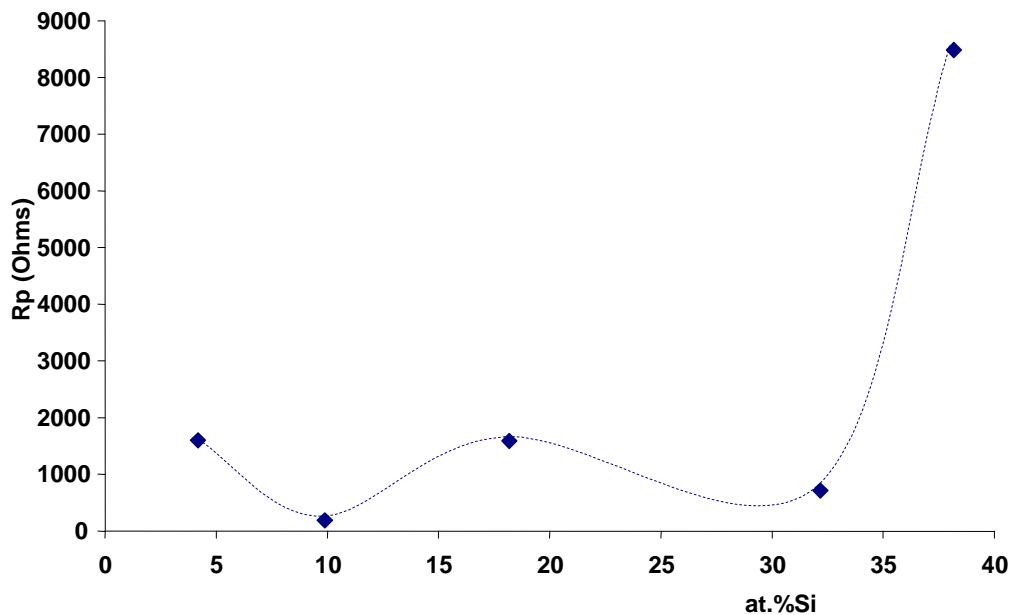


Figure III.12-c : L'évolution de la résistance d polarisation des dépôts Fe-Si en fonction de la teneur en silicium dans une solution à 3.2 % NaCl.

L'évolution de E_c en fonction de la teneur en silicium (figure III.12-a) montre une diminution pour les teneurs au-dessous de 32at. %Si. Cette évolution est tout à fait semblable à celle des dépôts mince du fer pur dans la solution saline, elle diminue progressivement en raison de la formation des produits de corrosion à base du fer [73]. En effet, une couleur rouille apparaît rapidement sur les surfaces testées de nos dépôts. Par contre au delà de 32at. %Si, on a une augmentation progressive c'est-à-dire pour les dépôts possédant une structure amorphe.

L'évolution de la densité de courant de corrosion pour les dépôts Fe-Si (figure III.12-b) montre que la densité de courant diminue avec l'augmentation de la teneur en Silicium..

Pour les teneurs au-dessus du 32at. % Si on a signalé une modification de structure d'alliage de Fe-Si qui se produit, c'est une phase amorphe qui apparaît. Par conséquent la structure amorphe présente généralement une réactivité inférieure que celle d'une structure cristalline dans les solutions agressives [74]. Ainsi la modification structurale observée pour des taux dépassant le 32at. % Si réduit la réactivité d'alliage.

Donc la structure amorphe présente les meilleures caractéristiques par rapport à la structure cristalline. En générale la résistance à la corrosion des alliages amorphes est extrêmement haute dans divers solutés. Cette résistance est attribuée à leur homogénéité et manque chimiques de défauts structuraux tels que les dislocations ou les frontières de grain [62, 63 et 64]. Ce comportement peut être dû aussi aux taux élevé du silicium qui renforce la couche protectrice formé. En effet, ceci se traduit par une densité du courant plus faible donc une très bonne capacité de résistance de polarisation R_p , correspondant à la réponse caractéristique du matériau qui se couvre d'un film protecteur isolant le substrat du milieu environnant.

La comparaison des valeurs de R_p pour les différents échantillons Fe-Si (figure III.12-c) indique que quand le contenu du silicium atteint 32at% on a une augmentation très importante. Et pour les dépôts au-dessous de cette concentration les valeurs de R_p sont faibles. Une diminution qui correspond à une réactivité plus élevée de ces alliages.

D'après les résultats électrochimiques stationnaires obtenus et les différentes comparaisons effectuées on peut proposer un arrangement de mécanisme associé à la dissolution de l'alliage Fe-Si dans la solution saline à 3.2% Na Cl. Pour tous les échantillons des réactions cathodiques se produisant pendant l'immersion correspond à la réaction de réduction de l'oxygène dissous. Et des réactions anodiques mènent à la formation des produits de corrosions sur les surfaces attaquées.

La dissolution combinée du fer et du silicium est fortement affectée par la structure de l'alliage et une modification du pH se produit quand la dissolution se produit [65]. Pour des concentrations silicium jusqu'à 32at. % la structure de l'alliage Fe-Si correspond à une structure cubique centré c.c du fer (α -Fe) qui mène à une réactivité importante dans la solution saline, mais au-dessus de 32at.% du silicium une phase amorphe semble diminuer la réactivité de l'alliage.

On conclusion, la résistance à la corrosion des alliages de Fe-Si dans la solution saline dépend des teneurs de silicium. Il semble que le mécanisme de dissolution est modifié quand le contenu de silicium augmente. Par conséquent cette augmentation mène à une modification du mécanisme de formation du produit de corrosion : un premier mécanisme classique qui est semblable au mécanisme de dissolution du acier faiblement allie dans la solution saline et un

deuxième mécanisme pour les teneurs élevée de silicium qui conduit a la formation des produit de corrosion complexes confères ainsi des meilleurs caractéristiques électrochimiques.

