



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de
MAGISTER

*Elaboration et caractérisation des couches minces à
base d'Aluminium obtenues par co-pulvérisation
cathodique magnétron*

Option: matériaux Avancés

Par

Asma MOSBAH

DIRECTEUR DE MEMOIRE: Abdelhamid SAKER Pr. Université d'Annaba

Devant le Jury

Président : Seddik BOURAS Pr. Univ. Badji Mokhtar-Annaba

Examineurs : Hamida ESSOM Pr. Univ. Badji Mokhtar-Annaba

Hafid BELKHIR Pr. Univ. Badji Mokhtar-Annaba

Dédicace

Mes premières dédicaces vont naturellement et sincèrement vers mes parents.

Ensuite

Mes sœurs.

Mes frères surtout Walid.

Mes cousins.

Mes amis.

Remerciement

Ce travail a été effectué au laboratoire de magnétisme et spectroscopie des solides (LM2S), Faculté des Sciences - Département de Physique - Université Badji Mokhtar - ANNABA et au laboratoire de corrosion URASM-CSC /Annaba. Je tiens à remercier tout le personnel de ce Laboratoire et en particulier Monsieur **Athman BOUKHARI** de l'aide technique qu'il nous a fournie.

Je remercie tout particulièrement mon directeur de mémoire **Abdelhamid SAKER**, pour son encadrement, sa confiance, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour ses conseils techniques et son aide illimitée. Je lui exprime toute ma gratitude pour les nombreux conseils ; il a accepté toutes mes fautes, Merci monsieur.

Je tiens à remercier monsieur le professeur **Seddik BOURAS** du département de Physique - Université Badji Mokhtar – Annaba, d'avoir accepté de présider mon jury et surtout de l'aide technique si précieuse qu'il m'a prodiguée.

Je tiens à remercier Messieurs : le professeur **Hamida ESSOM** du Département de Métallurgie et le professeur **Hafid BELKHIR** du département de Physique - Université Badji Mokhtar – Annaba, qui ont bien voulu accepter de faire partie de ce jury.

Je n'oublie pas de remercier monsieur **Beliardouh Nassereddine** Maître de Conférence au Département de Métallurgie à l'université de Annaba de son implication dans ce sujet.

J'aimerais remercier tout particulièrement le professeur **Tahar Ali** du Département de biologie Université Badji Mokhtar Annaba, de sa générosité et de l'aide qu'il n'a cessé de m'apporter.

J'aimerais également présenter mes sincères remerciements au **Dr Souahi Abdelhamid** enseignant à l'université de Annaba qui est à l'origine de l'ouverture de ce Magister.

Que tous mes collègues du laboratoire de magnétisme et spectroscopie des solides (LM2S) et du laboratoire des matériaux avancés (LMA), trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements pour leurs générosités, leurs gentillesse et leurs soutiens.

Résumé :

Les anodes sacrificielles existent à base de zinc, de magnésium et aussi à base d'aluminium. L'aluminium est choisi pour la protection cathodique des pièces en aciers. Il est aussi utilisé depuis quelques années pour remplacer le cadmium dans les applications aéronautiques à cause de sa résistance à la corrosion. L'aluminium est sensible à la corrosion par piqûre dans le milieu proche de la neutralité.

Les dépôts Al-Y, Al-Gd ont été obtenus par co-pulvérisation cathodique magnétron.

L'analyse par MEB de ces couches donne une morphologie fine à faible taille de grain. Les diffractogrammes de ces couches sont similaires et proches de ceux de l'aluminium massif. Toute fois, à concentration élevée en terres rares, les dépôts deviennent amorphes, ce qui se traduit par une raie large qui se décale vers les bas angles.

Par les essais électrochimiques on a trouvé que l'incorporation de Gadolinium décale le potentiel de corrosion vers les valeurs les plus négatives donc le dépôt devient de moins en moins noble avec un domaine de passivation suivi d'un domaine de piquration ainsi qu'une augmentation de courant de corrosion à la concentration proche de 26at%. Pour l' Yttrium on a trouvé le même décalage du potentiel mais avec une diminution du courant de corrosion lors de l'augmentation de terres rares.

ملخص:

المصاعد الحامية تكون من قاعدة من الزنك، المغنزيوم وكذلك من الألمنيوم. الألمنيوم يختار لحماية قطع من الفولاذ وهو كذلك مستخدم منذ عدة سنين لتعويض الكاديوم في التطبيقات الجوية نتيجة لمقاومته للتآكل. الألمنيوم حساس لتآكل من شكل الوخزي في الأوساط المعتدلة.

تم الحصول على شرائح رقيقة من الألمنيوم مع أحد العناصر الترابية النادرة (إتريوم - قادلونيوم) عن طريق الرش المهبطي المغنطوني.

الدراسة بالمجهر الإلكتروني للمسح لهذه الشرائح أعطت بنية دقيقة مع حبيبات صغيرة جدا. مخططات الأشعة السينية لهذه الشرائح متشابهة و قريبة من تلك الخاصة بالألمنيوم. وعند زيادة تركيز العناصر الترابية النادرة تصبح الشرائح غير بلورية، مترجمة في طيف عريض ينتقل نحو الزوايا الصغيرة.

من خلال التجارب الكهروكيميائية وجدنا أن زيادة القادلونيوم يؤدي إلى انتقال كمون التآكل إلى القيم الأكثر سلبية أي أن الشرائح تصبح شيئاً فشيئاً أقل نبلا مع وجود مجال محمي متبوع بأخر متآكل في شكل ثقب وكذلك صعود في تيار التآكل عند التركيز القريب من 26% من ذرات القادلونيوم. بالنسبة للإتريوم و جدنا نفس الانتقال للكمون لكن هناك تناقص في تيار التآكل بزيادة تركيز العنصر الترابي النادر.

Abstract:

Sacrificial anodes containing zinc, magnesium or aluminium are intensively used, where aluminium is selected for the cathodic protection of the steel parts to replace cadmium in aeronautical applications. Despite that the fact aluminium is known by its corrosion resistance, it is very sensitive to pitting in neutral solution.

In this work, thin films of Al-Y and Al-Gd obtained by cathodic co-pulverization magnetron, were investigated by secondary electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and electrochemical analysis.

The results show that the thin films are morphologically formed of fine grains, whereas XRD diffractograms are similar to that obtained from the bulk materials.

These thin films become amorphous when the rare earth concentrations were increased as shows par the XRD analysis. The electrochemical analysis showed shifts of the potential of corrosion towards the most negative values. The thin films became increasingly less noble with fields of passivation followed by a field of pitting as well as an increase in current of corrosion corresponding to concentration close to 26at %. Never the less when a similar potential shift is observed for Yttrium but with a reduction in the current of corrosion when the concentration of rare earth is increased.

Sommaire

Introduction Générale

Chapitre I: l'Aluminium et ses alliages

Introduction	3
I- L'Aluminium et ses alliages	3
I-1- L'Aluminium.....	3
I-1-1- Emploi.....	4
I-1-2- Quelques propriétés.....	4
I-2-Gadolinium	4
I-2-1- Emploi.....	4
I-2-2- Quelques propriétés.....	4
I-3-Yttrium.....	5
I-3-1- Emploi	5
I-3-2- Quelques propriétés.....	5
I-4-les alliages binaires.....	6
I-4-1- Les alliages binaires à base d'aluminium.....	6
I-4-2 Le système Al-R(R=Gd,Y).....	7
I-5- Les anodes sacrificielles.....	11

Chapitre II : Méthodes expérimentales

Introduction.....	12
II-1- La pulvérisation cathodique magnétron	12
II -1-1-Principe de la pulvérisation cathodique.....	12
II-1-2-Mécanisme physique de la pulvérisation	13
II-1-3-Types de dépôt par pulvérisation.....	13
II-1-3-1-La pulvérisation triode.....	14
II-1-3-2- La pulvérisation cathodique magnétron	16
II-3-2-1- Effet magnétron	16
II-1-3-2-2-Principe	16
II-1-3-2-3-Propriétés des cathodes magnétron	16

II-1-4-Caractérisation du phénomène de pulvérisation	16
II-1-4-1- Le seuil de pulvérisation	17
II-1-4-2-Rendement de la pulvérisation	17
II-1-4-2-1-Expression du rendement de pulvérisation	17
II-1-5-Natures des particules pulvérisées	18
II-1-6-Choix des aimants	18
II-1-7-Discription générale de la technique	19
II-1-8-Co-pulvérisation des constituants.....	19
II-1-8-1-Les différents constituants sont placés sur la même cible.....	20
II-1-8-2-Les constituants sont sur des cibles indépendantes placées cote à cote	
II-1-9-Uniformité d'épaisseur.....	20
II-1-10-La variation de la tension en fonction de la densité du courant	20
II-1-10-Croissance des dépôts réalisés par PVD.....	20
II-1-10-1-Germination et première étape de la croissance.....	22
II-2-Diffraction des rayons X et détermination de la distance interatomique ..	23
II-3-Le microscope électronique à balayage.....	24
II-4- La micro dureté	24
II-4-1 Dureté Vickers	26
II-5 La corrosion	26
II-5-Historique.....	27
II-5-2-Les bases électrochimiques de la corrosion des métaux	27
II-5-2-1-La réaction électrochimique	27
II-5-2-2-Les réactions électrochimiques de la corrosion de l'aluminium	
II-5-3-Le comportement électrochimique de l'aluminium	30
II-5-4-Type de corrosion des alliages d'aluminium.....	30
II-5-4-1- La corrosion généralisée (ou uniforme)	30
II-5-4-2-La corrosion inter- cristalline	32
II-5-4-3 -La corrosion galvanique	32
II-5-4-4-La corrosion par piqûres.....	32
II-5-4-4-1- Phase d'amorçage	33
II-5-4-4-2-Phase de propagation	33
II-5-5-Sensibilité des alliages d'aluminium à la corrosion par piqûres	34
II-5-6-Méthode des droites de Tafel	34
II-5-7-Méthode de la résistance de polarisation	35

Chapitre III : caractérisation structurale et mécanique

Introduction	36
III-1-Elaboration des dépôts.....	37
III-1-1-Conditions d'élaboration	37
III-2 Caractérisations des dépôts.....	41
III-2-2 Composition chimique et structurale	41
III-2-2-1 Composition chimique	41
III-2-2-2 La structure des dépôts	42
III- 3- La caractérisation mécanique.....	46
III-3-1 La microdureté Vickers.....	46
Conclusion.....	50

Chapitre IV : comportement à la corrosion

Introduction

IV-1-Comportement à la corrosion	51
IV-1-1- L'électrode de référence	51
IV-1-2-'électrode de travail	52
IV-1-3-L'électrolyte	52
IV-1-2-les essais électrochimiques.....	52
IV-1-Le potentiel d'abandon	52
IV-2-La résistance de polarisation	55
IV-3- Potentiodynamique	56
IV-3-1-Revetement de référence (Al de référence)	56
IV-3-2- Les dépôts d'Aluminium et de terre rare	57
IV-4 -les courbes de polarisation (essais de tafel)	63
Conclusion	73

Conclusion générale

Sommaire des figures :(numéro de page)

Figure I-1-(8) : Observation microstructurale de la solidification de l'alliage $Al_{0.37}Y_{0.67}$.

Figure I -2-(9) : Le diagramme d'équilibre de Al-Y.

Figure I -3-(10) : Le diagramme d'équilibre de Al-Gd.

Figure II-1- (13): Principe de la pulvérisation cathodique.

Figure II-2-(15) : Mécanisme de la pulvérisation.

Figure II-3-(14): Principe de la pulvérisation triode

Figure II-4-(16) : Effet du magnétron.

Figure II-5-(19) : Enceinte de pulvérisation.

Figure II-6-(20): Dispositif de co- pulvérisation cathodique magnétron multi sources.

Figure II-7-(21) : Courbe tension –courant entre les deux électrodes lors d'une décharge lumineuse dans un dispositif PVD.

Figure II-8-(23): La diffraction des rayons X.

Figure II-9-(24) : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

Figure II-10-(25) : Microscope Electronique à Balayage.

Figure II-11-(26) : Essais de dureté Vickers et forme de l'empreinte.

Figure II-12 – (33) : La corrosion dans un milieu aqueux.

Figure II-13- (36): Représentation du courant de corrosion à partir des deux droites de Tafel.

Figure-III-1-(38) : Réacteur de pulvérisation cathodique magnétron.

Figure III-2-(39) : La forme des cibles du réacteur de pulvérisation cathodique magnétron.

Figure III-3-(41) : Une photo par microscope électronique à balayage (MEB) d'une couche mince.

Figure III-4-(43) : La diffraction des rayons X d'Aluminium de référence.

Figure III-5-(44) : Diffractogramme des alliages Al-Y.

Figure III-6-(45) : Diffractogramme des alliages Al-Gd.

Figure III-7-(47): Représentation de la forme de l'indenteur.

Figure III-8-(48) : Appareil de la micro dureté.

Figure IV-1-(52): L'installation pour les mesures de la corrosion des dépôts Al-Y et Al-Gd.

Figure IV-2-(52) : Une électrode de référence en calomel saturé.

Figure IV-3-(54) : Stabilité du potentiel d'abandon du dépôt Al-Y à 11,38 at% Y.

Figure IV-4-(54): Stabilité du potentiel d'abandon du dépôt Al-Gd₆ à 36,86at% Gd.

Figure IV-5-(55) : Variation du potentiel d'abandon en fonction de la concentration pour les deux types d'alliages.

Figure IV-6-(56) : La variation de la résistance de polarisation en fonction de la concentration pour les deux types d'alliages (Al-Gd, Al-Y)

Figure IV-7-(57) : Courbe de polarisation de l'aluminium de référence après une heure d'immersion en milieu salin (NaCl50g/l, PH=7, T=25C°).

Figure IV-8-(58) : Courbe de polarisation de dépôt Aluminium – Gadolinium à 26,94 at.% après une heure d'immersion en milieu salin (NaCl50g/l, PH=7, T=25C°).

FigureIV-9-(69) : Les courbes de polarisation (PD) des couches Al-Gd, après une heure d'immersion en milieu salin (NaCl 50g/l, PH=7, T=25C°).

FigureIV-10-(60) : Les courbes de polarisation (PD) Al-Gd superposé.

FigureIV-11-(61) : Les courbes de polarisation (PD) des couches Al-Y après une heure d'immersion en milieu salin (. NaCl50g/l, PH=7, T=25C°).

FigureIV-12-(62) : Les courbes de polarisation (PD) Al-Y superposé.

FigureIV-13-(63) : Courbe de polarisation (essais de tafel) du dépôt Al-Gd à 15,07at.% après une heure d'immersion en milieu salin (NaCl50g/l, PH=7, T=25°C).

Figure IV-14-(64): Les courbes de polarisation (essai de Tafel) pour les dépôts de Al-Gd après une heure d'immersion en milieu salin (NaCl50g/l, PH=7, T=25C°).

FigureIV-15-(65) : Les courbes de polarisation (essai de Tafel) des dépôts Al-Gd superposées.

Figure IV-16-(66): Les courbes de polarisation (essai de Tafel) pour les dépôts Al-Y après une heures d'immersion en milieu salin (NaCl50g/l, PH=7, T=25C°).

FigureIV-17-(67) : Les courbes de polarisation (essai de Tafel) des dépôts Al-Y superposées.

Figure IV-18-(70) : Variation du potentiel de corrosion en fonction de la concentration en terres rares.

FigureIV-19-(71) : Variation du courant de corrosion en fonction de la concentration en terres rares.

Figure IV-20-(71) : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration en terres rares.

Sommaire des Tableaux :

Tableau-I-1-2-(6) : Les propriétés des éléments.

TableauII-1-4-1-(17) : Seuil d'énergie de pulvérisation (eV).

Tableau II-1-6-(18): Caractéristique magnétique des aimants en fonction de leur nature.

Tableau II-1-(41) : Conditions d'élaboration d'alliages d'Al et de terres rares.

Tableau III-2-2-1-(42) : Composition chimique des alliages à base d'Aluminium et de terres rares.

Tableau III-2-1-(49) : Les valeurs moyennes de l'essais de la micro dureté sous une charge normale de 50mN (5g).

Tableau IV-1 –(53): Valeurs des surfaces utiles pour les deux types de dépôts.

Tableau IV-2-(55) : Valeurs du potentiel d'abandon pour les deux types d'alliages pour les différentes concentrations

Tableau IV-3-(56) : Les valeurs de la résistance de polarisation pour les deux types d'alliages.

Tableau IV-4-(58): Caractéristique de l'aluminium référence après une heure d'immersion en milieu salin.

Tableau IV-5-(63) : Les caractéristiques électrochimiques des dépôts d'Aluminium-Gadolinium après une heure d'immersion en milieu Salin (NaCl50g/l, PH=7, T=25C°).

Tableau IV-6-(63) : Les caractéristiques électrochimiques des dépôts d'Aluminium- Yttrium après une heure d'immersion en milieu Salin (NaCl50g/l, PH=7, T=25C°).

Introduction :

Les traitements de surface servent principalement à protéger l'acier de la corrosion, ou à modifier ses caractéristiques de surface (pour le durcir, augmenter sa rugosité ou son coefficient de frottement, le rendre apte à l'accrochage d'une peinture, augmenter sa résistance à la corrosion, etc....).

La protection des aciers et des structures métalliques, est un enjeu important au niveau industriel. Les traitements anticorrosions par revêtement métallique qui, dans la plupart des cas, s'obtiennent par des traitements par voie humide, sont largement répandus. Mais les contraintes environnementales de plus en plus sévères limitent l'utilisation des ces techniques traditionnelles.

Parmi les techniques propres de dépôts, on a les méthodes de dépôt à partir d'une vapeur physique.

L'Aluminium peut remplacer plusieurs matériaux dans les domaines de protection des surfaces à cause de sa résistance à la corrosion mais ses propriétés mécaniques et sa sensibilité à la corrosion dans les milieux chlorurés limitent son application [46].

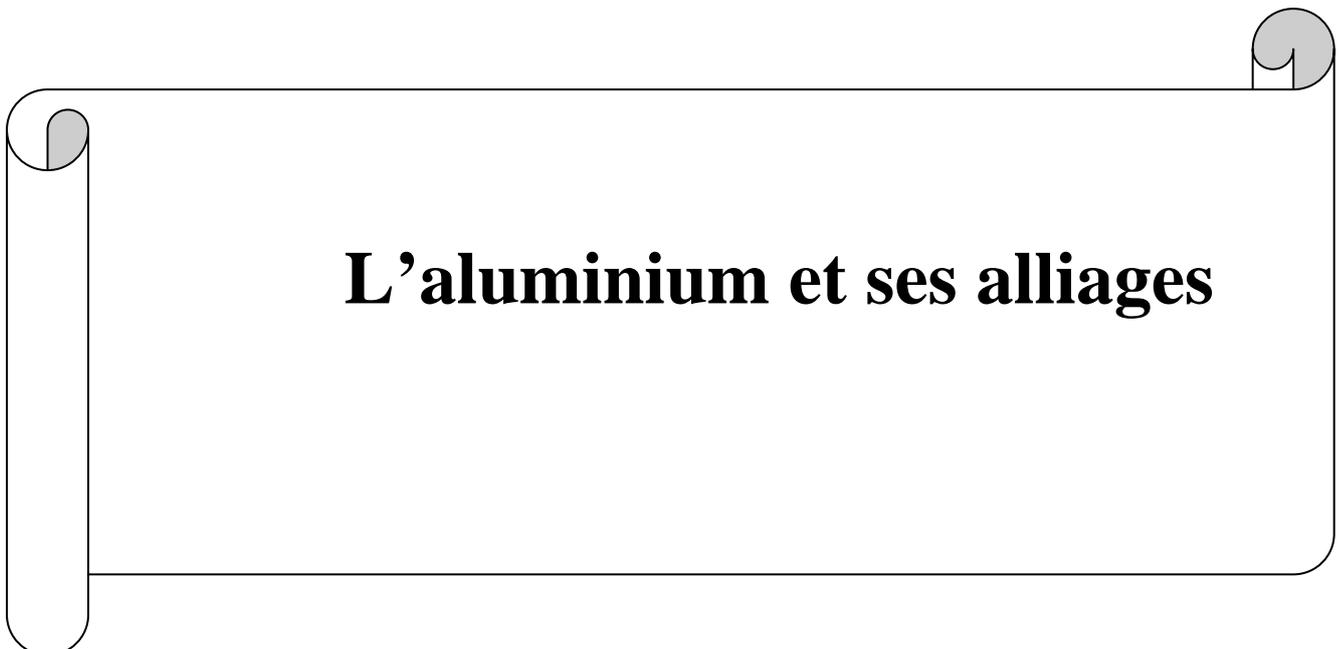
Le dépôt par voie vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt par voie chimique. Les avantages de la PVD sont nombreux : les films sont denses, le processus est facile à contrôler et est sans pollution.

Il existe plusieurs méthodes de dépôt en phase vapeur physique : l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation cathodique. Cette dernière a été retenue pour l'élaboration des dépôts de l'Aluminium –Yttrium, et de l'Aluminium –gadolinium.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur l'aluminium et les terres rares ainsi que leurs propriétés intrinsèques.

La première partie des résultats est dédiée à la caractérisation structurale et mécanique des dépôts de l'Al –Y et l'Al –Gd.

La deuxième partie concerne le comportement à la corrosion après une heure d'immersion en milieu salin et l'analyse des courbes de polarisation obtenues. Ceci nous a permis d'évaluer le potentiel de corrosion, la résistance de polarisation et la vitesse de corrosion.



L'aluminium et ses alliages

Introduction :

L'Aluminium est utilisé depuis quelques années pour remplacer le cadmium dans les applications aéronautiques et l'automobile à cause de sa résistance à la corrosion. Cette résistance est liée au film d'oxyde qui se forme à la surface et elle fait aussi partie des propriétés attractives de ce matériau en milieu marin et dans de nombreuses applications.

I- L'Aluminium et ses alliages :**I-1- Aluminium:**

C'est un métal argenté et malléable. Il est remarquable pour sa résistance à corrosion et sa faible densité.

Il est très oxydable à l'air. Une couche de quelques micromètres d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3)[1] se forme très rapidement à sa surface, elle est imperméable et protège le reste du métal de l'oxydation.

Il est principalement extrait d'un minerai appelé la bauxite. Il peut également être extrait d'autres minéraux : néphéline, leucite sillimanite andalousite, muscovite.

