

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences

Département de Physique

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**Doctorat en sciences**

**Elaboration et caractérisation des dépôts de Fe-Si et Fe-Si-N  
obtenus par co-pulvérisation cathodique magnétron**

**Option: Sciences des Matériaux**

Par

**GUENFOUD FATMA**

**DIRECTEUR DE THESE : Abdelhamid SAKER**

**Prof. Université d'Annaba**

**Date de soutenance : 02/12/2015**

**Devant le Jury**

**Président : Bougera BOUZABATA**

**Prof. Université d'Annaba**

**Examineurs : Athmane MEDDOUR**

**Prof. Université de Guelma**

**Saidi KHIARI**

**Prof. Université d'Eltarf**

*À mes parents*

*À mon marie*

*À mes enfants*

# ***REMERCIEMENTS***

## **REMERCIEMENTS**

*Je voudrais en premier lieu exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse monsieur le professeur **Abdelhamid SAKER** pour toute l'aide qu'il m'a apportée au cours de la réalisation de ce travail, pour ses conseils, ses connaissances scientifiques et ses nombreux encouragements ont constitué pour moi un apport très important.*

*L'élaboration des échantillons a été faite au sein du Laboratoire d'Etude et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les surfaces (LERMPS) de l'Université de Technologie de Belfort Montbéliard (UTBM). Ma spéciale gratitude et mes grands remerciements sont adressés à monsieur le professeur **Alain BILLARD** directeur de ce laboratoire.*

*La caractérisation électrochimique des couches a été faite 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 tiens à remercier également Monsieur le Dr **Rabeh REHAMNIA** Maître de conférence du département de Chimie - Université Badji Mokhtar – Annaba qui m'a accueilli au sein de son laboratoire ainsi que pour les résultats d'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique.*

*Je tiens à remercier monsieur le professeur **Bouguera BOUZABATA** du département de physique- Université Badji Mokhtar- Annaba, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.*

*Je tiens à remercier aussi Messieurs : le professeur **Saidi KHIARI** du Département de Physique – Chadli Bendjedid – Eltarf et le professeur **Athmane MEDDOUR** du département de Physique – Université 8 mai 1954 - Guelma qui ont bien voulu se déplacer et accepter de faire partie de ce jury.*

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

*Enfin je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## *Abstract*

The aim of this work is to prepare binary thin films Fe-Si by magnetron co-sputtering of two pure Fe targets and Si target in argon plasma, and ternary thin films Fe-Si-N deposited by reactive magnetron co-sputtering of Fe-Si targets in a mixed Ar/N<sub>2</sub> atmosphere.

Chemical composition and structure of Fe-Si and Fe-Si-N films was analyzed using composition analysis system by energy dispersive X-ray (EDX), and X-rays diffraction (XRD).

Corrosion behaviour of these alloys has been investigated in (H<sub>2</sub>O - 3,2 g/l NaCl) solution using Open Circuit Potential (OCP) measurement, potentiodynamic polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

Fe-Si alloys exhibit better corrosion resistance than ordinary steels and the composition Si affects only can this corrosion resistance .The addition of nitrogen to these alloys did not improve resistance to corrosion excessively but do not ruin either.

**Key words:** cathode sputtering magnetron, thin films, nanostructure, corrosion, alloys Fe-Si.

## *Résumé*

Ce travail porte sur l'élaboration des couches minces binaires Fe-Si par co-pulvérisation cathodique magnétron de deux cibles en Fer pur et d'une cible en Silicium en mode neutre sous plasma d'Argon, et des couches minces ternaires Fe-Si-N par pulvérisation réactive sous plasma d'argon et Azote.

La composition chimique et la structure des couches Fe-Si et Fe-Si-N ont été déterminées par système d'analyse de composition par dispersion en énergie des rayons X (E.D.X) et la diffraction de rayons X (DRX).

Le comportement à la corrosion de ces alliages a été étudié dans une solution de ( $H_2O$  - 3,2 g/l NaCl) par le suivi de l'évolution du potentiel en circuit ouvert (OCP), le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Les alliages Fe-Si présentent une meilleure résistance à la corrosion que les aciers ordinaire et la composition en Si n'influe que peu sur cette résistance à la corrosion. L'ajout de l'Azote à ces alliages n'améliore pas cette résistance à la corrosion de manière excessive mais ne la ruine pas pour autant.

**Mots clés :** Pulvérisation cathodique magnétron, films minces, nano structure, corrosion, alliages Fe-Si.

## ملخص

يرتكز هذا العمل على تحضير طبقات رقيقة ثنائية من حديد-سيليسيوم بطريقة الرش المهبطي المغنطروني لهدفين نقيين من الحديد و هدف من السيليسيوم تحت بلازما من الأرجون ، و طبقات رقيقة ثلاثية من حديد-سيليسيوم-أزوت بطريقة الرش المتفاعل تحت بلازما مكونة من الأرجون و الأزوت.

قمنا بتحليل تعطي التركيب الكيميائي، البنية و البنية المجهرية للطبقات باستعمال المجهر الالكتروني الماسح للتركيز بالتشتت الطاقوي للأشعة السينية ، و جهاز انعكاس الأشعة السينية.

درسنا مقاومة الصدأ لهذه الخلائط في محلولين محلول كلور الصوديوم 3.2 % ، و محلول مائي معتدل عبارة عن ماء معدني ، وذلك بتتبع تطور الكمون في دارة مفتوحة ، و رسم منحنيات الاستقطاب و مطيافية الممانعة الكيميائية.

الخلائط حديد-سيليسيوم تظهر مقاومة جيدة للتآكل مثل الفولاذ ، و تركيز السيليسيوم لا يؤثر إلا قليلا على هذه المقاومة. إضافة الأزوت على هذه الخلائط لا يحسن بصفة معتبرة من مقاومة التآكل لهذه الطبقات.

**الكلمات المفتاحية:** الرش المهبطي المغنطروني ، الطبقات الرقيقة ، التآكل ، الخلائط حديد-سيليسيوم.



# ***TABLE DES MATIERES***

## **TABLE DES MATIERES**

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>21</b>
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>LA PULVERISATION CATHODIQUE</b>	
I-1 Introduction.....	24
I-2 Historique.....	24
I-3 Plasmas froids.....	24
I-4 Mécanisme de la pulvérisation.....	25
I-5 Les régimes de décharges.....	26
I-5-a La décharge de Townsend.....	26
I-5-b La décharge luminescente.....	26
I-5-c Le régime d'arc .....	26
I-6 Systèmes de pulvérisation.....	28
I-6-1 La pulvérisation cathodique diode.....	28
I-6-1-a La pulvérisation cathodique diode continu.....	28
I-6-1- b La pulvérisation cathodique diode Radiofréquence.....	29
I-6-2 La pulvérisation cathodique triode.....	30
I-6-3 La pulvérisation cathodique magnétron.....	31
I-6-3-a Différents types de magnétrons.....	32
I-6- 4 La pulvérisation cathodique en condition réactive.....	32
I-7 Avantages de la pulvérisation cathodique.....	33
I-8 Seuil de pulvérisation.....	33
I-9 Rendement de la pulvérisation.....	33
I- 10 Croissance des dépôts réalisés par PVD.....	35
I-10-1 La nucléation.....	35
I-10-2 L'interface.....	35
I-10-3 La croissance.....	35
Références chapitre I.....	37
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>GENERALITES SUR LA CORROSION</b>	
II-1 Introduction .....	39

II-2 Modèle de la double couche .....	39
II-3 Les types de corrosion .....	40
II-3-1 La corrosion chimique .....	40
II-3-2 La corrosion électrochimique .....	40
II-3-3 La corrosion biochimique (bactérienne) .....	40
II-3-4 Corrosion avec érosion .....	40
II-4 Les formes de corrosion .....	40
II-4-1 La corrosion généralisée ou uniforme .....	41
II-4-2 La corrosion par piqûres .....	42
II-4-3 La Corrosion galvanique .....	43
II-4-4 La corrosion intergranulaire .....	43
II-4-5 La corrosion caverneuse .....	43
II-4-6 La corrosion sous contraintes .....	44
II-4-7 La corrosion sélective .....	44
II-4-8 Corrosion filiforme .....	44
II-5 Evaluation de la corrosion par des techniques électrochimiques .....	44
II-5-1 Les techniques stationnaires.....	45
II-5-1-1 Suivi du potentiel libre en fonction du temps d'immersion .....	45
II-5-1-2 Les courbes de polarisation .....	44
II-5-1-2-a Méthode des droites de Tafel.....	45
II-5-1-2-b Mesure de la résistance de polarisation $R_p$ .....	46
II-5-2 Les techniques non stationnaires.....	47
II-5-2-1 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	47
II-5-2-1-1 Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	47
II-5-2-1-2 Circuit équivalent .....	49
II-5-2-1-2-a Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie .....	51
II-5-2-1-2-b Adsorption à l'électrode .....	51
II-5-2-1-3 Application de la Spectroscopie d'impédance électrochimique aux revêtements .....	52
Références chapitre II.....	54

### **CHAPITRE III**

#### **LES ALLIAGES Fe-Si**

III-1 Introduction.....	57
III-2 Les propriétés du Fer.....	57
III-3 Les propriétés du silicium.....	57

III-4 Les propriétés d'Azote.....	58
III-5 Diagramme de phase de l'alliage Fe-Si.....	58
III-6 Influence de la teneur en Si sur la résistivité.....	61
III-7 Les tôles magnétiques Fe-Si.....	62
III-8 Les tôles Fe-Si à grains orientés (GO).....	62
III-9 Les tôles Fe-Si à grains non orientés (GNO).....	63
III-10 La corrosion des alliages Fe-Si.....	63
Références chapitre III.....	65

## CHAPITRE IV

### MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

IV -1 Introduction.....	68
IV-2 Dispositif d'élaboration et procédures de dépôts.....	68
IV-2-1 Pulvérisateur monocible.....	68
IV -2-2 Pulvérisateur multicible.....	69
IV -2-3 Choix et préparation des substrats.....	70
IV-2-4 Les revêtements Fe-Si.....	70
IV-2-5 Les revêtements Fe-Si-N.....	72
IV- 3 Techniques de caractérisation.....	73
IV-3-1 Caractérisation par diffraction de rayons X.....	73
IV-3-1-1 La configuration de Bragg Brentano « $\theta-2\theta$ ».....	73
IV-3-2 Le Microscope Electronique à Balayage (MEB ou Scanning Electronic Microscopy-SEM)	74
IV-3-3 Spectroscopie par dispersion d'énergie des photons X.....	76
IV-3-4 Mesure électrique.....	77
IV-3-4-1 Mesure de résistivité par méthode quatre pointes.....	77
IV-3-5 Caractérisation électrochimiques des couches.....	77
IV-3-5-1 Milieu d'étude.....	79
IV-5-2 Technique électrochimique.....	79
IV-5-2-1 Techniques stationnaires.....	79
IV-5-2-1-a Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	79
IV-5-2-1-b Résistance de polarisation.....	79
IV-5-2-1-c Les courbes de polarisations.....	80
IV-5-2-2 Techniques non stationnaires.....	80
IV-5-2-2-a Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	80

**CHAPITRE V**  
**RESULTATS ET DISCUSSIONS**

V - 1 Introduction..... 83

V- 2 Elaboration et caractérisation des dépôts.....83

V- 3 Les dépôts binaires Fe-Si.....83

V-3-1 Homogénéité en épaisseur et en composition .....83

V-3-2 Résultats et discussion .....85

V-3-2-1 Composition chimique.....85

V-3-2-2 La structure des dépôts Fe-Si.....85

V-3-2-3 Diffraction de rayons X des dépôts Fe-Si .....86

V-3-2-4 La résistivité des revêtements Fe-Si.....86

V-3-2-5 Comportement à la corrosion des dépôts Fe-Si .....88

V-3-2-5-1 Milieu d'étude.....89

V-3-2-5-2 Etude du comportement électrochimique des dépôts Fe-Si dans un milieu salin.....89

V-3-2-5-2-a Etude stationnaire.....89

V-3-2-5-2-a-1 Evolution du potentiel de corrosion.....89

V-3-2-5-2-a-2 Courbes de polarisation.....90

V-3-2-5-2-b Etude non stationnaire.....93

V-3-2-5-2-b-1 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....93

V-3-2-5-3 Etude du comportement électrochimique des dépôts Fe-Si dans l'eau douce.....96

V-3-2-5-3-a Etude stationnaire.....96

V-3-2-5-3-a-1 Evolution du potentiel de corrosion.....96

V-3-2-5-3-a-2 Courbe de polarisation.....97

V- 4 Les dépôts ternaires Fe-Si-N.....99

V-4-1 Conditions expérimentales .....99

V-4-2 transfert des espèces métalliques et réactives.....100

V-4-3 Etude structurale des dépôts Fe-Si-N .....101

V-4-4 La résistivité des dépôts Fe-Si-N .....101

V-4-5 Comportement à la corrosion des dépôts Fe-Si-N .....103

V-4-5-1 Etude du comportement électrochimique des dépôts Fe-Si-N dans un milieu salin 103

V-4-5-1-a Etude stationnaire.....103

V-4-5-1-a-1 Suivi du potentiel de corrosion des dépôts Fe-Si-N .....103

V-4-5-1-a-2 Courbes de polarisation des dépôts Fe-Si-N .....	104
V-4-5-1-b Etude non stationnaire.....	107
V-4-5-1-b-1 Spectroscopie d'impédance électrochimique des dépôts Fe-Si-N .....	107
Conclusion du chapitre V.....	109
Références chapitre V.....	110

### **CONCLUSION GENERALE**

Conclusion générale.....	113
--------------------------	-----

## ***LISTE DES TABLEAUX***

### **Chapitre I**

<b>Tableau I.1</b> : Seuil de pulvérisation pour quelque matériau constituant la cible.....	34
---	----

### **Chapitre III**

<b>Tableau III.1</b> : Propriétés physiques et atomiques du Fer et du Silicium.....	58
---	----

### **Chapitre IV**

<b>Tableau IV.1</b> : Les principaux paramètres de dépôt du Fe-Si.....	72
<b>Tableau IV.2</b> : Les principaux paramètres de dépôt du Fe-Si-N.....	72

### **Chapitre V**

<b>Tableau V.1</b> : Composition chimique des éléments constituant les dépôts Fe-Si.....	85
<b>Tableau V.2</b> : Résultats des analyses électrochimiques des alliages binaires Fe-Si dans une solution aqueuse NaCl 3,2%.....	96
<b>Tableau V.3</b> : Résultats des analyses électrochimiques des alliages binaires Fe-Si dans l'eau douce.....	99
<b>Tableau V.4</b> : Pourcentage atomique d'azote dans les dépôts Fe-Si-N.....	100
<b>Tableau V.5</b> : Résultats des analyses électrochimiques des dépôts ternaires Fe-Si-N dans une solution à 3.2% NaCl.....	106

## ***LISTE DES FIGURES***

### **Chapitre I**

<b>Figure I.1</b> : Domaines d'application des plasmas .....	25
<b>Figure I.2</b> : Interaction des ions avec la cible.....	26
<b>Figure I.3</b> : Caractéristique d'une décharge gazeuse.....	27
<b>Figure I.4</b> : La décharge anormale luminescente.....	27
<b>Figure I.5</b> : Schéma de principe du procédé de pulvérisation diode.....	29
<b>Figure I.6</b> : Schéma de principe du procédé de pulvérisation diode radiofréquence.....	30
<b>Figure I.7</b> : Schéma de principe du procédé de pulvérisation triode.....	31
<b>Figure I.8</b> : Configuration d'une cathode magnétron.....	31
<b>Figure I.9</b> : Différents arrangements des aimants pour les magnétrons plans.....	32
<b>Figure I.10</b> : Rendement de pulvérisation suivant la nature de la cible pour $Ar^+$ .....	34

### **Chapitre II**

<b>Figure II.1</b> : Schéma de principe de la double couche à l'interface métal/solution.....	39
<b>Figure II.2</b> : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piquûre.....	42
<b>Figure II .3</b> : Schéma de principe d'une pile de corrosion.....	43
<b>Figure II.4</b> : Extrapolation des droites de tafel.....	46
<b>Figure II. 5</b> : Courbe de polarisation $I = f(E)$ .....	47
<b>Figure II.6</b> : Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	48
<b>Figure II.7</b> : Représentations d'une interface électrochimique en spectroscopie d'impédance électrochimique (a), diagramme de Nyquist(b), ou de Bode (c).....	50
<b>Figure II.8</b> : Impédance d'une interface électrochimique (a) tracé dans le plan complexe (b) Circuit équivalent .....	50
<b>Figure II.9</b> : Diagramme de Nyquist pour une couche de diffusion d'épaisseur infinie.....	51



<b>Figure II.10</b> : Diagramme d'impédance dans le cas des réactions hétérogènes avec adsorption .....	51
<b>Figure II.11</b> : Modèle physique du revêtement parfait, et le circuit électrique équivalent.....	52
<b>Figure II.12</b> : Schéma électrique équivalent d'un système avec revêtement poreux sans interface métal / électrolyte .....	52
<b>Figure II.13</b> : Schéma électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal .....	53
<b>Figure II.14</b> : Schéma électrique équivalent d'un système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière.....	53

### Chapitre III

<b>Figure III.1</b> : Diagramme d'équilibre de l'alliage Fe-Si.....	59
<b>Figure III.2</b> : Partie du diagramme binaire Fe-Si (entre 0 et 50 at.% de Si).....	60
<b>Figure III.3</b> : La position de Si dans l'alliage Fe-Si.....	61
<b>Figure III.4</b> : Evolution de la résistivité en fonction de la teneur en Si des revêtements Fe-Si.....	62

### Chapitre IV

<b>Figure IV.1</b> : Dispositif de pulvérisation cathodique magnétron à une seule cible.....	69
<b>Figure IV.2</b> : Dispositif de pulvérisation cathodique magnétron multi cibles.....	71
<b>Figure IV.3</b> : a)Enceinte de dépôt par PVD b) Positions des cibles (4 cibles) dans un réacteur.....	71
<b>Figure IV.4</b> : Schéma de principe du diffractomètre.....	74
<b>Figure IV.5</b> : Schéma de fonctionnement d'un MEB.....	75
<b>Figure IV.6</b> : Interaction faisceau électronique-échantillon.....	76
<b>Figure IV.7</b> : Spectre d'analyse EDX d'un revêtement Fe-Si.....	77
<b>Figure IV.8</b> : Schéma de principe d'un montage à trois électrodes.....	78
<b>Figure IV .9</b> : Installation du système de mesure électrochimique.....	78

### Chapitre V

<b>Figure V.1</b> : Evolution de l'épaisseur en fonction de la distance à l'axe du porte substrat.....	84
<b>Figure V.2</b> : Evolution de la teneur en silicium en fonction de la distance à l'axe du	

substrat .....	84
<b>Figure V.3:</b> Micrographie MEB donnant l'aspect d'un dépôt de 4 at.% Si sur substrat en acier.....	85
<b>Figure V.4 :</b> Diffractogrammes des rayons X des alliages binaires Fe-Si.....	87
<b>Figure V.5:</b> Evolution de la résistivité des dépôts Fe-Si en fonction de la teneur en Silicium.....	88
<b>Figure V.6:</b> Potentiel d'abandon du dépôt Fe-Si (9.7 at.% Si) dans une solution aqueuse NaCl.....	90
<b>Figure V.7:</b> Superposition des courbes de polarisation potentiodynamiques après deux heures d'immersion dans une solution aqueuse 3,2% NaCl , T=25°C, aérée (a) pour les structures cristallines (b) pour les dépôts amorphes.....	92
<b>Figure V.8:</b> Evolution de la vitesse de corrosion des dépôts Fe-Si en fonction de la teneur en silicium dans une solution 3.2% NaCl.....	93
<b>Figure V.9 :</b> Diagramme d'impédance électrochimique des alliages binaires Fe-Si dans le plan de Niquist obtenus (a) pour les structures cristallines (b) pour les structures amorphes.....	94
<b>Figure V.10 :</b> Circuit électrique permettant la modélisation des spectres d'impédance.....	95
<b>Figure V.11 :</b> Evolution du potentiel libre en fonction du temps des dépôts à 38 at. %Si dans un milieu d'eau douce.....	97
<b>Figure V.12 :</b> Superposition des courbes de polarisation dans l'eau douce après deux heures d'immersion.....	98
<b>Figure V.13 :</b> Evolution de la vitesse de croissance des dépôts Fe-Si-N en fonction du débit de N <sub>2</sub> introduit dans le réacteur .....	122
<b>Figure V.14 :</b> Evolution de la teneur en N en fonction du débit de gaz réactif N <sub>2</sub> .....	101
<b>Figure V.15 :</b> Diffractogrammes DRX des dépôts de Fe-Si-N.....	102
<b>Figure V.16:</b> Evolution de la résistivité des dépôts Fe-Si-N en fonction de la teneur en azote.....	103
<b>Figure V.17:</b> Evolution du potentiel libre des dépôts Fe-Si-N en fonction du temps en milieu salin 3.2% NaCl.....	105

<b>Figure V.18:</b> Superposition des courbes de polarisation des dépôts Fe-Si-N .....	105
<b>Figure V.19 :</b> Evolution de la vitesse de corrosion des dépôts Fe-Si-N en fonction de la teneur en Azote dans une solution de 3.2% NaCl. . . . .	106
<b>Figure V.20 :</b> Diagramme d'impédance électrochimique dans le plan de Niquist de la teneur en azote obtenu pour les films ternaires Fe-Si-N.....	108
<b>Figure V.21 :</b> Evolution de la résistance de transfère de charge des dépôts Fe-Si-N en fonction de la teneur en Azote dans une solution de 3.2% NaCl.....	108

# ***INTRODUCTION GENERALE***

## ***INTRODUCTION GENERALE***

Parmi les activités regroupées sous le terme traitement de surface, la technique des couches minces est largement utilisée à l'échelle industrielle. En particulier, les procédés utilisant la technologie plasma, présentent un intérêt grandissant dans la mesure où ils sont considérés comme une technologie propre, par rapport aux procédés électrochimiques qui nécessitent un retraitement des bains.

Les techniques d'élaboration de couches minces peuvent se diviser en deux familles : les procédés par voie chimique en phase vapeur (CVD) et les procédés par voie physique en phase vapeur (PVD), parmi ces derniers, la pulvérisation cathodique magnétron permet, sur des substrats variés, la synthèse de revêtements possédant de hautes performances et particulièrement adaptés à la protection des surfaces soumises à des sollicitations extérieures sévères.

Selon la nature des sollicitations (agression corrosive, frottement, fatigue, usure abrasive, usure adhésive), le choix du type de revêtement, en relation avec la nature du substrat, conditionne la tenue et la longévité du composite en fonctionnement. Cependant, il n'est pas toujours possible d'obtenir avec un seul et même matériau toutes les propriétés requises par son utilisation. Des techniques se développent de plus en plus actuellement. Ces techniques comprennent la co-pulvérisation cathodique magnétron et la pulvérisation réactive, qui nous avons utilisé pour préparer des couches minces binaires Fe-Si et ternaires Fe-Si-N.

L'alliage fer-Silicium est un matériau très important qui est largement utilisé dans les circuits électroniques et magnétiques, et jouissent d'un excellent rapport qualité et prix. Ce succès est dû aux propriétés particulières qu'un ajout de silicium au fer.

L'objectif de ce travail est d'élaborer et caractériser des couches minces binaires Fe-Si et ternaires Fe-Si-N (caractérisation structural et comportement à la corrosion).

Des revêtements binaires Fe-Si avec des teneurs en Si allant de 0 à 38 at.% sont élaboré par la co-pulvérisation cathodique, et des revêtements ternaires Fe-Si-N par pulvérisation réactive de l'alliage binaire Fe-Si qui contient environ 30 at.% Si par rapport au Fer en ajoutant des pourcentages d'azote variable. Les conditions expérimentales (telles que la pression, la

polarisation des cibles et du substrat et la distance de tir) devront être ajustées afin d'obtenir les revêtements les plus homogènes possible en épaisseur et en composition.

Cette thèse s'articule autour de cinq chapitres :

Une étude bibliographique ainsi que des rappels sur la pulvérisation cathodique (Chapitre I), la corrosion (chapitre II) et les alliages binaires Fe-Si (Chapitre III).

Dans le quatrième chapitre, nous avons présenté le dispositif expérimental, puis nous avons décrits les différentes techniques de caractérisation mise en œuvre pour ce travail.

Le dernier chapitre est consacré à la caractérisation structurale, microstructurale et au comportement à la corrosion des systèmes binaires Fe-Si et ternaires Fe-Si-N.

Le travail sera clôturé par une conclusion générale qui résume toutes les informations acquises durant cette étude.