3.2. Etude du comportement électrochimique dans un milieu aqueux

3.2.1. L'évolution du potentiel en fonction du temps

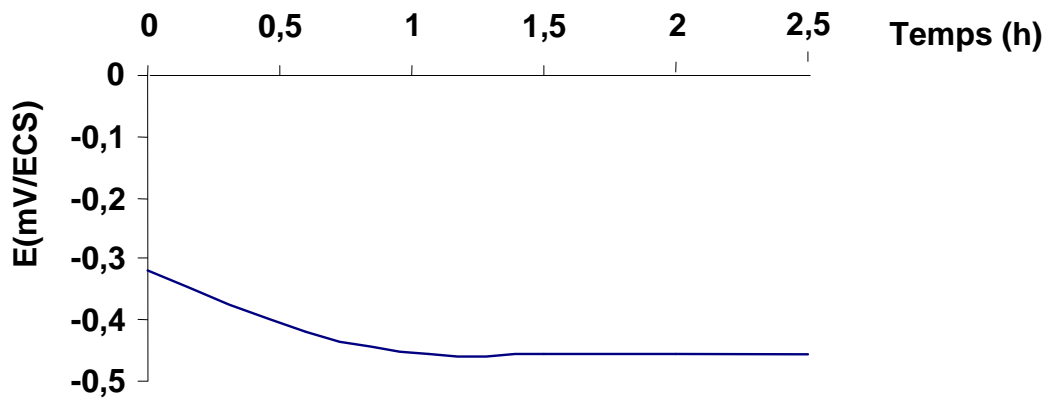


Figure III.13: Evolution du potentiel libres en fonction du temps du dépôts a 38at. %Si (milieu d'eau douce, T=25°C, aérée).

Le suivi du potentiel libre $E=f(t)$ dans l'eau douce pour le dépôt à 38at. %Si (figure III.13) se déplace vers des valeurs moins nobles en fonction du temps, la surface s'oxyde légèrement et au fur au mesure que le temps d'immersion augmente le potentiel s'anoblie. Après 1,5 heures à 2 heures d'immersion le potentiel tend vers la stabilisation probablement due à la formation d'un film de produit de corrosion.

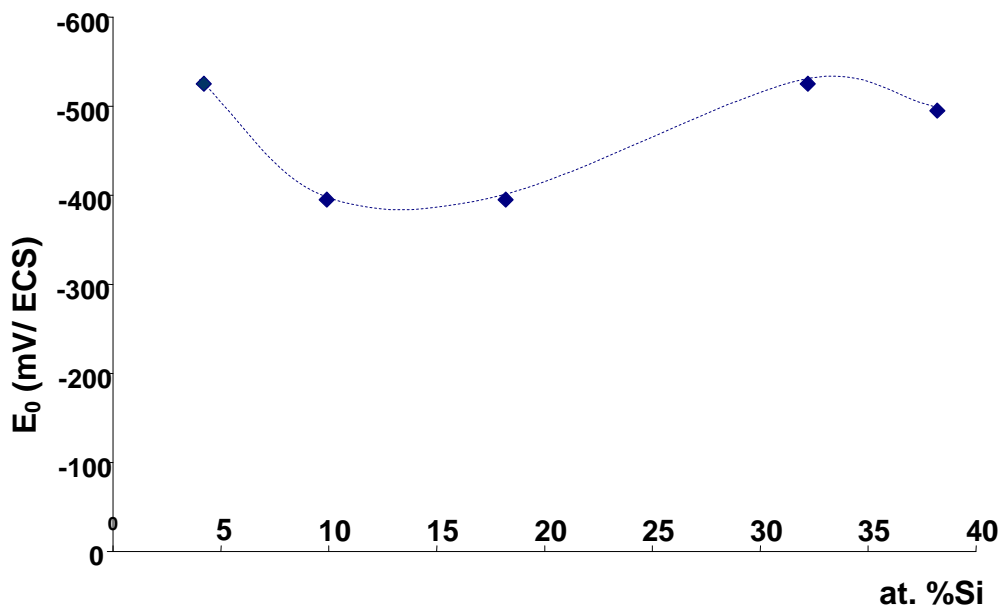


Figure III.14: L'évolution du potentiels libres on fonction des teneurs en silicium dans une solution saline.

Sur la figure III.14 l'évolution du potentiel libre des dépôts pour les échantillons analysés en solution d'eau douce montre un décalage vers des valeurs positifs avec l'augmentation de la teneur en silicium. Pendant deux heures d'immersion des dépôts Fe-Si en solution d'eau douce, on a obtenue des valeurs du potentiel libre allant de -330 à -440 mV.

3.2.2. Courbes potentiodynamiques pour les structures amorphes

La figure III.15 représente les courbes potentiodynamiques enregistrées pour les dépôts qui possède des teneurs supérieure à 32at. % Si. On constate des larges domaines de passivation pour les deux revêtements, les domaines s'étale à partir de -230 mV on formant une couche protectrice sur les surfaces des deux revêtements.

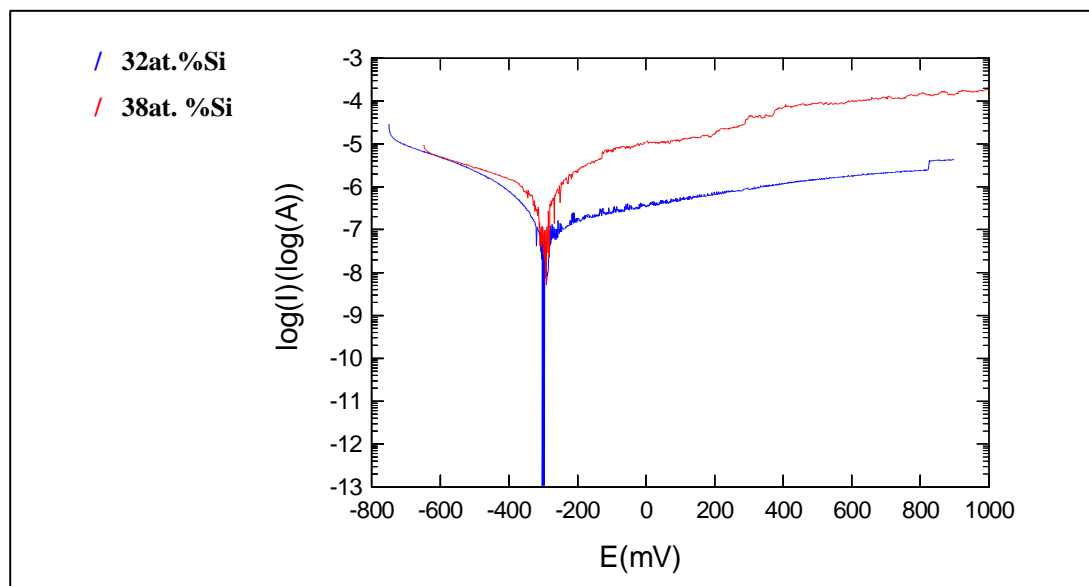


Figure III.15: Superposition des courbes de polarisation concernant les structures amorphes après deux heures d'immersion en eau douce ($T=25^{\circ}\text{C}$, aérée).

Le tableau III.6 regroupe les caractéristiques électrochimiques des dépôts Fe-Si à structures amorphes après deux heures d'immersion en solution d'eau douce.