I-1-1-Emploi:

L'aluminium est employé dans beaucoup d'industries pour faire de nombreux produits différents. Il est très important pour l'économie mondiale

L'Aluminium est utilisé dans plusieurs domaines entre autres :

- * dans l'industrie aérospatiale et dans d'autres secteurs du transport.
- * dans les ustensiles de cuisine et dans l'emballage (boîtes de conserve, papier aluminium, canettes, barquettes, aérosols..).
- * dans plusieurs médicaments qui contiennent de l'hydroxyde d'aluminium (les antiacides gastriques, l'aspirine ...)
- * dans l'électricité (fils électriques, bobines...)
- * dans l'électronique (CD, les disques durs...)

Il est aussi présent dans l'alimentaire, les végétaux et dans tous les animaux

I-1-2- Quelques propriétés:

Il est possible d'augmenter la couche d'oxydation par anodisation, cela permet d'augmenter la protection des pièces en Aluminium.

L'aluminium a une densité de $2,7 \text{ g/cm}^3$, environ trois fois plus faible que celle de l'acier ou du cuivre. Il est malléable, ductile et facilement usiné et moulé. C'est le deuxième métal parmi les plus malléables et le sixième parmi les plus ductiles. Il possède une excellente résistance à la corrosion et une grande longévité. Il est également non magnétique et ne provoque pas d'étincelles.

I-2 Gadolinium :

Le Gadolinium est un métal des terres rares. Il est gris argent, malléable et ductile à la température ambiante. Il cristallise sous forme hexagonale à température ambiante, mais possède une autre forme allotropique connue sous le nom de bêta, de structure cubique centré au-dessus de 1508 K.

I-2-1 Emploi :

On utilise le grenat de gadolinium-gallium (GGG) de $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ pour la fabrication des lasers une fois dopé avec le néodyme, l'ytterbium ou le dysprosium.

Il est utilisé comme substrat pour la fabrication de composants pour hyperfréquence en couche mince, comme substrat phosphorescent dans des tubes cathodiques, dans les alliages supraconducteurs et aussi comme absorbant neutronique sous sa forme oxydée Gd_2O_3 dans certains réacteurs nucléaires.

I-2-2 Quelques propriétés :

Il est ferromagnétique et sa température de curie est de 293 K [2] (environ 20C°). Il a la plus grande capacité d'absorption des neutrons thermiques des éléments naturels.

I-3 Yttrium :

Découvert par Johann honorer en 1794 il apparaît dans un grand nombre de minéraux, toujours associé aux autres terres rares, l'allanite (sorocilicate), la batafite et la samarskite ou il est associé à l'uranium, et aussi l'enxénite, la fergusonite, la gadolinite.

I-3-1 Emploi :

Il est utilisé dans les cas suivants :

- *le vanadate YV_4 et l'oxyde Y_2O_3 associé à de l'Europium est utilisé pour les phosphores
- *c'est le constituant de base du grenat D'Y-Al [2] des lasers infrarouge « YAG »
- * on l'utilise comme dopant sous forme Y_2O_3 dans les zircons pour les rendre conductrices d'oxygène.
- *dans les creusets de céramique pour la fusion.
- *dans les piles à combustible à haute température. Il est aussi présent dans les sondes lambda et sur les automobiles

I-3-2-Quelque propriétés :

Il améliore la tenue mécanique de l'Aluminium, du Magnésium. Il rentre dans la composition d'alliages supraconducteurs qui sont actuellement l'objectif de recherches approfondies ($YBa_2Cu_3O_7$).

	Rayon atomique (nm)	T de fusion C°	T d'évaporation C°	Densité (g/cm ³)	Etat d'oxydation	Structure cristalline
Aluminium Al : (Ne)3s ² 3p ¹	0,143	666	2450	2,7	3	Cubique à faces centrées
Yttrium Y (Kr)4d ¹ 5s ²	0,178	1509	2927	4,47	3	hexagonale
Gadolinium Gd (Xe)4f ⁷ 5d ¹ 6s ¹	0,179	1312	3000	7,89	3	hexagonale

Tableau-I-1-2- : Quelques propriétés des matériaux utilisés [2-3]

I-4-Les alliages binaires :

Un alliage est une combinaison d'un métal avec un ou plusieurs autres éléments. Un métal pur a des caractéristiques mécaniques relativement faibles [2], le fait d'ajouter d'autres éléments permet d'augmenter les caractéristiques mécaniques et de modifier les caractéristiques chimiques des métaux, en particulier leur comportement à la corrosion, ou d'améliorer d'autres caractéristiques (facilité de mise en œuvre, coulabilité ...).

Le métal principal est appelé le métal de base ou la base [3]. Les éléments ajoutés volontairement sont appelés les éléments d'alliage (ou d'addition) et les éléments non désirés sont appelés les impuretés.

Les éléments d'alliage sont le plus souvent des métaux mais peuvent également être d'autres éléments chimiques (le carbone dans l'acier ou la fonte, le silicium dans l'aluminium...)

I-4-1-Les alliages binaires à base d'Aluminium :

Les alliages d'aluminium sont très nombreux quant à leur composition, à leurs propriétés et à leurs usages ;

Les progrès permanents de la métallurgie de l'aluminium ont abouti à proposer des alliages de plus en plus performants, bien adaptés aux utilisations envisagées et aux techniques classiques ou spécialisées de mise en œuvre.

Les propriétés peuvent varier d'une famille à l'autre. Par exemple les alliages de la famille 5000 sont soudables et ont une bonne résistance à la corrosion [2] ; ceux de la famille 2000 ont des caractéristiques mécaniques plus élevées, mais ne sont pas soudables par les procédés classiques et ils ont une résistance à la corrosion très médiocre.

Les éléments d'addition (le cuivre, le magnésium, le manganèse, le silicium et le zinc) sont ajoutés de 1 à 7% pour les alliages de corroyage et plus jusqu'à 20% de silicium dans les alliages de moulages. Certains peuvent être ajoutés simultanément c'est le cas du silicium et du magnésium pour les alliages de moulage (la famille 4000), du magnésium et du silicium pour les alliages de corroyage (la famille 6000), du zinc et du cuivre (la famille 7000). Ceux sont les éléments d'alliage qui déterminent les propriétés communes de base des alliages appartenant à la même famille

Parmi les alliages industriels à base d'aluminium on trouve [3] :

- Aluminium-cuivre.
- aluminium-manganèse.
- aluminium-silicium.
- aluminium-magnésium.
- aluminium-magnésium-silicium.
- aluminium-zinc (avec ou sans cuivre).

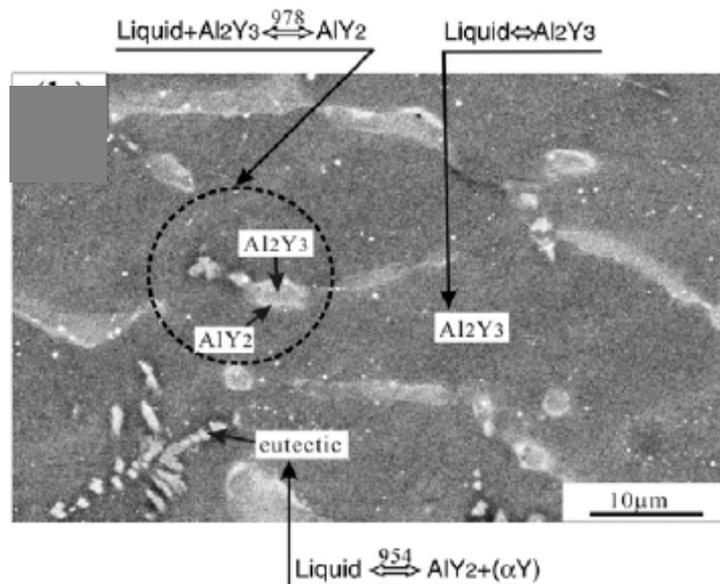
I-4-2-Le système Al-R (R=Gd, Y) :

Les alliages de terres rares (Al-Y,Al-Gd) ont été étudiés longtemps pour leurs propriétés physiques et pour les possibilités intéressantes d'applications commerciales [4-5].

Il existe cinq composés intermétalliques à l'équilibre thermodynamique pour le Al-Y : Al_3Y , Al_2Y , AlY , Al_2Y_3 , et AlY_2 [6-7]. C'est à partir de ces composés intermétalliques qu'on peut avoir les propriétés électriques et magnétiques.

Ces alliages peuvent être obtenus à l'état amorphe et de quasi cristal. Il est trouvé expérimentalement que l'amorphysation en lieu quand la concentration en terres rares est de 7 à 14 at. % [8]. Les raisons de ce phénomène ne sont pas assez claires parce que cet alliage est plutôt loin de la composition eutectique [4-5].

La solidification de quelques alliages Al-Y a été donnée dans la figure I -1



FigureI-1- : Observation microstructurale de la solidification de l'alliage $\text{Al}_{0.37}\text{Y}_{0.67}$ [7]

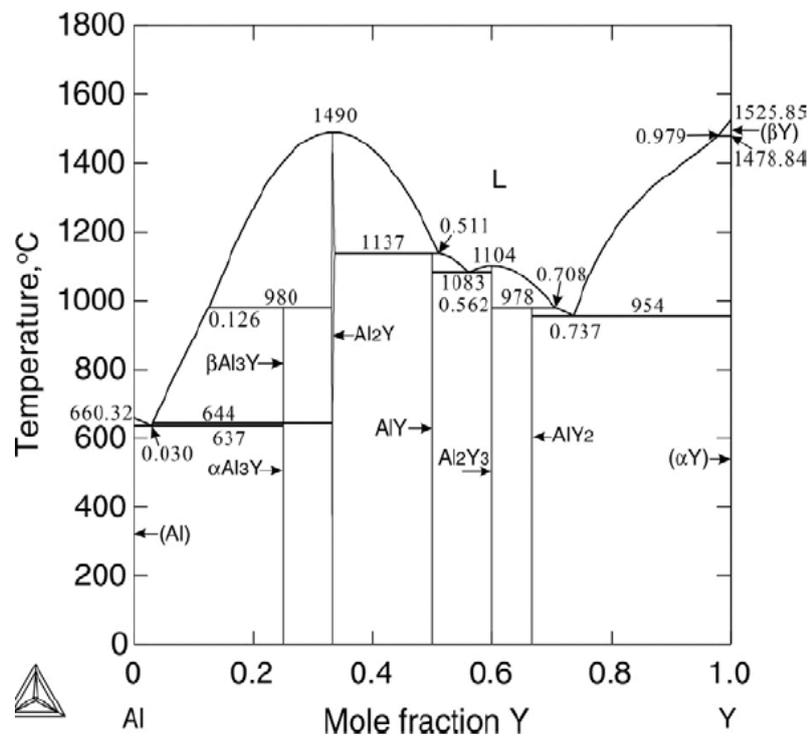


Figure I -2- : Le diagramme d'équilibre de Al-Y

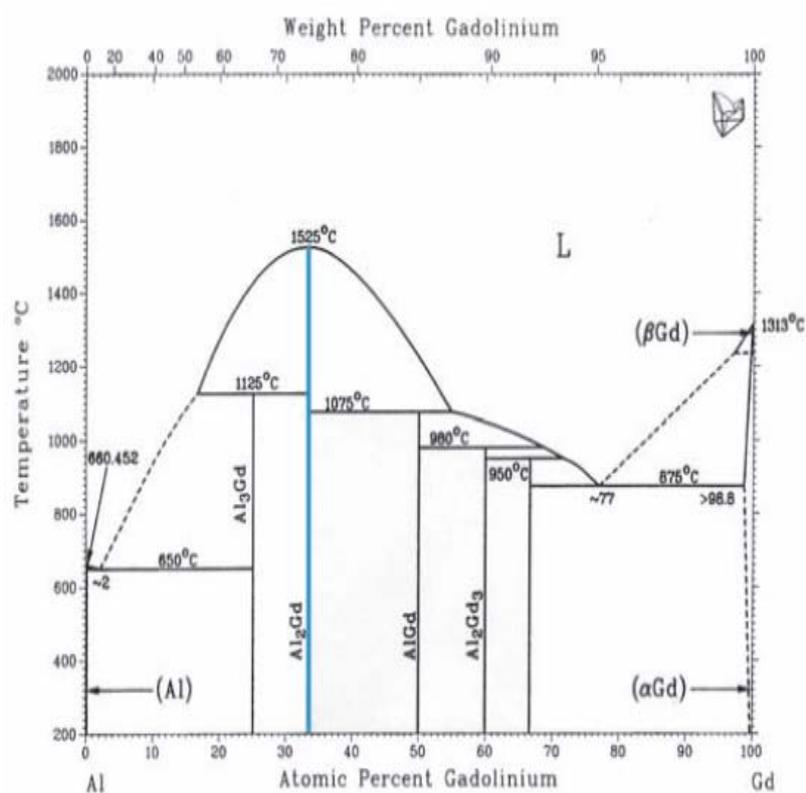


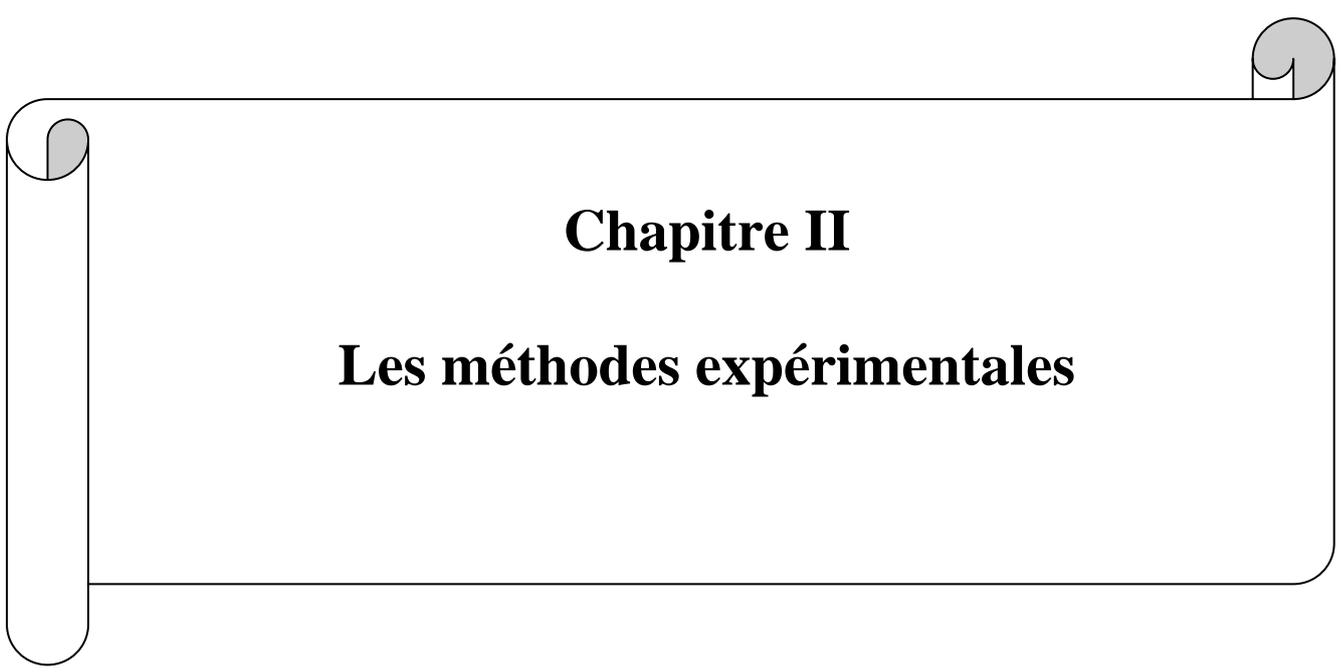
Figure I -3- : Le diagramme d'équilibre de Al-Gd

I-5 Les anodes sacrificielles :

Les anodes sacrificielles existent à base de zinc, de magnésium et aussi à base d'Al. Ce dernier élément est choisi pour la protection cathodique des objets en aciers à cause de sa capacité à supporter les courants élevés, à son bas poids spécifique, à sa conductivité et à son coût [11]. Les éléments d'addition comme Mg, Mo..., sont utilisés en tant que composé micro allié, pour améliorer l'exécutions galvaniques des anodes.

L'inclusion d'oxydes métalliques peut améliorer la frontière de grain, supprimant ainsi la corrosion aux frontières des grains des anodes. Ceci ayant pour résultat l'amélioration de l'exécution des anodes [12].

On a utilisé pour les anodes sacrificielles, des métaux dont les propriétés électrochimiques intrinsèques sont moins nobles que le métal de la structure métallique à protéger. Ainsi l'anode se consume, en déchargeant du courant, en assurant aussi la protection de la structure.



Chapitre II

Les méthodes expérimentales

Introduction :

La pulvérisation cathodique (ou sputtering) est une technique qui autorise la synthèse de plusieurs matériaux à partir de la condensation d'une vapeur métallique issue d'une source solide (cible) sur un substrat.

L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur au sein d'une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma froid, composé d'électrons, d'ions, de photons et d'atomes neutres dans un état fondamental ou excité. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. Elles communiquent alors leurs quantités de mouvement, provoquant ainsi la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat. La décharge est autoentretenu par les collisions inélastiques des espèces accélérées qui transfèrent une partie de leurs énergies cinétiques en énergie potentielle aux atomes d'argon qui peuvent s'ioniser [14].

La pulvérisation cathodique se fait en trois étapes de base :

- extraction des atomes (atomes de la cible).
- transfert de la vapeur métallique vers le substrat.
- Condensation au niveau de substrat [15,16]

II-1- La pulvérisation cathodique magnétron :**II -1-1-Principe de la pulvérisation cathodique :**

Le matériau à pulvériser (la cible) est introduit dans une enceinte maintenue sous vide. Cette cible est placée sur une électrode refroidie à l'eau, appelée la cathode. L'anode est placée parallèlement à la cathode à une distance de quelques centimètres, sur la quelle l'échantillon est fixé. [17].

- On introduit alors de l'argon de telle sorte que la pression dans l'enceinte soit environ de 0,3 Pa.

- Un générateur relié à la cible est alors branché, ceci induit une différence de potentiel entre la cible (-) et l'anode (+) [14].

- Les quelques électrons mobiles de l'argon sont alors accélérés par le champ électrique E généré par collisions avec des atomes d'argon. Ils créent des ions Ar^+ ,

déclenchant ainsi une réaction en chaîne qui s'équilibre pour former un plasma dans l'enceinte (fig II-1).

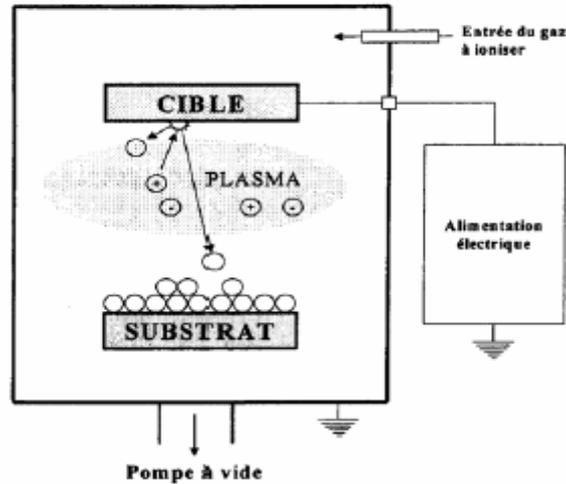


Figure II-1: Principe de la pulvérisation cathodique [18].

- la décharge qui s'établit dans ces conditions est une décharge luminescente anormale.
- un courant électrique s'établit et le gaz devient conducteur, il contient alors des ions positifs Ar^+ , attirés par la cathode. On constate que le substrat se couvre lentement d'une fine couche de composition identique à la cible.
- le mécanisme de pulvérisation est purement mécanique.
- d'un point de vue atomique, le phénomène est comparable au choc de deux boules de billard, l'une est l'ion incident et l'autre est l'atome de la cible.

II-1-2-Mécanisme physique de la pulvérisation :

L'éjection d'atomes est un effet purement mécanique du au choc des ions sur le matériau qu'on veut pulvériser. Il se produit un genre de sablage à l'échelle atomique, alors qu'en évaporation on communique une énergie thermique aux atomes du matériau, c'est-à-dire qu'on amplifie leurs mouvements oscillatoires dans le matériau, alors qu'ici on

communiquent une énergie mécanique par cession de la quantité de mouvement de l'ion incident [19].

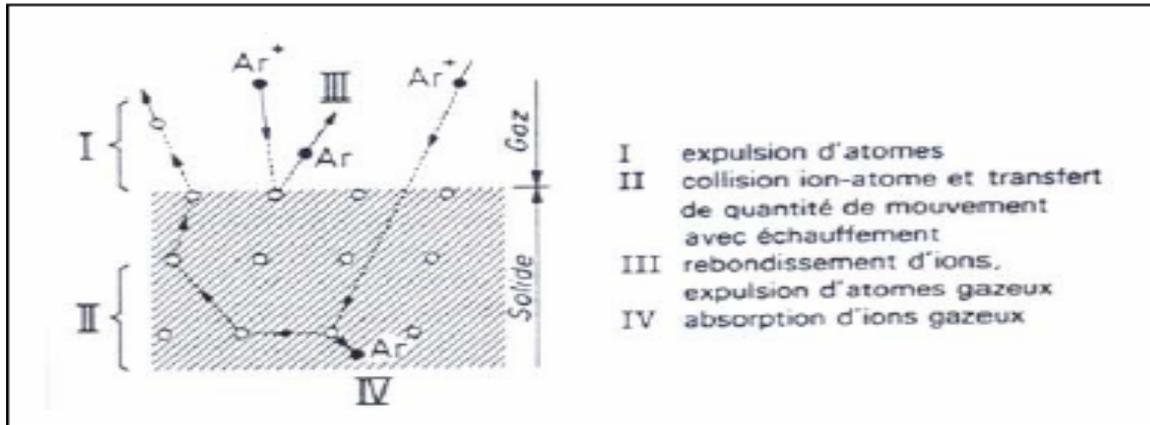


Figure II-2 : Mécanisme de la pulvérisation [18]

II-1-3-Types de dépôt par pulvérisation :

En pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre c'est à dire que l'on produit un vide de 10^{-4} Pa [19], on injecte ensuite le gaz rare (l'argon dans notre cas) pur, pour créer le plasma.

Dans la pulvérisation cathodique réactive on introduit un certain pourcentage de gaz réactif avec de l'argon. Par exemple de l'oxygène O_2 , de l'azote N_2 ou du méthane CH_4 .