***CHAPITRE I***  
***LA PULVERISATION CATHODIQUE***

## **CHAPITRE I**

### **LA PULVERISATION CATHODIQUE**

#### **I-1 Introduction**

La pulvérisation cathodique magnétron est l'une des techniques de dépôt par voie sèche. La synthèse d'un dépôt par ce procédé se déroule en trois grandes étapes : la création d'une vapeur par extraction d'atomes à partir d'une source solide (cible), son transfert par le plasma vers le substrat et enfin la condensation de cette vapeur sur le substrat [1-2]. Selon le mode de génération du plasma et la nature du matériau cible, Il existe plusieurs types de systèmes de pulvérisation cathodique: diode DC, diode RF, triode, triode magnétron,

#### **I-2 Historique :**

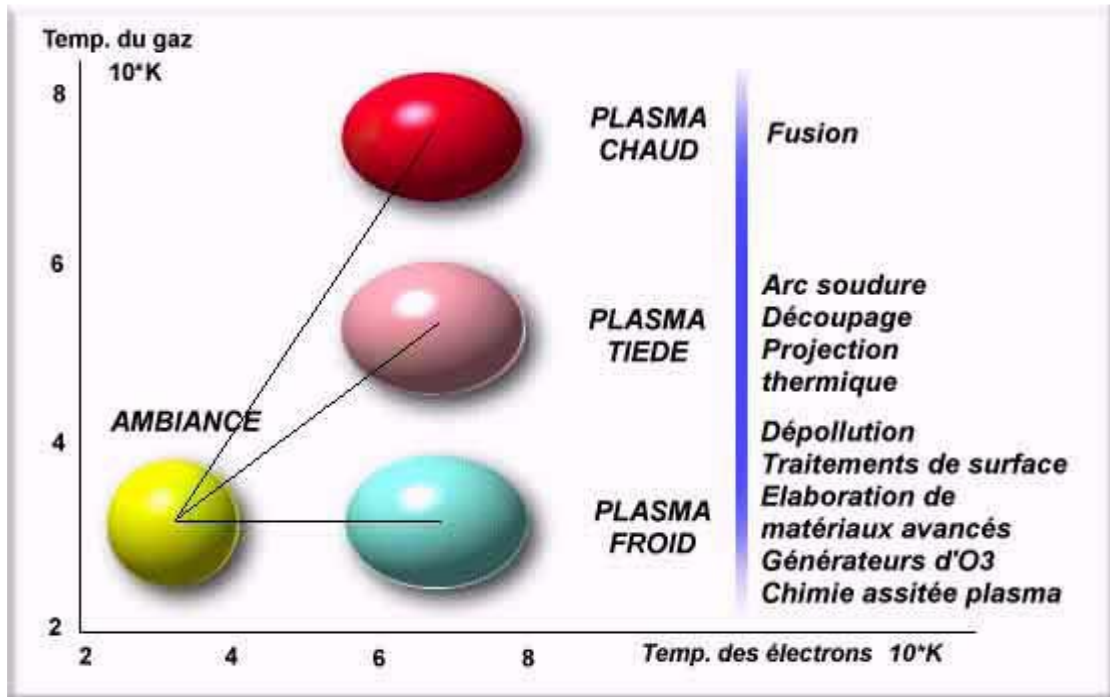
Groves est le premier à mentionner ce procédé en 1852 [3-4]. En 1877, les dépôts par pulvérisation ont été étudiés par Wright et Edison a breveté des dépôts par pulvérisation d'argent sur des cylindres de cire photographique en 1904 [5]. Le développement des équipements radar pendant la seconde guerre mondiale a conduit au développement de la technologie la plus largement utilisée aujourd'hui, la pulvérisation planaire. La pulvérisation est utilisée dans de nombreux domaines de l'industrie (microélectronique, industrie mécanique) et offre un grand potentiel de développement dans la synthèse des nanomatériaux [6].

#### **I-3 Plasmas froids :**

Un plasma froid est un milieu ionisé obtenu par l'excitation d'un gaz sous l'effet d'une décharge électrique (généralement sous un vide primaire) . On obtient ainsi un mélange constitué généralement de molécules neutres, des ions négatifs et positifs, des électrons, des espèces excitées et des espèces radicalaires. On dit que ce plasma est froid car c'est un milieu hors équilibre thermodynamique où la température du gaz reste proche de la température ambiante.

Les applications de plasma froid sont liées à l'effet de la température, on les trouve surtout dans les domaines de fabrication de couches minces (permet d'obtenir toutes types de dépôt : oxydes, nitrures...), la décontamination, la gravure,... Figure I.1.





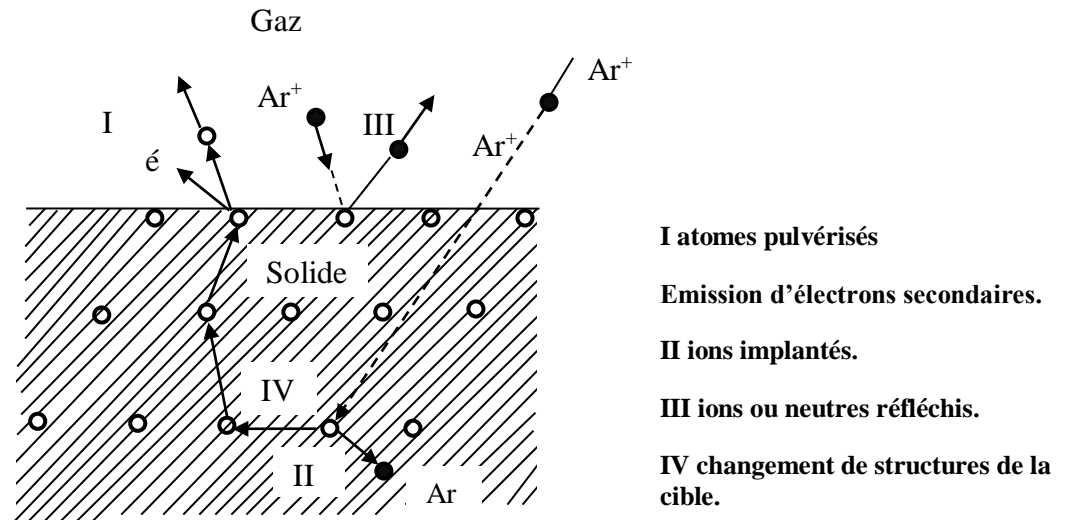
*Figure I.1 : Domaines d'application des plasmas [7].*

#### **I-4 Mécanisme de la pulvérisation :**

Dans la pulvérisation cathodique, un solide (cible) est bombardé d'ions d'une énergie suffisante pour extraire des atomes dans un vide partiel, qui peuvent ensuite être déposés sur un substrat. La pulvérisation cathodique se produit généralement par une collision en cascade dans les couches de surface du matériau cible sous forme de transfert d'impulsion entre les ions bombardant et les atomes de la cible ce qui permet l'éjection de ceux-ci afin d'être recueillis sur le substrat. D'une manière générale, si un ion  $Ar^+$  entre en collision avec un atome de la surface de la cible Figure I.2, il peut être :

- 1) Réfléchi sous sa forme originelle, ou sous la forme d'un atome neutre Ar, qui a perdu beaucoup d'énergie (III).
- 2) Adsorbé à la surface de la cible ; un atome de la cible se trouve alors éjecté par effet mécanique, de même qu'un ou plusieurs électrons secondaires qui vont entretenir le plasma (I).
- 3) Absorbé en profondeur dans la cible (II).

- 4) Les ions très énergétiques peuvent se déposer dans les couches superficielles de la cible et peuvent également modifier la structure cristalline de manière très localisée et éjecter un atome de la cible (IV et I).



*Figure I.2: Interactions des ions avec la cible [8].*

### **I-5 Les régimes de décharges :**

Le mécanisme de passage de courant dans un gaz est appelé décharge électrique. A partir de la Figure I.3, on peut voir qu'il existe trois grands régimes de décharges en fonction de la densité de courant :

**I-5-a La décharge de Townsend : (zone 1)** C'est une région non lumineuse caractérisée par une très faible densité ionique, elle est utilisée principalement dans les jauges à ionisation.

**I-5-b La décharge lumineuse : (zone 2 et 3)** Elle se compose de deux zones : la décharge normale et la décharge anormale. Le taux d'ionisation est faible environ 1%, en pulvérisation, on utilise la décharge anormale qui combine une importante densité de courant ( $1 \cdot 10^{-1} \text{A/cm}^2$ ) et une tension élevée qui donne une énergie élevée aux ions.

**I-5-c Le régime d'arc : (zone 4)** Intensité lumineuse très élevée, taux d'ionisation élevé supérieur à 10%. Il utilise une très grande densité de courant, sa température est élevée et il est utilisé surtout en soudure ou en métallurgie. Le régime d'arc est très instable donc rarement utilisé dans le vide où ce genre de phénomène est très destructeur aux alimentations électriques.

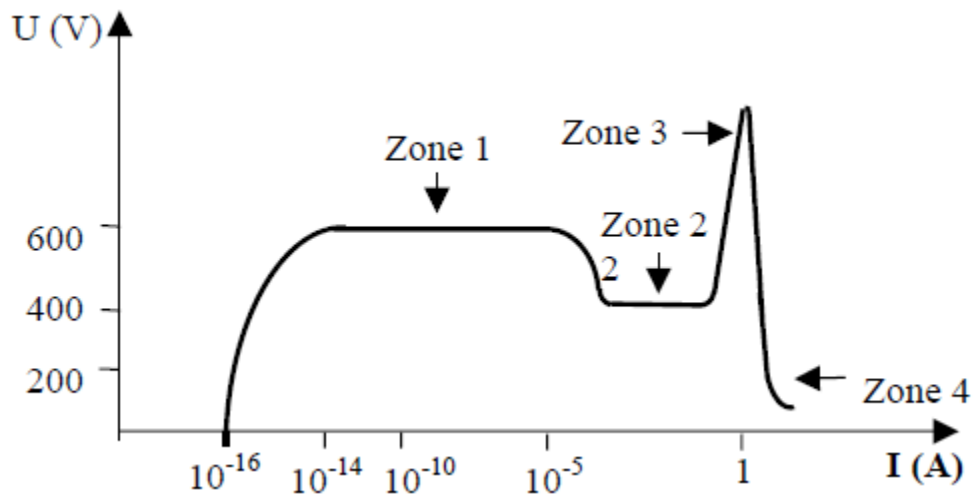


Figure I.3 : Caractéristiques d'une décharge gazeuse [8].

Examinons maintenant la décharge anormale lumineuse près de la cathode magnétron  
Figure I.4 :

Elle se compose de trois zones caractéristiques :

- \*La gaine cathodique (espace noir ou zone sombre (E)).
- \*La zone de lumière négative (L).
- \*La zone lumineuse de plasma (P).

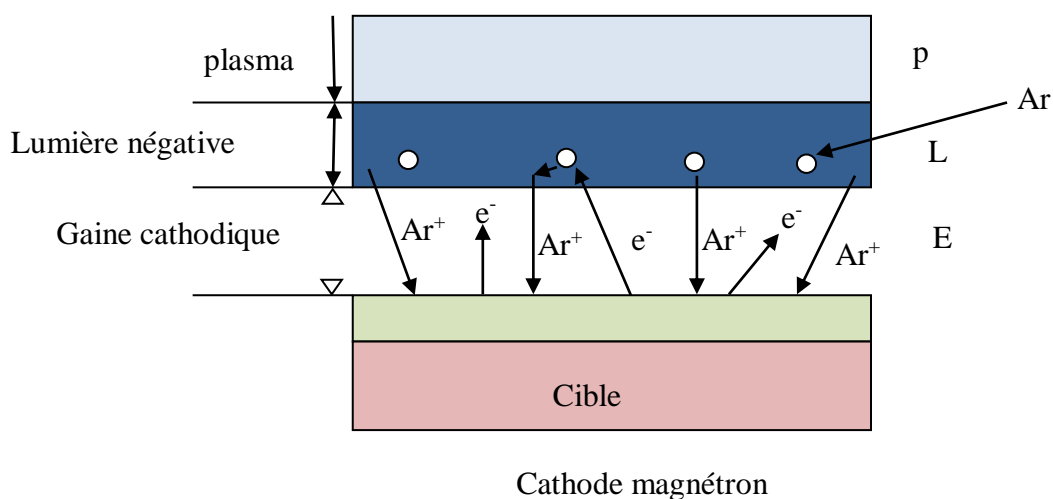


Figure I.4 : La décharge anormale lumineuse [9].

**La gaine cathodique:**

Dans cette zone la cathode émet des électrons trop énergétiques, ceux-ci produisent des ions  $\text{Ar}^+$  selon la réaction :  $e^- + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + 2 e^-$ .

Ces électrons (trop énergétiques) ne peuvent pas se recombiner avec des ions. Donc Il n'ya pas de luminescence et cette zone reste sombre.

#### **La zone de lumière négative :**

Dans cette zone les ions se neutralisent selon la réaction :  $\text{Ar}^+ + e^- \rightarrow \text{Ar}$

Une lumière intense est émise et les électrons secondaires trop énergétiques émis par la gaine cathodique ionisent les atomes Ar en ions  $\text{Ar}^+$ . La densité d'ions est très élevée, environ 10 à 100 fois plus importante que la zone plasma.

#### **La zone de plasma luminescente :**

Il s'agit d'une zone qui est lumineuse portée à un très faible potentiel appelé potentiel de plasma. Dans cette zone, le déplacement des électrons et des ions est du à l'agitation thermique.

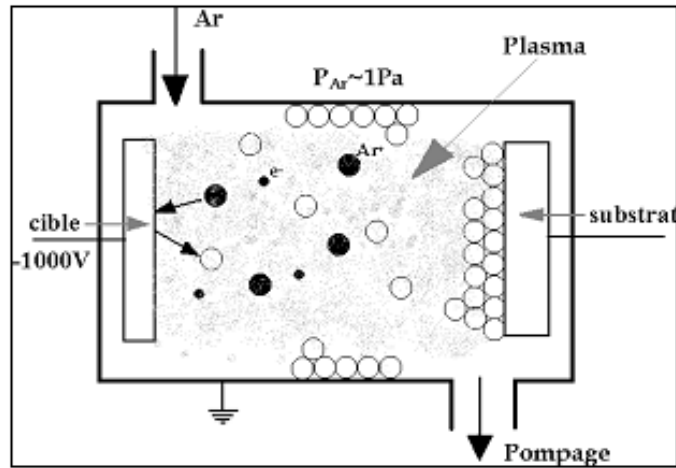
Le courant ne contribue pas donc au déplacement, c'est pourquoi les atomes neutres, diffusent presque librement dans tout le volume de l'enceinte. Les jauges de mesure reçoivent également ce flux même si elles sont situées en dehors du plasma.

### **I-6 Systèmes de pulvérisation :**

#### **I-6-1 La pulvérisation cathodique diode :**

##### **I-6-1-a La pulvérisation cathodique diode continu :**

C'est la méthode la plus simple Figure I.5. Après avoir fait le vide dans l'enceinte, on injecte une quantité d'argon pour atteindre une pression d'environ  $10^1$  à  $10^{-2}$  mbar. On applique alors un courant continu entre la cathode et l'anode pour crée le plasma. Le gaz Ar s'ionise en  $\text{Ar}^+$ , ce phénomène est visualisé par l'apparition d'une décharge dite électroluminescente. En raison du potentiel négatif de la cible, les ions  $\text{Ar}^+$  se précipitent vers la cible et la heurtent à grande vitesse. Lors des collisions et du transfert de quantités de mouvements, les atomes de la cible ainsi que les électrons secondaires qui entretiennent le plasma sont expulsés. Les atomes éjectés se condensent sur les surfaces qu'ils rencontrent, et le dépôt prend naissance.

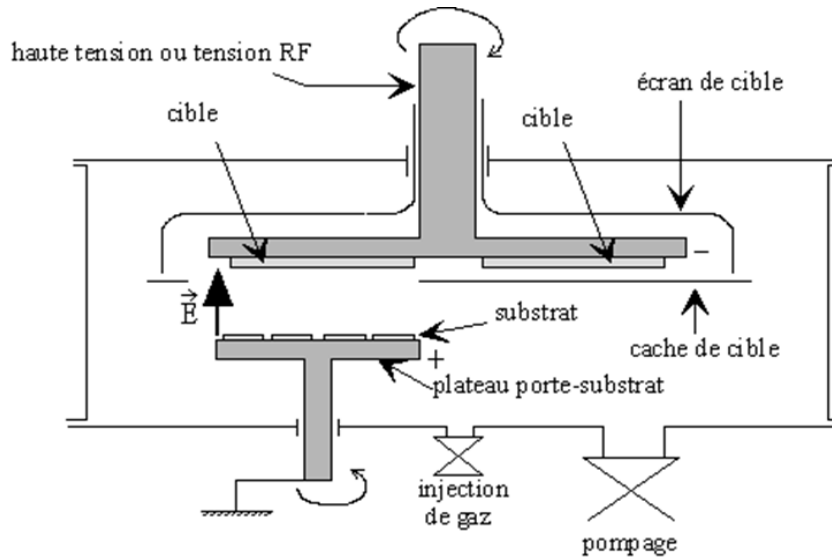


*Figure I.5 : Schéma de principe du procédé de pulvérisation diode [10].*

### **I-6-1-b La pulvérisation cathodique diode Radiofréquence :**

Le dispositif diode continue, il est efficace seulement pour les matériaux conducteurs. En effet il se forme très rapidement à la surface de la cible une zone de charges d'espace qui arrête le processus de pulvérisation. Pour éviter ce problème il faut décharger la cathode et travailler en courant alternatif Figure I.6. Cependant, jusqu'à des fréquences de l'ordre de 50 kHz, les ions restent suffisamment mobiles pour atteindre les électrodes à chaque moitié de cycle : le substrat et la cible sont alternativement pulvérisés et le transport global de matière est nul. Cependant, à haute fréquence (HF), trois nouveaux phénomènes apparaissent :

1. le caractère isolant des matériaux placés aux électrodes n'empêche plus le passage du courant.
2. les électrons oscillant dans le champ haut fréquence acquièrent suffisamment d'énergie pour provoquer une ionisation efficace du plasma.
3. les ions, plus lourds, restent pratiquement immobiles dans le champ HF et ne devraient donc pas provoquer de pulvérisation.



*Figure I.6 : Schéma de principe du procédé de pulvérisation diode radiofréquence.*

### **I-6-2 La pulvérisation cathodique triode :**

Dans le procédé diode DC ou RF, le plasma est produit au moyen d'une décharge à cathode froide. Ce procédé de production des ions exige l'utilisation de tensions relativement élevées ce qui est un inconvénient dans certains cas. De plus il n'y a pas assez d'électrons pour ioniser le plasma. Dans le système de pulvérisation cathodique triode, présenté dans la Figure I.7, on produit la décharge au moyen d'électrons émis à partir d'une cathode chaude et accélérés dans un champ électrique créé par une anode qui est un cylindre porté à un potentiel d'environ +150 volts.

La cathode est un filament de tungstène chauffé par effet Joule à une température de l'ordre de 2500 °C.

La cathode est un filament de tungstène chauffé par effet Joule à une température de l'ordre de 2500 °C.

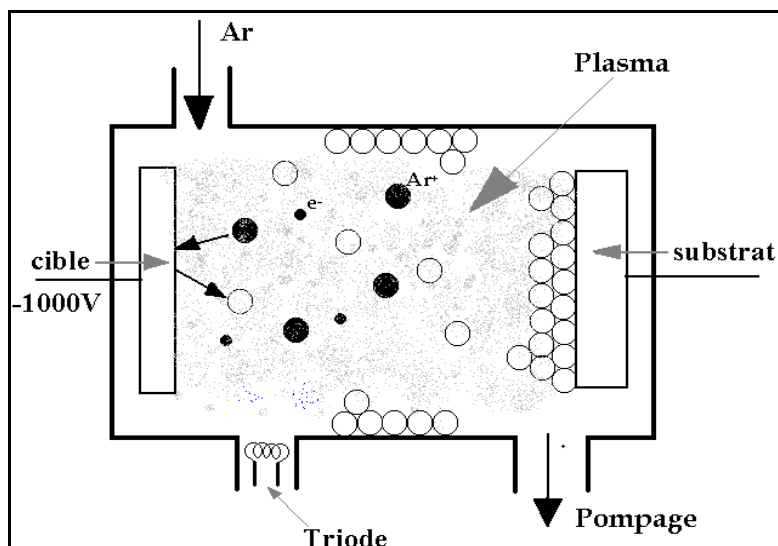


Figure I.7: Schéma de principe du procédé de pulvérisation triode [10].

### I-6-3 La pulvérisation cathodique magnétron :

Dans la pulvérisation simple certains électrons ne rencontrent pas les molécules de gaz s'écartant vers l'anode au lieu de la cathode. Pour augmenter les chances d'ioniser les atomes de gaz près de la cathode, un champ magnétique est appliqué perpendiculairement au champ électrique grâce à des aimants permanents autour de la cible Figure I.8. Les électrons sont plus attirés par le champ magnétique des aimants, car ils sont plus proches de celui-ci que de l'Anode. Ainsi il y a plus de collisions entre le gaz et les électrons (qui sont proches de la cible) et on obtient un plasma avec une pression moins élevée.

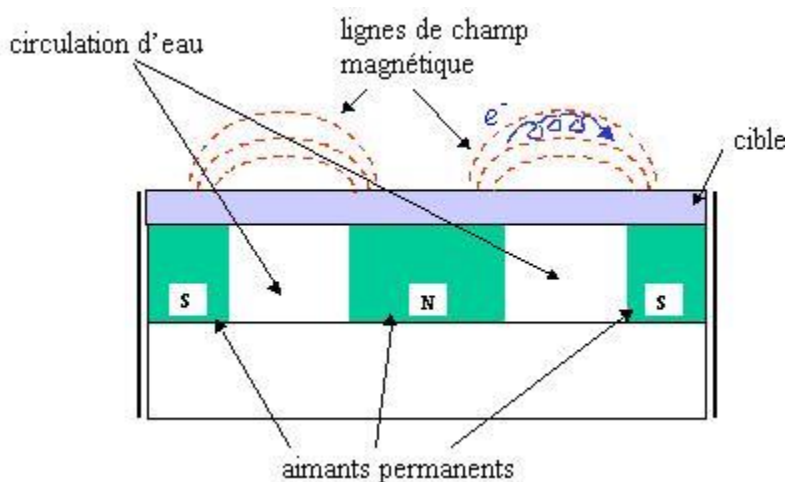


Figure I.8 : Configuration d'une Cathode magnétron.

### I-6-3-a Différents types de magnétrons :

Les différents types de cathodes magnétron sont représentés dans la Figure 1.9. Le champ magnétique des aimants permanents utilisés dans les magnétrons est généralement compris entre 200 et 500 Gauss. Dans cette figure, on distingue deux dispositifs : un dispositif compensé, dans lequel toutes les lignes de champ magnétique se ferment en surface de la cathode, si non le dispositif est non compensé.

Les cathodes magnétron non compensées peuvent être classées en deux types :

Type I : la disposition des aimants dans ce cas dévie les électrons sortant de la cathode.

Type II : la disposition des aimants confine les électrons au milieu de la cathode et les guides vers l'anode.

Le courant ionique qui s'écoule vers l'anode reliée à la masse suivant le type I est plus grand que le courant électronique, pour le type II c'est le contraire [7].

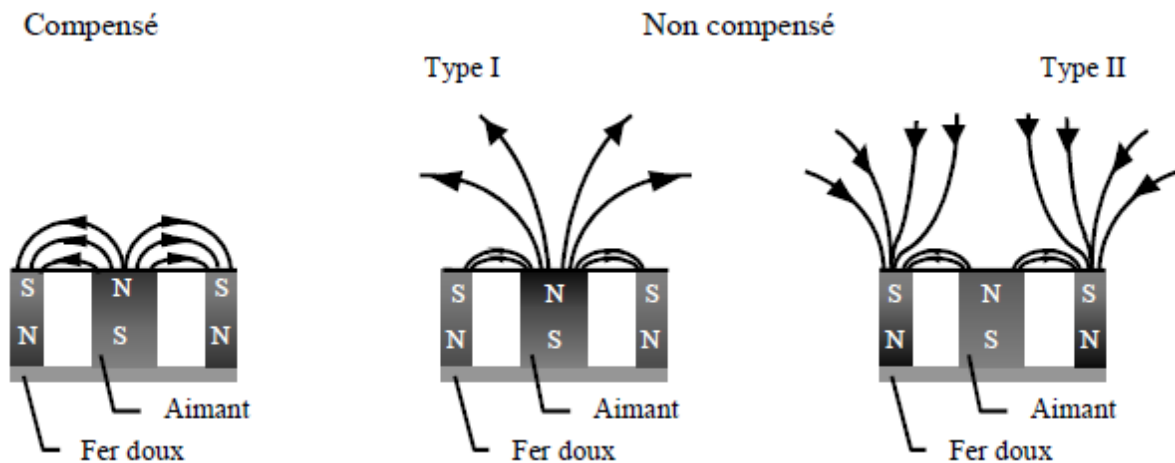


Figure 1.9 : Différents arrangements des aimants pour les magnétrons plans [7].

### I-6-4 La pulvérisation cathodique en condition réactive :

Cette technique consiste à pulvériser une cible métallique en présence d'un gaz rare (Argon) et d'un gaz réactif comme :  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ , afin de faire croître des oxydes, des nitrures ou des carbures respectivement.