Tableau III.6 : Résultats des essais stationnaires pour l'eau douce

%at. Si	38	32
<i>I<corr></i> ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	3,558	3,082
<i>E<corr></i> (mV/ECS)	-300,2	-300,5
<i>Vc</i> (mm/an)	$113. 10^{-3}$	$318. 10^{-3}$
<i>Rp</i> (K.Ohms)	23,62	24,56

D'après les résultats du tableau ci-dessus, contrairement au milieu chloruré, les dépôts à structure amorphe présentent des potentiels de corrosion égaux avec des valeurs des résistances de polarisation proches. Cependant on notera que pour le dépôt à 38at. %Si le courant de corrosion est plus faible par rapport au dépôt à 32at. %Si.

3.2.3. Courbes potentiodynamique pour les structures cristallines

Nous présentons sur figure III.16 une comparaison des courbes potentiodynamiques pour les dépôts Fe-Si possédant des teneurs inférieure à 32at. %Si.

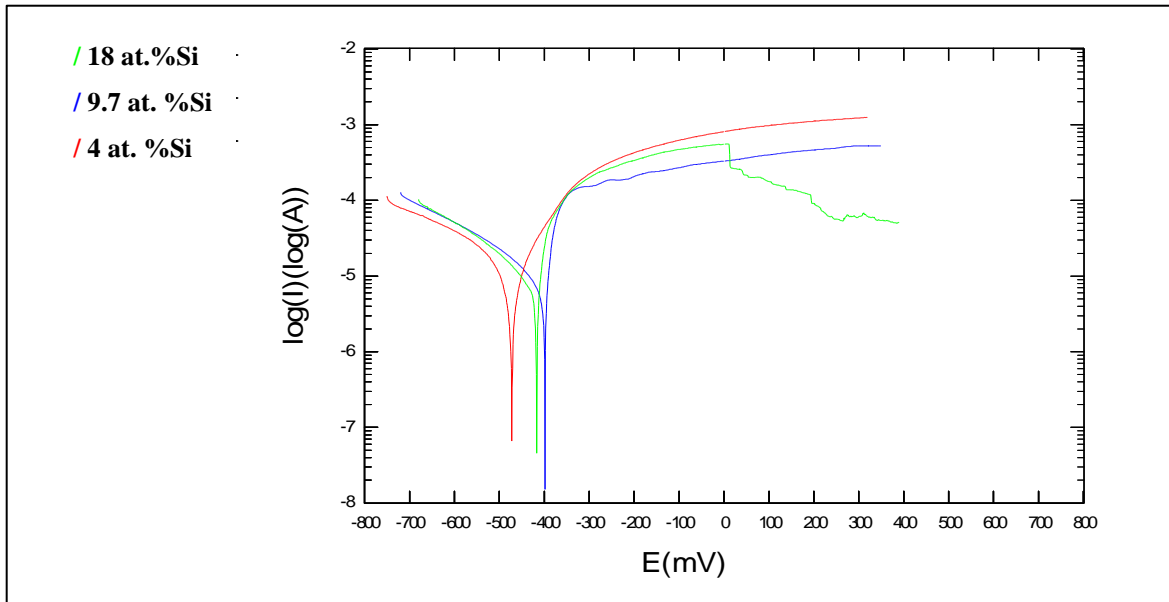


Figure III.16: Superposition des courbes de polarisation concernant des dépôts à teneurs inférieure à 32at. %Si après deux heures d'immersion en eau douce ($T=25^{\circ}\text{C}$, aérée).

D'après la figure III.16, on remarque que les trois courbes se superposent et présentent un comportement électrochimique similaire sauf un décalage (Potentiel de corrosion) pour le dépôt à 4at. %Si.

Les essais stationnaires dans le milieu aqueux, ont montré que pour la structure cristalline la résistance de polarisation diminue avec la diminution du pourcentage du silicium. Le potentiel de corrosion tend vers des valeurs positives pour une augmentation du teneur de Si (tableau III.7).

Le tableau III.7 regroupe les résultats des essais stationnaires des dépôts Fe-Si qui possède une structure amorphe après deux heures d'immersion en solution d'eau douce.

Tableau III.7 : Résultats des essais stationnaires pour l'eau douce

<i>%at. Si</i>	18	9,7	4
<i>I<corr></i> ($\mu A/cm^2$)	7,261	8,744	4,032
<i>E<corr></i> (mV/ECS)	-389,9	-408,0	-470,9
<i>Vc</i> (mm/an)	0,071	0,128	0,045
<i>Rp</i> (Ohms)	7,021	2,118	2,87

On représente sur les figures III.17-a, III.17-b et III.17-c respectivement les évolutions de E_c , I_c et R_p en fonction de la concentration du silicium dans une solution d'eau douce.

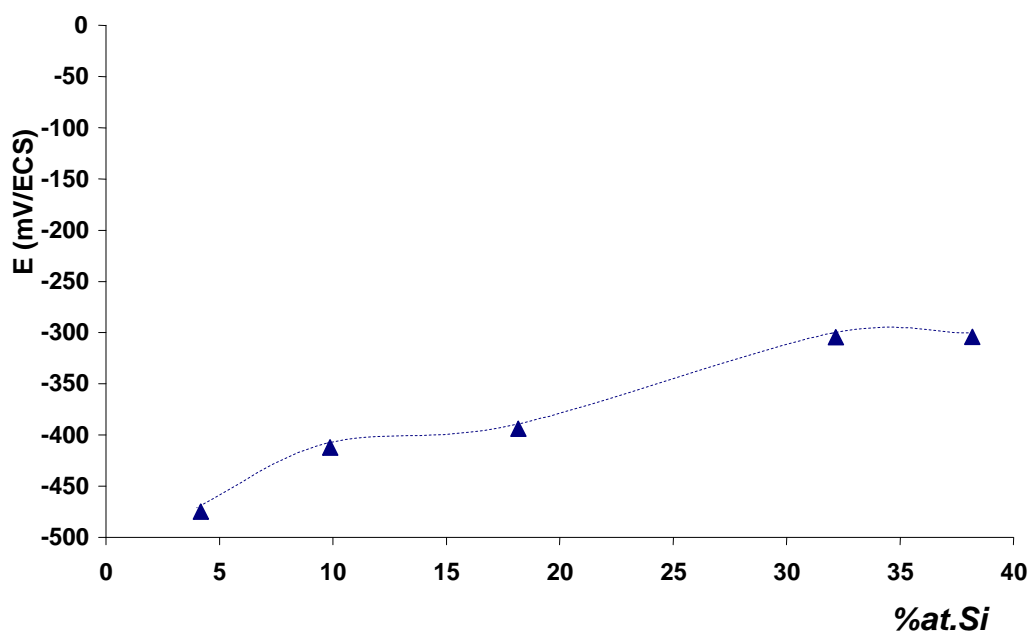


Figure III.17-a : l'évolution du potentiel de corrosion des dépôts Fe-Si en fonction de la teneurs en silicium dans une solution d'eau douce.