Il existe différents types de système de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice, isolante) :

- La pulvérisation cathodique diode (Dc, Rf) .
- La pulvérisation cathodique triode
- La pulvérisation cathodique triode magnétron

II-1-3-1-La pulvérisation triode :

Pour élever le nombre des électrons et ainsi le rendement de pulvérisation, on ajoute une troisième anode sous forme d'un filament en tungstène chauffé par effet joule ($T= 2500$ C°) Les électrons créés sont accélérés par le champ électrique E et ionisent plus le gaz argon, par suite la vitesse de pulvérisation croît (vitesse de dépôt de l'ordre de $2\mu m/h$)

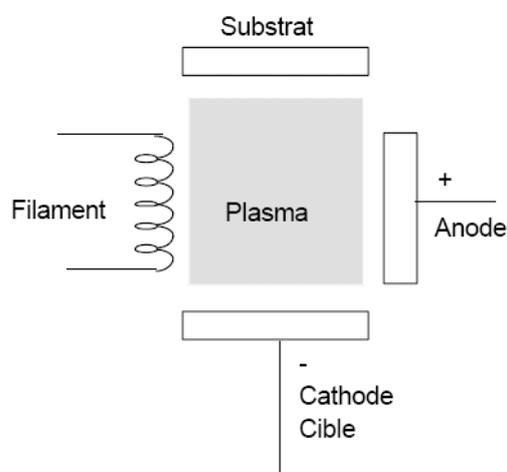


Figure II-3: Principe de la pulvérisation triode

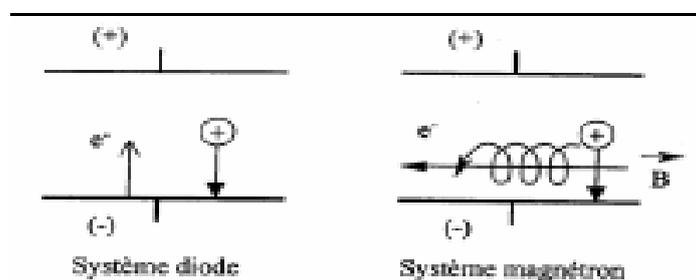
II-1-3-2- La pulvérisation cathodique magnétron :

Afin d'augmenter la densité ionique au voisinage de la cible, celle-ci est équipée d'un dispositif magnétron, qui est constitué de deux aimants permanents concentriques de polarité inverse situés sous la cible.

II-3-2-1- Effet magnétron :

Une décharge diode DC est entretenue par les électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique ; dans ce cas les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz s'éloignent de la cathode et sont captés par l'anode.

Si on superpose au champ électrique un champ magnétique B , qui lui est perpendiculaire, les trajectoires électroniques [19-20], s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode (Figure II-5).



FigureII-4- : Effet du magnétron

II-1-3-2-2-Principe :

La décharge lumineuse est concentrée dans la zone où le champ magnétique est le plus intense. Il se forme donc une zone lumineuse de même forme que la zone couverte par les aimants. La cathode magnétron existe sous deux formes principales : Planes (rectangulaires ou rondes) et cylindriques.

II-1-3-2-3-Propriétés des cathodes magnétrons :

La décharge magnétron se caractérise par le degré d'ionisation élevé, en effet, les électrons possèdent un mouvement cycloïdal autour des ions, ils créent un champ magnétique B parallèle à la surface de la cible et orthogonal au champ électrique E . la combinaison de ces deux champs donne naissance à des lignes de champ qui piègent les électrons secondaires [6,4]. La force de Lorentz induite provoque un mouvement hélicoïdal des électrons augmentant ainsi leurs trajectoires, et de ce fait, leur efficacité d'ionisation. L'effet magnétron permet donc d'entretenir la décharge pour de plus faible pression de travail, améliorant par conséquent la qualité des revêtements.

II-1-4 Caractérisation du phénomène de pulvérisation :

Le processus de pulvérisation peut être décrit par plusieurs paramètres : le seuil de pulvérisation, le rendement, la nature du flux de particules, la morphologie et la vitesse de dépôt des couches [17]

II-1-4-1- Le seuil de pulvérisation :

Il détermine l'énergie minimale de l'ion incident pour éjecter un atome de la cible. Ce seuil dépend à la fois de la nature de l'ion incident (type de gaz utilisé pour la décharge) ainsi que du matériau cible. D'une façon générale, les différents métaux requièrent une énergie d'environ 10 eV.

Eléments	Ne (eV)	Ar(eV)	Kr (eV)	Xe (eV)
Al	13	13	15	18
Ti	22	20	17	20
Cr	22	20	18	20
Fe	22	20	25	20
Ni	23	21	25	20
Cu	17	17	16	15
Mo	24	24	28	27
Ag	12	15	15	17
Au	20	20	20	18
Ta	25	26	30	30
W	35	33	30	30

TableauII-1-4-1- : Seuil d'énergie de pulvérisation (eV) [18-21]

II-1-4-2-Rendement de la pulvérisation :

C'est le nombre d'atomes éjectés sur le nombre de particules incidentes. Ce rendement va dépendre de :

- la nature de la cible (matériau, état de surface)
- la nature des ions incidents (gaz rares de masse plus ou moins élevée, ou gaz réactif)
- l'énergie des ions incidents
- l'angle d'incidence.

Cette notion de rendement est extrêmement importante car elle permet de prévoir les vitesses de dépôt que l'on peut obtenir pour un matériau cible donné [6,9].

II-1-4-2-1-Expression du rendement de pulvérisation :

L'expression du rendement de la pulvérisation est la suivante :

$S = \text{nombre d'atomes expulsés} / \text{nombre d'ions incidents}$ [10]

II-1-5-Nature des particules pulvérisées :

Les particules expulsées sous l'impact des ions sont des particules électriquement neutres. Ce sont des molécules ou plus souvent même des atomes (cas des métaux). Cette propriété permet d'utiliser le procédé pour recouvrir des substrats isolants (céramique, verres, matière plastique...). Une faible partie du flux de particules s'ionise en traversant le plasma. Cette fraction ne dépasse pas 1 %.

II-1-6-Choix des aimants :

Divers matériaux magnétiques et divers arrangements des pièces polaires peuvent être utilisés. Les magnétons employés sont :

- les ferrites au baryum ou baryum strontium [3].
- Les alliages de terres rares tels que Co-Sm.
- les alliages Al-Ni-Co.

Les aimants sont qualifiés de forts (Sm-Co) ou faible (ferrite de baryum ou de strontium) en fonction de leur énergie spécifique par le constructeur [19]. L'énergie spécifique (BH) des aimants n'est pas le seul critère important ; la désaimantation caractérisée par le champ coercitif intrinsèque (H_{cj}) doit être suffisante pour assurer une longévité acceptable du magnétron.

Composition	Cm 36%	Nd 33%	SrFe ₁₂ O ₁₉
	Co 64%	Fe66%	B1%
Produit (B.H) (k.J./m ³)	154	216	2805
Br. (%K ⁻¹)	-0,04	-0,14	0,2
H _{cj} (%K ⁻¹)	-0,05	0,6	0,34
T max de fonctionnement (K)	520	410	620
T de curie (K)	990	580	720

Tableau II-1-6-: Caractéristiques magnétiques des aimants en fonction de leur nature [23].

II-1-7-Description générale de la technique :

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous plasma froid. L'installation de la pulvérisation [20] contient :

- une enceinte à vide, contenant une faible pression de gaz, tel que l'argon, la cible pôle négatif, et le substrat pôle positif (figure II-1-7) [17], [19], [21].

- un groupe de pompage à deux étages (primaire et secondaire) capable d'atteindre une pression $\leq 10^{-5}$ [19]. L'intérêt de travailler à basse pression est d'augmenter le taux d'ionisation du gaz neutre (Ar).

- le flux de vapeur métallique se condense sur le substrat (ou sur les pièces à revêtir) généralement disposé horizontalement en face de la cible sur un porte substrat [20].

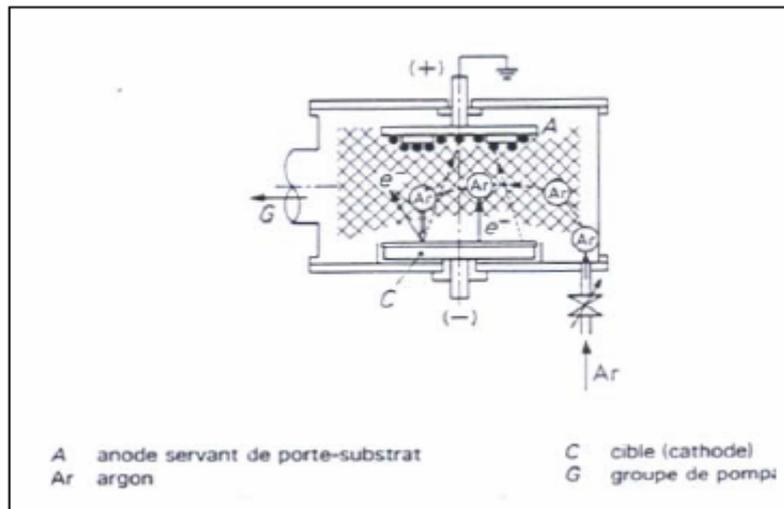


Figure II-5- : Enceinte de pulvérisation.

II-1-8-Co-pulvérisation des constituants :

La méthode de co-pulvérisation consiste à pulvériser des cibles différentes de même nature que chacun des constituants de la couche [25].

Cette méthode peut être utilisée de différentes manières :

II-1-8-1-Les différents constituants sont placés sur la même cible :

- soit en les mélangeant sous forme de poudre.
- soit en disposant les uns à côté des autres.

C'est la méthode la plus simple mais c'est aussi celle qui donne le moins de possibilité pour agir sur la composition, [19-25-26] car la tension appliquée est la même pour les deux matériaux ; seul le rapport des surfaces offert au bombardement, peut être changé pour ajuster la composition de chaque matériau.

II-1-8-2-Les constituants sont sur des cibles indépendantes placées cote à cote :

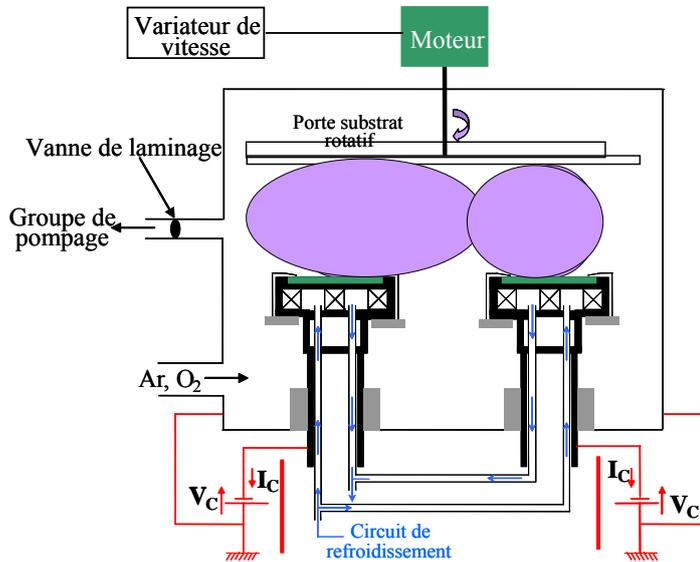


Figure II-6-: Dispositif de co- pulvérisation cathodique magnétron multi sources [27]

II-1-9-Uniformité de l'épaisseur :

L'uniformité d'épaisseur du dépôt est un peu la conséquence des phénomènes qui influencent la vitesse de dépôt.

Elle dépend des paramètres géométriques :

- forme de la cible et de sa zone d'attaque.
- forme du substrat.
- distance cible-substrat

L'importance de ces paramètres est telle que l'on est souvent obligé de déplacer le substrat devant la cible ou bien de le faire tourner devant celle –ci comme en évaporation [28].

L'uniformité de l'épaisseur dépend d'autres paramètres tels que la pression du gaz de décharge, le libre parcours moyen des atomes (variant lorsque la pression change), la vitesse de condensation. On constate aussi des variations d'émissivité de la cible. Si la pression n'est pas la même partout il y a toujours de faibles gradients de pression dans l'enceinte.

II-1-10-La variation de la tension en fonction de la densité du courant :

A partir de la figure 9 on voit que la courbe est divisée en 6 parties

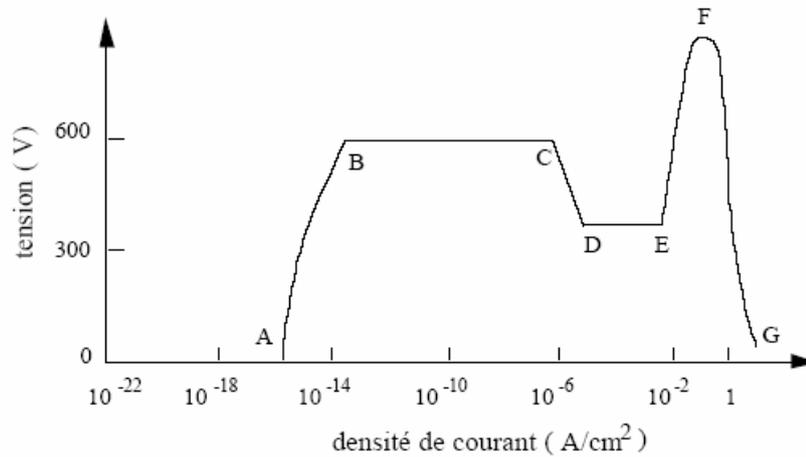


Figure II-7- : Courbe tension –courant entre les deux électrodes lors d’une décharge lumineuse dans un dispositif PVD [29-30-31]

La zone AB : $V < 600\text{V}$ cette zone s’appelle la décharge obscure. La densité de courant reste constante dans la gamme 10^{-16} à 10^{-14}A/cm^2 ; dans ce cas le courant circule entre les deux électrodes mais il n’y a pas de luminescence.

La zone BC : $V = 600\text{V}$ c’est la zone de Thompson. Le courant croît car les collisions entre les électrons et les atomes neutres ne sont plus élastiques. Les électrons primaires et secondaires continuent à être accélérés par le champ électrique E donc une nouvelle ionisation s’installe.

La zone CD : c’est la zone de transition. Le courant augmente soudainement et la tension diminue.

La zone DE : c’est la zone de décharge normale, à ce moment la décharge se maintient même avec une tension très faible.

La zone EF : c’est la zone de la décharge anormale. Dans cette zone, lorsque on augmente le courant au-delà du point E la tension augmente. La pulvérisation cathodique magnétron fonctionne dans cette zone.

II-1-10-Croissance des dépôts réalisés par PVD :

Au niveau de la surface, la croissance des dépôts se fait en deux phases : la germination suivie d'une phase de croissance.

En fonction de la vitesse de ces deux réactions, différents types de croissance peuvent apparaître [32].

II-1-10-1-Germination et première étape de la croissance :

Les espèces (atomes) qui arrivent à la surface du substrat peuvent s'y adsorber et diffuser à la surface sous forme d'adatoms puis coalescer en petits groupes appelés germes. Les germes du dépôt croissent par ajout d'un adatom ou d'un autre germe permettant au système de minimiser son énergie libre. Cependant, la diminution de l'énergie libre engendre une augmentation de volume [32] et est contrebalancée par l'énergie nécessaire pour créer la surface du germe. Il existe donc, d'un point de vue thermodynamique, un rayon critique que doit dépasser le germe pour pouvoir croître. Afin d'atteindre la taille critique, les germes croissent préférentiellement au niveau des défauts présents à la surface du substrat (terrasse, lacune...).

II-2-Diffraction des rayons X et détermination d'une distance interatomique :

La longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que la distance interatomique dans les cristaux. La diffraction des rayons X est un procédé très puissant pour déterminer la structure d'un cristal et la distance interatomique (cristallographie).

Les atomes ou les molécules d'un cristal appartiennent à des familles de plans parallèles.

Chaque ensemble de plans parallèles se caractérise par une distance d entre les plans. Un faisceau parallèle de rayon X tombant sur le cristal sera diffracté dans toutes les directions par chaque atome. Les ondes diffractées vont interférer constructivement dans certaines directions si elles sont en phase, c'est-à-dire si les différences des chemins parcourus sont toutes égales à un nombre entier de longueur d'onde.

On peut montrer que tout se passe comme si le faisceau de rayon X était réfléchi partiellement par chaque plan d'une famille (comme pour la réflexion de la lumière, l'angle de réflexion est égal à l'angle d'incidence), avec la condition supplémentaire que les faisceaux réfléchis par les plans parallèles doivent tous être en phase. Ceci n'est réalisé que dans certaines directions privilégiées de la distance d et la longueur d'onde λ des rayons X.

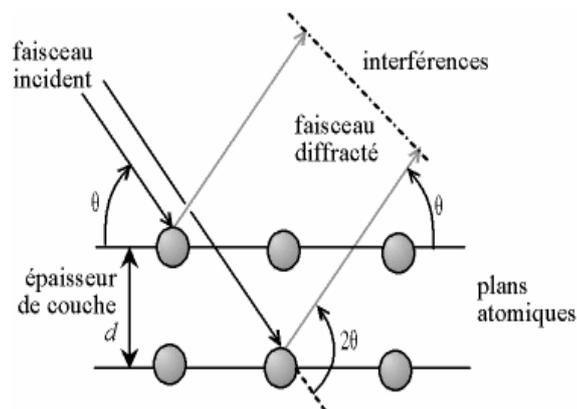


Figure II-8-: Diffraction des rayons X.

Ainsi, on voit sur la figure qu'il y aura interférence constructive dans la direction donnée par l'angle θ si la différence δ entre les parcours des rayons 1 et 2 est égale à un nombre n de longueur d'onde λ . Il ressort de la figure II-8- que $\delta = 2d \sin \theta$, d'où la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad n=1,2,3,\dots$$

Il est possible de déterminer d par la mesure de l'angle θ

Les différents éléments sont détectés en utilisant des rayons X, muni d'un logiciel, qui peut donner différentes phases à partir de la position des plans qui sont diffractés (pics).

Cet appareil se compose généralement d'un tube à rayons X avec une anticathode de Cobalt ($\lambda=0,17902$ nm), d'un porte échantillon, ou d'un cercle solidaire au support de l'échantillon. Les spectres de diffraction des rayons X sont enregistrés en utilisant la longueur d'onde $\lambda_{k\alpha}$.

II-3-Le microscope électronique à balayage :

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétro diffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (Figure II-9) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

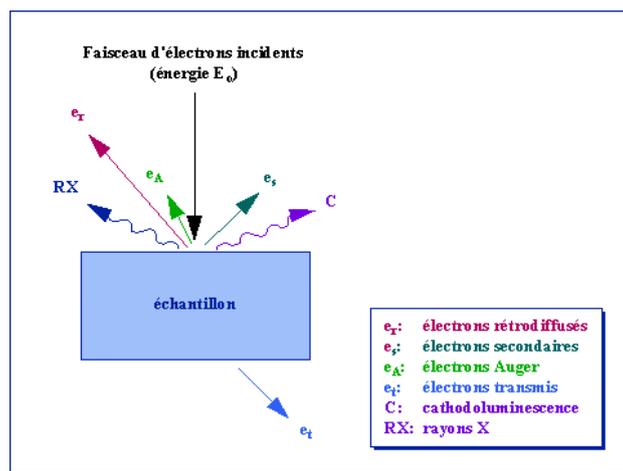


Figure II-9- : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électron et la surface d'un échantillon.



Figure II-10- : Le Microscope Electronique à Balayage.

II-4 La microdureté :

On peut définir la dureté par la résistance d'un matériau à la pénétration d'un corps plus dur. C'est une grandeur mécanique, servant à la caractérisation d'un matériau ou l'état de ce matériau.

Avec l'arrivée de nouveaux matériaux, tels que les matériaux revêtus, les céramiques les multi matériaux..., ces essais ont été instrumentés et développés dans le but d'identifier certaines propriétés mécaniques spécifiques (élasticité, plasticité, endommagement). Il existe plusieurs types d'essais de la dureté.

II-4-1 Dureté Vickers :

La dureté Vickers a été connue dans les années 1920 par les ingénieurs de la société Vickers en Angleterre. Elle est caractérisée par l'empreinte faite par un indenteur sous une charge donnée. L'indentation est formée d'une pyramide (figureII-11-) en diamant à base carrée, les faces opposées font un angle de 136° . La charge appliquée est comprise entre 1 et 1200N [33]. Le côté de l'empreinte peut atteindre 0,5mm, la mesure s'effectuant à l'aide d'un ordinateur.

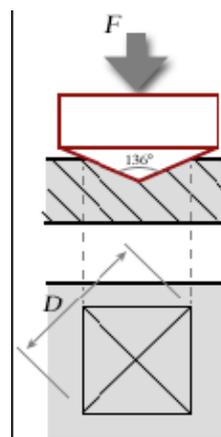


Figure II-11- : Essais de la dureté Vickers et forme de l’empreinte.

La dureté Vickers (H_v) est calculée à partir de la formule suivant :

$$H_v = \frac{189.10^4 F}{D^2}$$

F : la charge appliquée.

D : diagonale de l’empreinte en μm .

Pour que l’essai de mesure de la dureté d’une couche mince ne subit pas l’influence du substrat, Il faut que la profondeur de pénétration h de l’indenteur, ne doive pas excéder le dixième de l’épaisseur du dépôt.

II-5-La corrosion :

II-5-1-Historique :

La corrosion est un phénomène connu depuis la découverte des métaux, les premiers essais de la corrosion connue sur l’aluminium ont commencé vers 1890 [34], à partir du moment où ce métal fut disponible en quantité suffisante pour envisager des applications dans le bâtiment et dans les ustensiles de cuisine. C’est ainsi que les premiers essais de tenue à l’eau de pluie ou au contact de plusieurs liquides alimentaires, ont été envisagés.

II-5-2-Les bases électrochimiques de la corrosion des métaux :

La corrosion des métaux est une réaction de nature électrochimique entre un métal (ou un alliage) et une phase aqueuse. Elle se déroule suivant un processus électrochimique complexe lié à la structure atomique de la matière. Celle-ci est constituée de particules élémentaires porteuses de charges électriques neutres : les atomes et les molécules.