Les collisions des atomes réactifs et des électrons présents dans le plasma permet la dissociation ( $N_2 \rightarrow 2N$ ), l'excitation ou l'ionisation ( $CH_4 + e \rightarrow CH_4^+ + 2e$ ) du gaz réactif. Les espèces créées par la dissociation peuvent réagir avec les différentes surfaces qu'elles rencontrent. Les espèces réactives poly atomiques ( $N_2$  par exemple) introduites dans le réacteur peuvent également être dissociées et absorbées sur une surface réceptrice



(substrat et parois) par collisions avec les atomes pulvérisés. Cet effet appelé effet Getter occupe une place importante dans le processus de pulvérisation réactive. Ce processus est prépondérant sur les surfaces réceptrices pour de faibles pressions partielles de gaz réactif. Naturellement les surfaces les moins exposées au flux de métal sont saturées en éléments réactifs.

### **I-7 Avantages de la pulvérisation cathodique :**

Parmi les avantages de la pulvérisation cathodique, nous citons :

- ▶ C'est une technique simple à mettre en œuvre.
- ▶ Dépôts de tous types de matériaux (métaux, diélectriques, composés réfractaires, alliages ...)
- ▶ Bonne adhérence des dépôts.
- ▶ Bon pouvoir de recouvrement.
- ▶ Faible porosité de la couche.
- ▶ Homogénéité de la couche.

### **I-8 Seuil de pulvérisation :**

C'est la quantité d'énergie minimale nécessaire pour expulser un atome de la cible. Ce seuil dépend de la nature du matériau constituant la cible ainsi que des ions incidents (dans notre cas  $Ar^+$ ). Il varie de 5 à 40 eV pour la plupart des métaux, par exemple le seuil de pulvérisation pour le Fer dans un plasma d'argon est 20 eV Tableau I.1.

### **I-9 Rendement de la pulvérisation :**

Le rendement de la pulvérisation se définit comme le nombre d'atome pulvérisés sur le nombre d'ions incidents. Ce rendement dépend de:

- Gaz utilisé : plus le gaz est lourd, plus le rendement est meilleur.
- La nature du matériau cible.
- L'énergie des ions incidents.
- L'angle d'incidence des ions.

La Figure I.10 représente le rendement de pulvérisation de quelques matériaux fréquemment utilisés en technique du vide.

Masse atomique	La cible	Ne	Ar	Kr	Xe
27	Al	13	13	15	18
48	Ti	22	20	17	18
63.5	Cu	17	17	16	15
59	Co	20	25	22	22
91	Zr	23	22	18	25
184	W	35	33	30	30
56	Fe	22	20	25	23
52	Cr	22	22	18	20
59	Ni	23	21	25	20
96	Mo	24	24	28	27

Tableau I.1 : Seuil de pulvérisation pour quelque matériau constituant la cible [11].

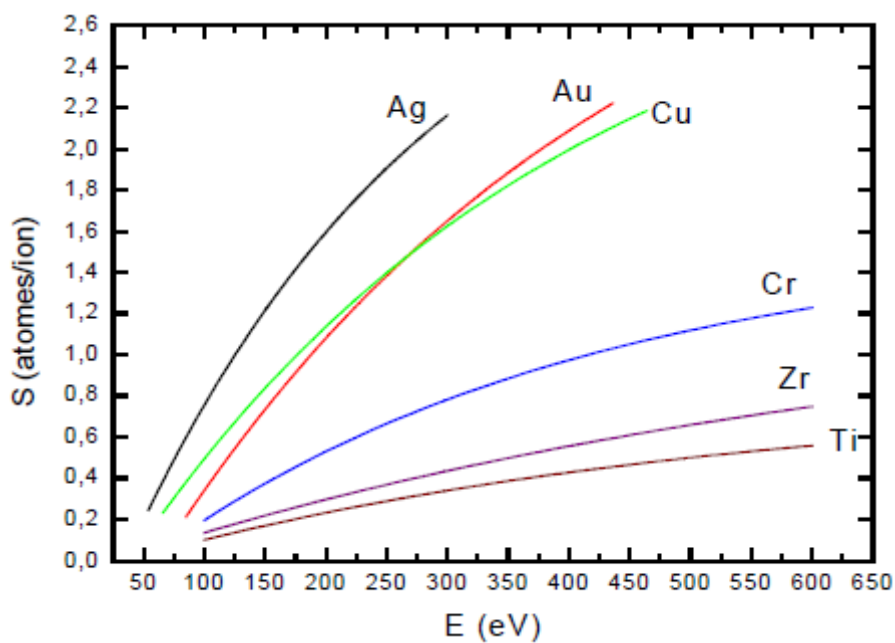


Figure I.10: Rendement de pulvérisation suivant la nature de la cible pour  $Ar^+$  [7].

## **I- 10 Croissance des dépôts réalisés par PVD :**

Les processus de germination et de croissance des dépôts réalisés par condensation d'une phase vapeur sur un substrat déterminent leur microstructure et leur morphologie et donc leurs propriétés physiques et physico-chimiques.

Les principales étapes de la formation d'un film mince sont :

### **I-10-1 La nucléation (germination):**

Les espèces pulvérisées qui atteignent le substrat sont adsorbées par sa surface, ils se déplacent et interagissent entre elles pour former ce que l'on appelle clusters. Ces clusters également appelés nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôts, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique. Ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie.

### **I-10-2 L'interface :**

Les nuclei croissent en nombre ainsi qu'en taille jusqu'à ce qu'une densité de nucléation maximale soit atteinte. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nuclei (aussi appelés îlots) dépendent d'un certain nombre de paramètres comme l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption de la diffusion thermique, de la température, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par rapport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire.

### **I-10-3 La croissance :**

Dans cette étape les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands possède la terminologie d'agglomération et est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Les plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. A ce stade, la structure du film passe d'îlots discontinus à des réseaux poreux. Le remplissage des canaux et des trous crée un film continu.

## Références chapitre I :

- [1] J-J. Bessot, Technique de l'ingénieur, M 1657.
- [2] Presses S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, M. Mazille, « Revêtements et Traitements de Surface », Polytechniques et Universitaires Romande, (1999), 355-382.
- [3] W. R. Grove, phil,Trans, Royal Soc. London, 142, 87(1852).
- [4] J. A. Thornton, J. E. Greene, [dan:] Handbook of Deposition Technologies for films and coatings, 2<sup>e</sup> edition, R.F. Bunshah (éditeur), Noyes publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A, (1994), P. 249.
- [5] D. Mattox, Handbook of physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Noyes, Westwood, New Jersey, U.S.A., (1998).
- [6] K. WASA, Bull. Mater. Sci. 16, 643 (1993).
- [7] Saïd Agouram, « Caractérisation de couches minces d'oxynitrides de chrome produites par pulvérisation cathodique réactive en présence d'air : influence de la vapeur d'eau contenue dans du plasma », Thèse de doctorat, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix Rue de Bruxelles 61, B-5000 Namur, Septembre (2003).
- [8] Y. Crass in, « La pulvérisation cathodique : obtenu des couches minces », Alcatel Cit, Annecy.
- [9] C. Manasterski, « La pulverization cathodique industrielle », livre francais: 1<sup>re</sup>édition ; Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, (2005).
- [10] D. Wicaksana, A. Kobayashi et A. Kinbara, « Process Effects on Structural Proprieties of TiO<sub>2</sub> Thin Films by Reactive Sputtering », J. Vac.Sci. Technol., A, Vol.10, No4, (1992), 1479-1483.
- [11] S.Audisio, M. Caillet, A. Galerie, H. Mazielle « Revêtement et traitements de surface »Fonctionnalités, durabilité, procédés.

***CHAPITRE II***  
***GENERALITES SUR LA CORROSION***

## **CHAPITRE II**

### **GENERALITES SUR LA CORROSION**

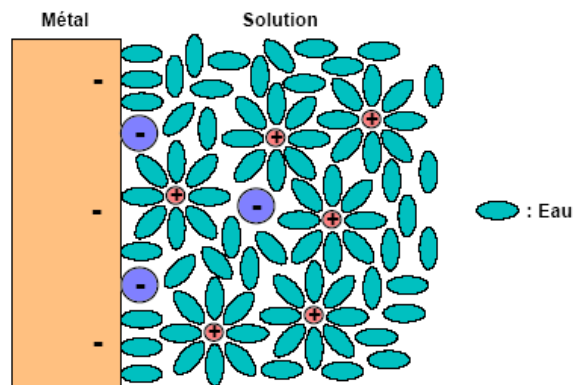
#### **II-1 Introduction :**

La corrosion d'un métal est la détérioration progressive du matériau causée par une interaction physico-chimique entre le matériau et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, etc.) Evans puis WAGNER et TRAUD ont été les premiers à définir la corrosion en présence d'une phase liquide comme un processus électrochimique.

#### **II-2 Modèle de la double couche :**

La corrosion des métaux en milieu aqueux implique des réactions entre le métal et la solution, qui se produisent à l'interface entre les deux milieux Figure II.1, le métal contient des électrons libres qui sont mobiles et peuvent quitter le métal.

La densité électronique est répartie de telle sorte que la charge électronique ne soit pas uniforme sur quelques dixièmes de nanomètres en surface, épaisseur dans laquelle s'effectuent les échanges électroniques de tous les phénomènes électrochimiques. L'accumulation d'ions sur cette interface modifie les propriétés électriques locales formant une capacité  $C_{dc}$  appelée de double couche. L'interface métal/solution présente une résistance à l'échange d'électrons, appelée résistance de transfert de charge  $R_t$ . Ces deux grandeurs fondamentales sont accessibles par spectroscopie d'impédance électrochimique [1].



*Figure II.1 : Schéma de principe de la double couche à l'interface métal/solution [2].*

### **II-3 Les types de corrosion :**

Généralement, on peut dire que la corrosion peut survenir après divers processus, chacun caractérisant un type de corrosion [3,4].

#### **II-3-1 La corrosion chimique :**

La corrosion chimique est une réaction entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. L'oxydation de l'acier ordinaire par l'oxygène de l'air à haute température est un exemple d'une corrosion chimique.

#### **II-3-2 La corrosion électrochimique :**

On appelle corrosion électrochimique une réaction entre la surface d'un matériau et un électrolyte liquide. Cette réaction est accompagnée de la formation d'une pile qui est le siège de circulation de courant électrique.

#### **II-3-3 La corrosion biochimique (bactérienne) :**

C'est une corrosion accompagnée d'érosion mécanique, c'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque les métaux.

#### **II-3-4 Corrosion avec érosion :**

Dans ce cas les produits de corrosion forment un dépôt continu et adhérent à la surface du métal. Généralement ils ralentissent la vitesse de corrosion. Ce dépôt peut être éliminé en certains points par usure, il y a accélération de la corrosion parce que la surface du métal est exposée.

### **II-4 Les formes de corrosion :**

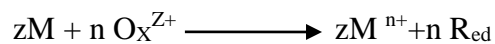
Plusieurs formes de corrosion peuvent être dénombrées, caractérisées par des modifications de propriétés physiques du métal [5,6].



#### II-4-1 La corrosion généralisée ou uniforme :

C'est la forme la plus commune. Elle se traduit par une attaque régulière sur toute la surface d'un métal, alors ce dernier est dans un état actif. La vitesse de corrosion est non linéaire, elle est exprimée en perte de masse ou en perte d'épaisseur.

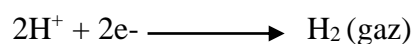
La combinaison d'une ou plusieurs réactions d'oxydation d'un métal ou alliage, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution, conduit à l'obtention d'un potentiel (mixte) de corrosion, également appelé potentiel libre. La totalité de la surface du métal prend cette valeur du potentiel qui est le siège d'une corrosion généralisée (hypothèse de Wagner-Taurde), décrite par la réaction suivante :



M désigne le métal et  $\text{M}^{\text{n}+}$  l'ion correspondant ;  $\text{O}_x^{\text{Z}+}$  l'oxydant et  $\text{R}_{\text{ed}}$  désigne l'espèce réductrice associé.

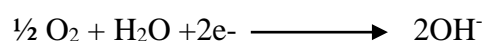
La réaction anodique correspond à la dissolution du métal :  $\text{M} \longrightarrow \text{M}^{\text{n}+} + \text{né}$

Le cation dissout peut ensuite se présenter sous différentes formes ou encore former des liaisons plus complexes. La réaction cathodique, quant à elle, varie suivant la nature des espèces oxydantes présentes en solution. Le phénomène cathodique le plus fréquemment rencontré est la réaction de réduction du proton  $\text{H}^+$  (ou  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) en milieu acide :

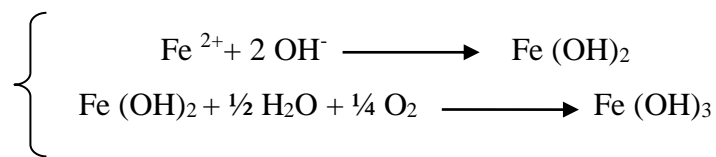


La corrosion se développe infiniment tant qu'elle n'est pas limitée par l'appauvrissement en protons aux pH élevés, ou par la saturation du milieu au voisinage de la surface, en ions  $\text{Fe}^{2+}$ , qui entraîne la formation d'un dépôt protecteur par précipitation d'hydroxyde ferreux aux pH basiques et limite en général la corrosion.

Dans les solutions aqueuses aérées peu acides, neutres ou basiques, la réaction cathodique la plus importante est la réduction de l'oxygène dissous :



Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  de la réaction anodique s'hydrolysent pour former de l'hydroxyde ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  selon :



Le composé  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  qui se forme est alors très peu soluble et les produits de corrosion peuvent s'accumuler à la surface des métaux. A la suite de la formation de ces dépôts de produits de corrosion, les conditions locales sont considérablement modifiées et le mécanisme d'endommagement peu évalué.

#### II-4-2 La corrosion par piqûres :

Elles se localisent en certains points de la surface métallique et provoquent des piqûres. Ce type de corrosion est provoqué par certains anions, notamment les halogénures (tels que le chlorure), sur les métaux protégés par un film mince d'oxyde. Des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre sont généralement générées. La corrosion par piqûres affecte particulièrement les métaux ou les alliages passivés.

D'après la Figure II.2, la corrosion par piqûre comprend au moins deux étapes: L'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la propagation.

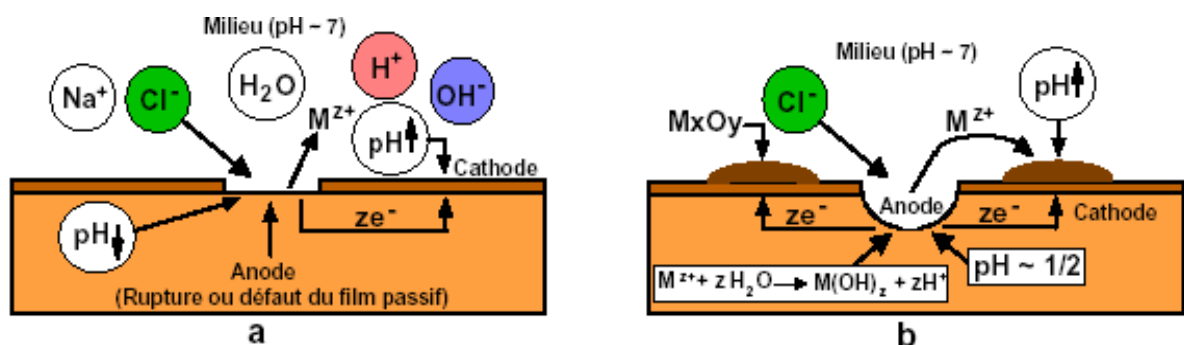


Figure II.2 : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre [4].

### II-4-3 La Corrosion galvanique :

Quand deux métaux différents sont en contact électrique dans le même milieu électrolytique, ils forment un couple galvanique qui produit du courant en consommant le métal le plus anodique. La polarisation de la surface métallique par couplage galvanique augmente la résistance à la corrosion des alliages les plus nobles (cathode) et diminue la résistance à la corrosion des alliages moins nobles (anode). Cela est dû à la formation d'une pile, qui conduit à l'hétérogénéité des attaques Figure II.3.

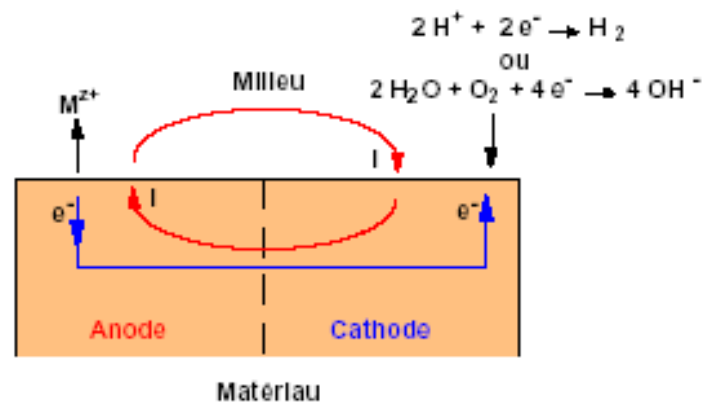


Figure II .3 : Schéma de principe d'une pile de corrosion [4].

### II-4-4 La corrosion intergranulaire :

La corrosion intergranulaire est une forme de corrosion qui se propage en consommant uniquement le joint de grains. Ce phénomène peut provoquer des fissures qui affaiblissent les propriétés mécaniques du métal. Certains aciers inoxydables et alliages (fer, chrome, nickel) sont fortement touchés par ce type de corrosion, réduisant leur résistance mécanique.

### II-4-5 La corrosion caverneuse :

La corrosion caverneuse est provoquée par une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, formant une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits où l'oxygène n'est pas facilement accessible. La corrosion caverneuse est souvent associée à la présence de petites quantités de solution corrosive stagnante résultant de la présence de cavités, de surfaces jointives ou de dépôts discontinus.

#### **II-4-6 La corrosion sous contraintes :**

La corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte d'une combinaison de contraintes mécaniques et de réactions électrochimiques. Ce processus se déroule en deux phases successives :

- 1) Phase d'initiation qui correspond à la formation de défauts superficiels localisés (piqûres).
- 2) Phase de propagation, au cours de laquelle la corrosion par piquûres progresse en fissures et fractures

Ce processus dépend essentiellement de l'intensité des contraintes appliquées, du type de matériau (structure et composition chimique), de l'état de surface, du milieu corrosif et de la température.

#### **II-4-7 La corrosion sélective :**

Ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage, les autres éléments restent non attaqués. La corrosion sélective est un processus très lent et difficilement perceptible, la pièce corrodée ne semble pratiquement pas concernée, alors que sa résistance diminue considérablement, le métal devient poreux et perd sa résistance.

#### **II-4-8 Corrosion filiforme :**

La corrosion filiforme est souvent associée à la présence de revêtements protecteurs comme les peintures, les vernis, ... qui sont semi perméables à l'oxygène et à l'eau. L'attaque se manifeste par des filaments émis dans toutes les directions, à partir des défauts du revêtement, qui peut affecter divers matériaux tels que le fer et l'aluminium lorsqu'ils sont exposés à une atmosphère humide à 20 °C à 30 °C. L'oxygène et l'eau sont les réactifs nécessaires pour que la corrosion filiforme se produise [6].

#### **II-5 Evaluation de la corrosion par des techniques électrochimiques :**

Pour contrôler le processus de corrosion des métaux, plusieurs techniques sont disponibles : les méthodes électrochimiques stationnaires (suivi du potentiel libre en fonction du temps) et les méthodes non stationnaires (la spectroscopie d'impédance électrochimique).

### **II-5-1 Les techniques stationnaires :**

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système situé quasiment dans un état d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [7].

#### **II-5-1-1 Suivi du potentiel libre en fonction du temps d'immersion :**

Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. L'évolution du potentiel libre au cours d'un test de corrosion, est un premier indice pour estimer l'évolution de la sévérité potentielle de la dégradation pendant l'immersion. L'échantillon est immergé dans l'électrolyte et le potentiel libre de l'électrode de travail est mesuré en fonction du temps pendant l'immersion. Son évolution donne des informations sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal/solution (corrosion, formation d'une couche passive...), ce qui permet d'évaluer la stationnarité du système. Elle est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [8].

#### **II-5-1-2 Les courbes de polarisation :**

Une courbe de polarisation représente l'évolution de la densité de courant au niveau de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Cette courbe permet de déterminer la résistance de polarisation et le mécanisme de corrosion. A l'aide d'un potentiostat, nous appliquons une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant à travers l'électrode de travail. Les courbes  $E = f(I)$  ou  $I = f(E)$  constituent les courbes de polarisation.

##### **II-5-1-2-a Méthode des droites de Tafel :**

La Figure II.4 représente une courbe de polarisation typique en coordonnées  $E = f(\text{Log } i)$ . L'extrapolation des droites de Tafel vers le potentiel de corrosion permet de déterminer le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ , c'est-à-dire la même valeur qui est obtenue pendant la technique de potentiel à circuit ouvert, et le courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$ .

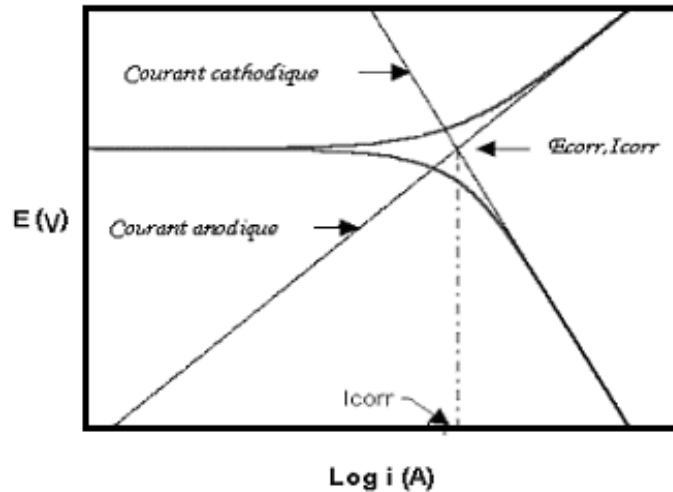


Figure II. 4 : Extrapolation des droites de Tafel.

#### II-5-1-2-b Mesure de la résistance de polarisation $R_p$ :

La mesure de la résistance de polarisation  $R_p$  est une technique peu perturbatrice de l'interface métal/ milieu. Son principe correspond à une autre application des caractéristiques des courbes  $I=f(E)$ . Cette méthode consiste à faire un balayage de quelques millivolts autour du potentiel d'équilibre de la corrosion et de déterminer le courant  $\Delta I$  correspondant Figure II-5. L'inverse de la pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation  $R_p$ . Elle est définie par la formule de Stern et Geary [9].

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

Pour une variation du potentiel donné, plus l'intensité varie et plus la  $R_p$  est faible. Par conséquent, une faible résistance de polarisation correspond une forte vitesse de corrosion et inversement [10].

Du fait de la simplicité de leur principe, cette méthode permet des mesures rapides. L'interprétation de ces mesures est très délicate car d'une part elles servent à déterminer les coefficients de Tafel  $b_a$  et  $b_c$  et d'autre part leur application est principalement limitée aux mécanismes d'activation.

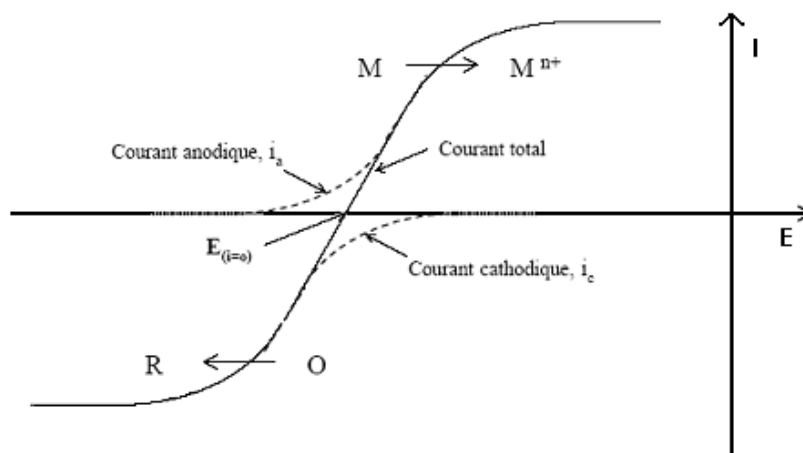


Figure II.5 : Courbe de polarisation  $I = f(E)$  [11].

## II-5-2 Les techniques non stationnaires :

### II-5-2-1 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique non destructive qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique. Elle est couramment utilisée pour caractériser des revêtements, des batteries et des phénomènes de corrosion.

C'est une méthode puissante pour évaluer rapidement les performances des métaux revêtus en mesurant les valeurs d'impédance. Elle peut surveiller rapidement les changements dans les propriétés barrières des revêtements, comparées aux méthodes traditionnelles. La SIE fournit également des données précises qui peuvent être exploitées pour la prédiction de l'efficacité d'un revêtement dans le temps [12].

#### II-5-2-1-1 Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique :

Le principe de la spectroscopie consiste à superposer un signal sinusoïdal de faible amplitude et de fréquence variable au potentiel de corrosion et de mesurer la réponse en courant de l'électrode en fonction du temps et des caractéristiques du signal appliqué (fréquence, amplitude,...), les différents types de réponses en fonction de la fréquence permettent de séparer les processus élémentaires Figure II.6 [1].