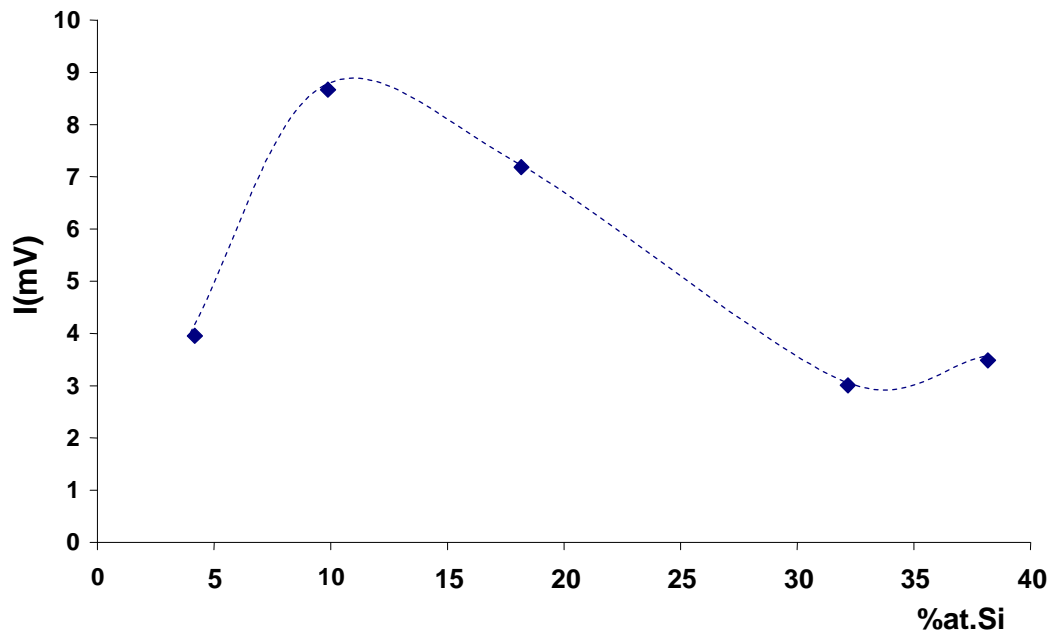


Figure III.17-b : l'évolution du courant de corrosion des dépôts Fe-Si en fonction de la teneurs en silicium dans une solution d'eau douce.

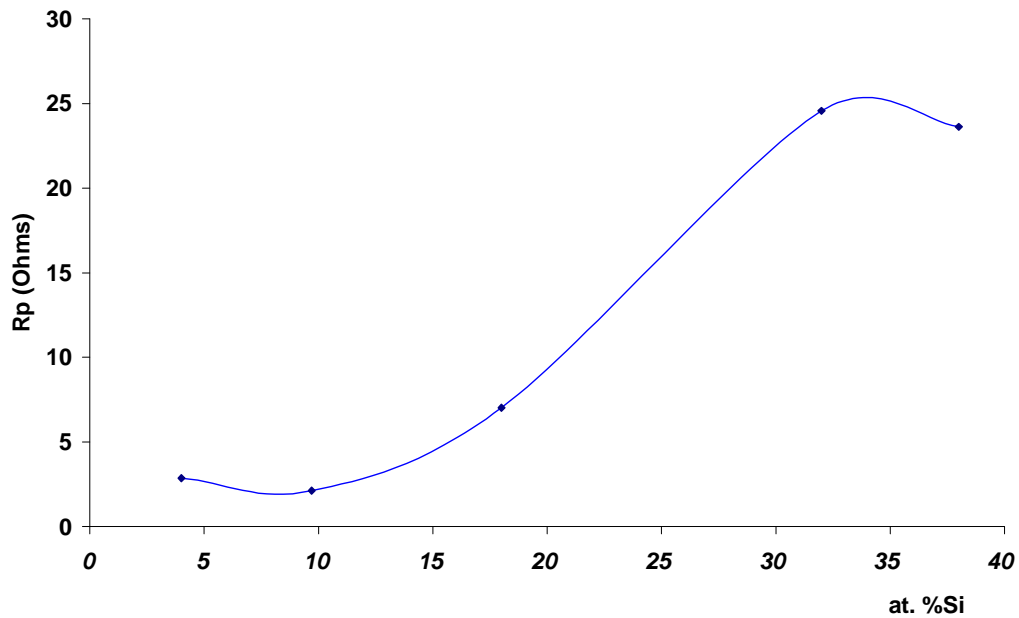


Figure III.17-c : l'évolution de la résistance d polarisation des dépôts Fe-Si en fonction de la teneurs en silicium dans une solution d'eau douce.

L'évolution de E_c en fonction de la concentration en silicium (figure III.17-a) montre que le potentiel de corrosion décale vers des valeurs positive avec l'augmentation du contenu de silicium suivit d'une stabilité au-delà de 32at%Si.

Accompagné d'une diminution de la densité de courant de corrosion (figure II.17-b) qui presque se stabilise on dépassant la barrière de 32at%Si.

Pour les valeurs de R_p (figure III.17-c) une évolution inversement réversible par rapport à la densité de courant de corrosion avec une stabilité au de la de 32at. %Si.

Discussion:

D'après l'analyse des résultats on peut tiré que le comportement des ses couches minces en Fe-Si dans la solution d'eau douce réduit fortement leurs réactivité grâce a l'absences des ions chloruré. Mais on signale que ce comportement dépend aussi de la concentration en silicium pour les dépôts qui possède une teneur au-dessous de 32at. %Si. Une évolution qui confirme l'augmentation du paramètre cristallin du fer.

Mais pour les dépôts à contenu en silicium qui dépasse les 32at. % le comportement, si on peut dire, se stabilise. Donc un étrange comportement mais meilleure, par rapport aux dépôts à faible concentration. Due sûrement à l'apparition d'un critère amorphe qui est définit par une absence des défauts structurale (les dislocations ou les joints des grains).

Conclusion

Les dépôts d'alliages en Fe-Si ayant une teneur élevée en Si (32 et 38 at. %), ont une résistance à la corrosion supérieure a ceux ayant des concentration faibles (4, 9,7 et 18 at%).

La résistance à la corrosion des dépôts amorphes est extrêmement élevée dans les deux solutions mais avec un comportement différent. La nature monophasée homogène mène à la formation d'un film passif uniforme, qui peut isoler l'alliage d'un environnement agressif [61].