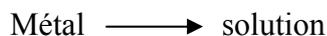
II-5-2-1-La réaction électrochimique :

La corrosion d'un métal est le résultat de deux réactions simultanées et équilibrées en charges électriques

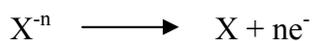
-l'oxydation du métal qui est une perte d'électron, suivant la réaction fondamentale [35] :



Elle se traduit par un courant anodique i_a qui circule dans le sens :



-la réaction d'un ion présent dans la solution aqueuse suivant la réaction fondamentale :



Elle se traduit par un courant cathodique i_k qui circule en sens inverse :



- les réactions d'oxydation et de réduction se déroulent à la surface du métal sur des sites séparés. La surface où a eu lieu l'oxydation est l'anode, qui se charge négativement et le courant qui en résulte est dit anodique.
- La réaction de réduction a lieu sur une surface cathodique appelée la cathode, qui se charge positivement et le courant de réduction est un courant cathodique, lorsqu'il est

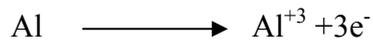
lié à un générateur. Le métal est électriquement neutre, ce qui signifie que les flux d'électrons et de courant s'équilibrent :

$$\sum i_a = \sum i_k$$

II-5-2-2-Les réactions électrochimiques de la corrosion de l'aluminium :

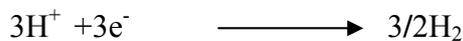
La réaction fondamentale électrochimique de l'aluminium en milieu aqueux a fait l'objet de plusieurs études [35-36].

De manière simple, l'oxydation de l'aluminium dans l'eau se fait suivant la réaction :



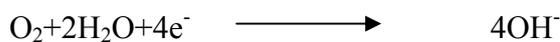
Cette réaction est équilibrée. Une réaction simultanée fait concernant les ions présents pour capter les électrons ainsi libérés. Dans les milieux aqueux habituels dont le PH est proche de la neutralité : eau, eau douce, eau de mer, humidité de l'atmosphère, des considérations thermodynamiques montrent que seulement deux réactions sont possibles [35] :

- réduction des protons H^{+} :



- réaction de l'oxydation dissous dans l'eau :

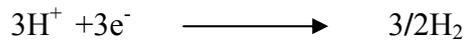
*en milieu alcalin ou neutre :



*en milieu acide:



Globalement, la corrosion de l'aluminium dans un milieu aqueux est la somme des deux réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction :



Ou bien:



La corrosion de l'aluminium se traduit par la formation d'alumine $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui est insoluble dans l'eau et précipite sous forme d'un gel blanc qu'on observe sur les piqûres sous la forme de flocons gélatineux blanc.

II-5-3-Le comportement électrochimique de l'aluminium :

Le comportement électrochimique de l'aluminium est influencé par le film d'oxyde naturel qui régit la tenue à la corrosion.

Le potentiel qui est mesuré sur cet élément n'est pas celui du métal, mais un potentiel mixte entre le film d'oxyde et le métal.

Il n'est pas possible de mesurer celui du métal du fait que le film d'oxyde se reforme instantanément en milieu oxydant (dont l'eau) en une fraction de seconde.

Le potentiel de piques n'a pas le même sens de prévision sur l'aluminium qu'il peut avoir sur l'acier. Sur l'acier, la piqûre est contrôlée par l'étape d'amorçage (détectée par le potentiel de piqûre) et sa propagation est rapide. Sur l'aluminium, il y a toujours amorçage de

très nombreuses piqûres superficielles et microscopiques autour des intermétalliques dont le potentiel est cathodique par rapport à la matrice [37].

Sur l'aluminium, la corrosion se propage sous forme de piqûres dans le milieu proche de la neutralité. La mesure d'un courant de corrosion donne les indications sur la vitesse globale de corrosion, mais il ne renseigne pas sur ses aspects morphologiques : diamètre, densité, localisation des piqûres. [38]

II-5-4-Type de corrosion des alliages d'aluminium :

II-5-4-1- La corrosion généralisée (ou uniforme) :

Cette forme de corrosion se développe sous forme de micropiqûres de très petit diamètre, de l'ordre des microns, uniformes et régulières sur toute la surface du métal. Pour l'aluminium, cette forme de corrosion se rencontre surtout dans les milieux très acides ou très alcalins dans lesquels les solubilités du film d'oxyde naturel sont grandes. La vitesse de dissolution peut varier de quelques micromètres par an à quelques micromètres par heure selon la nature de l'acide ou de la base.

Elle peut être réduite par des inhibiteurs appropriés. C'est ainsi que se fait la dissolution de l'aluminium dans les milieux alcalins. On peut déterminer facilement la vitesse de corrosion généralisée par la mesure de perte de poids ou par décalage d'hydrogène [39]. C'est une donnée utile pour connaître la vitesse de dissolution de l'aluminium dans les bains de décapage.

II-5-4-2-La corrosion inter- cristalline :

La corrosion inter-cristalline est causée par une différence de potentiel électrique entre le grain lui même et la zone des joints de grains où se produisent des précipitations de composés intermétalliques dispersés.

La corrosion inter-cristalline se propage à partir de piqûres, et aussi en profondeur à partir de très petites piqûres superficielles [40].

Le potentiel de dissolution des composés intermétalliques est différent de celui de l'aluminium [41]. Il y a deux types de ces composés :

-le moins électronegatif que la solution solide est donc cathodique par rapport à la solution.

-le plus électronégatif que la solution est donc anodique par rapport à la solution et lorsqu' il y a la corrosion, ce sont les intermétalliques qui sont attaqués ;

Pour que la corrosion inter-cristalline se développe il faut que trois conditions soient présentes :

- présence d'un milieu corrosif.
- différence de potentiel de l'ordre de 100mv entre les intermétalliques et la solution solide.
- précipitation continue des inter-cristallines.

Il y a aussi d'autres types de corrosion qui sont liés aux composés intermétalliques comme la corrosion filiforme.

La réaction d'une eau douce est comprise entre 1000 et $3000\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ selon la salinité ; celle de l'eau de mer est de $10\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ donc l'eau de mer est un milieu facilitant la conductivité ionique.

Cependant, pour les alliages habituellement utilisés dans l'application marine, les deux formes de Corrosion les plus fréquentes sont la corrosion par piqûre et la corrosion galvanique.

II-5-4-3 -La corrosion galvanique :

Quant deux métaux différents comme l'aluminium et l'acier sont en contact électrique dans le même milieu électrolytique, il se forme un couple galvanique qui produit du courant en se consommant par rapport à la plupart des métaux [41-42].

La corrosion galvanique nécessite trois conditions :

- deux métaux différents ;
- un courant électrique (courant électronique) ;
- un contact électrique (courant ionique) ;

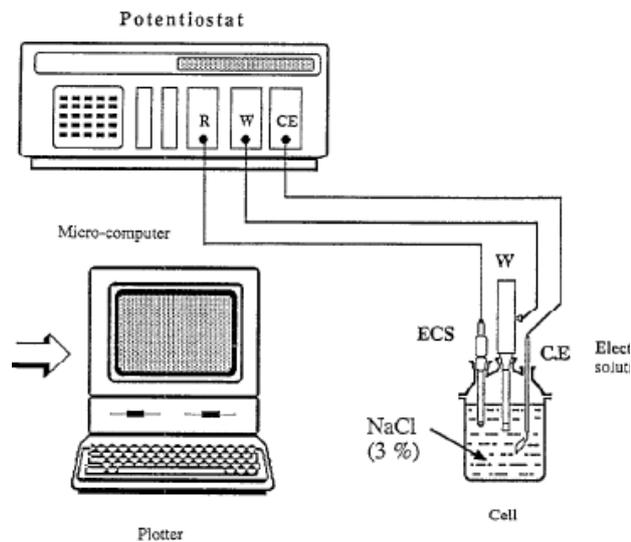


Figure II-12 - : La corrosion dans un milieu aqueux [44]

II-5-4-4-La corrosion par piqûres :

C'est une corrosion localisée qui se traduit par la formation, sur la surface du métal, de cavités aux formes irrégulières dont le diamètre et la profondeur suivent plusieurs paramètres propres au métal, au milieu et aux conditions de service.

L'aluminium est sensible à la corrosion par piqûres dans les milieux où le PH est voisin de la neutralité comme l'eau de mer.

Contrairement à d'autres métaux, la corrosion de l'aluminium attire toujours l'attention parce que les piqûres sont recouvertes de pustules blanches volumineuses et gélatineuses d'un gel d'aluminium $Al(OH)_3$.

Elle se produit quand le métal est mis en contact permanent ou intermittent avec un milieu aqueux : eau, eau de mer, pluie, humidité.

La corrosion par piqûres se développe suivant des mécanismes électrochimiques très complexes qui ne sont pas toujours bien élucidés [34]. Il y a deux phases dans la corrosion par piqûres : l'amorçage et la propagation.

II-5-4-4-1- Phase d'amorçage :

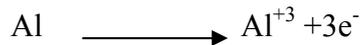
Il est bien connu depuis longtemps que ce type de corrosion se développe en milieu chloruré. Il y a adsorption des ions Cl^- dans le film d'oxyde naturel [41], suivie d'une rupture de celui-ci aux points faibles avec formation de microfissures de quelques nanomètres de largeur.

A l'endroit des ruptures des films, il y a oxydation rapide de l'aluminium et formation d'un complexe chloruré intermédiaire AlCl_4^- .

II-5-4-4-2-Phase de propagation :

Parmi les piqûres initiées, seule une infime minorité va continuer à se propager suivant les deux réactions électrochimiques [42-43] :

-D'oxydation à l'anode qui est le fond de la piqûre :



-de réduction à la cathode, qui est à l'extérieur de la piqûre :

*soit de l'eau :



*soit de H^+ :



Donc la réaction globale de la corrosion par piqûre de Al est :



II-5-5-Sensibilité des alliages aluminium à la corrosion par piqûre :

Tous les alliages sont sensibles à la corrosion par piqûre dans les milieux naturels, mais l'expérience [42] montre que la résistance à la pénétration des piqûres est d'autant plus élevée que la densité des piqûres amorcées est élevée.

Par exemple, on limite la profondeur des piqûres des produits minces d'épaisseur 100µm, en ajoutant du fer à l'aluminium jusqu'à 1% en augmentant les intermétalliques cathodiques Al -pour choisir les types d'anodes sacrificielles, il faut faire quelques essais électrochimiques, il est possible de définir le courant de corrosion par voie électrochimique. Les deux méthodes suivantes sont les plus utilisées :

II-5-6-Méthode de droites de Tafel :

Il s'agit en fait d'une méthode basée sur l'équation suivante :

$$I=f(E) \quad (1)$$

Equation de Butler-Valmer. On représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log I$ (densité de courant)= $f(E)$ figure II-13-

L'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion I_{corr} (A.cm²)[44].

A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion.

$$V_{\text{corr}} = \frac{dm}{dt \cdot S \rho} \quad (2)$$

$\frac{dm}{dt}$: Perte de la masse

S : la surface de l'échantillon

ρ : la masse volumique (g/cm³).

Et on peut calculer la perte de la masse à partir de :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{I_{\text{corr}}}{\eta \cdot F} \quad (3)$$

M : la masse atomique

η : la charge (pour notre cas 3)

F : la constante de faraday 96500c.

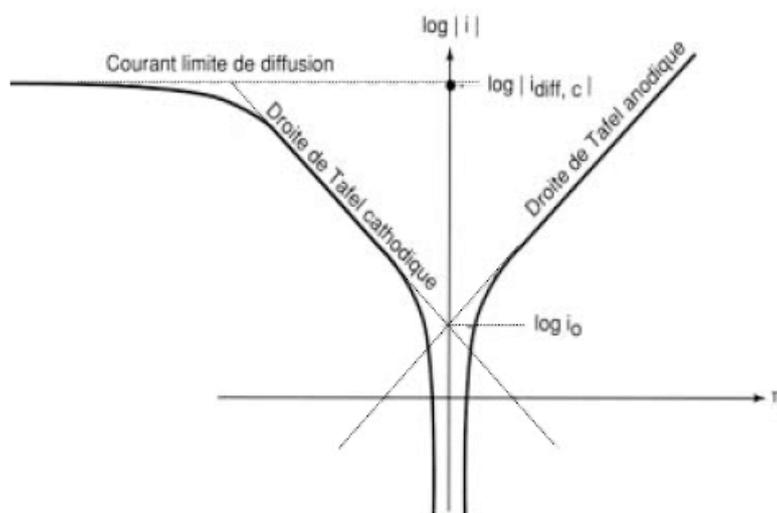
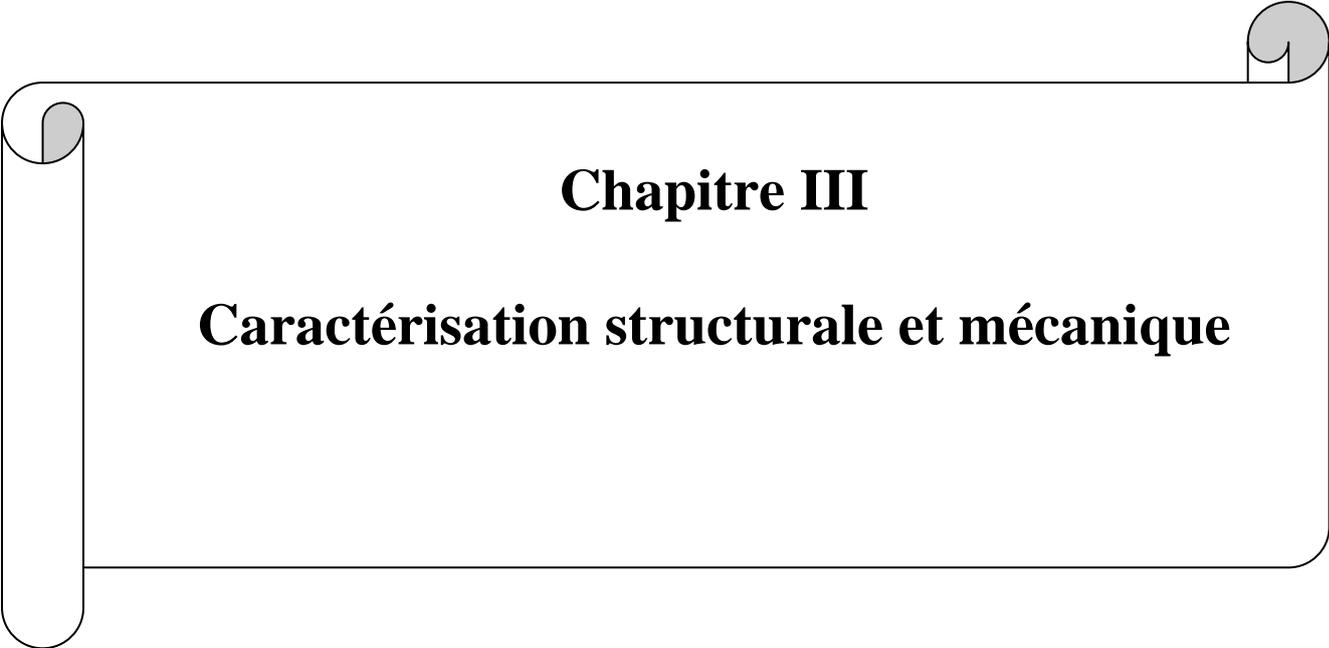


Figure II-13- : Représentation du courant de corrosion à partir du deux droites de Tafel[44]

II-5-7-Méthode de la résistance de polarisation :

Elle consiste à mesurer la résistance R_p , qui est la pente (dE/dI) à $I=0$, de la courbe stationnaire tracée au voisinage du potentiel de corrosion. Généralement, elle est obtenue dans un cycle de polarisation pour des faibles surtensions (de l'ordre de $\pm 20\text{mv}$) autour du potentiel de corrosion E_{corr}

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both with rounded ends and a grey shadow effect.

Chapitre III

Caractérisation structurale et mécanique

Introduction :

La plupart des industries sont confrontées au débit des produits protecteurs de la corrosion. Beaucoup de traitements extérieurs sont réalisés par le produit chimique humide ou les processus de galvanisation. Parmi les techniques basées sur une vapeur physique on a la pulvérisation cathodique magnétron qui est une méthode non polluante permettant d'obtenir des dépôts généralement denses, adhérents et purs.

La caractérisation structurale et morphologique des revêtements Al-Y, Al-Gd est réalisée en relation avec leur composition chimique et les conditions de dépôt (température du substrat, tension de polarisation, pression). Celle-ci est étudiée par diffraction des rayons X (anticathode de cobalt $\lambda_{K\alpha}=0.179\text{nm}$) et par un microscope électronique à balayage (MEB). La micro dureté des dépôts est réalisée à l'aide d'un indenteur pour réaliser les caractéristiques mécaniques et d'avoir l'effet d'éléments d'addition.

III-1-Elaboration des dépôts :**III-1-1-Conditions d'élaborations :**

Parmi les procédés de PVD, on a la co-pulvérisation cathodique qui est une méthode propre de déposition d'un grand nombre de métaux, d'alliages et de composés réfractaires, t Elle assure une bonne adhérence.

Cette technique de déposition se fait dans un réacteur (figure III-1-) qui se compose de :

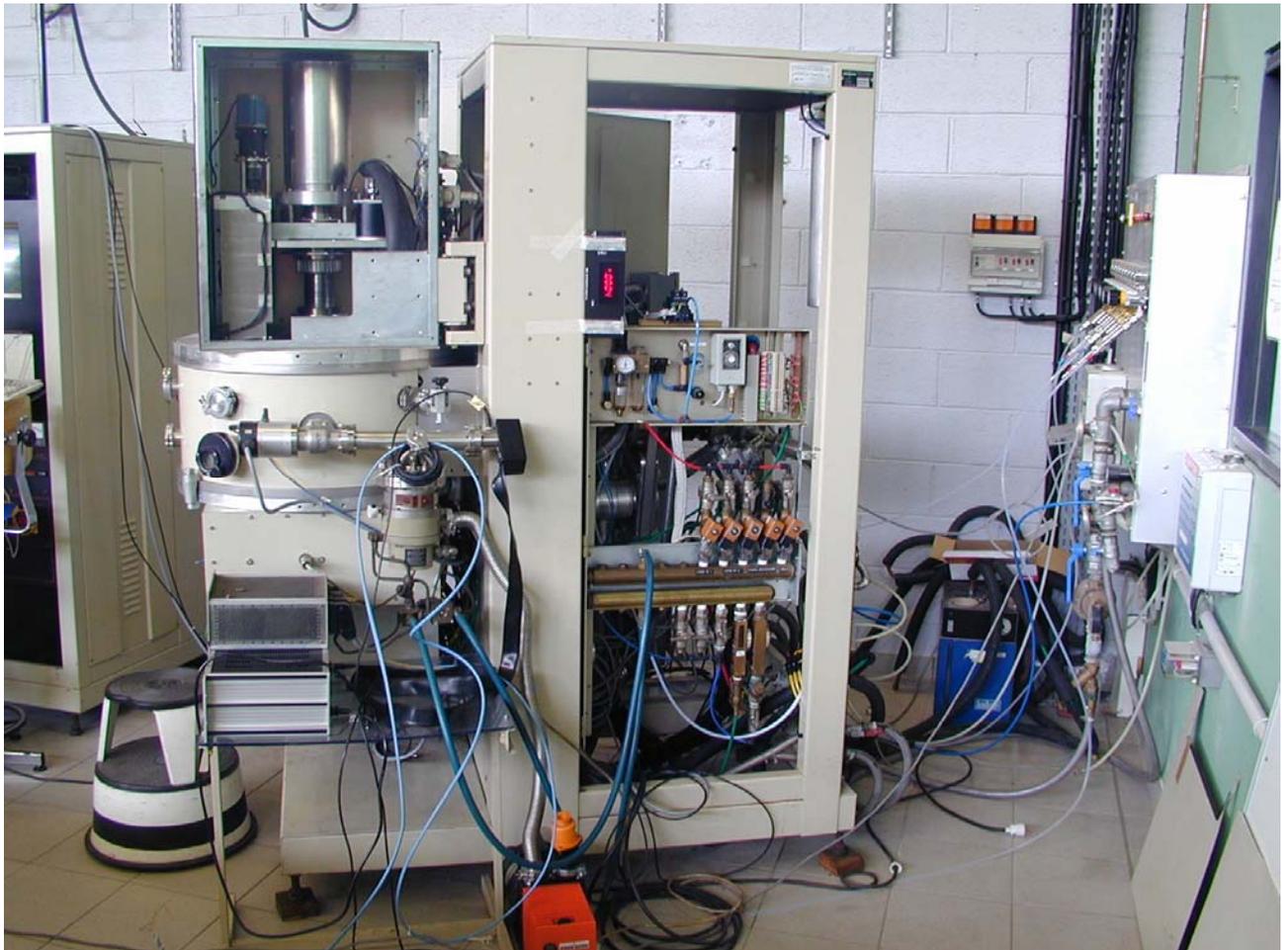


Figure-III-1- : Réacteur de pulvérisation cathodique magnétron.

-L'enceinte est un cylindre en acier inoxydable d'un volume de 20l, contenant différents piquages ; l'un est lié aux pompes et les autres avec l'entrée du gaz rare (Ar) pour la pulvérisation cathodique simple et de O_2 , N_2 ,....., pour la pulvérisation réactive.

-le vide dans cette enceinte est généré par deux pompes, une pompe primaire à palettes et une pompe secondaire à diffusion de huile.

-A l'intérieure on trouve les cibles (FigureIII-2-) et dans notre cas on a utilisé deux cibles d'aluminium pur et de terres rares soit du Gadolinium ou de L'Yttrium à l'état massif. Au dessus de ces cibles on a deux aimants avec une polarisation inverse et entre eux un circuit d'eau pour le refroidissement de la cible et en parallèle à ces cibles on trouve un porte substrat tournant à l'aide d'un moteur.

-le système triode composé d'un filament en tungstène et d'une anode accélératrice.



Figure III-2- : La forme des cibles du réacteur de pulvérisation cathodique magnétron.

substrat	Lame de verre
T de substrat	< 400K
Distance cible –substrat	80mm
Pression de travail	0.4pa
Intensité de la cible d'Aluminium	1,5A
Intensité de élément d'addition (Gd,Y)	0,5-1A
Filament intensité (A)/Tension (V)	40/20
Temps de pulvérisation	1h
Vitesse moyenne	5µm/h

Tableau II-1- : Conditions d'élaboration d'alliages d'Al et de terres rares.

-L'ionisation du gaz (plasma primaire) est obtenue par l'intermédiaire d'un faisceau d'électrons émis à partir d'une cathode thermo émissive en tungstène et accélérés dans un champ électrique crée par une anode auxiliaire portée à un potentiel de 30 à 50V[13].

III-2 Caractérisations des dépôts :

III-2-2 Composition chimique et structurale :

III-2-2-1 Composition chimique :

L'analyse par MEB de ces couches minces a révélé pour tous les dépôts une morphologie fine à faible taille de grain et avec absence relative de défaut de croissance.