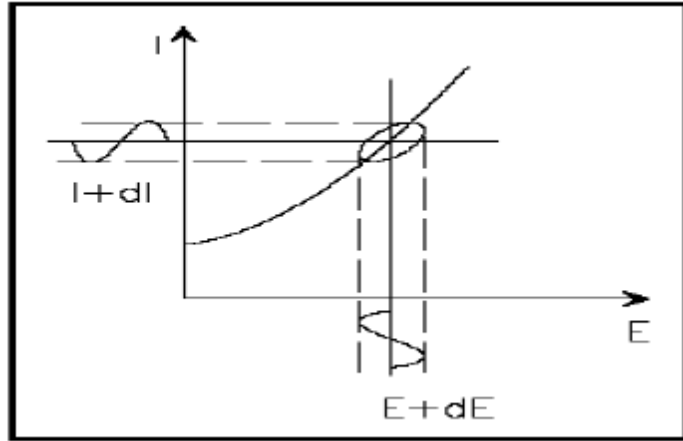


Figure II.6 : Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique [13].

A l'instant  $t$ , la valeur du potentiel de l'électrode est exprimée en fonction de sa composante stationnaire  $E_0$  et d'un terme sinusoïdal :

$$E(t) = E_0 + V E(t) \quad \text{et} \quad V E(t) = |E| \sin(\omega t)$$

$E_0$  : le potentiel électrochimique du métal (libre ou imposé).

$|E|$  : l'amplitude maximale de la perturbation sinusoïdale.

$\omega$  : la pulsation en  $\text{rad.s}^{-1}$ .

Si l'amplitude de la perturbation en tension est suffisamment faible, la réponse du système est linéaire. La réponse en courant peut alors s'exprimer sous la forme :

$$I(t) = I_0 + V I(t) \quad \text{et} \quad V I(t) = |I| \sin(\omega t + \phi)$$

$\phi$  : l'angle de déphasage entre la perturbation en tension et la réponse du courant.

L'impédance du système est définie comme le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant. Elle peut être définie par un nombre complexe.

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} \exp(j\phi)$$

En coordonnées polaires  $Z(\omega)$  peut être représenté par son module  $|Z|$  et sa phase  $\phi$  et en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et imaginaire ( $\text{Re } Z, \text{Im } Z$ ) :

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\phi) = \text{Re } Z + j \text{Im } Z$$



L'impédance peut s'écrire aussi comme suit :

$$|Z|^2 = (Z_{re})^2 + (Z_{im})^2 \quad \text{et} \quad \text{tang}\varphi = \frac{Z_{im}}{Z_{re}}$$

Les résultats obtenus sont étudiés sous la forme d'un graphique de Nyquist Figure II.7.b utilisant les parties réelles et imaginaires de l'impédance et sous la forme d'un graphique de Bode Figure II.7.c utilisant la fréquence d'excitation.

Le diagramme de Nyquist permet de déterminer les paramètres suivants : la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ), la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) et la capacité de la double couche ( $C_{dc}$ ).

#### **II-5-2-1-2 Circuit équivalent :**

Avec les résultats obtenus et un modèle mathématique adapté, on peut représenter les résultats obtenus à l'aide d'un circuit équivalent. Dans ce circuit, chacun des divers composants représente un élément réel à l'intérieur de la cellule électrochimique.

Le circuit de la Figure II.8.b comprend les éléments qui permettent de déterminer la tenue à la corrosion d'un acier en contact avec l'électrolyte. Il est composé d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte  $R_e$ , de la capacité de la double couche  $C_d$  et de la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ .

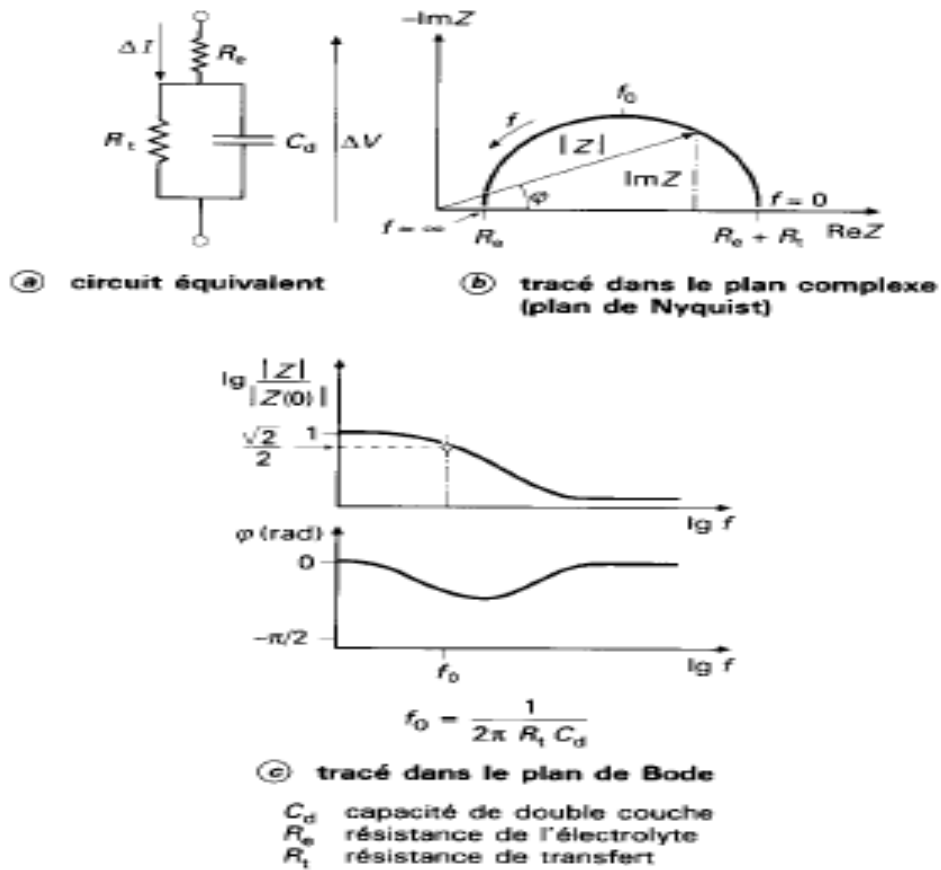


Figure II.7 : Représentations d'une interface électrochimique en spectroscopie d'impédance électrochimique (a), diagramme de Nyquist(b), ou de Bode (c).

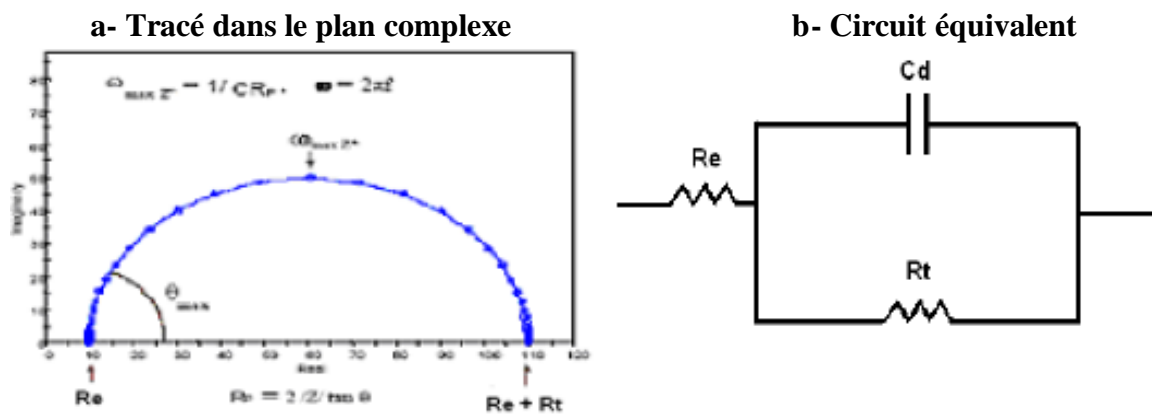
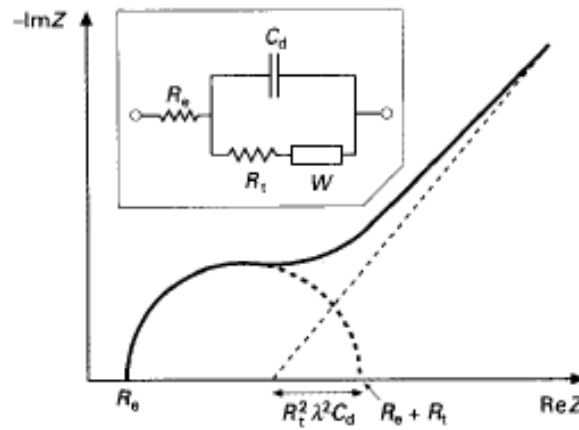


Figure II.8 : Impédance d'une interface électrochimique (a) tracé dans le plan complexe (b) Circuit équivalent [14].

### II-5-2-1-2-a Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie :

Dans le phénomène de diffusion, le circuit comprend une résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ), une impédance faradique caractérisée par la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) et une impédance de diffusion (Warburg impédance,  $Z_w$ ) parallèle avec une capacité de la double couche ( $C_d$ ). Dans le plan complexe, le phénomène de diffusion se traduit par une droite d'angle  $45^\circ$  dite de Warburg aux basses fréquences Figure II.9.

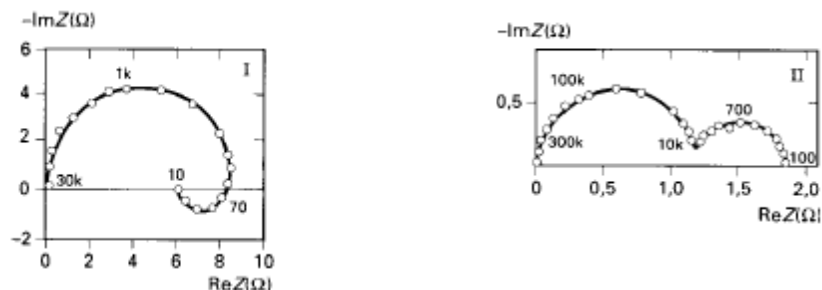


$W$  impédance de Warburg

**Figure II.9 :** Diagramme de Nyquist pour une couche de diffusion d'épaisseur infinie [15].

### II-5-2-1-2-b Adsorption à l'électrode :

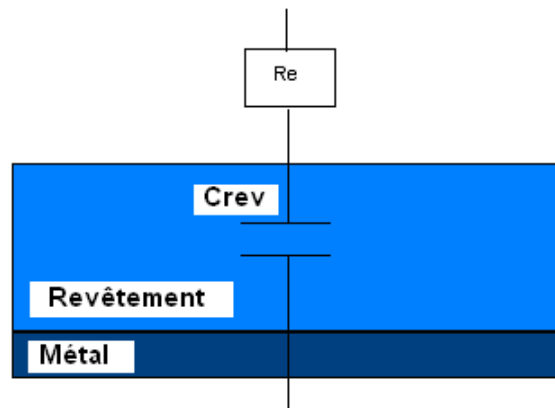
Une étape intermédiaire d'adsorption des espèces a lieu sur la surface de l'électrode substrat, aux basses fréquences. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle Figure II.10.



**Figure II.10 :** Diagramme d'impédance dans le cas des réactions hétérogènes avec adsorption [15].

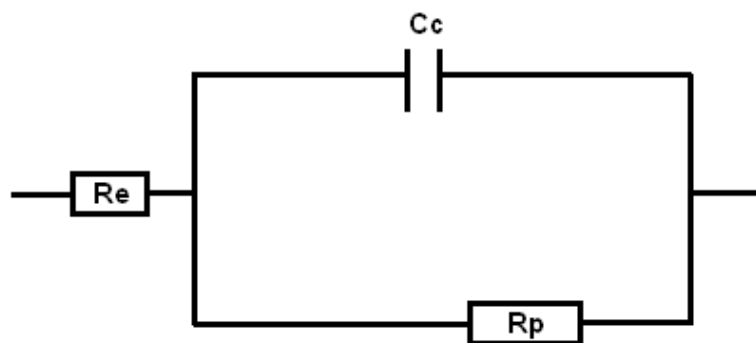
### II-5-2-1-3 Application de la Spectroscopie d'impédance électrochimique aux revêtements :

La SIE a été fréquemment utilisé pour analyser le comportement des systèmes de revêtement, leur vitesse de corrosion et leur durée de vie [16]. Dans le cas idéal Le revêtement se comporte comme une capacité pure  $C_{rev}$ , et l'interfae se comporte comme un circuit électrique  $R_C$  en série. La résistance  $R_e$  correspond à la résistance de l'électrolyte Figure II.11.



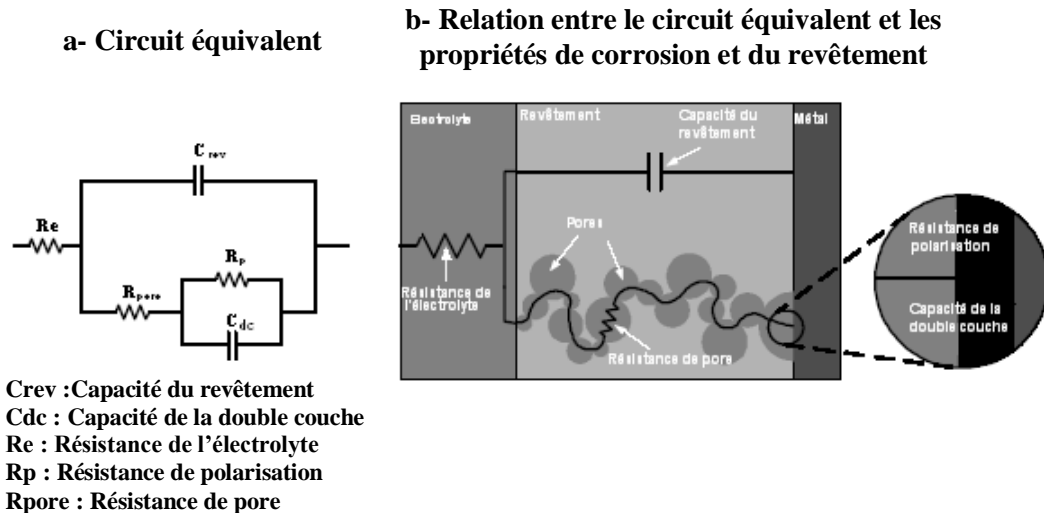
*Figure II.11 : Modèle physique du revêtement parfait, et le circuit électrique équivalent.*

Tous les comportements des interfaces ne peuvent pas être décrits idéalement par des éléments électriques parfaits. Cependant, dans la réalité, on arrive généralement à mesurer le potentiel de corrosion du métal. Ceci est dû à la diffusion des ions de l'électrolyte à travers les pores du revêtement [1]. S'il y a une dégradation importante du revêtement, il se crée une résistance  $R_p$  reflétant la porosité et provoquant une fuite de courant et rendant le modèle proposé précédemment inapplicable. Cela nécessite l'utilisation du nouveau schéma de circuit équivalent Figure II.12 [17].



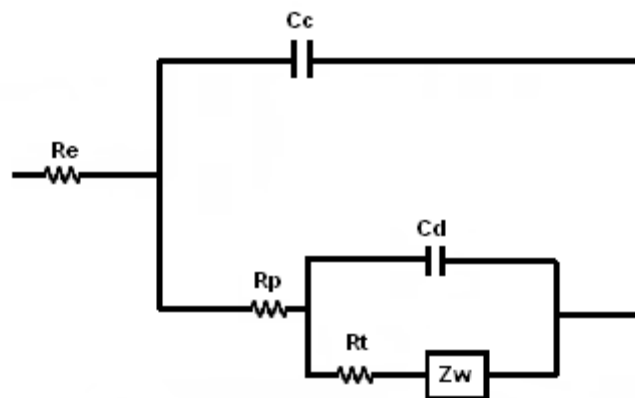
*Figure II.12 : Schéma électrique équivalent d'un système avec revêtement poreux sans interface métal / électrolyte [17].*

Dans un revêtement dégradé, l'électrolyte entre rapidement en contact avec le métal, créant une nouvelle interface. Une double couche est formée dont le comportement électrique correspond à un circuit parallèle RC placé en série avec la résistance d'électrolyte  $R_e$  [18,19]. La Figure II.13 représente le circuit équivalent et le modèle physique d'un revêtement poreux, après la formation d'une interface métal/film.



*Figure II.13 : Schéma électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal [20].*

Si les ions atteignent la surface du métal par diffusion et que le phénomène de corrosion résulte de la réaction de l'électrolyte avec le métal, il est indispensable de considérer le transport d'espèces réactives dans ce même électrolyte. Si cette diffusion fait partie des étapes lentes, elle contribue au développement de la vitesse de corrosion du métal sous le revêtement. Un schéma électrique équivalent du système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière est représenté sur la Figure II.14.



*Figure II.14 : Schéma électrique équivalent d'un système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière [21].*

## Références chapitre II :

- [1] S. Gastaud, « Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz », Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2002).
- [2] Cefracor, « Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, deuxième partie : propriétés et caractérisation des surfaces et interfaces », Cefracor (2003), pp.22-26.
- [3] A. Zeghloul, « Mécanismes d'endommagement des structures métalliques ».
- [4] Cefracor. Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, quatrième partie : les différentes formes de corrosion aqueuse. Cefracor (2003), pp.75-86.
- [5] « Corrosion et protection ».
- [6] G P. Rothwell, « Corrosion phenomena in introduction », NPL, (2003), pp.1-9.
- [7] H. Mazille, G. Berrager, « Corrosion des métaux et alliages. Mécanismes et phénomènes », Paris : Lvoisinier, (2002), 405p. ISBN 2-7462-0466-5.
- [8] L. Oniciu, E. Constantinescu, « Electrochimie si corosiune », Editura Didactica si Pedagogica, Bucureset, (1982), 52-95.
- [9] L. Din, J.P Millet, M. Abrudeau, « Comportement à la corrosion des alliages à base d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile », Bulletin Scientifique, Faculté de Génie Mécanique, Vol. 10, (2003), 29-35.
- [10] M. Stern, A.L. Geary, Electrochemical Polarisation I: A Theretical « Analysis of the Slop of the Electrochemical Society », vol. 104, N° 1, (1957), 559-563.
- [11] N. Lebozec, « Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle, influence du biofilm sur les processus de corrosion », Thèse de doctorat. Paris, (2000), pp. 7-10.
- [12] L. Meilus, « Innovative solutions for anticorrosive protection using New generation coating », Corrosion, (2004), N°04032. NACE (Houston, Texas), pp.1-3.
- [13] Electrochemical Impedance spectroscopy primer. Gamry Instruments.
- [14] Basics of electrochemical impedance spectroscopy. Princeton Applied Research.
- [15] C. Gabrielli, « Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances », Techniques de l'ingénieur, traité, analyse et caractérisation, PE 2 210.
- [16] U. Rammelt, G. Reinhard, (1992). Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals, Prog. Org. Coatings. 21 205–226.

- [17] F.Zou, D.Thiery, « Application of localised electrochemical impedance spectroscopy to the study of the degradation of organic coating », ACS Symposium series 689.washington (1998), pp.23-30.
- [18] M. Kning, J. Scully, « Basic aspects of electrochemical impedance, application for the life prediction of organic coatings on metals », Corrosion vol. 46, N° 1,(1990), pp.22-29.
- [19] D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers, « Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy Part2: application of EIS to coating », (2004), JCT Coatings Tech, pp.88-93
- [20] M. O'donoghue, T. J. Aben, C. Hare, « EIS investigations of alkyd and epoxy coatings as they are chemically stripped from steel panels », Corrosion, N°03057, (2003), p.15.
- [21] G. W.Walter, « Application of impedance measurements to study performance of painted metals in aggressive solution », Journal of electroanal. Chem, 118, (1981), pp.259- 273.

***CHAPITRE III***  
***LES ALLIAGES Fe-Si***



## **CHAPITRE III**

### **LES ALLIAGES Fe-Si**

#### **III-1 Introduction :**

Les alliages Fer-Silicium sont des alliages très importants pour leurs nombreuses applications magnétiques et industrielles. L'addition de Si améliore ses propriétés. Ce chapitre rappelle les propriétés de chaque élément Fe, Si et N, le diagramme d'équilibre de système binaire Fe-Si, et décrit leurs propriétés.

#### **III-2 Les propriétés du Fer :**

Le fer est le métal le plus commun sur terre. Il est particulièrement intéressant pour la valeur de son aimantation à saturation à cause du moment magnétique important de chaque atome de fer et de sa faible résistivité électrique (de l'ordre  $10^{-7} \Omega m$ ).

Le fer présente en fonction de la température un évident polymorphisme métallique:

Le fer  $\alpha$  ou ferrite : c'est un matériau ferromagnétique cristallin de structure cubique centré dans les conditions normales de la pression et de la température, stable en dessous de  $906^\circ C$ .

Le fer  $\gamma$  ou austénite : à pression ambiante et à partir de  $912^\circ C$  le fer  $\alpha$  devient cubique à faces centrées. Il est stable entre  $906^\circ C$  et  $1503^\circ C$  et un. C'est un matériau paramagnétique.

Le fer  $\delta$ : au dessus de  $1394^\circ C$ , le fer redevient cubique centré.

#### **III-3 Les propriétés du silicium :**

Après l'oxygène (27.6 %), le silicium est l'élément le plus abondant sur la terre. Il n'existe pas à l'état libre (dans la nature) mais se trouve sous formes de composés de silice (Sable, Quartz, Cristallite...) ou de silicates. Les cristaux de Si varient en couleur du gris au noir et se présente sous forme d'aiguilles ou d'octaèdre (cubique). La phase amorphe est une poudre marron foncée. Le Si est un faible conducteur d'électricité (type semi-conducteur) et est quasiment insoluble dans l'eau Tableau III.1.

### III-4 Les propriétés d'Azote :

Dans le langage courant, l'azote désigne le gaz diatomique diazote  $N_2$ , constituant majoritaire de l'atmosphère terrestre, représentant presque les  $4/5^e$  de l'air (78.06 %, en volume). L'azote est le 34<sup>e</sup> élément constituant la croûte terrestre par ordre d'importance. Les minéraux contenant de l'azote sont essentiellement les nitrates: nitrate de potassium  $KNO_3$  (constituant du salpêtre) ou nitre qui servait autrefois à faire des poudre explosives ; nitrate de sodium  $NaNO_3$  (constituant du salpêtre du Chili).

Propriétés	Fer	Silicium
Structure électronique	$3d^4 4s^2$	$3s^2 3p^2$
Nombre atomique (Z)	26	14
Température de fusion ( $^0K$ )	1808	1687
Température de vaporisation ( $^0K$ )	3023	3173
Structure cristalline	Dépend de la T	Diamond
Etat de la matière	Ferromagnétique Fer- $\alpha$	Semi conducteur
Couleur	Blanc argenté, reflet gris.	Gris foncé

*Tableau III.1: Propriétés physiques et atomiques du Fer et du Silicium.*

### III-5 Diagramme de phase de l'alliage Fe-Si :

Le fer pur ou faiblement allié n'est pas le matériau favorable pour l'électrotechnique de puissance. L'addition de silicium au fer a un intérêt sur le plan métallurgique, et influence sa stabilité structurale. La Figure III.1 représente le diagramme de phase de l'alliage Fe-Si [1]. D'après ce diagramme, nous constatons que la transition magnétique des alliages Fe-Si se

produit à des températures de 530°C à 769°C. La Figure III.2 représente une partie du diagramme binaire Fe-Si pour des teneurs en silicium allant de 0 à 50 at.%.