4. ANALYSES METALLOGRAPHIQUES APRES ESSAIS DE CORROSION

4.1. Milieu salin (3.2%Na Cl)

Les observations au microscope optique métallographique des couches minces Fe-Si ont été menées sans attaque chimique. Nous présentons dans la figure III.18 l'aspect des dépôts en coupe transversal avant et après les essais de corrosion.

L'observation en coupe transversale, au microscope optique, des couches minces, après les essais de corrosion, montre un film dégradé constitué de produit de corrosion. Avant les essais il nous a été difficile d'observer le film intact.

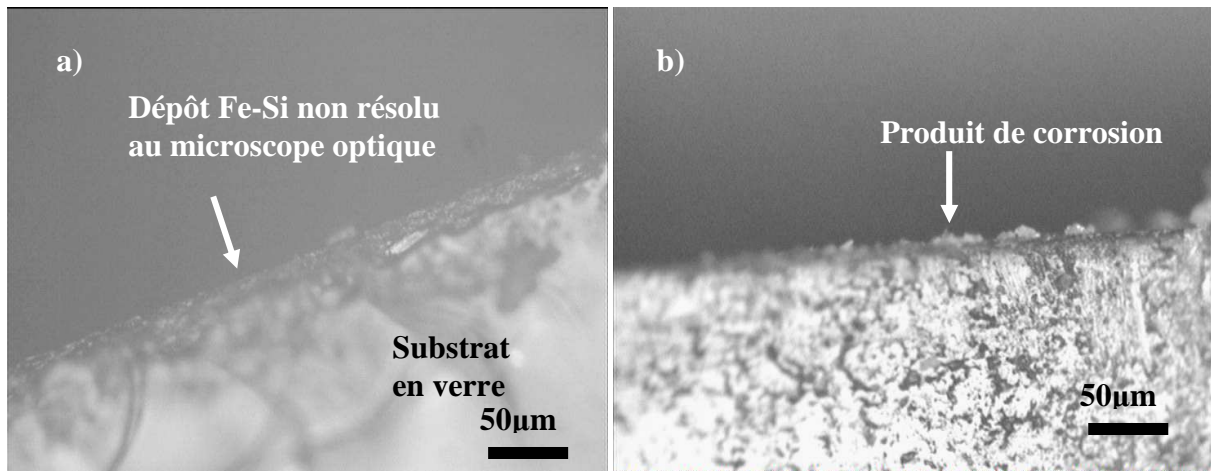


Figure III.18 : Aspect des échantillons vus en coupe transversal exemple du dépôt à 32at%Si; (a) Avant les essais de corrosion et (b) après les essais de corrosion.

a) Échantillons de concentration inférieure à 32at. %Si

La figure III.19 représente les analyses micrographiques des dépôts Fe-Si possédant une concentration au-dessus de 32at. %.

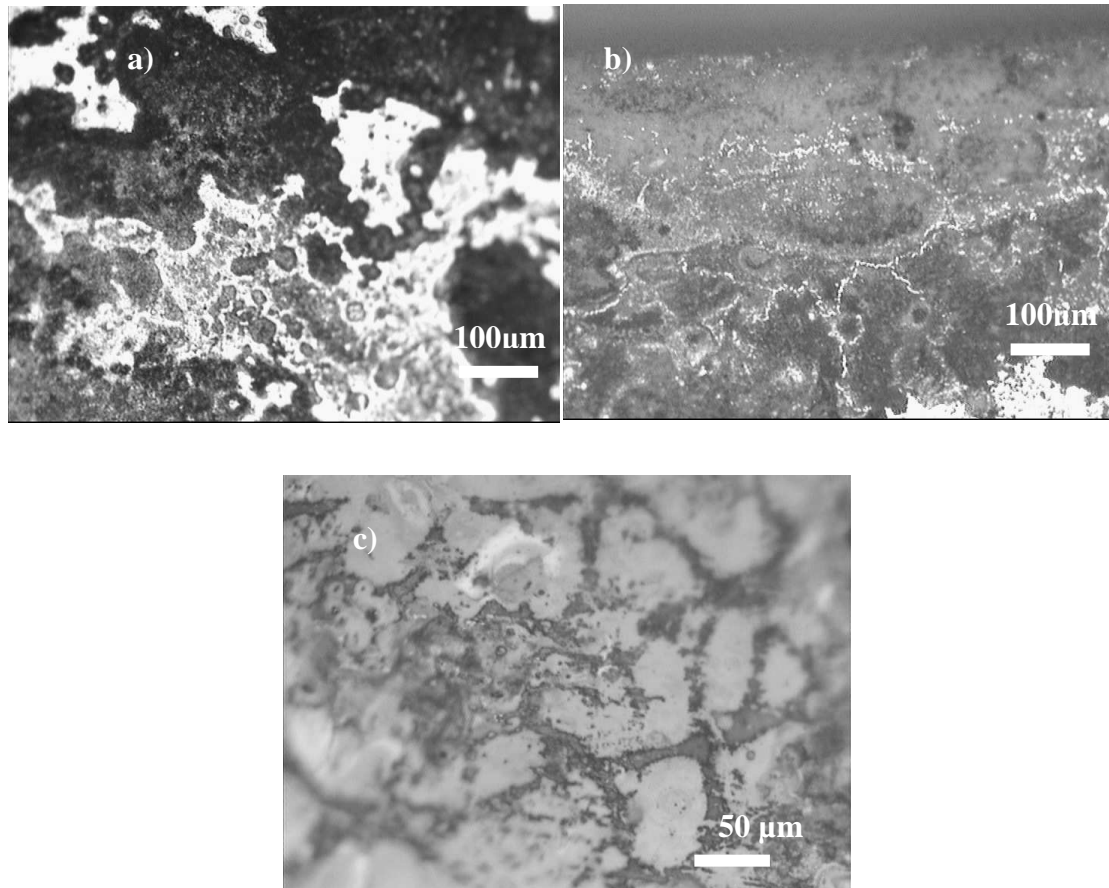


Figure III.19 : Analyses microscopiques des films minces à structures cristallines après analyse électrochimique dans le milieu salin :(a) Dépôt à 4at. %Si, (b) Dépôt à 9,7at. %Si et (c) Dépôt à 18 at.%Si

La surface des dépôts Fe-Si à faibles concentrations en silicium à structure cristallines, après les essais de corrosion (figure III.19), se présente sous forme d'une pellicule en croûte avec des craquelures, sortes de discontinuités sur la surface des dépôts. Ces croûtes sont les produits de corrosion du film dans la solution aqueuse à 3,2% NaCl.