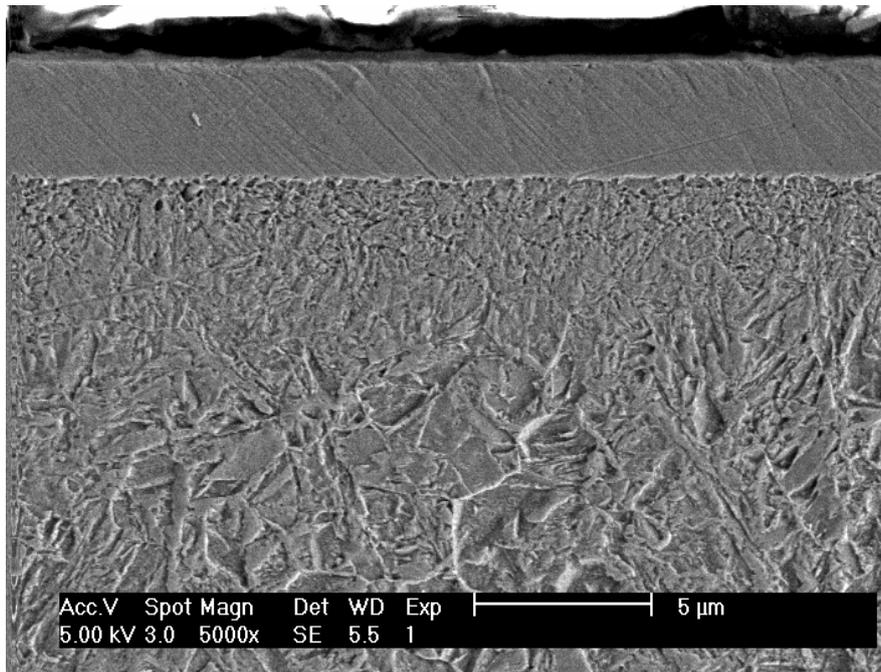


Figure III-3-: Une photo par microscope électronique à balayage (MEB) d'une couche mince Al-Y(18, 43 at %).

Al-Y	at%Y	Al-Gd	at%Gd
Al-Y ₁	3,03	Al-Gd ₁	12,59
Al-Y ₂	11,38	Al-Gd ₂	13,99
Al-Y ₃	18,43	Al-Gd ₃	15,07
Al-Y ₄	19,08	Al-Gd ₄	22,61
Al-Y ₅	32,08	Al-Gd ₅	26,94
Al-Y ₆	38,48	Al-Gd ₆	36,86

Tableau III-2-2-1- : Composition chimique des alliages à base Aluminium et de terres rares.

III-2-2-2 La structure des dépôts :

Les dépôts d'aluminium-Yttrium et Aluminium-Gadolinium sont caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX) afin de déterminer la structure et la nature des phases présentes en fonction de la teneur en élément d'alliage, et on a utilisé le rayonnement K_{α} du Co ($\lambda=1,789\text{\AA}$) Les spectres sont acquis en mode θ - 2θ sur une plage de 10° - 90° avec une incidence de quatre degré.

La figure III-4-représente le spectre de diffraction de l'Aluminium référence, toutes les raies caractéristiques de la structure cubique à faces centrées sont présentes, les figures III-5- et III-6-représentent les diffractogrammes de Al-Y, et Al-Gd.

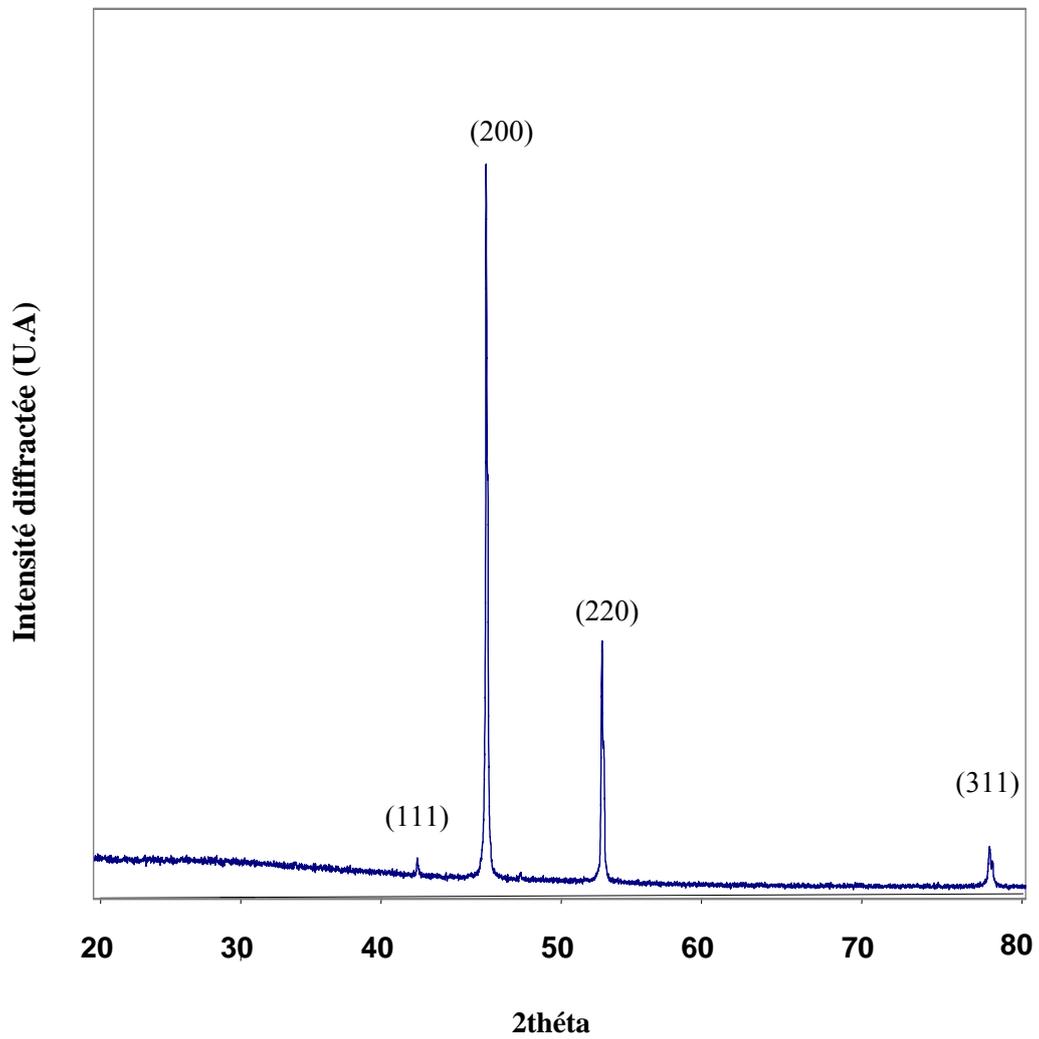


Figure III-4: La diffraction des rayons X de l'Aluminium de référence.

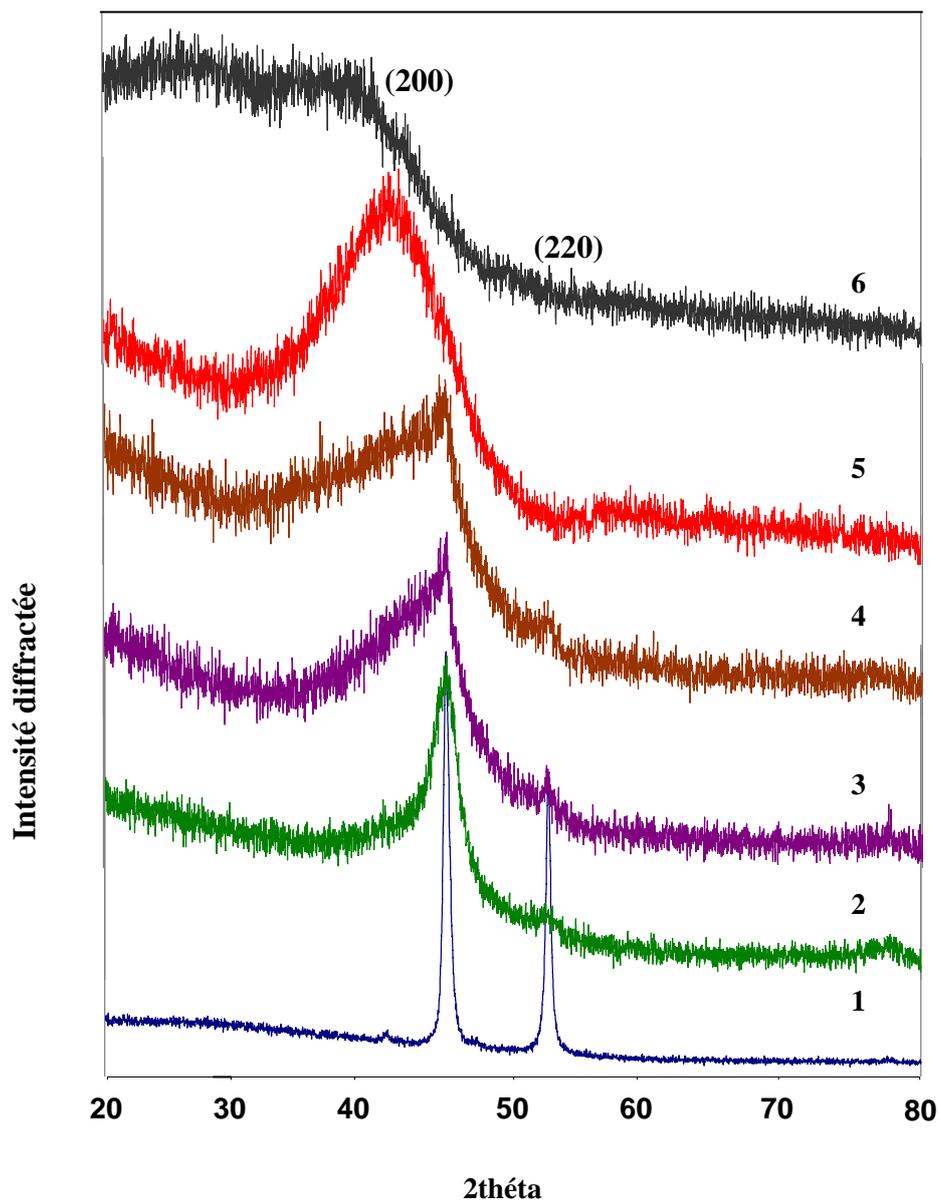


Figure III-5-- : Diffractogrammes des alliages Al-Y avec différent dosages de Y.

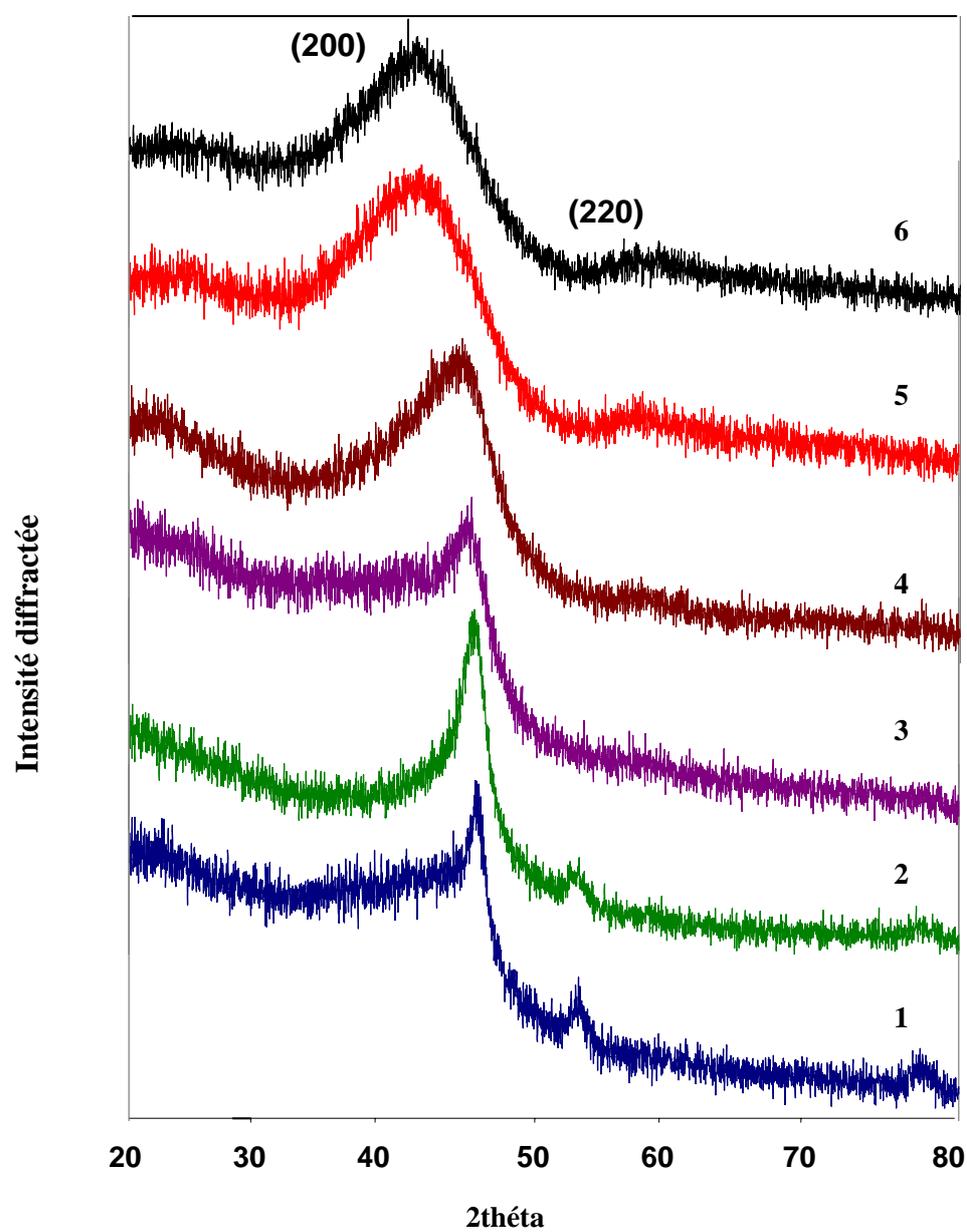


Figure III-6- : Diffractogrammes des alliages Al-Gd avec différents dosages de Gd.

La figure II-4- représente le diffractogramme de l'Aluminium pur. Les raies caractéristiques sont présentes, Elles sont ont relativement larges, ce qui est attribuable à une faible taille de grain.

Pour avoir le paramètre cristallin en utilise la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Et pour les structures cubiques on a que : $a = \frac{d_{hkl}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

Donc "a" pour l'Aluminium pur est a=0,404nm

Les figures III -5-, III-6-représentent les diffractogrammes des alliages Al-Y, Al-Gd on a trouvé que ces spectres sont similaires. Pour les faibles teneurs en terre rare la structure est semblable à celle de L'Aluminium pur en couche mince (CFC).par contre lorsque la concentration de terres rares (soit de Yttrium ou de Gadolinium) augmente, la structure devient hexagonale et rapidement amorphe. Se caractère est traduit par une raie large qui se décale vers les faibles angles.

On peut expliquer ce comportement par la différence de rayon atomique entre la base (Al) et l'ajouté (Y,Gd)

	Al	Y	Gd
R (nm)	0,143	0 ,178	0,179

III- 2- La caractérisation mécanique :

III-2-1 La micro dureté Vickers :

Aujourd'hui, de nouvelles exigences sont introduites dans la mise au point des nouveaux matériaux, on recherche de plus en plus des matériaux présentant des propriétés mécaniques très différentes en surface et en volume.

La dureté est certainement l'une des premières propriétés mécaniques à laquelle l'homme s'est intéressé dans le choix des matériaux utilisés pour la fabrication ou la réalisation d'outils.

Elle se mesure par l'essai mécanique d'indenteur, qui consiste à presser un poinçon de géométrie connue et de grande dureté (l'indenteur) sur le matériau à étudier.

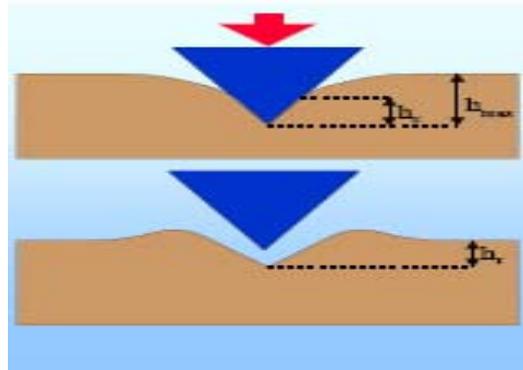


Figure III-7-: Schéma représentatif de la forme de l'indenteur.

L'appareil utilisé pour caractériser les dépôts d'Aluminium et de terres rares est celui de la figure suivante



Figure III-8- : Appareil de la micro dureté.

Les tests de dureté sur les couches très minces restent toujours un cas très délicat du fait qu'il faut tenir compte de la dureté du composite substrat+ dépôt.

Alors pour accéder à la micro dureté intrinsèque du dépôt et s'affranchir de l'influence du substrat, des conditions d'essai doivent être respectées en tenant compte d'une règle appropriée aux matériaux durs.

Donc pour que l'essai de mesure de la micro dureté d'une bicouche ne subisse pas l'influence du substrat, la profondeur de pénétration h de l'indenteur ne doit pas excéder le dixième de l'épaisseur e du dépôt.

Al-Y	Hv	Al-Gd	Hv
3	191,7	1	323,7
4	220,3	2	410

Tableau III-2-1- : Les valeurs moyennes de l'essai de mesure de la micro dureté sous une charge normale de 50mN (5 g).

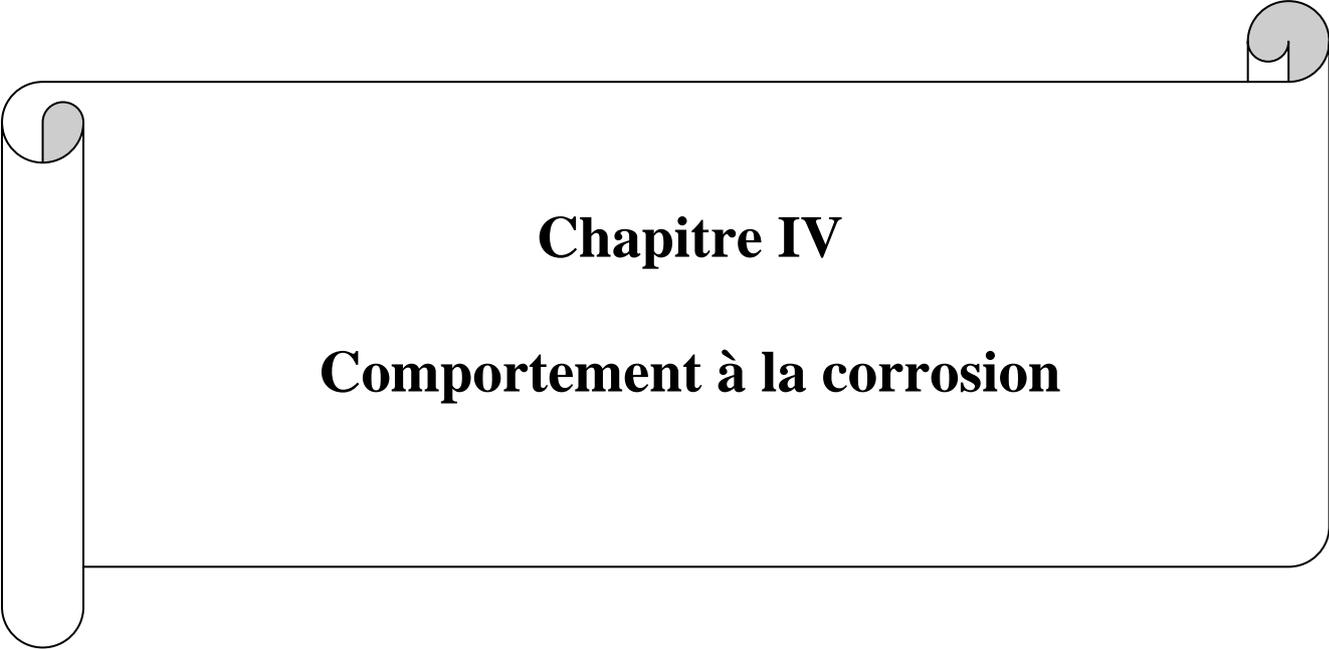
La micro dureté Vickers a été utilisée pour déterminer le durcissement mécanique intrinsèque du système de dépôts d'aluminium et de terre rares.

La micro dureté augmente régulièrement avec la concentration atomique en terres rares, car le durcissement dépend de :

- la précipitation : dans notre cas ou n'y pas de précipitation.
- La cristallisation : augmentation de la micro dureté avec l'augmentation de l'élément d'addition
- La taille de grain : la taille des grains joue un rôle très important car lorsque la taille diminue la micro dureté augmente.

Conclusion :

Cette partie nous a permis d'avoir la structure (DRX) et d'avoir aussi la morphologie des couches minces Al-Y, Al-Gd. On a trouvé que ces dépôts ont une morphologie très fine, avec une faible taille de grains, et pour les spectres de diffraction on a dit qu'ils sont similaires. La présence d'une raie large traduit un caractère amorphe pour ce type d'alliage aussi qu'un le décalage de cette raie vers les bas angles lors de l'augmentation de la teneur en terres rares.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and rounded corners on the right, framing the central text.

Chapitre IV

Comportement à la corrosion

Introduction :

Les enduits de cadmium étant dangereux pour la santé des personnes et l'environnement. Les enduits de l'aluminium sont les candidats potentiels pour remplacer les enduits de cadmium [45-46].

Dans un milieu humide ou liquide, un film passif apparaît sur la surface extérieure exposée et forme une barrière entre le métal et le milieu environnant.

Le potentiel de corrosion d'une électrode est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte donné. Il dépend des conditions expérimentales (type, concentration, température..., pour notre cas la température est de $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$).

D'un couplage de deux matériaux en contact avec un même électrolyte, il est important de connaître les potentiels que prennent les deux matériaux par rapport à une solution donnée pour connaître l'anode et la cathode. Nos dépôts à base d'Aluminium (le potentiel de l'Al est -730mV, -750 mV)[46-47] il est plus négatif c'est l'anode et l'électrode en Platine (Pt) est la cathode.

IV-1- Comportement à la corrosion :

La réaction des matériaux étudiés est déterminée par le tracé des courbes de polarisation courant – potentiel qui donne les paramètres cinétiques des réactions d'oxydo-réduction du processus de corrosion.

L'application de la polarisation stationnaire et la mesure de la réponse en courant nécessitent un appareil comprenant trois électrodes reliées : une électrode de travail (matériau étudié), une électrode de référence (en calomel saturé ECS) et une contre électrode inerte chimiquement (plaque de Platine). Un potentiel est imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode.