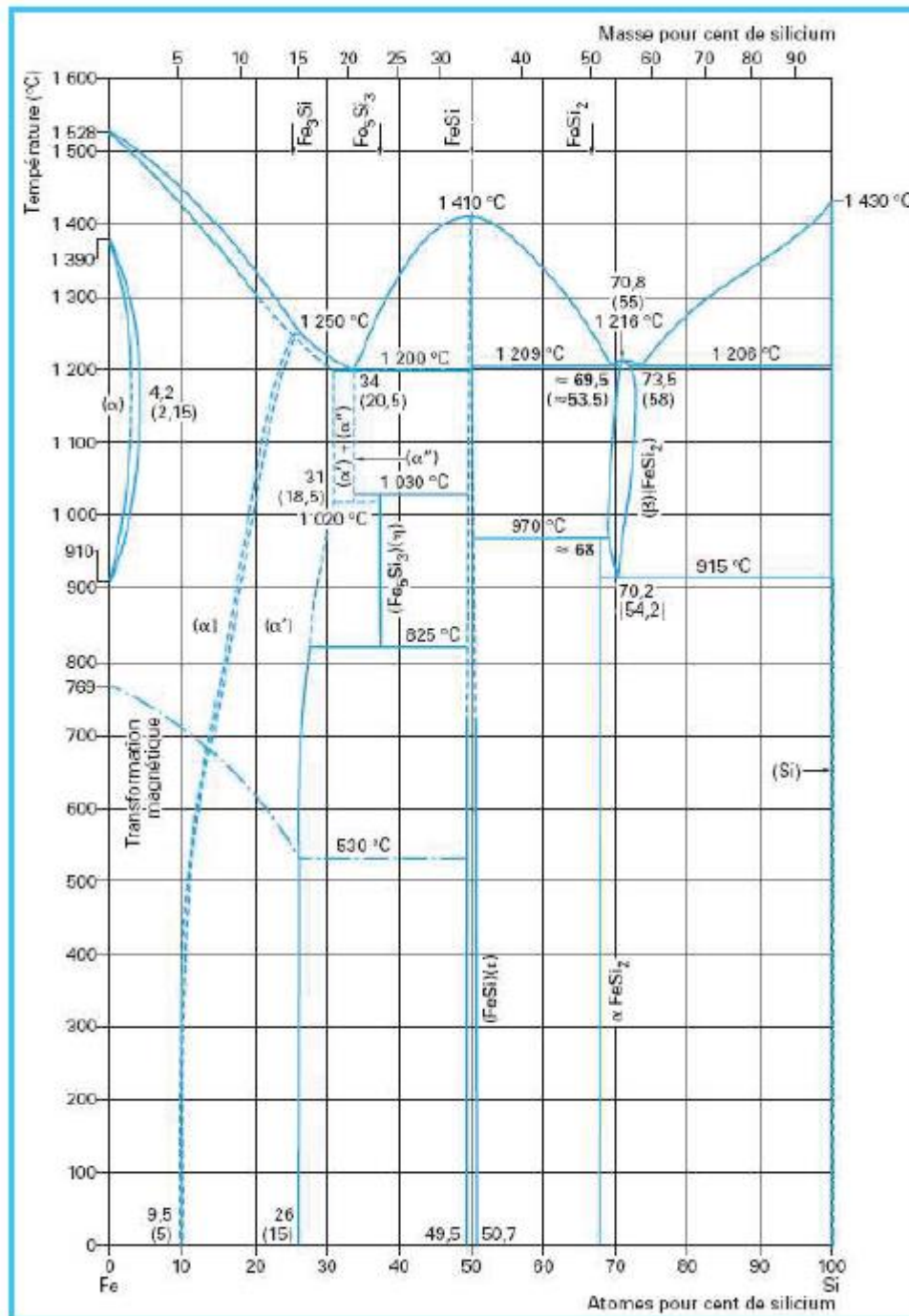


Figure III.1 : Diagramme d'équilibre de l'alliage Fe-Si [1].

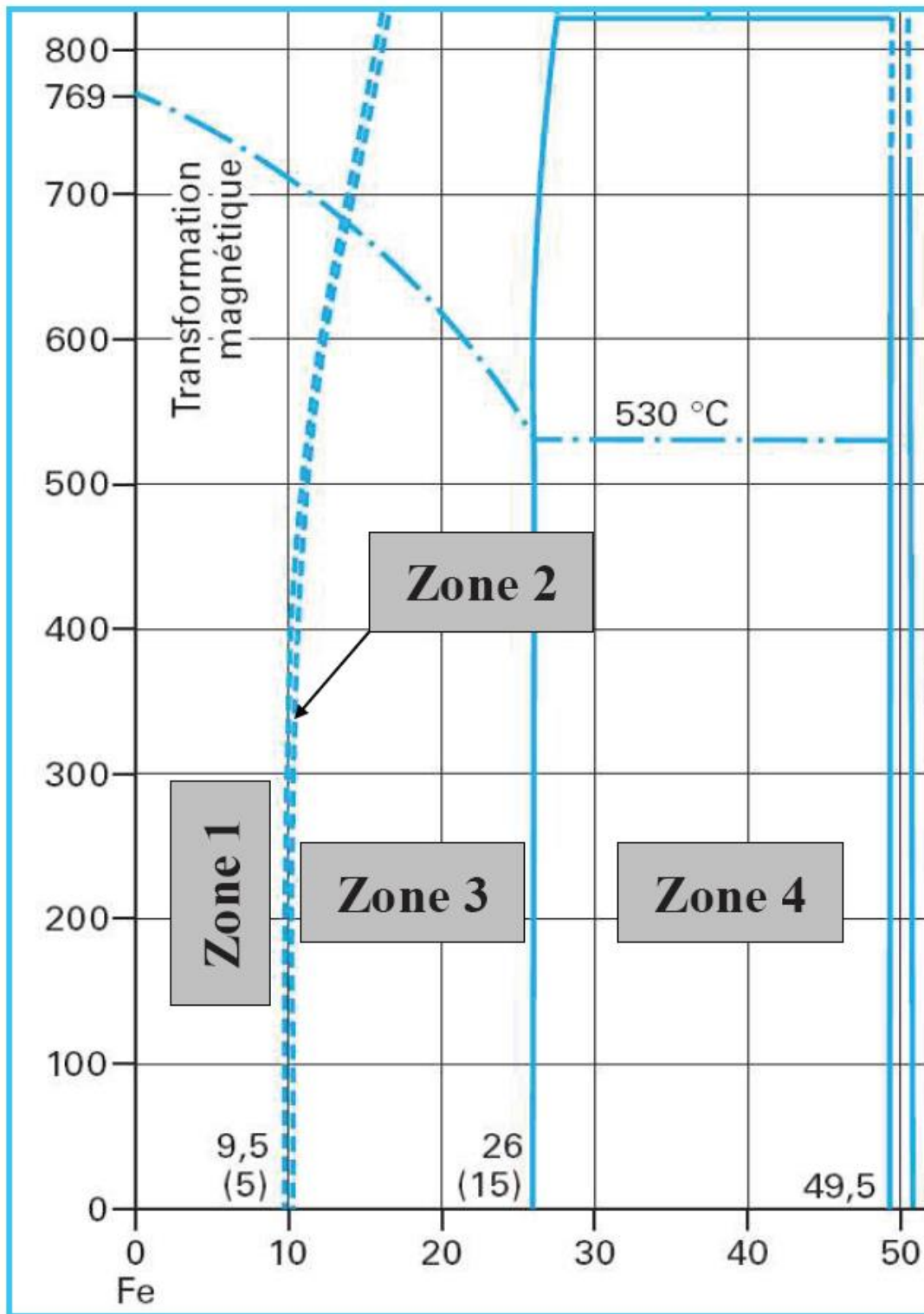


Figure III.2 : Partie du diagramme binaire Fe-Si (entre 0 et 50 at. %de Si) [2].

Pour des teneurs en silicium inférieure à 9,5 at.% (zone 1), une phase  $\alpha$  de structure cubique centrée est formée dans cette zone. Le Silicium dans ce cas est en solution solide dans le fer. C'est une phase désordonnée, où le Si peut se placer sur tous les sites du fer avec la même probabilité Figure III.3.a. Si la teneur en silicium est comprise entre 9,5 et 10,5 at.% (zone 2), une autre phase de structure cubique centrée est se formée, c'est la phase  $\alpha''$  qui résulte d'une transition désordre-ordre (avec la présence de la première phase  $\alpha$ ), dans ce cas le silicium se substitue préférentiellement à l'atome de fer au entre du cube [2] Figure III.3. b. Pour une concentration en silicium de 10.5 à 26 at.% (zone 3), il y a une transition entre la phase  $\alpha''$  du fer et la phase  $\alpha'$  de structure  $DO_3$  (du composé  $Fe_3Si$ ). Une transition entre les structures  $DO_3$  et  $FeSi-\epsilon$  est effectuée dans l'intervalle allant de 26 à 49.5 at.% Si (zone 4), ( $FeSi-\epsilon$  est obtenu à 50 at.% Si) [2].

La Figure III.3.c représente l'arrangement des atomes de Fe et de Si dans la structure  $DO_3$  [2].

Dunlap et al [3], Y. Shimada et al [4] ont montré qu'une seule phase a été détectée dans des films minces obtenus par pulvérisation cathodique magnétron pour des teneurs en silicium de 20 à 26 at.%, et que ces films deviennent amorphes à teneurs élevée. Après recuit à une température de 275°C, la phase  $\alpha'$  (de structure  $DO_3$ ) a été détecté dans ces films [5,6].

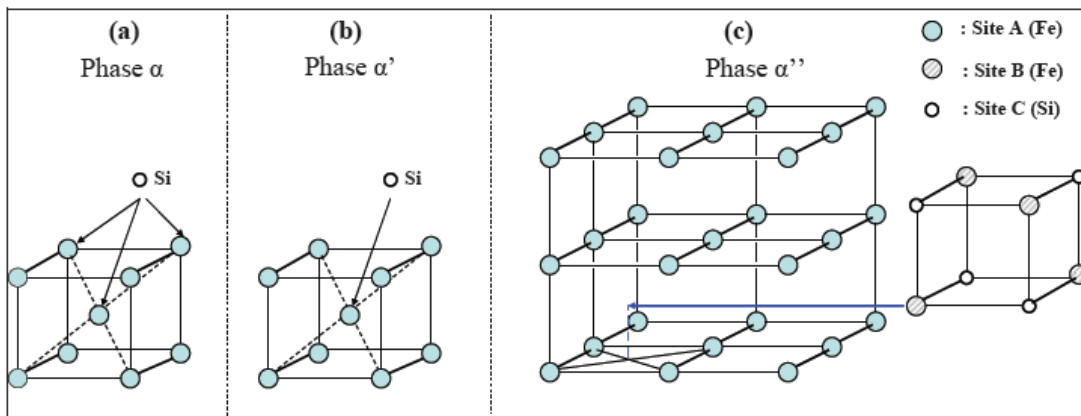


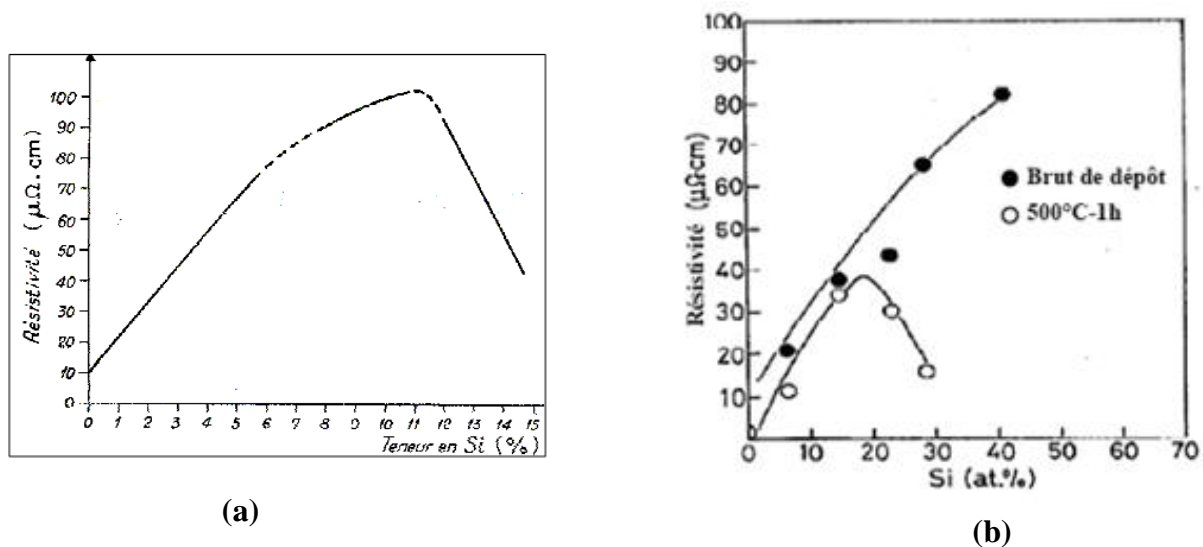
Figure III.3 : La position de Si dans l'alliage Fe- Si [2].

### III-6 Influence de la teneur en Si sur la résistivité :

L'ajout de silicium au fer a des effets bénéfiques sur ces caractéristiques physiques. La résistivité des alliages Fe-Si augmente avec la teneur en silicium jusqu'à 11 at.%, au-dessus de cette valeur elle diminue Figure III.4.a. [7,8].

Jean-Claude Bavay [9] a noté que la résistivité des alliages Fe-Si augmente en fonction de l'enrichissement en Si.

Masahiro et al. [6] ont montrés que la résistivité des revêtements Fe-Si réalisé par pulvérisation cathodique magnétron augmente presque linéairement pour des teneurs en silicium allant jusqu'à 41 at.%. Après recuit à 500 °C, un accroissement de la résistivité est observé jusqu'à environ 18 at.% de Si. Au-delà de cette valeur la résistivité décroît brusquement Figure III.4 .b .



**Figure III.4 : Evolution de la résistivité en fonction de la teneur en Si des revêtements Fe-Si**

### III-7 Les tôles magnétiques Fe-Si :

L'importance de l'alliage FeSi est principalement dans l'utilisation des tôles de Fe<sub>3</sub>%Si dans le génie électrique. Les tôles Fe<sub>3</sub>%Si permettent, dans des conditions économiques intéressantes, de véhiculer des flux magnétiques importants. On les rencontre dans différents étages de la production, du transport, de la distribution et de la transformation de l'énergie électrique. On distingue deux principales familles qui sont destinées à des applications différentes :

#### III-7-1 Les tôles Fe-Si à grains orientés (GO) :

Les tôles de Fer-Silicium à grains sont produites avec une teneur en Silicium d'environ 3%. Celles -ci ont des domaines orientés dans la direction de laminage qui est privilégié comme

direction de facile aimantation. Elles sont utilisées en particulier dans les noyaux de transformateurs où l'aimantation est quasi-unidirectionnelle [10].

### **III-7-2 Les tôles Fe-Si à grains non orientés (GNO) :**

Elles sont disponibles sous deux formes nommées fully-process et semi process, selon que les matériaux ont déjà des caractéristiques magnétiques optimales ou ne les obtiendront qu'après un traitement thermique final effectué par l'utilisateur. On emploie les tôles fully-process dans les machines tournantes (moteurs, dynamos, alternateurs) et les transformateurs de faibles puissances. Par contre, les tôles semi process ont des applications dans l'électroménager et l'automobile [8].

### **III-8 La corrosion des alliages Fe-Si :**

Le silicium est souvent utilisé comme un élément d'alliages dans les aciers pour améliorer leur résistance à la corrosion. Dans les acides et pour des teneurs en silicium de 21 à 25 at.%, les alliages Fe-Si sont très résistants à la corrosion générale, et ont de nombreuses applications industrielles telles que : l'industrie chimique et galvanique de pompes, des valves et des échangeurs de chaleur [11].

U. Wolf et al [12] ont étudié la résistance à la corrosion des alliages fer-silicium contenant de 1.9 à 50 at.% Si dans un milieu acide (pH =5) et faiblement alcalin (pH=8.4). Le comportement de passivation des alliages à faible teneur en Si est contrôlé par une couche d'oxyde de Fe réductible qui permet le transfert de charge des ions. Au contraire, les alliages à forte teneur en Si forment une couche de SiO<sub>2</sub> irréductible ; ainsi, le transfert de charge d'ions n'est possible qu'à travers les pores existants.

La passivité des alliages Fe-Si avec des teneurs en silicium de 8 at.% à 20 at.% à été étudiée par Omurtag et Doruk [13] dans de l'acide sulfurique à une température ambiante, et Ils ont constaté que le comportement passif des alliages contenant 14 at.% Si est contrôlé par la formation d'une couche de dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>). Alors que les alliages contenant un pourcentage inférieur à 14% at.% Si, la passivité est contrôlée par un film d'oxyde de fer.

Kolotyркиn et al [14] ont trouvé que les alliages Fe-Si riche en silicium contiennent plusieurs phases de siliciure cristallin et que la couche protectrice est essentiellement constituée entièrement de  $\text{SiO}_2$  et n'est pas un mélange d'oxydes ou d'un mélange d'oxydes de Fe et Si [15] [16].

Une étude faite par S. Giordana [17] à montré que les alliages Fe-Si qui contiennent une quantité suffisante de silicium (supérieur à 14% en masse) sont très résistants à la corrosion généralisée dans un milieu acide, en raison de la formation d'une couche de dioxyde de silicium à leur surface. Elle a également confirmé que dans une température de 90°C comme à 150°C, l'utilisation d'un acier allié au silicium favorise la formation d'un silicate de fer à la surface de métal.



### Références chapitre III:

- [1] Philippe poupeau, « Diagrammes d'équilibre d'alliages binaires », Techniques de l'Ingénieur, vol. M 70 p1.
- [2] R. Nouar, « Etude et réalisation de couches minces à caractère magnétique par pulvérisation cathodique magnétron. Application pour des capteurs de type GMI », Thèse de doctorat de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, (2009).
- [3] R. Dunlap, G. Sibley, F. Sy, et T. Hatchard, « Combinatorial material science studies of Fe rich Fe-Al and Fe-Si thin films », Journal of Alloys and Compounds, vol. In Press, Corrected Proof.
- [4] Y. Shimada et H. Kojima, « Magnetic properties of amorphous Fe-Si thin films », Journal of Applied Physics, vol. 47, (1976), pp. 4156-4159.
- [5] J.A. Aboaf, R.J. Kobliska, and E. Klokholm, « Properties of transition metal-metalloid ferromagnetic thin films », IEEE Transaction on magnetics, vol. MAG-14, NO. 5, (1978).
- [6] Masahiro Miyazaki, Masashi Ichikawa, Takayuki Komatsu, and Kazumasa Matusita, "Formation and electronic state of DO<sub>2</sub>-type ordered structure in sputtered Fe-Si thin films," 1992, pp. 2368-2374.
- [7] F. VIAL, techniques de l'ingénieur - D195.
- [8] Metallography Structures and diagrams , American Society for Metal, Metals Handbook, V8, Eighth Edition, 1973.
- [9] Jean-Claude Bavay et Jean Verdun, « Alliages fer-silicium », Techniques de l'Ingénieur, vol. D 2 110.
- [10] Magnétisme, Ouvrages Grenoble Sciences édités par EDP Sciences, (2000).
- [11] G.H. Kelsall, R.A. Williams, J. Electrochem. Soc. 138, 4 (1991), p. 931
- [12] U. Wolff, F. Schneider, K. Mummert, L. Schultz, Corrosion, vol. 56, n'12 (2000), p. 1195.
- [13] Y. Omurtag, M. Doruk, Corrosion Science, vol.10, n04, (1970), p.225
- [14] V.I. Kolotyrkin, M.yu Tomashpol'skii, A.G. Kanevskii, B.A. Demidon, H.V. Jokin, Zashch. Met. 26, 4(1990), p.550
- [15] A.T. Kuhn, E.Y. El Roubi, Brit, Corros. J. 17, 4 (1982), p. 88.
- [16] A.S. Lim, S.A. Atren, Appl. Phys. A 53, 3 (1991), p.273.

[17] S.Giordana, « Corrosion d'aciers faiblement alliés au silicium en solution aqueuse à 90°C. Action inhibitrice des silicium », Thèse de doctorat (2002).

***CHAPITRE IV***  
***MATERIAUX ET METHODES***  
***EXPERIMENTALES***

**CHAPITRE IV**  
**MATERIAUX ET METHODES**  
**EXPERIMENTALES**

**IV -1 Introduction :**

Les revêtements étudiés sont préparés par deux procédés différents : la co-pulvérisation cathodique magnétron en mode neutre pour élaborés des couches minces Fe-Si, et la pulvérisation cathodique en conditions réactives pour élaborés des couches minces Fe-Si-N. Ce chapitre présente tout d'abord les deux procédés d'élaboration puis l'ensemble des techniques de caractérisation que nous avons été amenés à mettre en œuvre dans le cadre de ce travail.

**IV-2 Dispositif d'élaboration et procédures de dépôts :**

On à utilisée les deux dispositifs expérimental suivant pour élaborer nos revêtements :

**IV-2-1 Pulvérisateur monocible :**

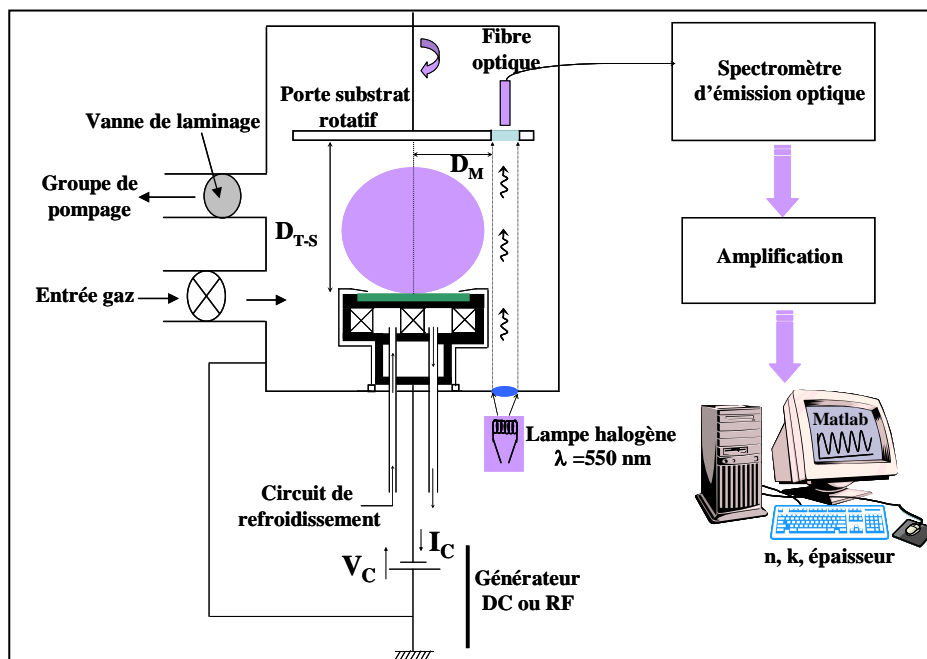
Le dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration de dépôts Fe-Si-N est représenté sur la Figure VI.1. Les dépôts sont réalisés dans une enceinte à vide d'un volume de 30 litres environ reliée à un groupe de pompage composé d'une pompe à palette et d'une pompe turbo moléculaire permettant ainsi l'obtention d'un vide de  $10^{-4}$  Pa. Différents types de gaz précurseurs purs peuvent être injectés dans la chambre de réaction (Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>). Au maximum trois gaz purs peuvent être injectés simultanément. La cible, fixes sur le système magnétron, est refroidie par un circuit d'eau et assure une étanchéité au niveau de la cathode. Le magnétron est constitué de deux aimants concentriques polarisés dans des directions opposées pour générer un champ magnétique (B) parallèle à la surface de la cible. Le magnétron utilisé est déséquilibré, c'est-à-dire que les masses magnétiques des deux aimants sont différentes. Les lignes de champ qui se referment dans le gaz lorsque les cibles sont magnétiques, piègent les électrons secondaires émis par la cathode (cible). Ceci conduit à une plus grande efficacité d'ionisation ce qui permet d'augmenter la vitesse de dépôt et de diminuer la pression de travail.

Le porte échantillon est un système rotatif ajustable en hauteur permet la possibilité de régler la distance de tir cible-substrat. Il est placé en face de la cathode et est isolé électriquement du

corps du réacteur afin de pouvoir être polarisé. Afin de maîtriser le procédé, l'enceinte de dépôt est connectée à plusieurs appareils :

- une jauge de pression de type MKS Baratron pour suivre l'évolution de la pression à l'intérieur de l'enceinte.
- un générateur de courant continu ou pulsé à moyenne fréquence qui entretient la décharge au sein du réacteur.

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



*Figure IV.1: Dispositif de pulvérisation cathodique magnétron à une seule cible.*

#### IV -2-2 Pulvérisateur multi-cible :

De nombreuses modifications ont été apportées sur le dispositif d'élaboration Figure IV.2. La modification majeure consiste en l'ajout d'un seconde magnétron identique à celui de la machine à une seule cible Figure IV.1. Cette modification a nécessité d'entraîner le porte substrat par un moteur, pour obtenir des matériaux homogènes en composition. Les magnétrons mobiles offrent une large possibilité de réglage de la distance de tir, paramètre relativement important pour l'homogénéité en composition et en épaisseur dans le cas d'un

système multi-sources. Cet effet a été mis en évidence par D. Horwat et ses collaborateurs [1] au sein du laboratoire de Science et Génie des Surfaces.

Deux types de cibles ont été utilisés lors de ce travail : une cible en Fer pur et une cible en Silicium faiblement dopé. Le porte échantillon est placé en face de la cathode et est situé à une distance de 8 cm des cibles. Chaque magnétron peut être polarisé séparément. Une polarisation en DC ou en RF du substrat est possible durant le processus de pulvérisation. Deux générateurs DC ont été utilisés pour pulvériser la cible en Si et deux générateurs RF pour pulvériser les cibles en fer. Une photographie de l'enceinte de dépôt par PVD est présentée sur la Figure IV .3 .

#### **IV -2-3 Choix et préparation des substrats :**

Le choix du substrat dépend de l'application du film et de ses propriétés. Des substrats en verre sont utilisés pour caractériser son comportement intrinsèque. Un nettoyage est nécessaire pour favoriser l'adhésion des dépôts sur le verre. Ce nettoyage consiste en un lavage à l'eau savonneuse, puis un rinçage à l'eau déminéralisée et enfin, un séchage au papier absorbant.