b) Échantillons de concentration supérieur à 32at. %Si

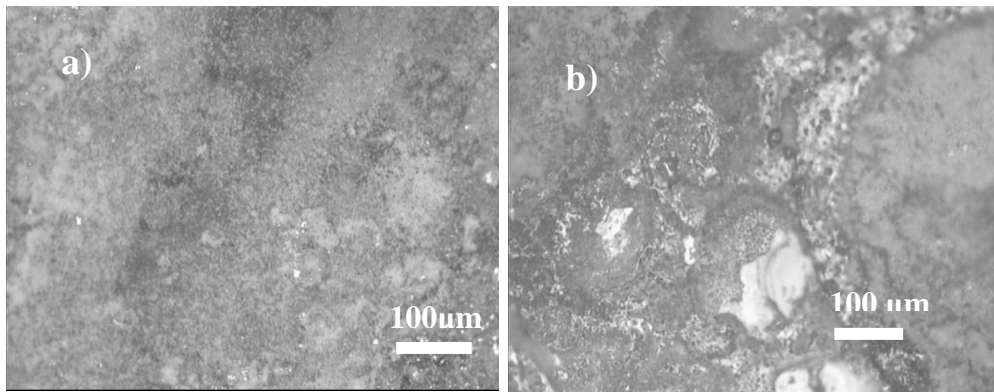


Figure III.20 : Analyses microscopiques des films minces à structures amorphe après analyse électrochimique dans le milieu salin:(a) Dépôt à 38at. %Si, (b) Dépôt à 32at. %Si .

Les revêtements Fe-Si à teneur élevée en silicium possédant une structure amorphe (Figure III-20), présentent un aspect de la surface, nous paraît totalement différent du cas précédant.

4.2. Milieu aqueux

Les analyses métallographiques réalisées sur les films Fe-Si, révèlent que l'attaque est moins agressive que la précédente (solution à 3,2% NaCl). L'aspect des surfaces attaquées est représenté dans la figure III.21 (a) et (b) on y distingue ce qui reste du dépôt c'est-à-dire un film déchiqueté et décollé de partout.

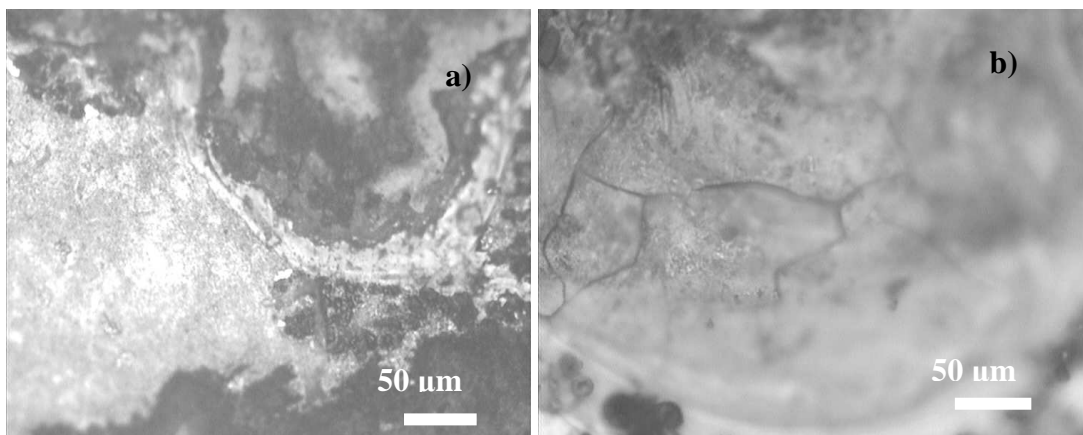


Figure III.21 : Analyses microscopiques des films minces dans un milieu aqueux ; Aspect des oxydes formés :(a) Dépôt à structure amorphe (b) Dépôt à structure cristalline.

CONCLUSION

Des dépôts en alliage Fe-Si, élaborés par co-pulvérisation cathodique magnétron ont été analysés.

Pour les teneurs faible ; 4, 9.7 et 18at. %Si, la diffraction des rayons X révèle la présence d'une solution solide à structure cubique centrée.

Pour des teneurs élevées 32 et 38 at. % Si : on assiste à une amorphisation de la structure.

Les analyses électrochimiques montrent que les meilleures performances ont été observées dans les structures amorphes. Ces derniers présentent une meilleure résistance à la corrosion comparativement avec les structures cristallines.

Conclusion

CONCLUSION

- Des dépôts Fe-Si sous forme de films minces d'une épaisseur de $5\mu\text{m}$ ont été élaborés par co-pulvérisation cathodique magnétron en mode triode utilisant deux cibles métalliques en fer pur et en silicium pur. Les alliages Fe-Si obtenus ont été caractérisés par différentes techniques expérimentales.

- Les rayons x révèlent des structures cristallines pour des teneurs faibles en silicium c'est le cas des concentrations 4, 9.7 et 18 atomes % de silicium et des structures amorphes pour les teneurs élevées : 32 et 38 atomes % silicium.

- Les mesures de la résistivité électrique en température ambiante ont montré deux variations: une croissante pour les microstructures cristallines (teneurs en silicium moins que 32at. %Si) et autre décroissante pour les microstructures allant vers l'amorphe (teneurs en silicium supérieure à 32at. %Si). Cela est dû sûrement au fait que la structure cristalline, la plus ordonnée, possède une grande conductivité.

- Les analyses électrochimiques menées dans deux solutions différentes ; l'une constituée d'une solution de NaCl à 3,2% et l'autre une solution aqueuse d'eau douce minérale ont montré que le comportement électrochimique est très lié à la microstructure selon que le caractère soit cristallin ou bien amorphe. Ces analyses reposent sur le traitement des courbes potentiodynamiques ainsi que sur les valeurs de la résistance de polarisation R_p .

Nous avons constaté que le meilleur comportement électrochimique a été enregistré pour les structures amorphes dans les deux milieux. Cette résistance serait probablement due, à la concentration élevée en silicium.

- Les analyses métallographiques ont montré une dégradation de l'état de surface différente selon le milieu et la concentration en silicium.

Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: B. FUKUDA, K.MATSUMURA. *Recent developments of non-oriented electrical steel sheets*. IEEE Transactions On Magnetics, 5:1533, (1984).
- [2] : M. VONDRÁČEK, V. DUDR, N. TSUD, P. LEJČEK V. CHÁB ; K.C. Prince, V. MATOLÍN, O. SCHNEEWEISS, *Surface segregation in FeSi alloys*, Surface Science 600 (2006) 4108–4112.
- [3]: U. WOLF; F. SCHNEIDER; K. MUMMER; L. SCHULTZ, *Stability and electrochemical properties of passive layers on Fe-Si alloys*, Corrosion 2000, vol. 56, no12, pp. 1195-1201.
- [4]: M. Nikolaeva; M. Sendova-Vassileva; D. Dimova-Malinovska; D. Karpuzov; Pivin, *Iron silicide formed in β -Si:Fe thin films by magnetron co-sputtering and ion implantation*, Vacuum, Volume 69, N°1, 24 December 2002 , pp. 221-225
- [5]: Noriyuki Harada, Hiroshi TAKAI “Formation of β -FeSi₂ thin films by partially ionized vapor deposition” Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 206 (2003) 308–312.
- [6]: R.TSUSHIMA, Y.MICHISHITA, S.FUJII, H.OKADO, K.UMEZAWA, Y.MAEDA, *Growth process and structure of Fe/Si(111) ultrathin film. Transition from single-domain Fe(111)/Si(111) to β -FeSi₂*, Surface Science 579 (2005) 73–79.
- [7] : HUIBIN XuU, XUESONG Jin, XIAOFANG Bi, SHENGKAI Gong, *Preparation of FeSiCu nano-multilayer materials and their magnetic properties*, Thin Solid Films 375 (2000) 296-299.
- [8] : D. NAKAGAUCHIA, T. YOSHITAKEA , K. NAGAYAMAB , *Fabrication of ferromagnetic Fe₃Si thin films by pulsed laser deposition using an Fe₃Si target*, Vacuum 74 (2004) 653–657.
- [9] : WEI-CHUAN CHENA, CHIH-Huang LAIA, , S.F. LEEB, Y.T. CHENGC, Y.D. YAOB,C, *Structural effects on interlayer coupling of Fe/Si multilayer*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 239 (2002) 319–322.
- [10]: I. DÉZSI, Cs. FETZER, I. SZUCS, J. DEKOSTER, A. VANTOMME, M. CAYMAX, *Stable and metastable iron silicide phases on Si(100)*, Surface Science 599 (2005) 122–127.
- [11]: HIRATA T.; NAOE M., *Corrosion resistive Fe-Si-B films with low H[c] and λ [s] by reducing the high energy of γ electrons in tetraode sputtering*, Journal of applied physics (J. appl. phys.) 1993, vol. 73 (2B), n° 10 pp. 6226-6228.

- [12]: P.BRIOIS, A.BILLARD, *Surface and Coating Technology* 201 (2006) 1328-1334.
- [13]: F. SANCHETTE, B. COMAS, A. BILLARD, B. NORMAND, C. FRANTZ, J. PAGETTI, Supplément à la revue, *Le vide : science, technique et application*, N°275 (janvier – février – mars 1995), p. 427.
- [14]: F. SANCHETTE, TRAN HUU LOÏ, A. BILLARD, C. FRANTZ, *Surface and Coatings Technology*, 57 (1993), pp 179.
- [15]: J-J. BESSOT, *Technique de l'ingénieur*, M 1657.
- [16]: S. AUDISIO, M. CAILLET, A. GALERIE, H. MAZIELLE, *Revêtement et Traitement de surface, Fonctionnalités, Durabilité, Procédés*.1999.
- [17]: F. LAPOSTELLE, *Synthèse Bibliographique: Propriétés et Synthèse du Dioxyde de Titane par Pulvérisation Magnétron en Condition Réactive*, rapport DEA, Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, 1996.
- [18]: site: http://perso.orange.fr/michel.hibin/physique/signal/chap_si2
- [19]: D. Wicaksana, A. Kobayashi et A. Kinbara "Process Effects on Structural Properties of TiO₂ Thin Films by Reactive Sputtering", *J. Vac.Sci. Technol., A*, Vol.10, N° 4, (1992), pp1479 a 1483.
- [20]: Sylvain Audisio, Marcel Caillet, Alain Galerie, Henri Mazielle "Revêtements et Traitements de Surface. Fonctionnalités, Durabilité, Procédés" .
- [21]: J. Creus, A. Billard et F. Sanchette, *les films minces 466* (2004), pp 1–9.
- [22]: Frédéric Lapostolle "Synthèse Bibliographique: Propriétés et Synthèse du Dioxyde de Titane par Pulvérisation Magnétron en Condition Réactive", rapport DEA, 1996, Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, Nancy.
- [23]: Gilles LAROCHE, Maurice ORFEUIL "Les Plasmas dans l'industrie" 1991].
- [24]: A. RICHARDT, M. DURANDAM. , *Le vide, les couches dures, les couches minces*, Editions In Fine, 1994.
- [25]: A. RICHARDT, M. DURANDAM, *La pratique du vide et de dépôts de couche minces*, Edition In Fine, 1 995.
- [26]: M. TAKEZAWA and al, *Integration of high-frequency carrier type thin-film magnetic field with SnCo thin film bias magnet*. IEEE, 1999, 35, 5.

- [27]: S. TAKIE and al, *Dependence of magnetic properties on magnetic layer thickness in SnCo/Cr films*, Journal of applied physics, 1999, 85, 8, pp6147.
- [28]: J.E.MAU, *Magnetic and Corrosion Properties Comparison of FeSi-based, FeZn-based and FeCo-based alloy*, Journal of alloys and compounds 390, 2005.
- [29] : S.GIORDANA. *Corrosion d'aciers faiblement alliés au silicium en solution aqueuse à 90°C. Action inhibitrice des silicium*, Thèse d'obtention de Titre de Docteur (Paris II).2002.
- [30] : Magnétisme, *ouvrage Grenoble sciences* édités par EDP Sciences, 2000.
- [31] : F. VIAL, techniques de l'ingénieur - D195.
- [32] : Jean-Claude BAVAY, Jean VERDUN, Technique de l'ingénieur, *Alliage Fer- Silicium*, D 2110, 12/1991.
- [33]: *Metallography Structures and diagrams*, American Society for Metal, Metals Handbook, V8, Eighth Edition, 1973.
- [34]: Jean-Claude BAVAY, Jean VERDUN, Technique de l'ingénieur, *Alliage Fer- Silicium*, D 2110, 12/1991.
- [35]: E.MAU, *Magnetic and Corrosion Properties Comparison of FeSi-based, FeZn-based and FeCo-based alloy*, Journal of alloys and compounds 390, 2005.
- [36] : L CROLET, *Coût de la corrosion / Prévention et lutte contre la corrosion* (Théma-Cor2002) I D1 p. 1-20, (Oct 2002) Anglet.
- [37] : G. BERANGER et H. MAZILLE, *Les facteurs de la corrosion / Prévention et lutte contre la corrosion* (Théma-Cor 2002) I D2, p. 1-16, (Oct 2002) Anglet..
- [38] : H. MAZILLE, G. BERRAGER, *Corrosion des métaux et alliages. Mécanismes et Phénomènes*. Paris: Lvoisinier, 2002, 405 p. ISBN 2-7462-0466-5.
- [39] : L. ONICIU, E. CONSTANTINESCU, *Electrochimie si coroziume*, Editura Didactica si Pedagogica, Bucurest, 1982, pp. 52-95, E. Vermesan, I. Muresan, *Coroziume si protectie anticorosiva*, U.T. Cluj, 1995, pp. 53-66.
- [40]: I.G. MURGULESCU, O.M. RADOVICI, *Introducere in chimie fizica*, 1986, vol. IV, Electrochimie, Editura Academiei Romane, Bucurest, pp. 67-92.
- [41]: T. BADEA, M.V. POPA, M. NICOLA, *Stiinta si ingineria coroziumii*- Ed. Academiei Romane, Bucuresti, 2002, pp. 55-70.
- [42] T. VISAN, *Electrocimie si corosium pentru doctoranzii*. ELCORn Vol.1, Bucursti: Printech, 2002 – 319p. –ISBN 973-652-587-2.
- [43]: F.I. BANDRABUR, *Coroziume si tehnologii electochimice*, Rotaprint U.T. Iasi, 1998, pp. 110-124.