Pour obtenir des courbes $I=f(E)$ dans les conditions normales, une cellule conçue pour les mesures électrochimiques est utilisée. Cette cellule de 250 ml est posée sur un agitateur magnétique et contient un électrolyte de NaCl (50 g/l) neutre et aérée. Les mesures ont été effectuées avec un potentiostat/galvanostat EG&G 263 A.

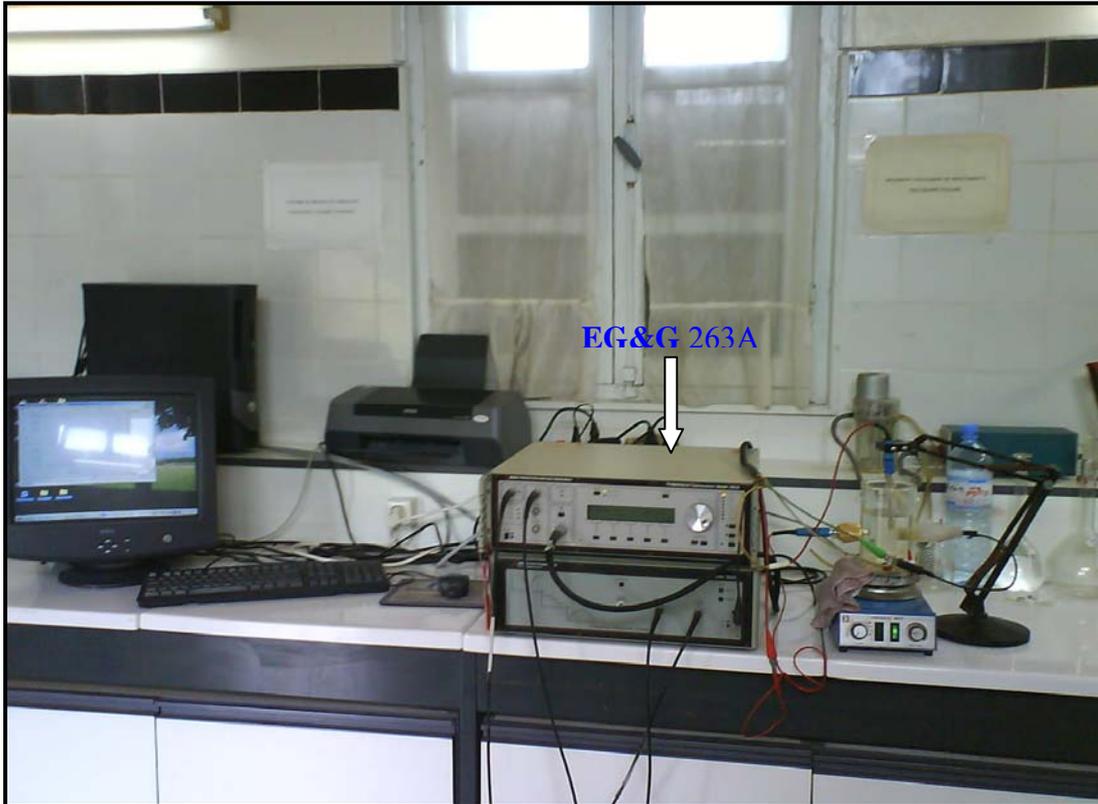
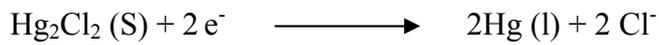


Figure IV-1-: L'installation pour les mesures de la corrosion des dépôts Al-Y et Al-Gd.

IV-1 -1-L'électrode de référence :



$$E = 0,334\text{V/SHE (KCl } 0,1\text{M)}$$

$$E = 0,244\text{V/SHE (KCl saturé, SCE)}$$

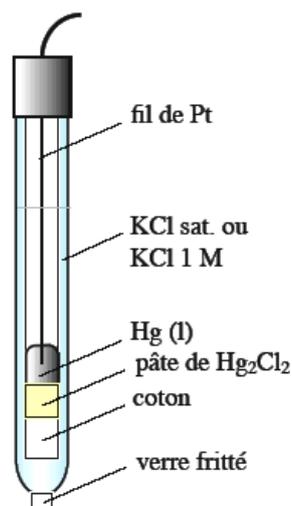


Figure IV-2- : une électrode de référence en calomel saturé.

IV-1-2-L'électrode de travail : les échantillons (plaques de verre recouvertes de couches minces) sont coupés avec un diamant et les surfaces utiles de ces couches sont consignées dans le tableau suivant :

Al-Y	%at. Y	S (cm ²)	Al-Gd	%at. Gd	S (cm ²)
1	3,03	/	1	12,59	/
2	11,38	1,26	2	13,99	/
3	18,43	/	3	15,07	1,12
4	19,08	/	4	22,61	/
5	32,08	0,9	5	26,94	1,54
6	38,48	1,2	6	36,86	0,84

Tableau IV-1- : Valeurs des surfaces utiles pour les deux types de dépôts.

IV-1-3-L'électrolyte :

L'électrolyte est une solution de NaCl dissous dans une litre d'eau distillé (50 g/l), cette solution est neutre contrôlée avec un PH-mètre.

IV-2-Les essais électrochimiques :

IV-2-1-le potentiel d'abandon:

Le premier test consiste à mesurer le potentiel de corrosion en fonction du temps dans un circuit ouvert. L'intérêt général est la stabilisation du potentiel de corrosion. Les courbes (FigureIV-3-et FigureIV-4-) représentent le potentiel d'abandon E en fonction du temps. Le temps de travail est d'environ une heure.

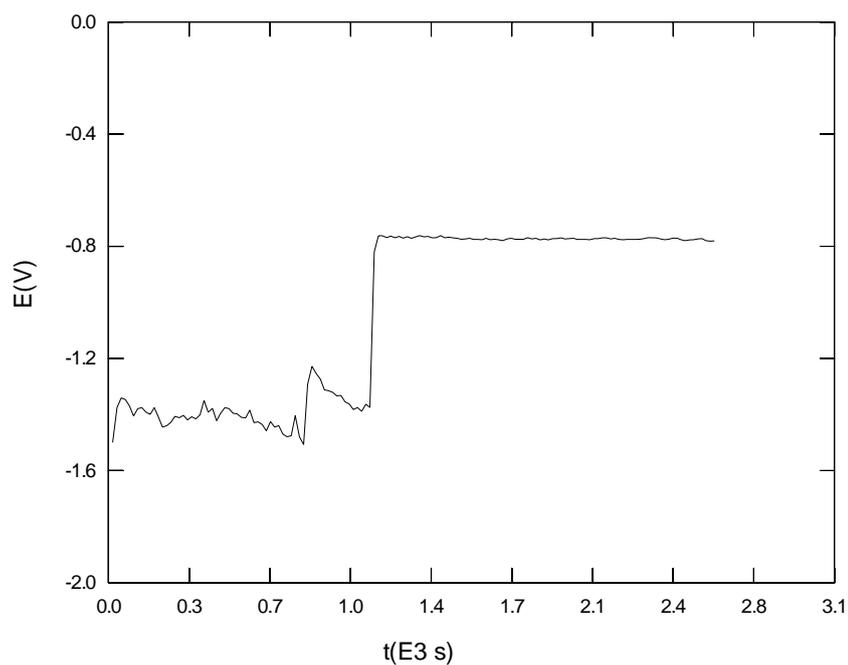


Figure IV-3- : Stabilité du potentiel d'abandon du dépôt Al-Y à 11,38 at% Y.

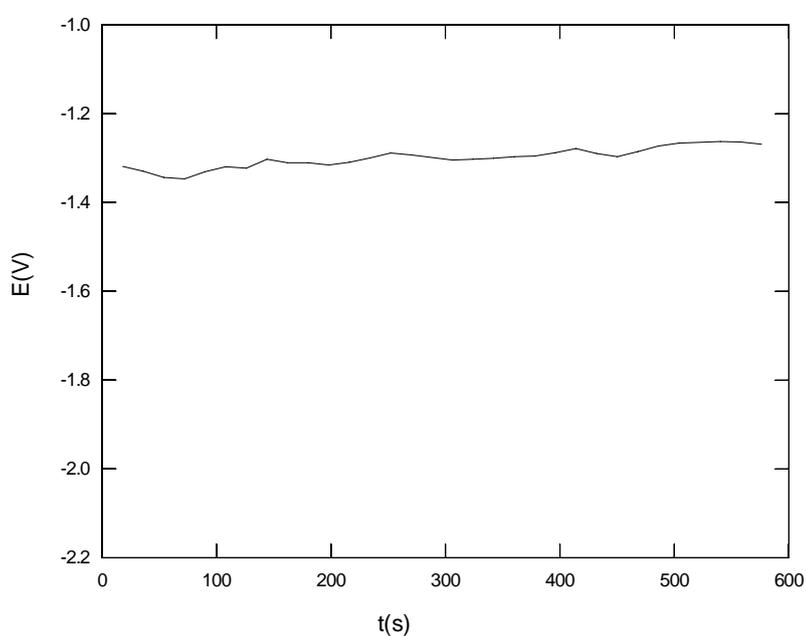


Figure IV-4-: Stabilité du potentiel d'abandon du dépôt Al-Gd₍₆₎ à 36,86at.% Gd.

Les valeurs du potentiel d'abandon des dépôts Al-Y et Al-Gd élaborés, sont consignées dans le tableau IV-2. Ceci va nous permettre d'envisager d'autres essais.

Al-Y	%at. Y	E (mV)	Al-Gd	%at. Gd	E (mV)
1	3,03	/	1	12,59	/
2	11,38	-780	2	13,99	/
3	18,43	/	3	15,07	-760
4	19,08	/	4	22,61	/
5	32,08	-1070	5	26,94	-1120
6	38,48	-1140	6	36,86	-1200

Tableau IV-2- : Valeurs du potentiel d'abandon pour les deux types d'alliages pour les différentes concentrations.

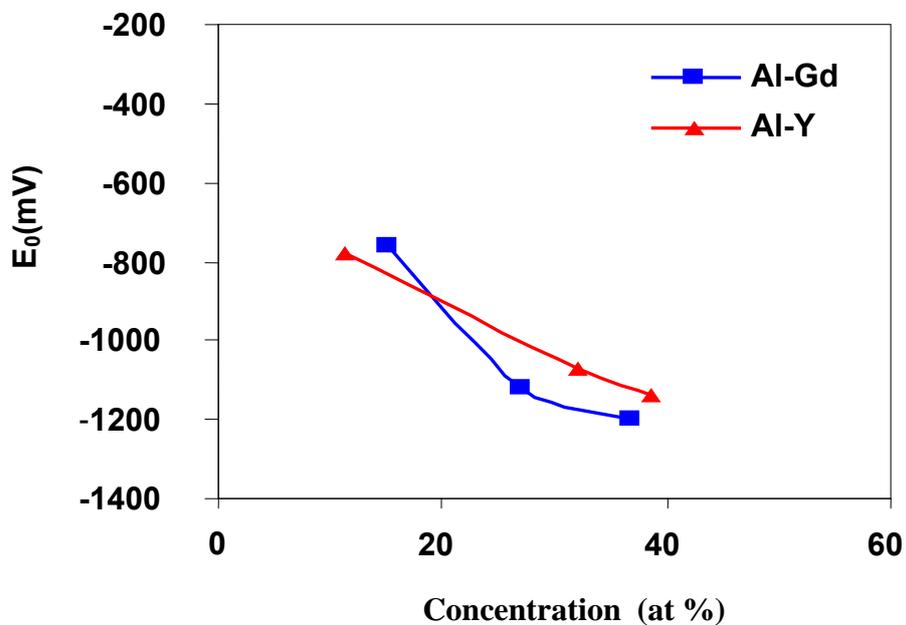


Figure IV-5- : Variation du potentiel d'abandon en fonction de la concentration pour les deux types d'alliages.

La figure IV-5- représente la variation du potentiel d'abandon en fonction de la concentration de l'élément d'addition. On remarque que le potentiel se décale vers les valeurs les plus négatives quand la concentration en terres rares augmente, donc le dépôt devient de moins en moins noble.

IV-2-2-la résistance de polarisation :

La résistance de polarisation R_p est la pente (dE/dI) à $I=0$ de la courbe stationnaire tracée au voisinage du potentiel de corrosion. Elle traduit l'inverse de la vitesse avec laquelle le matériau se corrode.

La mesure expérimentale est rapide. On réalise des cycles de polarisation pour des faibles surtensions de l'ordre de ± 20 mv autour du potentiel de corrosion puis on trace les courbes stationnaires. Dans le tableau IV-3- on donne les valeurs de la résistance de polarisation pour les différents dépôts Al-Y, Al-Gd utilisés.

Al-Y	%at. Y	R_p (k Ω)	Al-Gd	%at. Gd	R_p (k Ω)
1	3,03	/	1	12,59	
2	11,38	49,99	2	13,99	/
3	18,43	/	3	15,07	0,343
4	19,08	/	4	22,61	/
5	32,08	56,09	5	26,94	0,296
6	38,48	18,38	6	36,86	14,18

Tableau IV-3- : Les valeurs de la résistance de polarisation pour les deux types d'alliages.

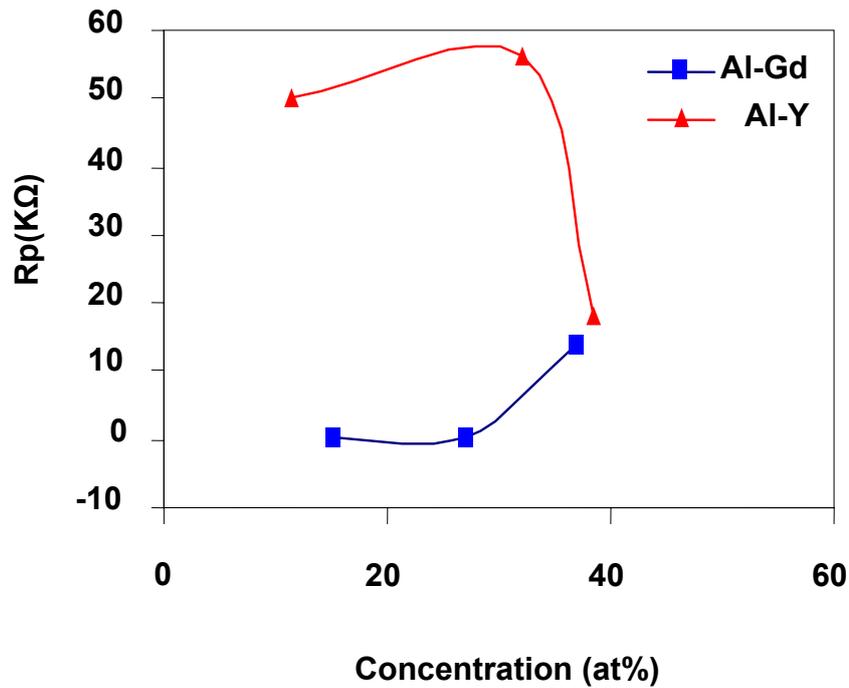


Figure IV-6- : Variation de la résistance de polarisation en fonction de la concentration pour les deux types d'alliages (Al-Gd, Al-Y) .

On constate une diminution remarquable de R_p pour les dépôts du gadolinium pour la concentration 26at %. Une meilleure résistance des dépôts d'Yttrium est obtenue à la concentration 32 %at.

IV-2-3- Essais potentiodynamiques :

Les courbes de polarisation sont tracées après une heure d'immersion en milieu salin. Les essais potentiodynamiques sont effectués entre ± 150 mv du potentiel libre de corrosion. Dans les figures IV-10-, IV-11- on a représenté les spectres (PD) pour les deux types d'alliages.

IV-2-3-1-Dépôt de référence (Al de référence) :

Il est très important de connaître le potentiel de corrosion des revêtements de référence pour avoir le décalage que peut faire l'élément d'addition sur l'Aluminium.

Les caractéristiques électrochimiques déduites de la couche de polarisation de l'Aluminium pur sont reproduites dans le Tableau IV-3-2.

	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA)	V_{corr} (mm/an)	R_p (k Ω)
Al	-735	26	11,64	1,4

Tableau IV-4-: Caractéristique d'aluminium référence après une heure d'immersion en milieu salin.

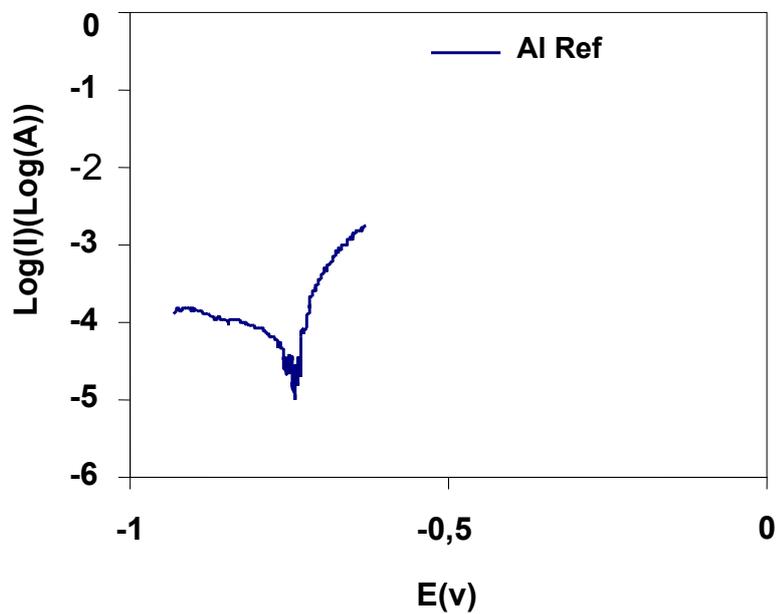


Figure IV-7- : Courbe de polarisation de l'aluminium de référence après une heure d'immersion en milieu salin (NaCl50g/l, PH=7, T=25°C).

IV-2-3-2- Dépôts d'alliages d'Aluminium et de terres rares :

Deux alliages d'Aluminium associant des éléments réactifs en terres rares (Yttrium et Gadolinium) ont été évalués.

Pour ces deux alliages, on remarque un décalage progressif du potentiel de corrosion vers les valeurs plus cathodiques lorsque la concentration en élément réactif augmente. Il est souvent nécessaire de se fixer un critère de sélection de composition d'alliages afin d'éviter des problèmes de sur-protection des structures en acier associés à un domaine de potentiel

dans lequel la réaction cathodique est essentiellement contrôlée par la réduction de l'eau produisant ainsi un dégagement d'hydrogène.

En milieu neutre ($\text{pH} = 7$) et salin, le potentiel thermodynamique de la réaction d'évolution de l'hydrogène (R.E.H) est de $-0,66 \text{ V/ECS}$. La plupart des métaux ou alliages présentent une surtension de REH d'environ $0,5$ à $0,6 \text{ V}$. La REH serait donc probable pour des valeurs de potentiels inférieurs à $-1,2 \text{ V/ECS}$. Cette réaction cathodique supplémentaire devrait conduire à une augmentation de la réactivité de l'alliage, ceci permettra d'affiner la valeur minimale du potentiel qui correspondrait à des alliages à retenir comme anode sacrificielle.

Les Figures IV-9-et IV-10-représentent les courbes de polarisation des alliages Al-Gd et Al-Y pour trois concentrations étudiées.