#### **IV-2-4 Les revêtements Fe-Si :**

Les couches minces Fe-Si ont été déposées au laboratoire LERMPS-UTBM (France) avec Rafik NOUAR [2] par co-pulvérisation cathodique de deux cibles en Fer pur et d'une cible en Silicium dans un pulvérisateur multicible Figure. IV.2. Les principaux paramètres retenus pour l'élaboration des dépôts sont résumés dans le Tableau IV.1. Avant toute expérience, on attend que le vide soit fait dans le réacteur. La pression résiduelle avant chaque dépôt est de 0.5 Pa. Les échantillons et les cibles subissent préalablement à chaque dépôt un décapage ionique pendant 15 minutes au minimum pour éliminer les contaminations de surface.

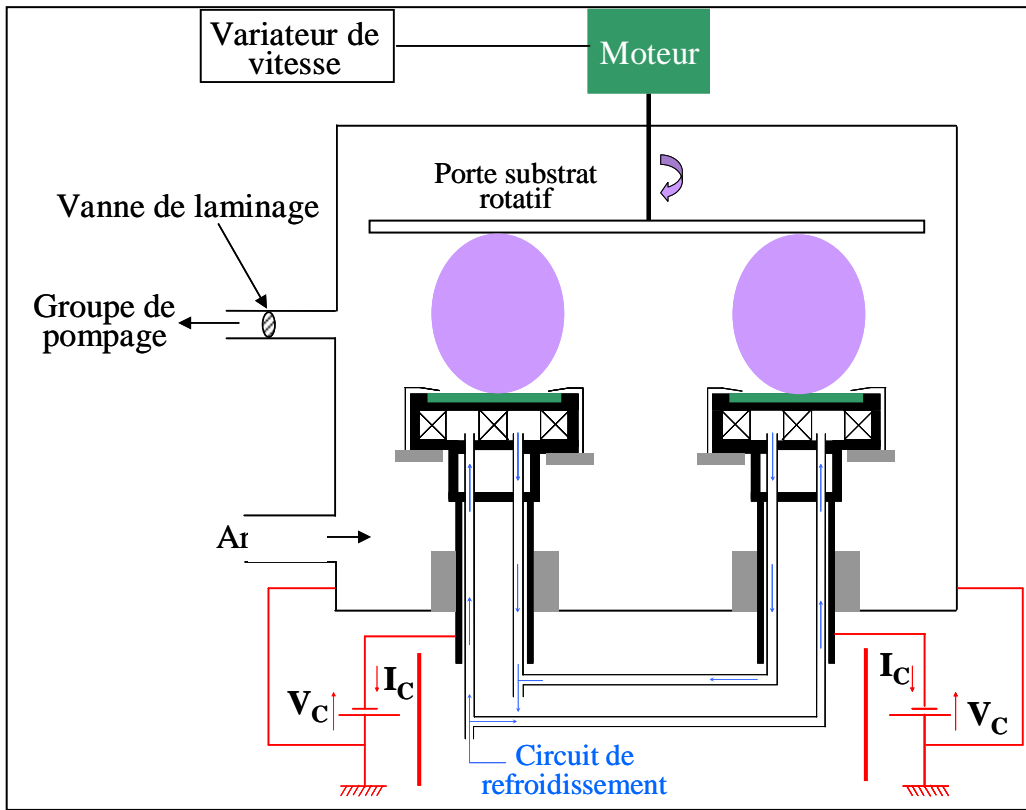


Figure IV.2: Dispositif de pulvérisation cathodique magnétron multi cibles.

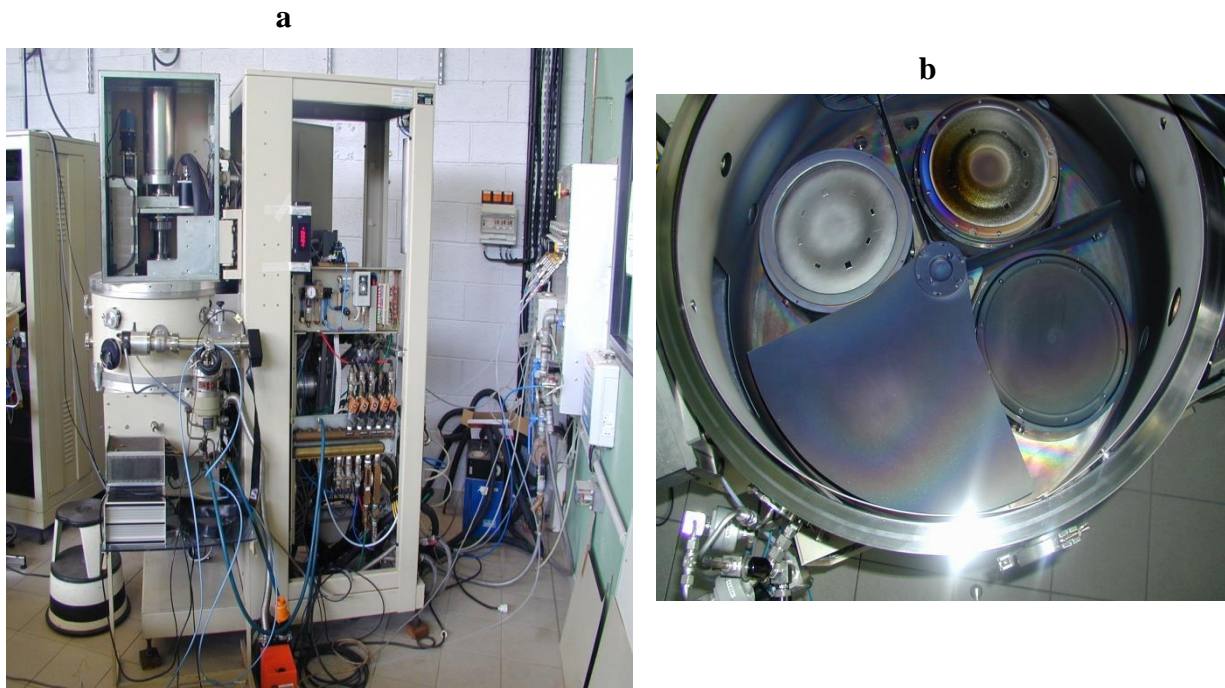


Figure IV.3 : a) Enceinte de dépôt par PVD.  
b) Positions des cibles dans un réacteur.

T° de substrat (K)	< 400
Tension cible fer pur (V)	-400
Intensité cible Fer (A)	3
Intensité cible Silicium (A)	variable
Densité de courant –substrat (mA.cm <sup>2</sup> )	0.45
Condition de fonctionnement "triode"	
Filament : Intensité (A)/ Tension (V)	40/20
Anode : Intensité (A)/ Tension (V)	5/25
Vitesse de dépôt (µm.h <sup>-1</sup> )	5

**Tableau IV.1 : Les principaux paramètres de dépôt du Fe-Si.**

#### IV-2-5 Les revêtements Fe-Si-N :

Les couches minces Fe-Si-N ont été élaborées par la pulvérisation cathodique en conditions réactives dans un pulvérisateur mono-cible Figure IV.1 avec un débit d'azote variable. Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau IV.2.

T° de substrat (K)	< 400
Pression total de travail (Pa)	0,4
Tension cible (V)	-400
Intensité cible (A)	1,5
Polarisation du substrat(ma.cm <sup>2</sup> )	0,-100
Conditions de fonctionnement « triode »	
Filment : intensité (A)/Tension (V)	40/20
Anode : intensité (A)/Tension (V)	5/25
Vitesse de dépôt (µm.h <sup>-1</sup> )	5
Distance cible-substrat (mm)	80

**Tableau IV.2 : Les principaux paramètres de dépôt du Fe-Si-N.**



### **IV- 3 Techniques de caractérisation :**

Une fois les dépôts réalisés, il est indispensable de les caractériser afin de connaître certaines propriétés : leur morphologie, leur composition, leur structures et enfin leur propriétés électrochimiques.

#### **IV-3-1 Caractérisation par diffraction de rayons X :**

La technique d'analyse par diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive permet la détermination de la structure des différentes phases d'un matériau massif. Elle consiste à bombarder le matériau à analyser par des rayons X monochromatiques produits par une anti-cathode (de cuivre ou de cobalt) et à mesurer l'intensité des rayons X diffractés en fonction de leur orientation dans l'espace. Pour une orientation quelconque, les rayons X diffractés interfèrent entre eux de manière destructive : dans ces conditions, l'intensité du faisceau est pratiquement nulle. Lorsque la condition de Bragg est satisfaite, les rayons X diffractés interfèrent de manière constructive.

On observe un pic de diffraction proportionnel à l'intensité du faisceau réfléchi. Ces pics de diffraction apparaissent lorsque la distance interréticulaire  $d$  et l'angle d'incidence  $\theta$  vérifie la loi de Bragg :

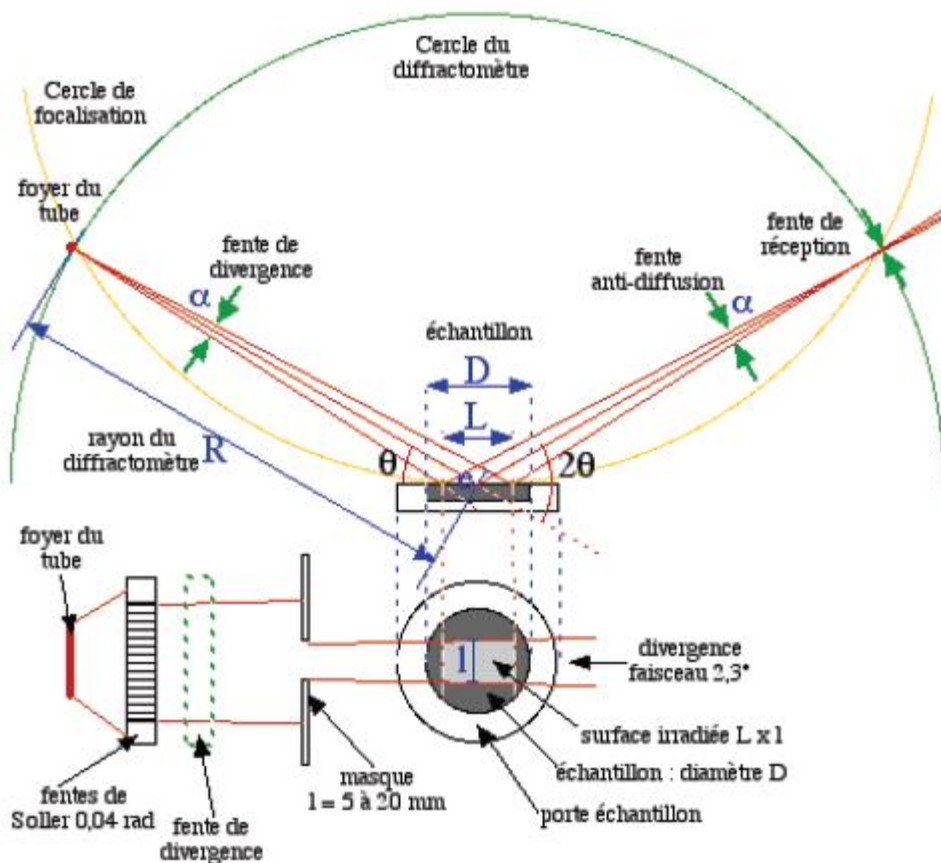
$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad \text{où}$$

- $\theta$  est l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon.
- $n$  est l'ordre de diffraction.
- $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

Pour la caractérisation de nos revêtements on a utilisés la configuration de Bragg Brentano «  $\theta$ - $2\theta$  ».

##### **IV-3-1-1 La configuration de Bragg Brentano « $\theta$ - $2\theta$ » :**

Dans cette configuration, l'échantillon est fixe, le tube d'émission et le détecteur des rayons X sont mobiles. Si la déviation du faisceau est  $2\theta$ , l'angle entre le tube d'émissions des rayons X et l'échantillon est  $\theta$  ainsi que l'angle entre le détecteur et l'échantillon, d'où le nom du montage. Cette configuration a l'inconvénient d'avoir une anti-cathode à rayon X mobile. Or le tube est un dispositif lourd et fragile. Pour ces raisons, on préfère le garder fixe et faire bouger l'échantillon avec un angle  $\theta$  et le détecteur avec un angle  $2\theta$ . Ce mode de diffraction permet de mesurer la taille de grain, les contraintes internes, ainsi que l'effet de texture.

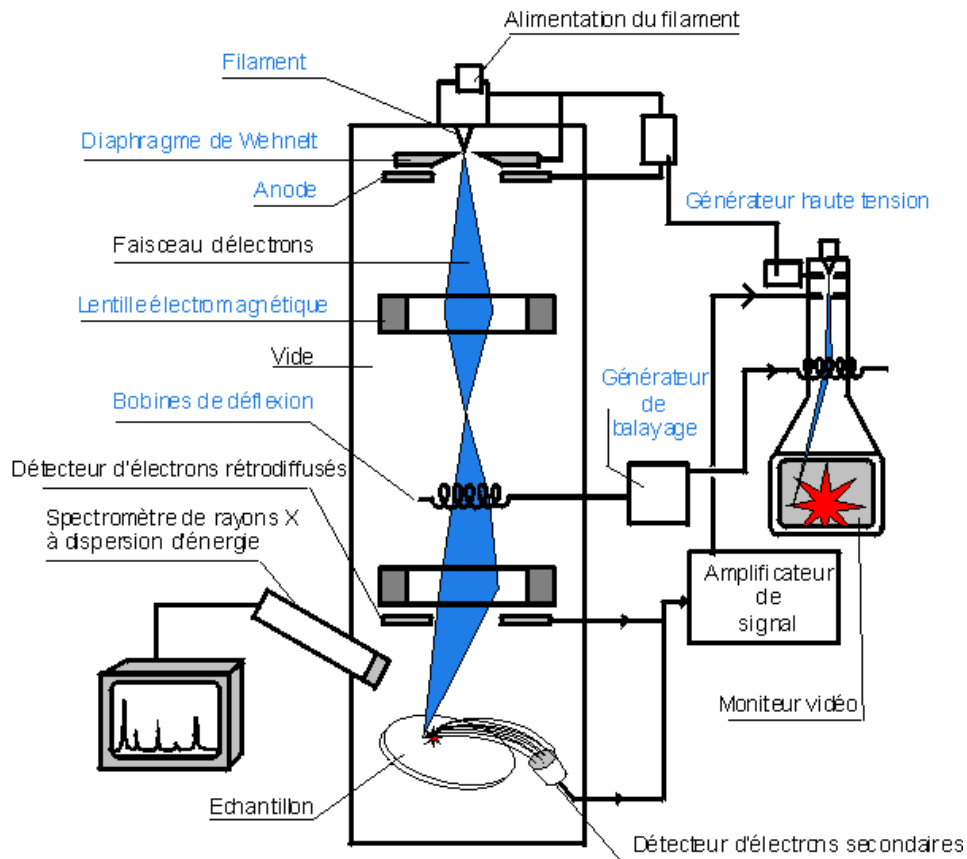


*Figure IV.4 : Schéma de principe du diffractomètre.*

#### IV-3-2 Le Microscope Electronique à Balayage (MEB ou Scanning Electronic Microscopy- SEM) :

Un microscope électronique à balayage se compose de Figure IV.5:

- Une colonne optique électronique montée sur la chambre échantillon.
- Un circuit de pompage pour l'obtention d'un vide secondaire.
- Des détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon.
- Un écran vidéo pour l'observation des images.
- Une électronique pour gérer l'ensemble des fonctions.



**Figure IV.5 : Schéma de fonctionnement d'un MEB.**

Le canon produit un faisceau d'électrons grâce à un filament de tungstène chauffé par un courant. Ce faisceau est accéléré par la haute tension (jusqu'à 30 KV) créée entre le filament et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de 3 lentilles électromagnétiques en une sonde de moins de 4 nm.

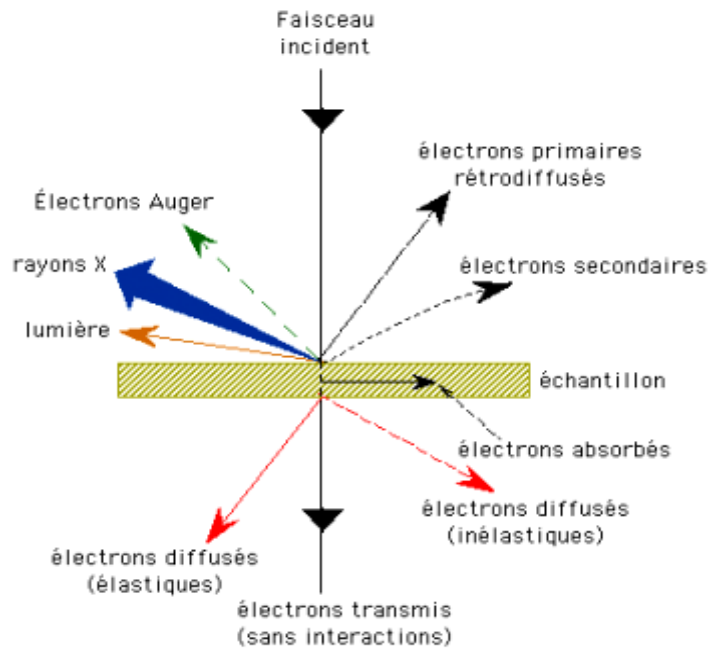
Le faisceau en touchant la surface de l'échantillon produit des interactions dont les suivantes Figure IV.6 :

- Des électrons secondaires.
- Des électrons rétrodiffusés.
- Des rayons X.

Ces interactions pourront être collectées par un détecteur adéquat pour être ensuite converties en un signal électrique.

Par un système de bobines de déflexions semblable à celui d'une télévision le faisceau peut être guidé de façon à balayer la surface de l'échantillon selon une trame rectangulaire. Le moniteur permettant l'observation est lui même balayé en synchronisation avec le faisceau

d'électron de la colonne. Le signal recueilli par le détecteur est utilisé pour moduler la brillance du moniteur permettant l'observation.

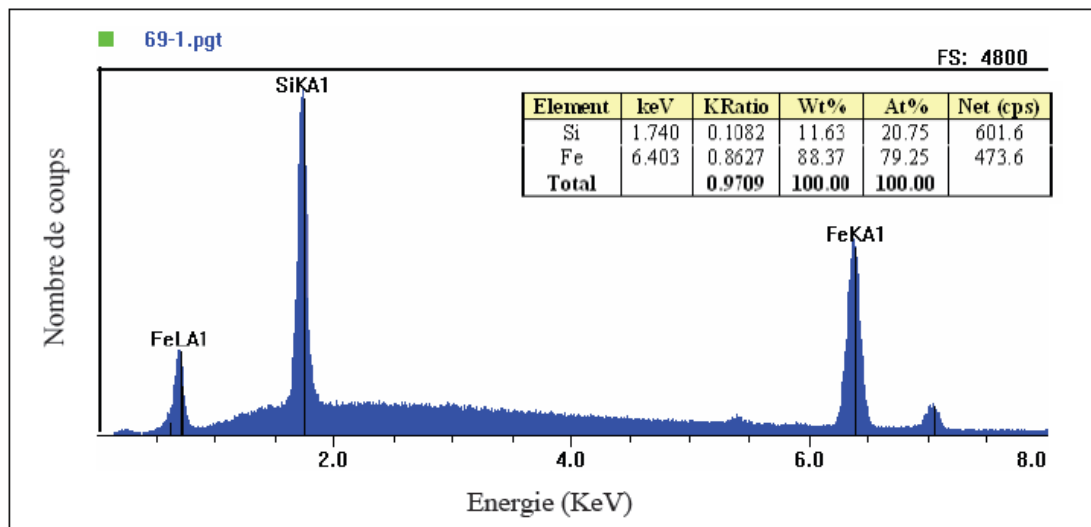


*Figure IV.6: Interaction faisceau électronique - échantillon.*

### IV-3-3 Spectroscopie par dispersion d'énergie des photons X :

La spectroscopie par dispersion d'énergie (EDX) est une méthode d'analyse non destructive, qui permet une mesure qualitative et quantitative des éléments présents dans un échantillon. Elle repose sur les interactions d'un faisceau d'électrons à la surface d'un échantillon produisant des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents. Le résultat se présente sous la forme d'un spectre où l'axe des abscisses représente l'énergie et celui des ordonnées le nombre d'impulsions enregistrées. Cette méthode est quantitativement précise, elle est préférée pour les éléments à faible teneur et meilleure pour les analyses de la microstructure des composants, tels que les phases précipitées, les inclusions...

L'analyse quantitative est limitée aux éléments de numéro atomique supérieur à celui du sodium. Un exemple d'analyse EDX d'un échantillon Fe-Si est présentée sur la Figure IV.7.



*Figure IV.7 : Spectre d'analyse EDX d'un revêtement Fe-Si [2].*

#### IV-3-4 Mesure électrique :

##### IV-3-4-1 Mesure de la résistivité électrique:

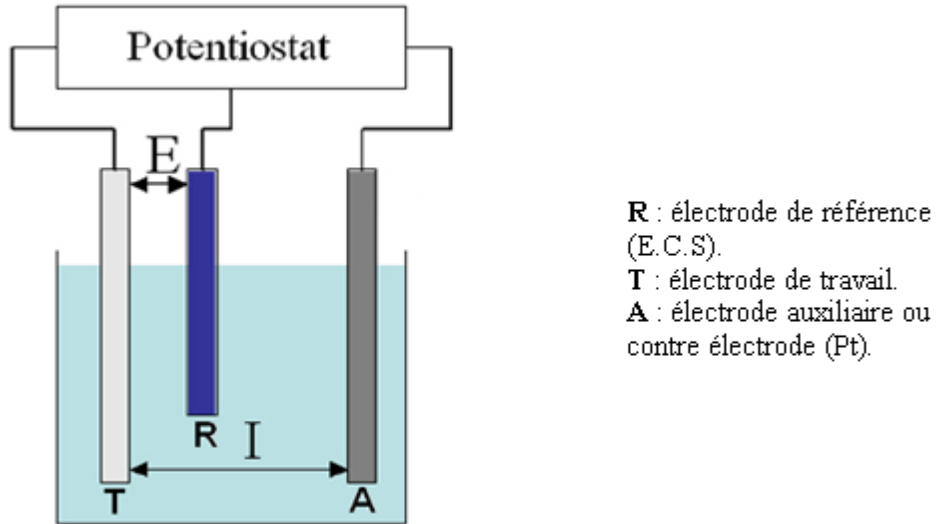
Nous avons réalisé des mesures de résistivité par une technique fiable, simple et rapide appelée méthode de Van Der Pau à quatre points. Cette technique permet de caractériser la résistivité des revêtements métalliques à température ambiante. Elle consiste à appliquer quatre pointes conductrices alignées et équidistantes sur la surface de l'échantillon à analyser : deux point pour injecter le courant et le deux autres pour mesurer la tension.

##### IV-3-5 Caractérisation électrochimiques des couches :

Toutes les expériences d'électrochimie sont réalisées dans une cellule cylindrique, en pyrex à double paroi et à une contenance de 200 ml Figure IV.8.

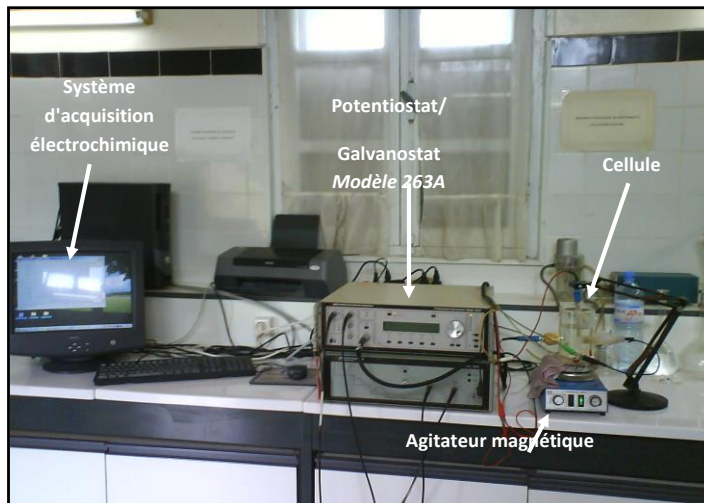
Les mesures sont réalisées avec un montage à trois électrodes :

- Une électrode de référence au Calomel saturée (ECS).
- Une contre-électrode en platine.
- Une électrode de travail est l'échantillon à étudier.



*Figure IV.8: Schéma de principe d'un montage à trois électrodes.*

Toutes les études électrochimiques ont été réalisées avec un Potentiostat /Galvanostat EG&G 263A, piloté par un micro-ordinateur et un logiciel de corrosion fournie par EG&G Princeton Applied Research (logiciel M352 soft corr3) Figure IV.9.



*Figure IV.9 : Installation du système de mesure électrochimique.*

#### **IV-3-5-1 Milieu d'étude :**

Le milieu est défini par sa nature chimique, sa température et son hydrodynamique. On a deux milieux d'étude différents : une solution de NaCl 32g/l qui correspond à la concentration en ions chlorure dans l'eau de mer et une solution d'eau douce dont le PH est préalablement ajusté à 7. La température est fixée et régulée à  $(25.0 \pm 0.1)$  C° à l'aide d'un cryothermostat (Julabo F32MC). La solution est naturellement aérée et agitée à l'aide d'un agitateur magnétique avec un barreau aimanté de 2 cm de longueur ( $V_r=200\text{rpm}$ ).