- [44]: L. DIN, J.P. MILLET, M. ABRUDEAU, *Comportement à la corrosion des alliages à base d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile*, *Bulletin Scientifique*, 2003, vol. 10, Faculté de Génie Mécanique, pp.29-35.
- [45]: M. STERN, A.L. GEARY. Electrochemical Polarization I: A Theoretical Analysis of the Slope of the Electrochemical Society, 1957, vol.104, n°1, pp.559-563.
- [46]: M. STERN. Method for Determining Corrosion Rates from Linear Polarization Data. *Corrosion*, 1958, vol. 14, n°9, pp. 440-444.
- [47]: H.H.UHLIG, R.W. REVIE, *Corrosion and Corrosion control*, 3rd ed., New York, Wiley, 1985, p. 274.
- [48]: Annual book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, *Standard Practice for "Measurement of Corrosion Potentials of Aluminum Alloys"*, G69-81, ASTM .Philadelphia, PA, 1994.
- [49]:M. STERN, A.L. GEARY. Electrochemical Polarization I: A Theoretical Analysis of the Slope of the Electrochemical Society, 1957, vol.104, n°1, pp.440-444.
- [50]: I. EPELBOIN, G.GABRIELLI, M. KEDDAM, H. TAKNOUTI, *Alternating current impedance applied to corrosion studies and corrosion testing*.
- [51]: D. FYFE, *Corrosion*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994, pp.26-37.
- [52]. N.F. MOTT, *Conduction in non-crystalline materials. III. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence bands*. *Philosophical Magazine*, 1969, vol. 19, pp. 835-852.
- [53]: F. Sanchette, Tran-Huu-Loi and C. Frantz, Deposition of metastable aluminium-chromium alloys by r.f. magnetron sputtering from mixed-powder targets. *Surface and Coating Technology*, Volume 57, ISSUES 2-3, 1993, pages **178-182**.
- [54]: 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.
- [55]: K. Asami, B.P. Zhang, M. Mehmood, H. Habazaki and K. Hashimoto. *Scripta Mater.* 44 (2001), p. 1655.
- [56]: F. SANCHETTE et A.BILLARD, Sputtered aluminium transition metal alloy coatings, *Surface and Coatings Technology*, 142-144 (2001), pp.218-224.
- [57]: A. SAKER, Etude des produit de pulvérisation cathodique magnétron et de nitruration à basse température des aciers inoxydables austénitiques dans des plasmas réactifs contenant de l'azote, Thèse DOCTEUR I.N.P.L, 1993.

- [58]: J.-P. Eberhart, *Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides*, éd. Doin Éditeurs (Paris), 1976, pp 225–227.
- [59] : Ph. Refait and J.M.R. Genin, *Corros. Sci.* **34** (1993), pp. 797–819.
- [60] : Ph. Refait, M. Abdelmoula and J.M.R. Genin, *Corros. Sci.* **40** (1998), pp. 1547–1560.
- [61]: S. Dobson, I. Whitaker and H.A. Davis In: G.W. Lorimer, Editor, *Proceedings of the 3rd International Magnesium Conference*, The Institute of Materials, Manchester, UK (1996), p. 507.
- [62]: M. Mehmood, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto. *Corros. Sci.*
- [63]: E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto. *Corros. Sci.* **38** (1996), p. 279.
- [64]: A.A. El Moneim, B.P.Zhang, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami et K. Hashimoto. *Corros. Sci.* **39** (1997), p. 305.
- [65] : C.BEZIOU, K.REMY, A.BILLARD, J.CREUS, Corrosion behaviour of dc magnetron sputtered Fe1-XmGX ALLOY FILMS IN 3 wt.% NaCl solution. *Corrosion Science*. Volume 49,2007, pp 4276-4295.
- [66]: G. Song, A. Atrens, D. Stjohn, J. Nairn and Y. Li, *Corros. Sci.* **39** (1997), pp. 855–875.
- [67]: T. Mitchell, S. Diplas and P. Tsakiroopoulos, *J. Alloys Compd.* **392** (2005), pp. 127–141.
- [68] : Ph. Refait, Ph. Bauer and J.M.R. Genin, *Hyperfine Interact.* **69** (1991), pp. 831–834.
- [69] : J. Teillet, J.M. Le Breton and D. Festy, *Hyperfine Interact.* **93** (1994), pp. 1801–1805
- [70]: Y. Maeda, J. Matsuro, S. Sugihara, N. Momoshima and Y. Takashima, *Corros. Sci.* **33** (1992), pp. 1557–1567.
- [71]: Ph. Refait and J.M.R. Genin, *Corros. Sci.* **34** (1993), pp. 797–819.
- [72]: Ph. Refait, M. Abdelmoula and J.M.R. Genin, *Corros. Sci.* **40** (1998), pp. 1547–1560.
- [73]: S.D. BARANOVSKII. O.RUBEL, P.THOMAS, *On the concentration and field dependences of the hopping mobility in disordered organic solids*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, vol.352, pp. 1644-1647.
- [74]: A.PECHEUR J.L. AUTRAN, J.P. LAZARRI , P.PINARD, *Properties of SiO₂ films deposited on silicon at low temperatures by plasma enhanced decomposition of hexamethyldisilazane*. *Journal of non-crystalline Solids*, 1999, vol. 245, pp. 20-26.