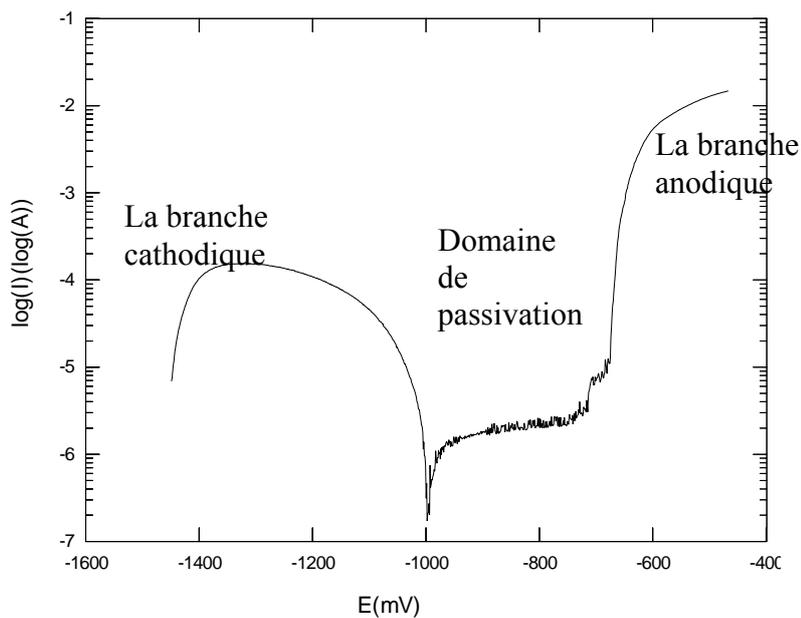
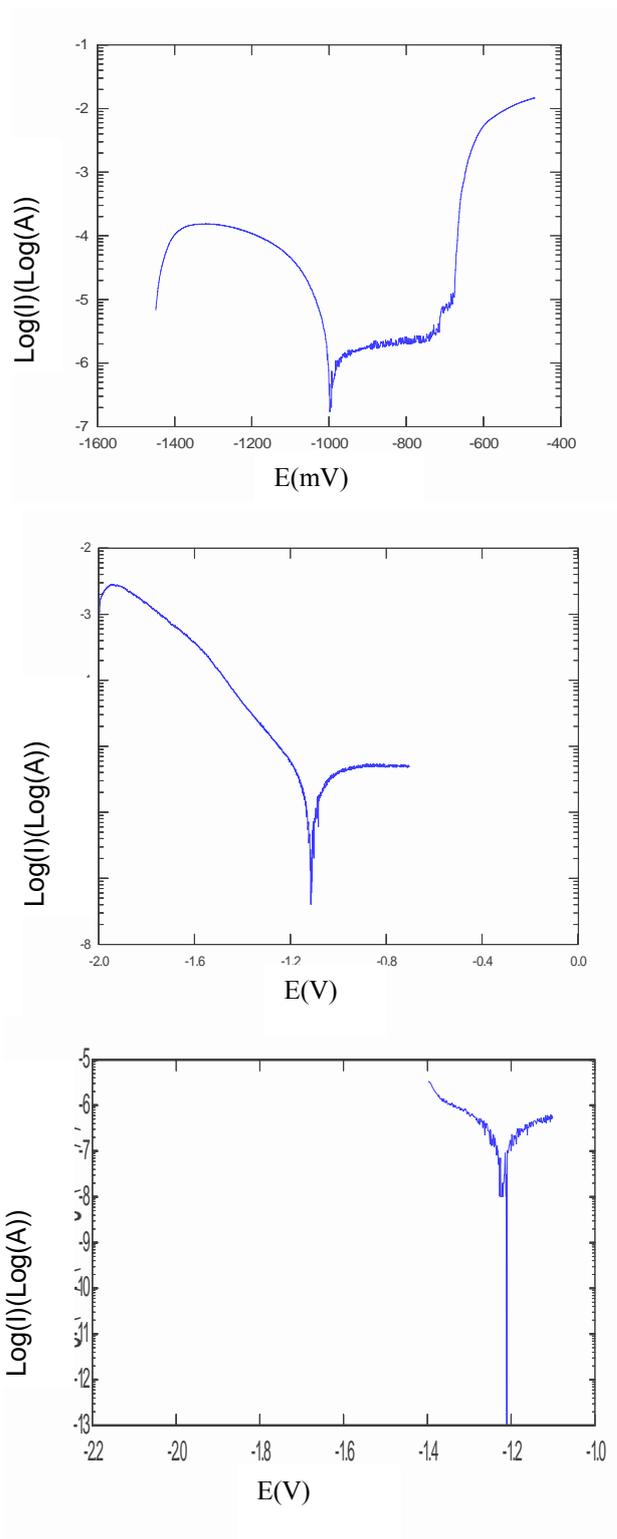
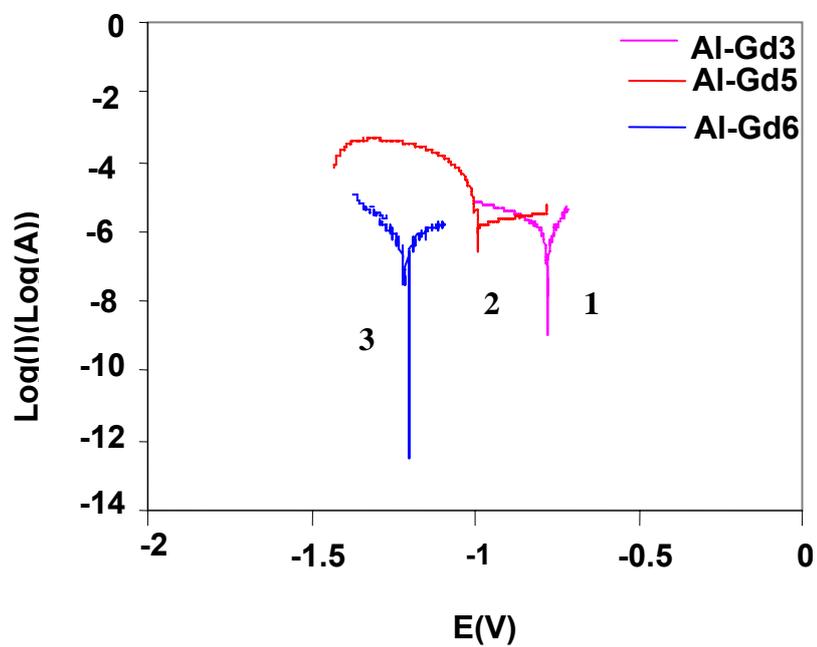


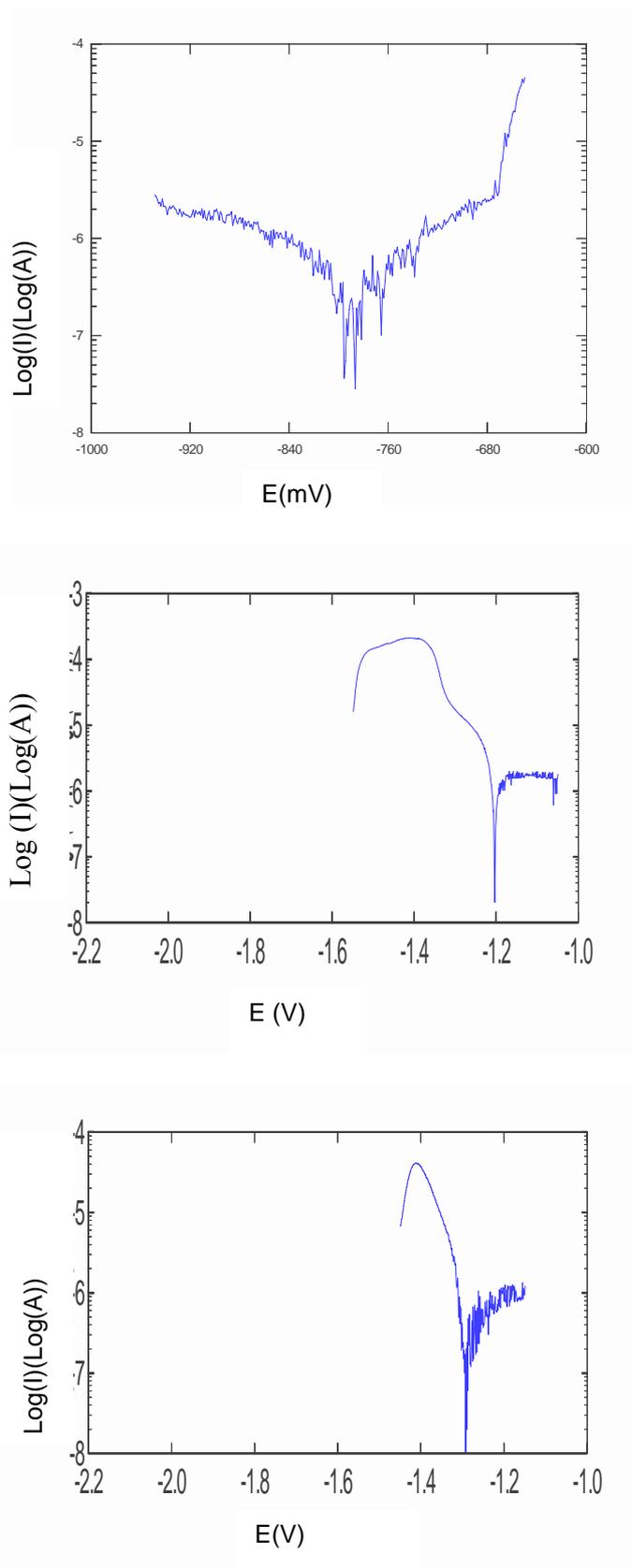
Figure IV-8- : Courbe de polarisation du dépôt Aluminium – Gadolinium à 26,94 at.% après une heure d'immersion en milieu salin ($\text{NaCl} 50\text{g/l}$, $\text{PH}=7$, $T=25\text{C}^\circ$).



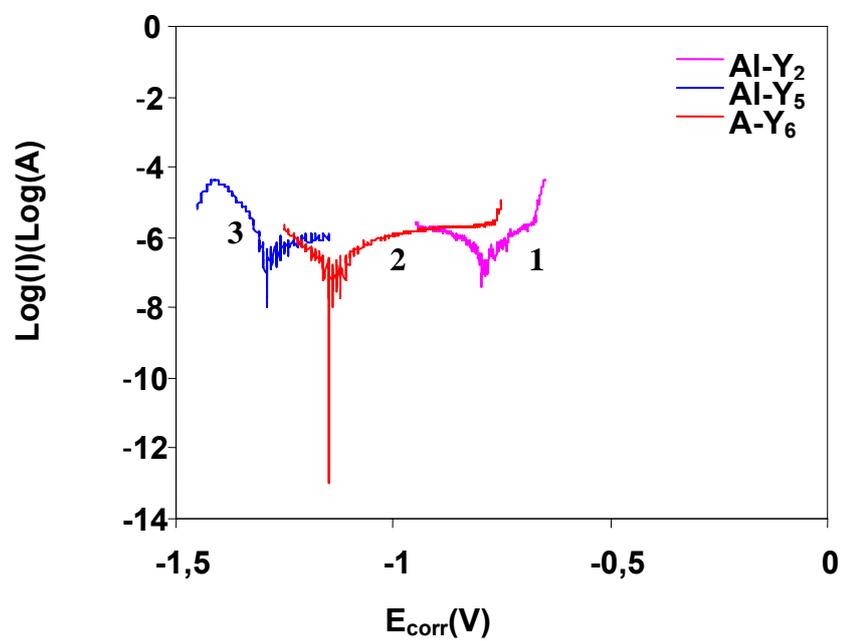
FigureIV-9-: Les courbes de polarisation (PD) des couches Al-Gd après une heure d'immersion en milieu salin (. NaCl50g/l, PH=7, T=25C°).



FigureIV-10- : Les courbes de polarisation (PD) Al-Gd superposé.



FigureIV-11-: Les courbes de polarisation (PD) des couches Al-Y après une heure d'immersion en milieu salin (. NaCl50g/l, PH=7, T=25°C).



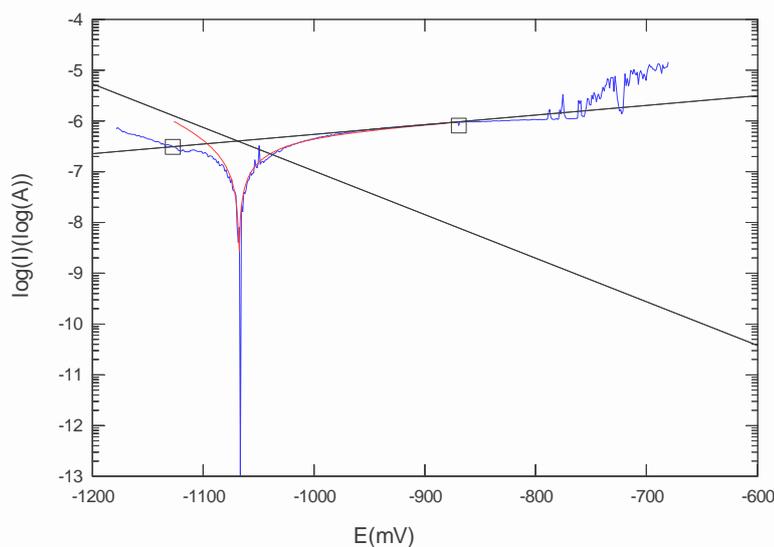
FigureIV-12- : Les courbes de polarisation (PD) Al-Gd superposé.

IV-2-4 -les courbes de polarisation (essais de Tafel) :

Pour avoir les valeurs du courant de corrosion, des essais ont été effectués avec une polarisation de ± 250 mV autour du potentiel d'abandon. Dans les tableaux IV-5-, IV-6- on a regroupé les valeurs du courant, du potentiel et de la vitesse de corrosion pour les deux types d'alliages.

Alliages Aluminium-Gadolinium :

L'incorporation du gadolinium entraîne un décalage des courbes de polarisation vers le domaine cathodique, cependant la réactivité ne semble pas affectée. Les courbes de polarisation sont semblables, la différence réside essentiellement dans le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives avec l'augmentation de la teneur en Gadolinium. Ceci résulte directement de l'incorporation progressive du Gadolinium qui est un matériau moins noble que l'Aluminium. Les densités de courant de corrosion sont du même ordre de grandeur, ceci indique que la nature et/ou la composition de la couche passive formée sur ces alliages évolue très peu. L'incorporation du Gadolinium permet de conserver le comportement sacrificiel de l'alliage comparé aux aciers. Cependant, le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs trop négatives peut être néfaste lors d'une configuration à couplage galvanique.



FigureIV-13- : Courbe de polarisation (essais de tafel) du dépôt Al-Gd à 15,07at.% après une heure d'immersion en milieu salin (NaCl50g/l, PH=7, T=25°C).

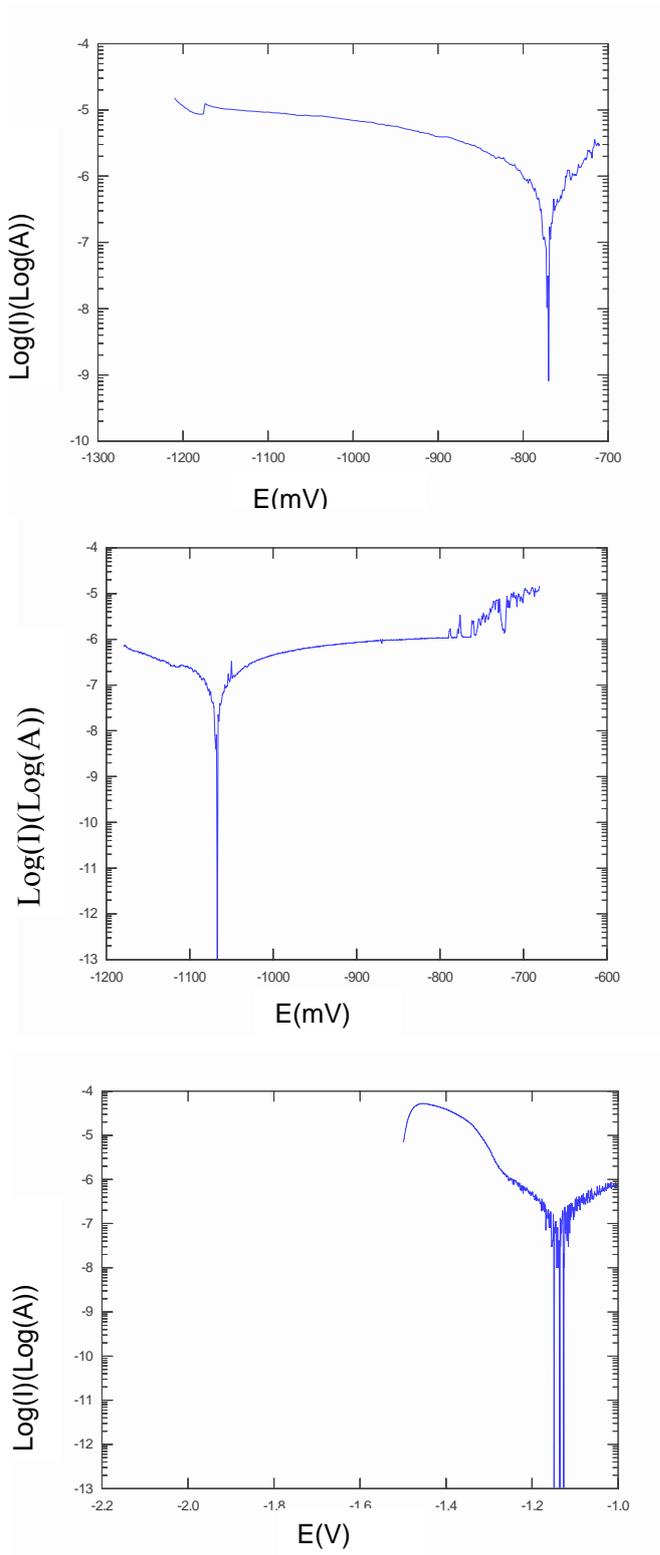
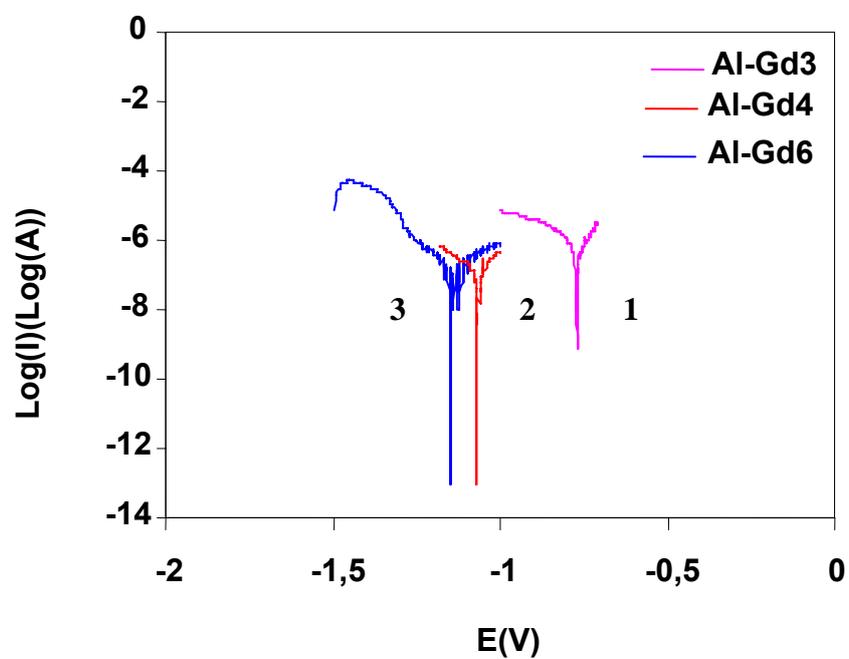


Figure IV-14-: Les courbes de polarisation (essai de Tafel) pour les dépôts de Al-Gd après une heure d'immersion en milieu salin ($\text{NaCl} 150\text{g/l}$, $\text{PH}=7$, $T=25\text{C}^\circ$).



FigureIV-15-: Les courbes de polarisation (essai de Tafel) des dépôts Al-Gd superposé

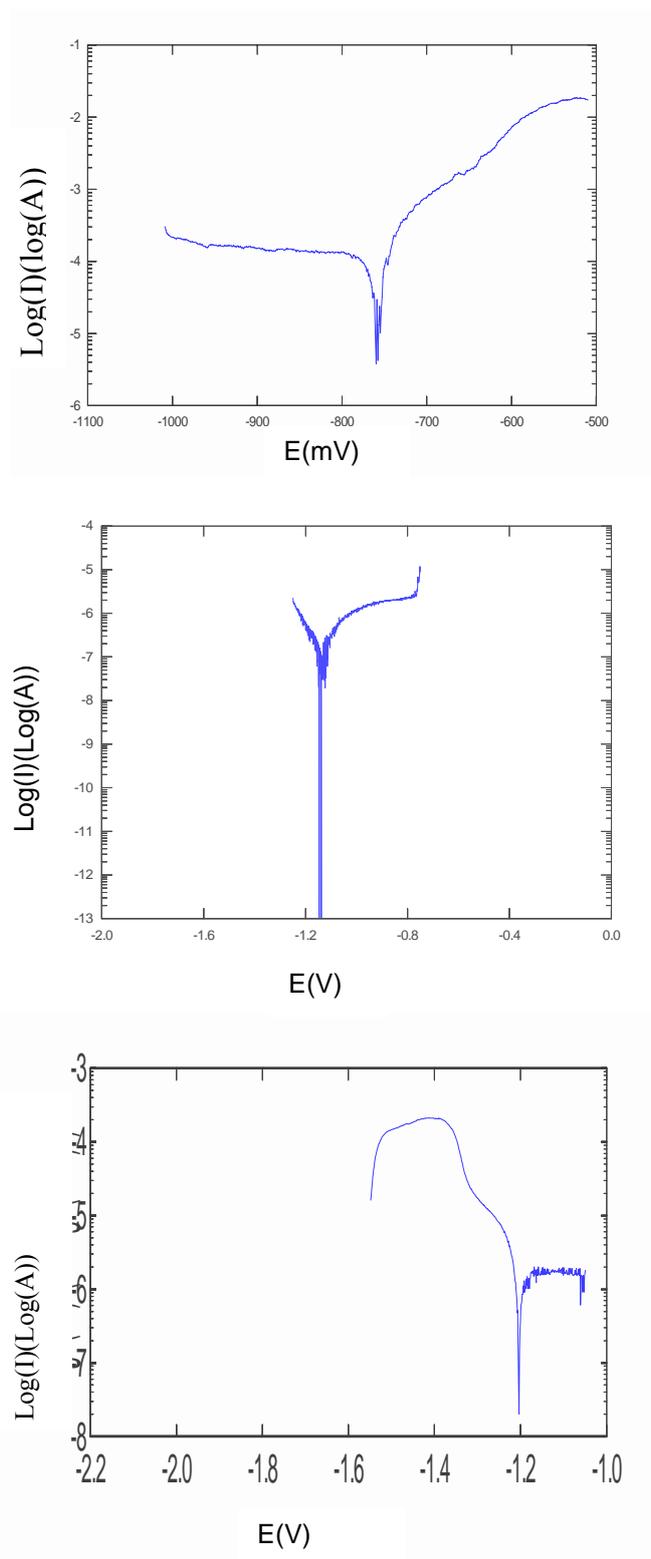
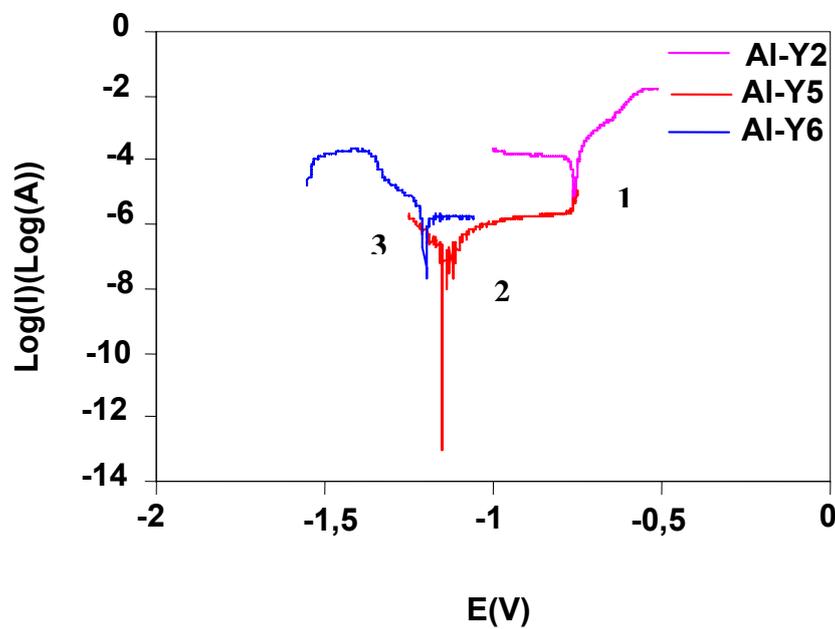


Figure IV-16-: Les courbes de polarisation (essai de Tafel) pour les dépôts Al-Y après une heure d'immersion en milieu salin ($\text{NaCl} 50\text{g/l}$, $\text{PH}=7$, $T=25\text{C}^\circ$).



FigureIV-17-: Les courbes de polarisation (essai de Tafel) des dépôts Al-Y superposées.

Les tableaux IV-5-,IV-6- regroupent les caractéristiques électrochimiques des dépôts d'aluminium –terres rares obtenues à partir du tracé des deux droites de Tafel

Echantillons : Al-Gd	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} (μA)	V_{corr} (mm/an)
3	-771 ,8	1,973	$23,83.10^{-3}$
4	-1069	2,712	$28,14.10^{-3}$
6	-1138	$68,57.10^{-3}$	$1,038.10^{-3}$

Tableau IV-5- : Les caractéristiques électrochimiques des dépôts d'Aluminium-Gadolinium après une heure d'immersion en milieu Salin (NaCl50g/l, PH=7, T=25C°).