#### **IV-5-2 Technique électrochimique :**

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

##### **IV-5-2-1 Techniques stationnaires :**

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique.

##### **IV-5-2-1-a Suivi du potentiel en circuit ouvert :**

L'évolution du potentiel libre au cours d'un test de corrosion, est un premier indice pour estimer l'évolution de la sévérité potentielle de la dégradation pendant l'immersion.

L'échantillon est immergé dans l'électrolyte et le potentiel libre de l'électrode de travail est mesuré en fonction du temps pendant l'immersion. Son évolution donne des informations sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal/solution, ce qui permet d'évaluer la stationnarité du système.

Les mesures du potentiel sont obtenues après un enregistrement de deux heures ( $E = f(t)$ ).

##### **IV-5-2-1-b Résistance de polarisation :**

Des mesures ponctuelles de la résistance de polarisation ( $R_p$ ), obtenu à partir d'un essai de polarisation linéaire de  $\pm 20\text{mV}$  autour du potentiel d'abandon avec une vitesse de balayage de  $10\text{mV/min}$  permet d'accéder à l'évolution de la vitesse de dégradation au cours de l'immersion.

#### **IV-5-2-1-c Les courbes de polarisations :**

Le tracé des courbes de polarisation permet de caractériser les réactions électrochimiques qui se passent à la surface (corrosion, passivation du métal).

Les courbes de polarisations potentiodynamiques sont tracés en effectuant des balayages de potentiel entre -250 mV et 1,6 V autour du potentiel d'abandon avec une vitesse de balayage de 0.2mV/sec en partant du domaine cathodique vers le domaine anodique. On peut déduire le potentiel et la densité de courant de corrosion à partir de l'extrapolation des droites de Tafel.

#### **IV-5-2-2 Techniques non stationnaires :**

##### **IV-5-2-2-a Spectroscopie d'impédance électrochimique :**

Cette technique nous donne accès à une grande variété d'informations. Cela permet de déterminer la résistance de polarisation à la corrosion et la capacité du revêtement sur la performance du système (substrat/revêtement).

Des mesures d'impédance ont été réalisées dans les mêmes conditions sur les électrodes de travail à différents états de surfaces, en solution aérée.

Les balayages en potentiels sont effectués à différentes fréquences allant de 100 KHz à 10 MHz.



#### **Références chapitre IV:**

[1] D. Horwat, A. Billard, Ionics, 11 (1-2), (2005), pp.120-125.

[2] R. Nouar, « Etude et réalisation de couches minces à caractère magnétique par pulvérisation cathodique magnétron. Application pour des capteurs de type GMI », Thèse de doctorat de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, (2009).

***CHAPITRE V***  
***RESULTATS ET DISCUSSIONS***

## *CHAPITRE V*

### *RESULTATS ET DISCUSSIONS*

#### **V- 1 Introduction :**

Ce chapitre est consacré à l'élaboration et à la caractérisation (micro-structure et comportement à la corrosion) des couches minces binaires Fe-Si et ternaire Fe-Si-N. La première partie de ce chapitre concerne les revêtements binaires Fe-Si obtenus par co-pulvérisation cathodique magnétron, et la seconde partie concerne les revêtements ternaires Fe-Si-N élaborées par pulvérisation réactive sous plasma.

La composition chimique et la microstructure des couches Fe-Si ont été déterminées par système d'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) et la diffraction de rayons X (DRX) respectivement.

Le comportement à la corrosion de ces alliages a été étudié dans une solution saline à 3,2 g/l NaCl et dans l'eau douce, par le suivi de l'évolution du potentiel en circuit ouvert (OCP), le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

#### **V- 2 Elaboration et caractérisation des dépôts :**

L'élaboration des échantillons a été faite au sein du Laboratoire d'Etude et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les surfaces (LERMPS) de l'Université de Technologie de Belfort Montbéliard (UTBM) avec Rafik NOUR [1], par co-pulvérisation cathodique magnétron en mode neutre sous plasma d'argon de deux cibles en Fer pur et d'une cible en Silicium pour une pression de 0.5 Pa et une distance de tir cibles-substrat égale à 8 cm. Rafik NOUR a étudié ces revêtements dont le but de trouver une corrélation entre les propriétés structurales est les propriétés magnétiques alors que notre but est de trouver une corrélation entre les propriétés structurales et le comportement électrochimique de ces revêtements. Les dispositifs et les conditions d'élaboration des alliages ont été présentés dans le chapitre IV.

#### **V- 3 Les dépôts binaires Fe-Si :**

##### **V-3-1 Homogénéité en épaisseur et en composition :**

Le profil d'épaisseur d'un dépôt Fe-Si élaboré par co-pulvérisation cathodique de deux cibles en Fe pur et d'une cible en Si Figure V.1 montre que la variation de cette épaisseur est

inferieur à 20 % dans un rayon de 14.5 cm autour de l'axe du porte-substrat alors qu'elle est estimée à 10 % dans un rayon de 12.5 cm, alors que la variation de la teneur en Silicium en fonction de la distance à l'axe du substrat ne varie pas de plus de 1% dans un rayon de 7 à 16 cm autour de cet axe Figure V.2 [1].

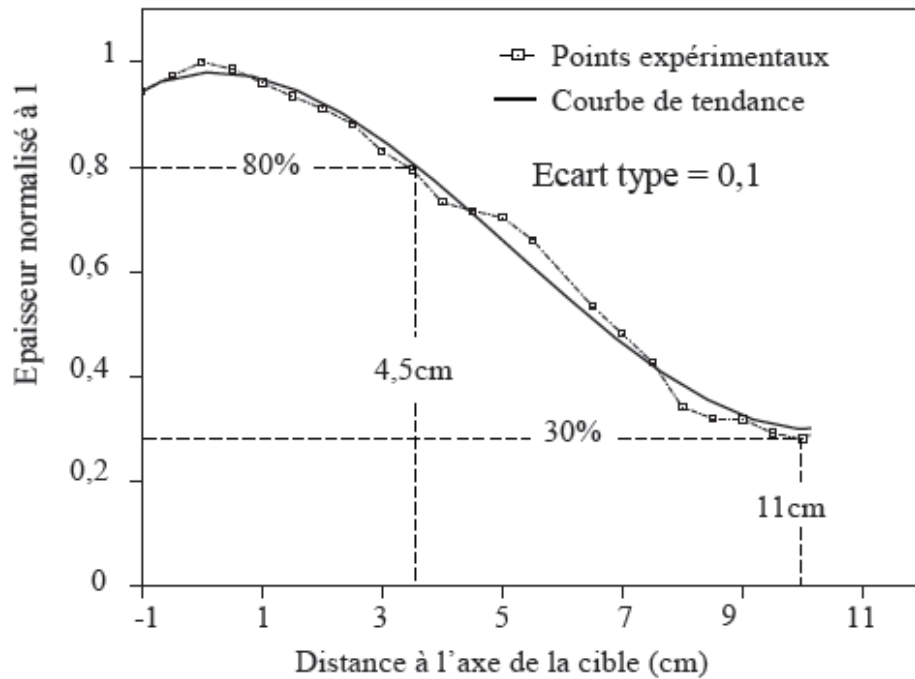


Figure V.1 : Evolution de l'épaisseur en fonction de la distance à l'axe du porte substrat [1].

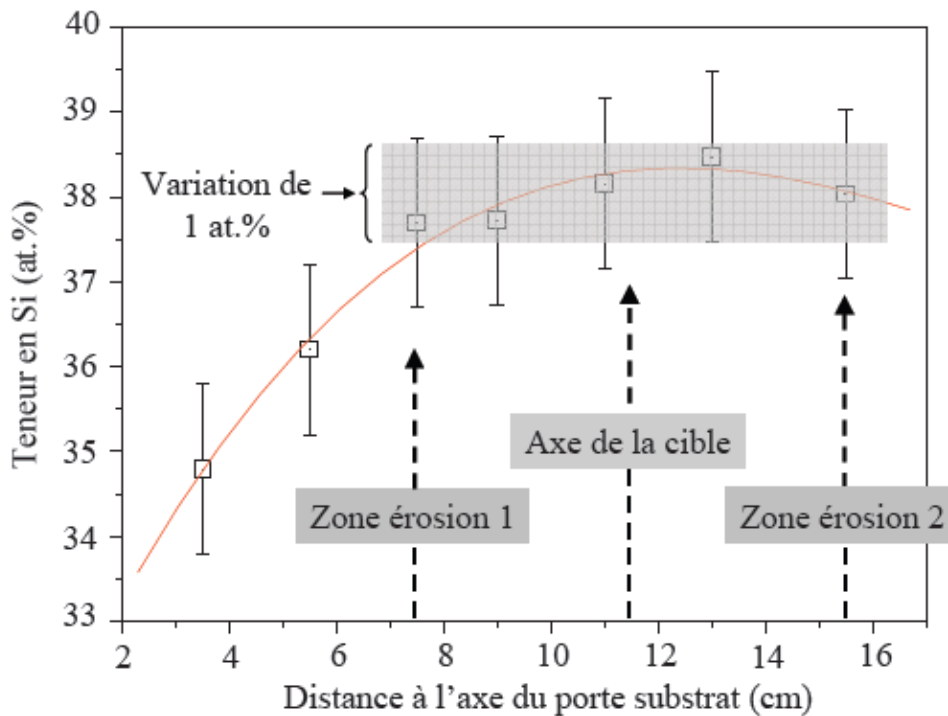


Figure V.2 : Evolution de la teneur en Si en fonction de la distance à l'axe du substrat [1].

### V-3-2 Résultats et discussion :

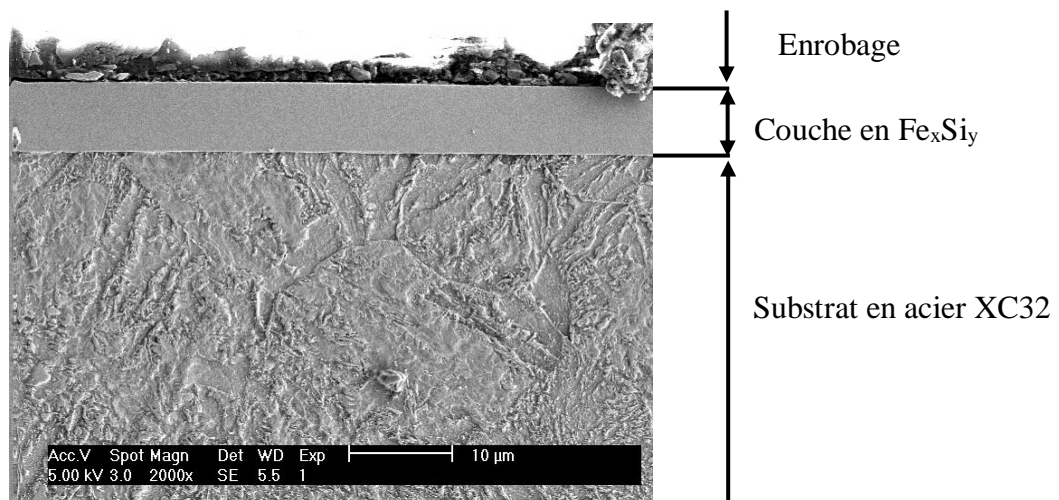
#### V-3-2-1 Composition chimique :

Les compositions des éléments obtenus par EDX pour les différents dépôts sont consignées dans le Tableau V.1.

Composition moyenne en at. %	Si	4	9.7	18	32	38
	Fe	96	90	82	68	62

*Tableau V.1 : Composition chimique des éléments constituant les dépôts Fe-Si.*

Les couches minces observées par MEB ont révélé une morphologie dense à grains fins avec une taille nanométrique et avec peu de défaut de croissance Figure V.3. La surface entre le dépôt et le substrat est nette et reflète une bonne préparation du substrat et une adhérence de qualité.



*Figure V.3: Micrographie MEB donnant l'aspect d'un dépôt de 4 at. % Si sur substrat en acier.*

#### V-3-2-2 La structure des dépôts Fe-Si:

Les dépôts à base du Fer sont caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) afin de déterminer la structure et la nature des phases présentes en fonction de la teneur en silicium. Les diffractogrammes sont acquis en mode  $\theta/2\theta$  sur une plage de  $10-90^\circ$  avec un pas de  $0.04$  avec un générateur de rayons X de longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha}$  (Cobalt) =  $1,7889\text{nm}$ .

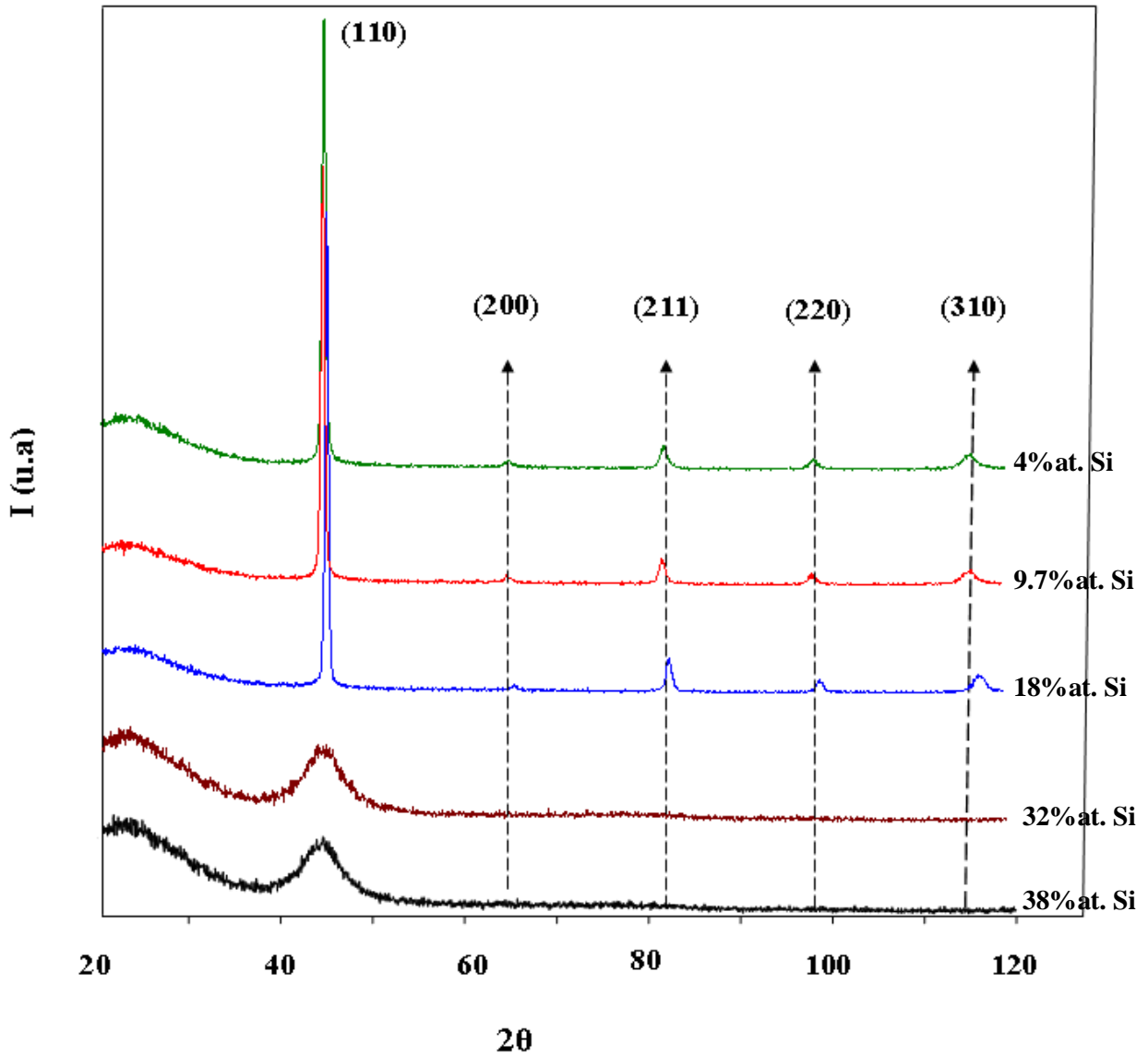
L'utilisation de l'incidence de  $4^\circ$  ne fait pas apparaître fortement le phénomène de diffusion relatif au substrat en plaque de verre (amorphe). Tous les autres diffractogrammes relatifs à l'ensemble des dépôts fait sur plaque de verre, sont réalisés dans les mêmes conditions. Les contraintes internes engendrées par la PVD, étant en général des contraintes de compression et leur effet est surtout accentué sur les plans de plus haut indice [2,3]. Nous avons utilisé l'approximation de Rindhvelt dans le programme MAUD pour estimer les contraintes internes.

### V-3-2-3 Diffraction de rayons X:

Les diffractogrammes des rayons X des alliages binaires Fe-Si Figure V.4 montre que les dépôts de concentration en Si de 4 at.% jusqu'à 18% at. sont essentiellement constitués d'une solution solide cristalline  $Fe_xSi_{1-x}$  de structure cubique centrée de paramètre cristallin  $a = 2,86 \pm 0,002 \text{ \AA}$  proche de celle du fer ( $\alpha$ ), l'incorporation de Si dans la matrice de Fe jusqu'à cette concentration ne fait pas de changement de phase du Fe  $\alpha$ . Cependant pour les films à forte teneur en Si (plus de 20 at.% Si) les diffractogrammes des rayons X présentent une raie large traduisant un caractère mal cristallisé tendant vers l'amorphe. La limite de la concentration atomique en Si dans les dépôts se situe au environ de 24 at.% Si [1]. Cette amorphisation est due à la diminution de la taille des cristallites. Masahiro et al. [4] ont observé la transition cristallin-amorphe entre 22 et 28 at.% Si. Alors que Shimada et al [5] ont observé cette transition à partir de 15 at.% Si.

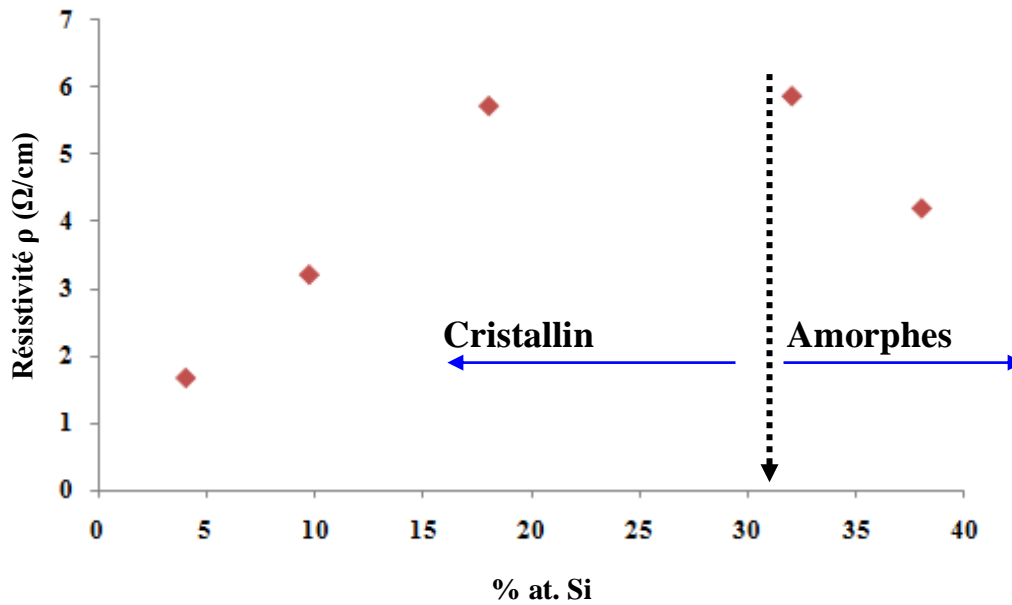
### V-3-2-4 La résistivité des revêtements Fe-Si :

Les mesures de la résistivité des revêtements en fonction de leur teneur en silicium Fe-Si sont présentées sur la Figure V.5. Pour un taux de silicium supérieur à 4 at.% Si et inférieur à 18 at.% Si, on observe une augmentation linéaire de la résistivité pour atteindre un asymptote horizontal de 18 at.% Si. Cette augmentation est due à l'addition du Si qui est un élément plus résistif que le fer. L'évolution de la résistivité est identique dans cette gamme à celle observée dans les tôles et les rubans de Fe-Si [6, 7, 8,9].



*Figure V.4 : Diffractogrammes des rayons X des alliages binaires Fe-Si.*

Au-delà de 32 at. % Si la résistivité décroît, ce qui pourrait indiquer une mise en ordre due à la formation de la phase  $\text{Fe}_3\text{Si}$ . Cependant, les clichés de diffraction de rayons X n'ont pas permis de confirmer cette hypothèse, en raison de l'aspect amorphe des films pour de telles compositions.



*Figure V.5: Evolution de la résistivité des dépôts Fe-Si en fonction de la teneur en Silicium.*

#### V-3-2-5 Comportement à la corrosion :

Il est bien connu que la structure métallique d'un alliage peut avoir une très forte influence sur son comportement vis-à-vis de la résistance à la corrosion dans un environnement agressif. Nous nous attacherons donc dans ce chapitre à essayer d'établir des corrélations entre la microstructure des alliages élaborées et leur comportement électrochimique dans un milieu donné.

Afin de déterminer le comportement à la corrosion nous avons mis en œuvre les méthodes électrochimiques stationnaires classiques suivantes :

- Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps.
- Tracés potentiodynamiques.

Pour confirmer le mécanisme de corrosion obtenu lors du tracé potentiodynamique, nous avons utilisé la technique électrochimique non stationnaire : la spectroscopie d'impédance électrochimique.



### **V-3-2-5-1 Milieu d'étude :**

On a utilisé deux milieux d'étude différents : une solution de NaCl 32g/l et une solution d'eau douce dont le PH est préalablement ajusté à 7. La cellule est une cellule en verre cylindrique à double paroi d'un volume total de 400 ml. La température est fixée et régulée à  $(25.0 \pm 0.1) \text{ C}^\circ$  à l'aide d'un cryothermostat (Julabo F32MC). La solution est aérée naturellement et agitée à l'aide d'un barreau aimanté de 2 cm de longueur (la vitesse de rotation  $V_r=200\text{rpm}$ ). Les essais électrochimiques sont réalisés avec un montage à trois électrodes composé d'une électrode de travail (matériau d'étude), d'une électrode de référence au calomel saturé et d'une contre -électrode en platine.

### **V-3-2-5-2 Etude du comportement électrochimique dans un milieu salin :**

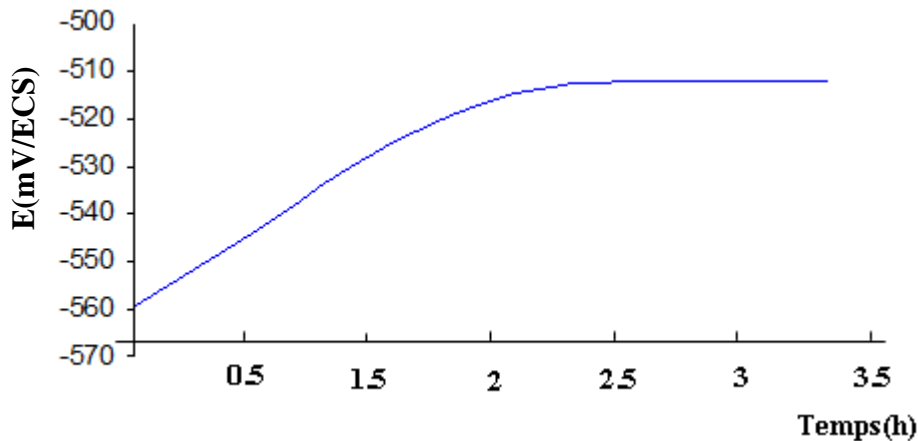
#### **V-3-2-5-2-a Etude stationnaire :**

Les techniques stationnaires permettent l'étude des systèmes se trouvant dans un état de quasi équilibre thermodynamique.

#### **V-3-2-5-2-a-1 Evolution du potentiel de corrosion :**

C'est la mesure électrochimique la plus immédiatement mesurable. Appelé aussi potentiel d'abandon, potentiel spontané, potentiel en circuit ouvert, de repos et potentiel libre. De plus, elle est la seule grandeur électrochimique qui ne perturbe jamais l'état du système étudié. Le suivie du potentiel de corrosion donne une idée sur le comportement de la surface en milieu corrosif, et il permet de déterminer le temps nécessaire pour atteindre un régime stationnaire, nécessaire pour les tracés potentiodynamiques et les spectres d'impédances. Cette mesure est réalisée entre l'électrode de référence (ESM) et l'électrode de travail.

La Figure V.6 représente l'évolution du potentiel d'abondant en fonction du temps d'un dépôt Fe-Si à 9.7 at.% S. Le potentiel libre augmente en fonction du temps pour atteindre une valeur quasi stationnaire au bout de deux heure, cette variation du potentiel traduit une modification notable de l'interface métal/solution et signifie que le système est protégé par la formation d'une couche (tendance à la passivation) qui comporte les produits d'oxydation du métal ayant réagi chimiquement avec les constituants du milieu corrosif.