Alliages Aluminium-Yttrium :

Les caractéristiques électrochimiques déduites des courbes de polarisation sont présentées dans le Tableau IV-5-. On remarque un décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs négatives lorsque la teneur en Yttrium augmente dans les dépôts. Le caractère sacrificiel est effectivement conservé pour ces alliages, cependant le déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs trop négatives peut s'avérer néfaste : vis-à-vis des réactions cathodiques susceptibles de se produire sur ces alliages, notamment la réaction d'évolution de l'hydrogène (R.E.H).

L'augmentation de la concentration en Yttrium conduit à des valeurs de densité de courant de corrosion plus élevées. Le déplacement du potentiel de corrosion dans le domaine cathodique s'accompagne d'un accroissement de la réactivité de l'alliage.

Dans le domaine anodique, des différences de comportement sont observées entre les nuances. Les courbes de polarisation dans ce domaine sont similaires à celle de l'aluminium pur. Les courbes de polarisation semble uniquement se translatées vers des valeurs de potentiels plus négatives. Les densités de courant anodiques ne sont que très légèrement augmentées. La densité de courant anodique augmente régulièrement en fonction du potentiel, traduisant une dissolution uniforme du matériau. Ces alliages ne sont pas sensibles à la corrosion localisée par piqûres, ceci serait lié à la structure de ces alliages.

Pour les concentrations en Yttrium élevées, la branche anodique des courbes de polarisation reprend une allure comparable à celle obtenue pour l'aluminium, à savoir un palier de passivation suivi d'une corrosion localisée par piqûres.

Echantillons : Al-Y	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} (μA)	V_{corr} (mm/an)
2	-759,6	193,3	2,756
5	-1137	$232,3 \cdot 10^{-3}$	$1,81 \cdot 10^{-3}$
6	-1200	$53,7 \cdot 10^{-3}$	$0,3824 \cdot 10^{-3}$

Tableau IV-6- : Les caractéristiques électrochimiques des dépôts d'Aluminium- Yttrium après une heure d'immersion en milieu Salin (NaCl50g/l, PH=7, T=25C°).

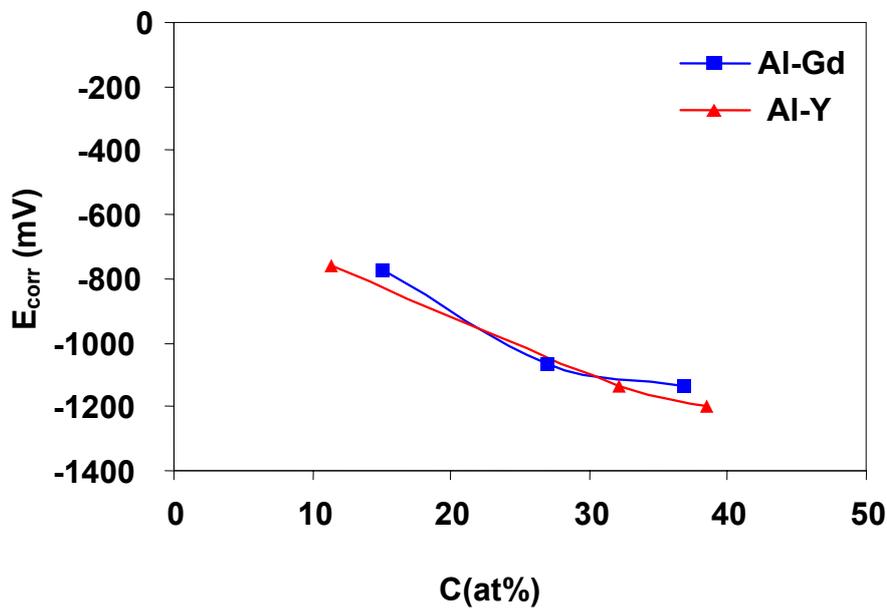
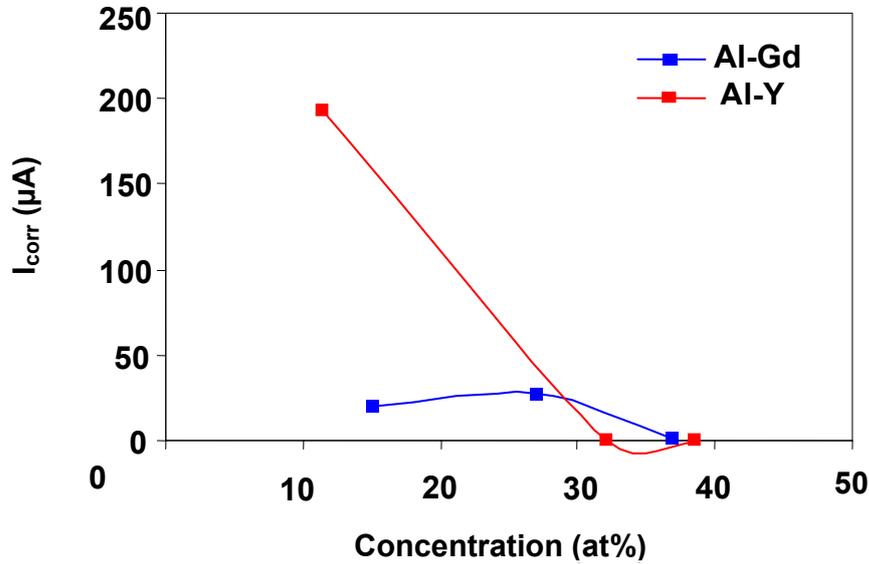


Figure IV-18- : Variation du potentiel de corrosion en fonction de la concentration en terres rares.

La figure IV-18- nous permet de noter le décalage des valeurs de E_{cor} , pour les deux types d'alliages, vers les valeurs les plus négatives. Le décalage des valeurs de E_{cor} des dépôts de Aluminium-Yttrium est plus rapide par rapport à celui du Gadolinium, car pour la concentration de 32at % yttrium on a $E_{\text{corr}} = -1137\text{mV}$ par contre à la concentration 36at%Gadolinium, on a $E_{\text{corr}} = -1138\text{mV}$.

A partir de l'observation visuelle et après immersion d'une heure en milieu salin, les dépôts de Gadolinium ne contiennent que de piqûres par contre dans les dépôts de l'Aluminium-Yttrium on n'en voit pas.



FigureIV-19- : Variation du courant de corrosion en fonction de la concentration de terres rares.

Dans la figure IV-19- on voit que le courant de corrosion pour le gadolinium est sous forme d'une gaussienne avec une augmentation remarquable pour la concentration de 26 at.% Yttrium, une diminution de courant lors de l'augmentation de cette terre rare.

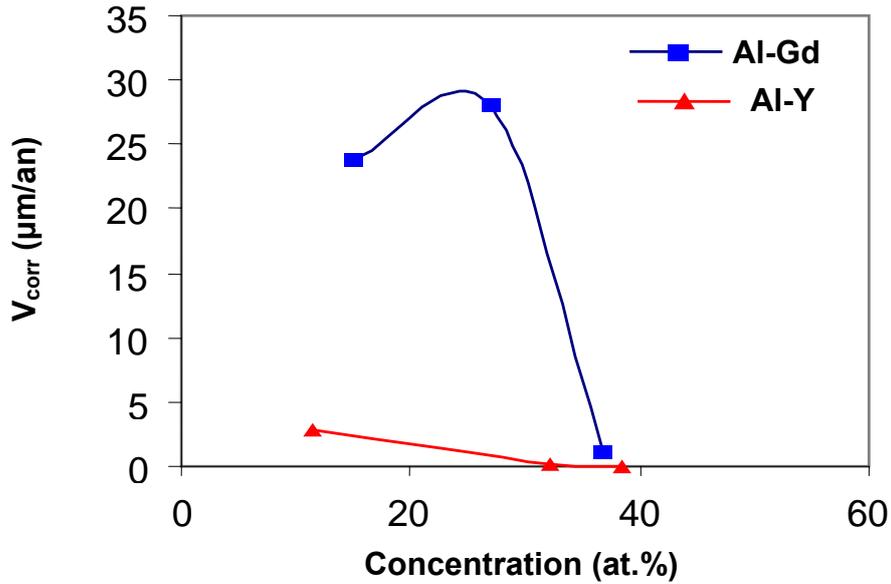
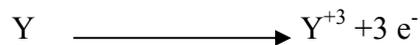


Figure IV-20- : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de terres rares.

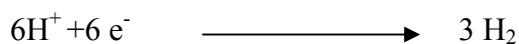
A partir de la figure IV-20- on trouve que pour le cas du Gadolinium à la concentration de 26at % la vitesse est très élevée. Pour le cas de l' Yttrium une diminution de la vitesse est notée lors de l'augmentation de terre rare, pour ces types d'alliages l'incorporation de terres rares diminue la vitesse de corrosion. À partir de ces valeurs on peut dire que les dépôts de l'Yttrium ont une durée de vie élevée par rapport à celle du Gadolinium.

les réactions d'oxydation et de réduction :

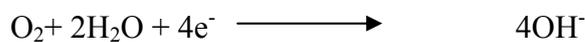
Anode :



Cathode:



ou



Les ions (Al^{+3}) réagissent avec les ions OH^- pour former $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Les traitements de surface sont une science complexe qui nécessite d'intégrer le choix du traitement le plus en amont possible dès la conception des produits, et d'avoir une vision globale de leur cycle de vie.

Toute structure métallique en contact permanent ou intermittent avec l'eau de mer va subir, à un certain rythme, des dégradations dès sa mise en place et tout au long de sa durée de vie. Il est donc préférable de prévenir ces phénomènes de corrosion des constructions par un système de protection adapté qui va permettre de réduire le rythme de dégradation de l'ouvrage et ainsi éviter, pratiquement, toute réparation majeure et surtout la mise hors service prématurée.

Les revêtements d'aluminium et de terres rares sont anodiques par rapport aux aciers ($E_{\text{corr}} = -600\text{mV}$ [47]) donc ils peuvent jouer le rôle de revêtement sacrificiel.

Conclusion :

Le comportement à la corrosion en milieu salin est réalisé par le tracé des courbes de polarisation, ces courbes nous ont permis d'estimer le courant de corrosion et le potentiel de corrosion.

Pour le cas du Gadolinium l'incorporation de cet élément entraîne un décalage du potentiel de corrosion vers le domaine cathodique ($E_{\text{corr}} = -771,8\text{mV}, -1138\text{mV}$) avec un domaine de passivation suivi d'un domaine de piquration ainsi qu'une augmentation du courant de corrosion à la concentration proche de 26at%. Cette augmentation est due à la modification du plateau passif ; ensuite une diminution pour les concentrations proches de 30 at% car les couches sont amorphes. Pour l'Yttrium on a trouvé le même décalage du potentiel ($-759,6\text{mV}, -1200\text{mV}$) mais ce type d'alliage n'est pas sensible à la corrosion par piqûre. En conclusion les deux types de dépôts peuvent servir d'anodes sacrificielles pour les aciers du fait de leur potentiel cathodique.

Conclusion générale:

Les objectifs de ce mémoire étaient de déterminer à partir d'une étude par diffraction des rayons X (DRX), microscope électronique à balayage (MEB) et des essais électrochimiques les propriétés mécaniques ainsi que le comportement à la corrosion des couches nanométriques des alliages Al_x-Y_y et Al_x-Gd_y .

Dans la première partie, par une étude bibliographique, nous avons trouvé que l'Aluminium peut remplacer plusieurs éléments qui sont toxiques (tel le Chrome dur) et qui sont un danger pour la santé des hommes et de l'environnement (tel le cadmium).

Nous nous sommes d'abord intéressés à l'élaboration des couches minces à partir d'une technique respectant l'environnement et simple à la mettre en œuvre. On a utilisé, parmi les méthodes d'élaboration à partir d'une vapeur physique, la co-pulvérisation cathodique magnétron. Deux cibles, l'une de l'élément de base (Al) et l'autre de terres rares (Y, Gd), ont été nécessaires pour élaborer des couches nanométriques de Al-Y et Al-Gd.

Nous avons ensuite effectué la diffraction des rayons X (DRX) sur ces dépôts Al-Y et Al-Gd afin de déterminer la structure et la nature des phases présentes en fonction de la teneur en terres rares. On a utilisé pour cela le rayonnement K_α du Cobalt ($\lambda_{K\alpha} = 1,789 \text{ \AA}$). Les différents diffractogrammes obtenus sur les dépôts surtout à faible concentration en terres rares, ont montré des raies relativement larges traduisant une morphologie très fine et une faible taille de grain. Ces diffractogrammes des rayons X sur les dépôts sont similaires et proches de celle de l'aluminium massif. Le décalage des raies vers les bas angles lors de l'augmentation de terre rares traduit une augmentation du paramètre cristallin de l'alliage par rapport l'Aluminium massif. A forte concentration en terres rares les diffractogrammes donnent deux raies larges et diffuses caractéristiques d'un état quasi-amorphe.

La microscopie électronique à balayage (MEB) nous a permis de montrer que les dépôts obtenus sont denses avec absence de défauts de croissance.

Les tests de la microdureté Vickers sont faits à l'aide d'un indenteur avec une faible charge (5g). à partir des résultats on trouvé que l'incorporation des terres rares augmente la microdureté avec l'augmentation de la concentration .

Les mesures électrochimiques ont été effectuées avec un potentiostat- galvanostate E&GG 263A à trois électrodes : la contre électrode en platine, l'électrode de référence en calomel saturé(ECS) et l'électrode de travail qui contient les couches minces Al-Y, Al-Gd. Les essais sont faits après une heure d'immersion en milieu salin NaCl 50g/l neutre et aéré.

Le premier test concerne la variation du potentiel en fonction du temps dans un circuit ouvert, les résultats nous ont permis de voir le décalage de potentiel d'abandon vers les valeurs les plus négatives pour les deux types d'alliages.

Les deuxièmes tests sont les mesures de la résistance de polarisation R_p . On constate une diminution remarquable de R_p pour les dépôts du gadolinium pour la concentration 26at %. Une meilleure résistance des dépôts d'Yttrium est obtenue à la concentration 32at %

Les essais de tafel nous ont permis d'obtenir le potentiel de corrosion, la vitesse et le courant de corrosion. La comparaison avec l'aluminium de référence montre le décalage vers les valeurs les plus négative, donc les deux types sont anodiques par rapport à l'aluminium et aussi l'acier, les couches Al-Gd se dégradent plus rapidement que les celles à Al-Y. Pour le courant de corrosion nous avons remarqué une augmentation importante dans le cas des alliages Al-Gd(26at %) par contre dans la cas de Al-Y il est à noter la décroissance du courant avec l'augmentation de la concentration.

Nous avons conclu que les deux types des couches minces sont anodiques par rapport à l'Aluminium et aussi par rapport a l'acier donc ils ont un caractère sacrificiel.

Référence bibliographies:

- [1] Pennington J.A.T, S.A, «estimates of dietary exposure to aluminium, Food Additives and contaminants», (1995), vol 12, 119-128.
- [2] J. Suhr, «un alliage d'aluminium-magnésium-silicium », l'Almelec, Revue de l'aluminium n° 18, (avril 1927).
- [3] R. Develat, «propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés », technique de l'ingénieur, (1992), M.438-441.
- [4] N.P. Lyakishev (Ed.), « Phase Diagrams for Binary Metallic Systems», vol. 1, Moscow, Mashinostroenie, Russian, 991 pp.
- [5] V. Sidorov, O. Gornov, V. Bykov, L. Sona, R. Ryltsev, S. Uporov, V. Shevchenko, V. Kononenko, K. Shunyaev, N. Ilynykh, G. Moiseev, T. Kulikova, D. Sordelet « Physical properties of Al-R melts» Materials Science and Engineering, (2007), A 449-451, 586-589.
- [6] S.H. Liu, Y. Du, H.H. Xu, C.Y. He, J. C. Schuster, J, « Alloys Compounds», in press (2006).
- [7] Shuhong .Liu, Yong Du, Hailin Chen, «A thermodynamic reassessment of the Al-Y system, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry », (2006), 334-340.
- [8] A. Inoue, Progr. Mater. Sci, (1998), 365-520.
- [9] R. Bacewicz, J. Antonowicz, « XAFS study of amorphous Al-RE alloys», Scripta Materialia 54, (2006), 1187-1191.
- [10] V. Popa, M. Coldeaa, M. Neumannb, O. Isnardc, S.G. Chiuzaibaian, «Magnetic behavior of the Al-Gd-Ni hexagonal compounds», Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (2004), 272-276 e613-e614.
- [11] S. M. A. Shibli, B.Jbbeer, R. Manu, «development of high performance aluminium Alloy sacrificial anodes reifoced with metal oxides ».Materials letters 61, (2007), 3000-3004.
- [12] I.Gurappa, corros.prev.control 44, (1997).
- [13] A. Saker «Etude des produits de pulvérisation cathodique magnétron a base température Des aciers inoxydables austénitiques dans des plasmas réactifs contenant de l'azote», Thèse de doctorat, laboratoire de science et génie des surface, Nancy, (1993).
- [14] J.C.Rainwater, J.Chem.Phys., 77(1), 434, (1982).
- [15] J-J. Bessot, Technique de l'ingénieur, M 1657.
- [16] Presses S. Audisio, M. Caillet, A. Gallerie, M. Mazille, «Revêtements et Traitements de

- Surface», Polytechniques et Universitaires Romande (1999), P355-382.
- [17] M. Frantz, M. Billard, « Elaboration par pulvérisation cathodique magnétron en Atmosphère réactive Ar-CH₄ et Ar-N₂ de dépôt à base de cuivre et d'alliage nickel-Chrome », Laboratoire de science et génie des surface, Nancy.
- [18] S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, H. Mazielle « Revêtement et traitements de surface » Fonctionnalités, durabilité, procédés.
- [19] A. Darbida, A. Saker, A. Billard, J. Von Stebut, « Optimisations of the surface mechanical strength of AISI 316 L PVD nitrogen -doped coating on AISI 316 L substrates », Surf. Coat. Technol, 60(1993), 434.
- [20] J. M. Soro, L. Lelait, J.C. Van Duysen, G. Zacharie, J. Von Stebut, « influence of substrate roughness and lateral spacing on morphology and brittleness of different Cr-PVD coating », surf, coat, techno, 98(1998), 1490.
- [21] K. Oka, R.P. Howson, « the control of the plasma in a D.C. planar magnetron », proc. 6th Int. Conf. IPAT, Brighton, (1987), 158-163.
- [22] A.G. spencer, K. Oka, R. P. Howson, R.W. Lewin, « Activation of reactive sputtering by a plasma beam from an unbalanced magnetron », vacuum, 38 (8-10)(1988), 857-859.
- [23] B. Chapman, Glow discharges, Ed. A. Wiley intersciences, (1980), p181.
- [24] A. Bourjot, M. Frantz, « Basic properties of sputtering 310 stainless steel-nitrogen coatings », proc. 8th Int. conf. on Thin Films, San Diego (USA) (1990), accepté pour publication dans Surf. Coat. Technol.
- [25] J.L. Vossen, W. Kern, « Thin film processes », Ed. Academic press (1978).
- [26] Chen Bao-qing, « La technologie de pulvérisation cathodique », Editions Scientifiques du Ministère de l'Industrie de Chine, (1990).
- [27] B. Chapman, « Glow Discharge Processes » (John Wiley & Sons, (1980).
- [28] G. Blaise, « Interaction plasmas froids matériaux », Journées d'études, Oléron 87 Editeur Scientifique GRECO 57 du CNRS (SPi) (1987).
- [29] A. Zozime, thèse (Orsay/Villetaneuse, (1977) p. 3.
- [30] A.M Pointu Reactive plasma, Lab. du gaz et plasma (Orsay).
- [31] F. Sella, X. Moghrab, « La fabrication des écrans à cristaux liquides à Matrice active : les améliorations visent à diminuer les coûts pour rendre les grands Formats accessibles un public plus large », Ecole des mines d'Alibi, (2002).
- [32] A. Darbida, « caractérisation mécanique de surface revêtues. Relation microstructure-tenue mécanique de revêtements de chrome et d'aciers inoxydables austénitiques », thèse de doctorat I.N.P.L, Nancy, (1995).

- [33] C. A. Smith «the corrosion story», part 3, Zinc lead and Aluminium, Anti-corrosion, vol 24, (1997), 13-15.
- [34] C. Vargel, «corrosion de l'aluminium», depot legal, (1999), 66-90.
- [35] J. M. Bryan «Mechanism of the corrosion of Aluminium», chemistry & industry, (1948), 135-136.
- [36] R.T. Falay, T.H. Nguyen, «the chemical nature of Aluminium corrosion, V. Energy transfer in Aluminium dissolution», journal of the electrochemical society, vol.129, (1982), 464-467.
- [37] Ph. Gimenez, J.J. Rameau, M. Reboul «diagramme experimental potential PH de l'aluminium pour l'eau de mer », revue de l'aluminium, (juin 1982), 261-272.
- [38] Hand book ASM, vol2, (1990), 608.
- [39] C. Vargel, « la corrosion des bateaux en aluminium », loisirs Nautiques n°241, (novembre 1991), 16-24.
- [41] Pechiney. RHR. Nalu, « Demi produits d'aluminium », (1997).
- [42] M. Deboul, « corrosion des alliages d'aluminium », technique de l'ingénieur, 325, 1-19.
- [43] W. Heppels, N.J. Holroyd, « the corrosion protection of weldable 7xxx Aluminium alloys Based arc sprayed coating, aluminium industry », vol12, (1993), 14-19.
- [44] S. Payan, «Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut module», thèse de Doctorat école doctorale des sciences chimiques, Lyon, (2001).
- [45] J. Creus, E. H. Top, C. Savall, Ph. Refait, C. Ducros, F. Sanchette, « Mechanical and Corrosion properties of dc magnetron sputtered Al/Cr multilayers », Surface & Coatings Technology 202 (2008) 4047–4055.
- [46] J. Creus, H. Idrissi, H. Mazille, F. Sanchette, P. Jacquot, « Corrosion behaviour of Al/Ti Coating elaborated by cathodic arc process onto mild steel substrate », thin solid films, 346(1999), 150-154.
- [47] J. creus, A. Billard, F. Sanchette, «Corrosion behaviour of amorphous Al-Cr and Al-Cr-(N) Coating deposited by dc magnetron sputtering on mild steel substrate», thin solid Films, 466(2004)1-9