*Figure V.6: Potentiel d'abandon du dépôt Fe-Si (9.7 at.% Si) dans une solution aqueuse NaCl..*

#### **V-3-2-5-2-a-2 Courbes de polarisation :**

Les mesures sont réalisées après la stabilisation du potentiel d'abandon. Les valeurs du potentiel de corrosion et la densité de courant sont obtenues à partir du traitement des courbes de polarisation (méthode d'extrapolation des droites de tafel). On remarque d'après la Figure V.7, qui regroupe les courbes de polarisation des dépôts binaires Fe-Si obtenues pour les échantillons cristallins (a) et amorphes (b), que l'allure de ces courbes est similaire et se compose de trois domaines :

- Un domaine cathodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réduction.
- Un domaine anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydation.
- Puis un domaine de passivité dû à la formation d'une couche protectrice.

Un léger plateau de passivation est observé dans les trois courbes des dépôts cristallins. Nous avons remarqué aussi d'après la Figure V.7.b, une passivation importante pour le dépôt à 32 at.% Si, de -352 mV à plus de +200 mV sans signaler une rupture. Concernant le dépôt à 38 at.% Si, la courbe montre un palier de passivation à partir de -300 mV avec une rupture autour de +100 mV. On peut dire, que cette activité est probablement due à la qualité de surface du

dépôt. En effet, certains défauts de croissance peuvent apparaître en surface et entraîner une rupture de la continuité du dépôt. Ceci engendre alors concentration de la dégradation par corrosion du dépôt en cet endroit entraînant une rupture du film passif et ensuite sa reformation en ces endroits.

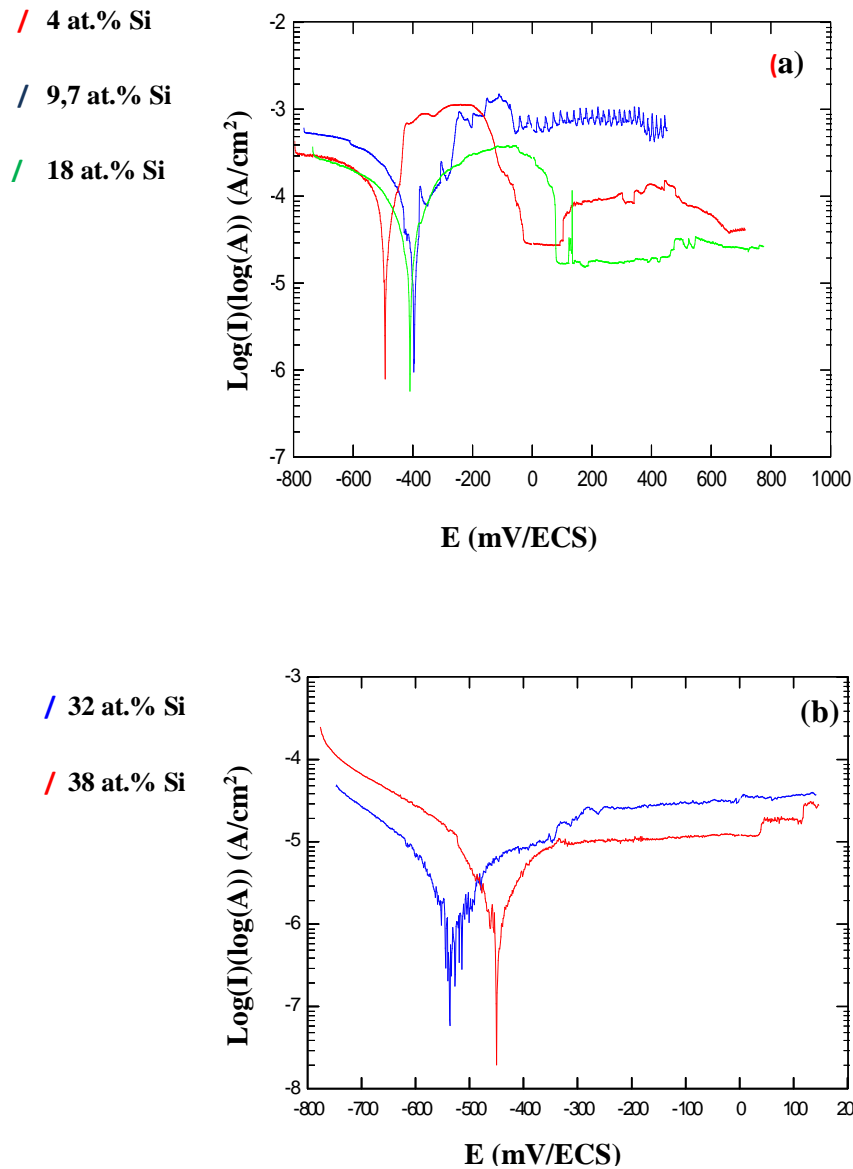
Les multiples réactions se passant en surface du dépôt semblent être non homogènes. Certains endroits sont plus touchés que d'autres à cause notamment des protubérances ou les creux (défauts liés à l'élaboration).

Les valeurs des caractéristiques électrochimiques obtenues à partir des courbes potentiodynamique sont consignées dans le Tableau V.3. Nous constatons que le potentiel de corrosion est déplacé vers des valeurs plus nobles avec la teneur en silicium jusqu'à 32 at.% Si, cette évolution est tout à fait semblable à celle des dépôts minces du Fer dans la solution saline, en raison de la formation des produits de corrosion à base du fer [10], on effect une couleur orange apparaît rapidement sur les surfaces testées des dépôts. Puis le potentiel de corrosion diminue (-540 mV) pour une teneur de 38 at. % Si.

Nous pouvons voir aussi que la densité de courant diminue avec la teneur en silicium, cette évolution est due possiblement à la diminution possible du paramètre cristallin de la phase FeSi ( $\alpha$ ) qui est la conséquence de la substitution du Si au Fer dans la structure cubique centré, ca c'est pour les teneurs moins de 32 at.% Si, et pour les teneurs au-dessus de 32 at.% Si on a signalé une modification de structure, c'est un caractère amorphe qui apparaît. La vitesse de corrosion des dépôts Fe-Si diminue avec la teneur en silicium Figure V.8.

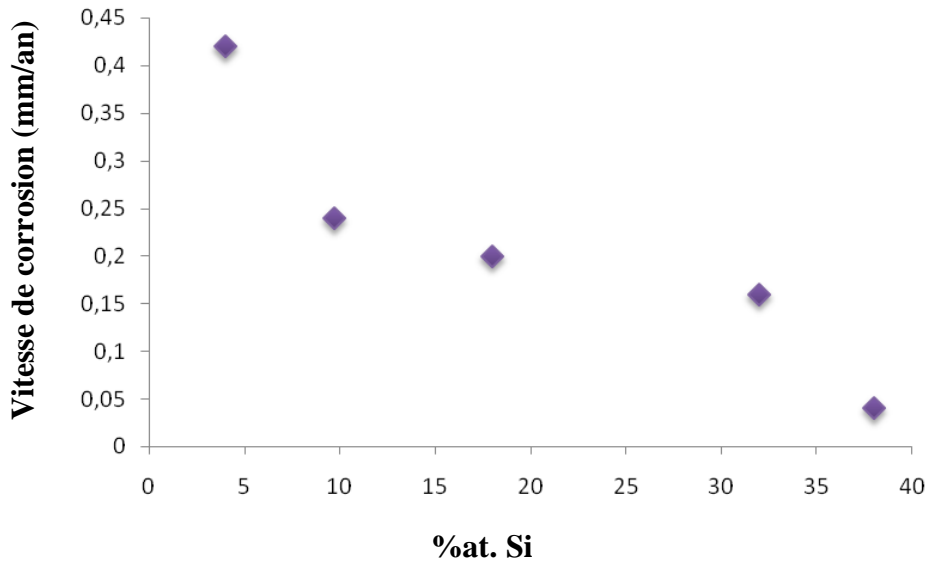
Par conséquent le caractère amorphe présente généralement une réactivité inférieure que celle d'une structure cristalline dans les solutions agressives [11].

Les perturbations enregistrées, surtout dans les branches anodiques sont dues aux différentes ruptures de la couche protectrice qui se forme dès le contact avec la solution, ces différentes ruptures sont suivies instantanément par une guérison de cette couche protectrice et une possible amélioration de la tenue en corrosion après, cette remarque est surtout valable pour les couches cristallines. Il semble que le plateau relatif à la résistance à la corrosion dans la branche anodique des couches mal ordonnées est très étendue et traduit une meilleure tenue à la corrosion, ceci est traduit par une grande résistance de polarisation et une diminution de la densité de courant dans ces couches.



*Figure V.7: Superposition des courbes de polarisation potentiodynamiques après deux heures d'immersion dans une solution aqueuse 3,2% NaCl,  $T=25^{\circ}\text{C}$ , aérée (a) pour les structures cristallines (b) pour les dépôts amorphes.*

Généralement la résistance à la corrosion des alliages amorphes est extrêmement haute dans divers solutés. Cette résistance est attribuée à leur homogénéité et manque chimiques de défauts structuraux tels que les dislocations ou les frontières de grain [12, 13, 14]. Ce comportement peut être dû aussi aux taux élevé du silicium qui renforce la couche protectrice formé.



*Figure V.8: Evolution de la vitesse de corrosion des dépôts Fe-Si en fonction de la teneur en silicium dans une solution 3.2% NaCl .*

#### **V-3-2-5-2-b Etude non stationnaire :**

##### **V-3-2-5-2-b-1 Spectroscopie d'impédance électrochimique :**

Des mesures d'impédance ont été réalisées dans les mêmes conditions sur les électrodes de travail en solution aérée. Les diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique, en représentation de nyquist obtenus pour les différents états de surfaces étudiées sont présentés sur la Figure V.9.

Le diagramme d'impédance pour les dépôts 4 at.% Si, 9,7 at. % Si et 32 at.% Si, ayant la forme d'un demi-cercle caractérisant la formation d'une couche protectrice.

Pour les deux dépôts qui contient 18 at.% Si et 38 at.% Si, on note que les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, cela est attribué au phénomène de dispersion en fréquence [15] dû à l'hétérogénéité du système électrochimique. Cette hétérogénéité peut être liée à la rugosité de la surface, à la présence d'impuretés et de dislocations, et à la formation des couches poreuses [16,17].

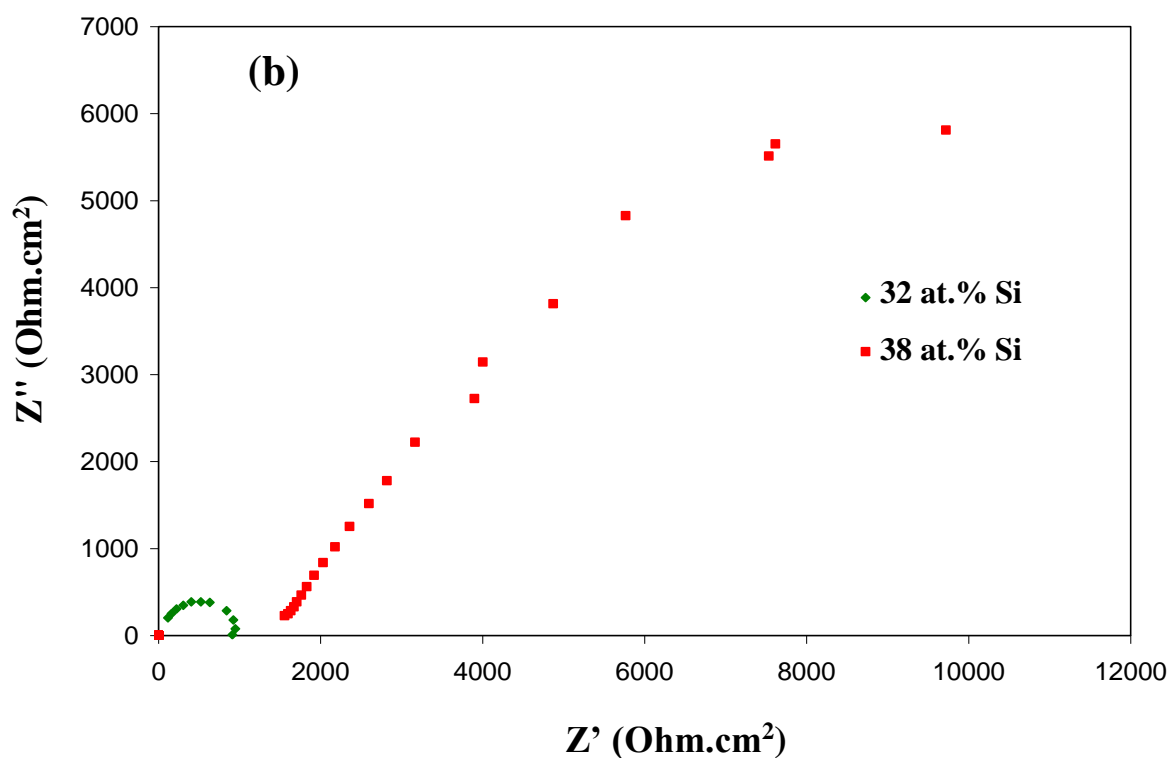
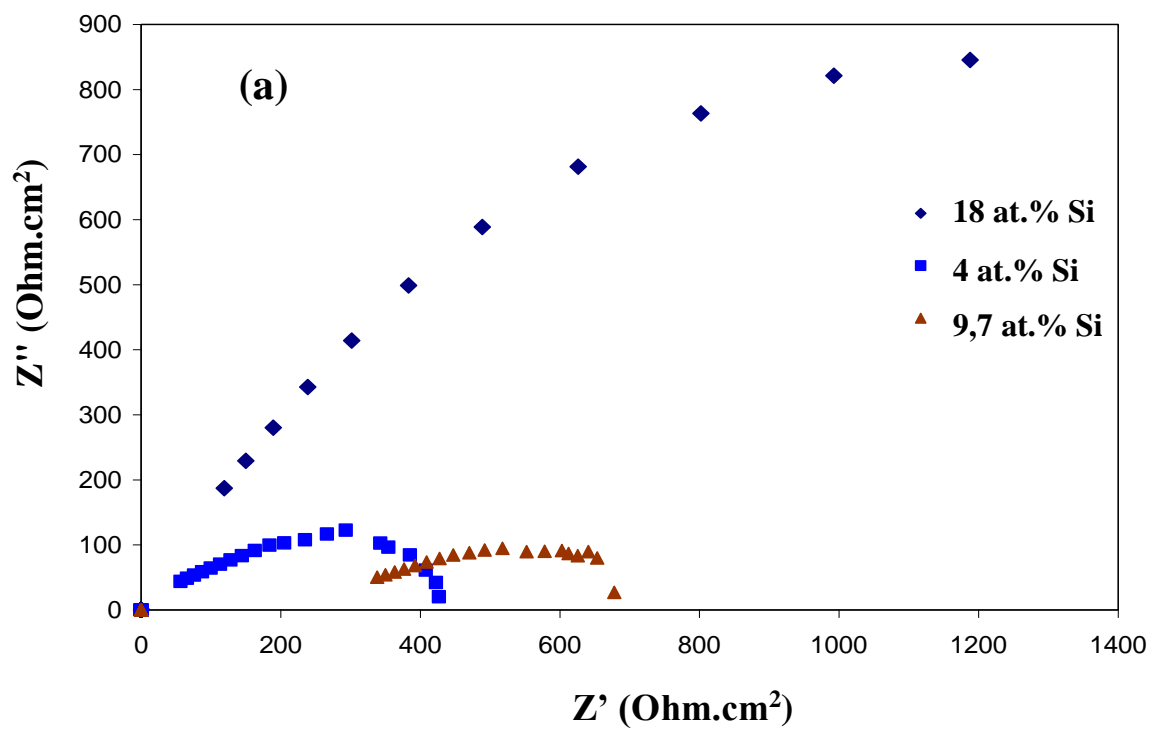


Figure V.9 : Diagramme d'impédance électrochimique des alliages binaires Fe-Si dans le plan de Nyquist obtenus (a) pour les structures cristallines (b) pour les structures amorphes.

On remarque aussi que l'amplitude de l'impédance augmente progressivement avec la teneur en silicium et nous constatons un déphasage par rapport à l'axe des réelles qui pourra être expliqué par l'inhomogénéité de la surface. C'est par un élément à phase constante (CPE) donné par l'équation (\*), que l'on rend compte des inhomogénéités de surface [18, 19].

$$Z_{CPE} = 1/C (j\omega)^{-\alpha} \quad *$$

$Z_{CPE}$  : Élément à phase constante;  $C$  : Capacité;  $j$  : Nombre complexe;

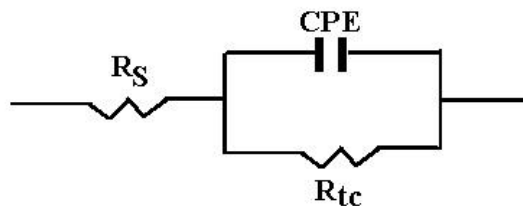
$\omega$  : Pulsation;  $\alpha$ : Déphasage.

Le CPE devient la capacité quand le coefficient de déphasage est égal à 1.

$$Z_{dc} = -j/C\omega$$

$Z_{dc}$  : Capacité double couche.

Le circuit électrique équivalent (CEE) proposé pour l'interface métal/électrolyte est représenté par la Figure V.10.



**Figure V.10 : Circuit électrique permettant la modélisation des spectres d'impédance.**

$R_s$  : Résistance de l'électrolyte;

$R_{tc}$  : Résistance de transfert de charge;

CPE : Élément à phase constante.

Les résultats des analyses électrochimiques des alliages binaires Fe-Si dans une solution aqueuse NaCl 3,2% sont résumés dans le Tableau IV.3, nous constatons une résistance de transfère de charge importante pour les dépôts à forte concentration en Si. En revanche, les dépôts amorphes présentes une meilleure résistance à la corrosion.

<b>at.% Si</b>	<b><i>E&lt;corr&gt;</i></b> <b><i>(mV/ECS)</i></b>	<b><i>I&lt;corr&gt;</i></b> <b><i>(<math>\mu</math>A/cm<sup>2</sup>)</i></b>	<b><i>V</i></b> <b><i>(mm/an)</i></b>	<b><i>Rt</i></b> <b><i>(Ohms/cm<sup>2</sup>)</i></b>	<b><i>Rp</i></b> <b><i>(Ohms/cm<sup>2</sup>)</i></b>
<b>4</b>	-550	37,05	0.42	425	673
<b>9,7</b>	-400	29,48	0.24	381	264
<b>18</b>	-422	19,72	0.20	1205	1665
<b>32</b>	-450	3,082	0.19	816	789
<b>38</b>	-540	3,558	0.04	6336	8555

***Tableau V.2 : Résultats des analyses électrochimiques des alliages binaires Fe-Si dans une solution aqueuse NaCl 3,2%.***

### **V-3-2-5-3 Etude du comportement électrochimique dans l'eau douce :**

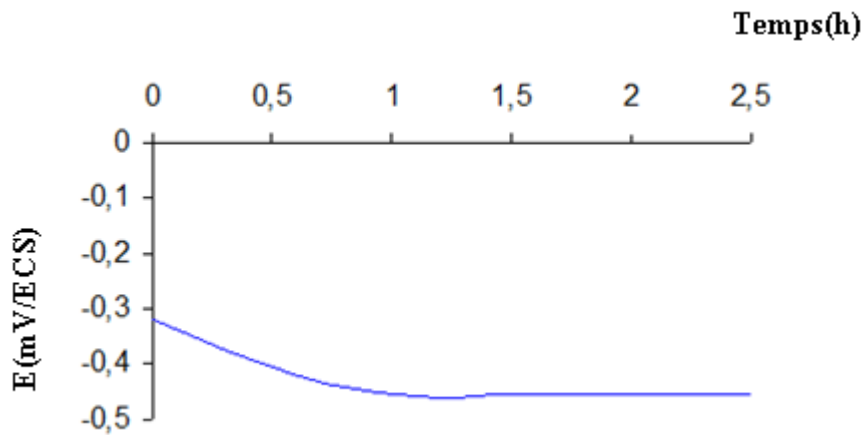
#### **V-3-2-5-3-a Etude stationnaire :**

##### **V-3-2-5-3-a-1 Suivi du potentiel de corrosion :**

La Figure V.11 représente l'évolution du potentiel libre en fonction du temps du dépôt 38 at.% Si dans l'eau douce.

Le potentiel libre diminue en fonction du temps et, tend à se stabiliser traduisant la tendance à l'activation.





*Figure V.11 : Evolution du potentiel libre en fonction du temps d'un dépôt à 38 at. % Si dans un milieu d'eau douce.*

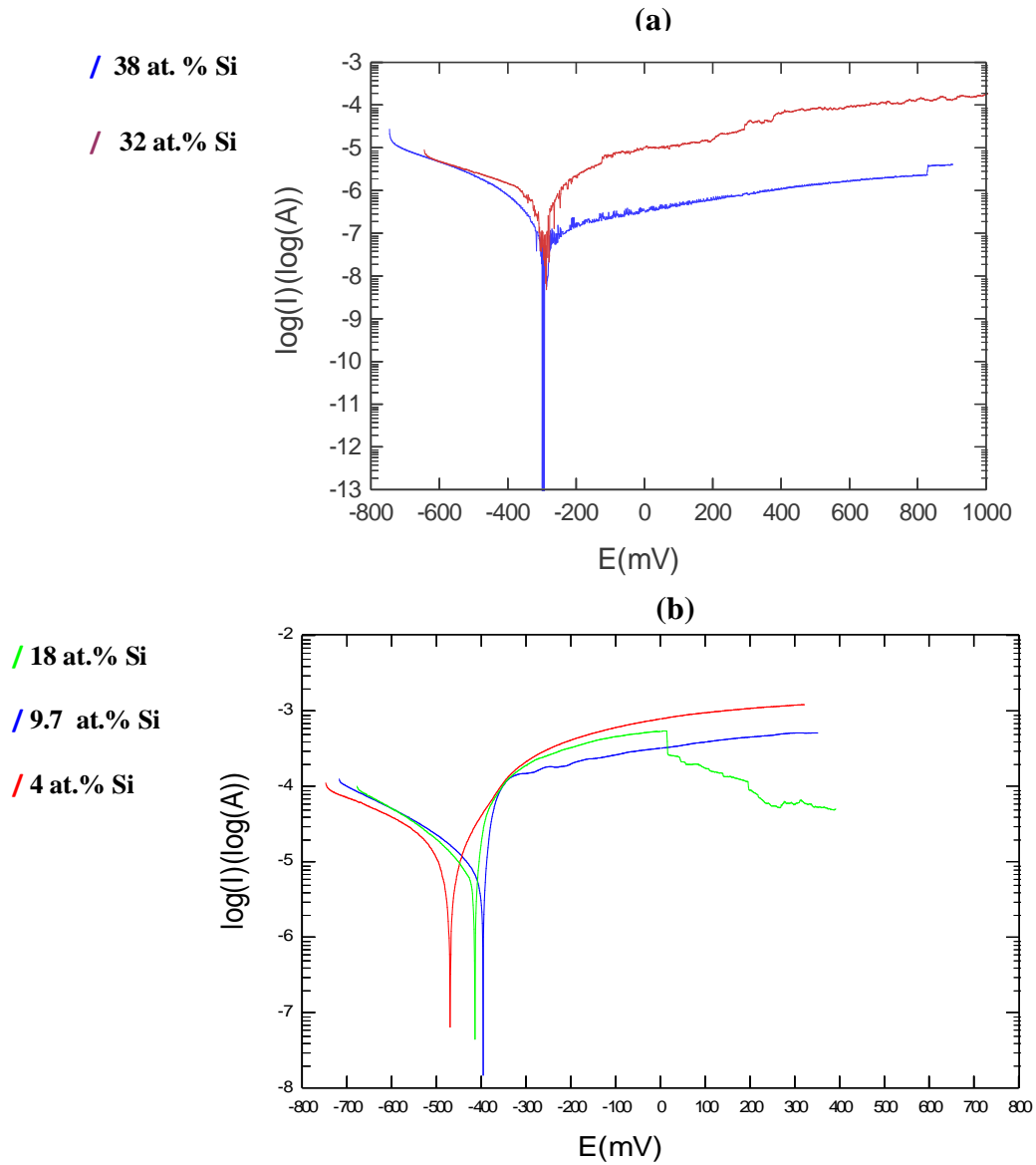
#### **V-3-2-5-3-a-2 Courbe de polarisation :**

La Figure V.12.a représente les courbes de polarisation pour les dépôts amorphes, on remarque d'après cette figure un large domaine de passivation qui s'étalent à partir de -230 mv en formant une couche protectrice sur les surfaces des deux revêtements. D'autre part, les courbes de polarisation pour les dépôts cristallins Figure V.12.b présentent un comportement électrochimique similaire sauf un décalage de potentiel de corrosion pour le dépôt 4 at.% Si.

Les valeurs des caractéristiques électrochimiques obtenues à partir des courbes de polarisation sont résumées dans le Tableau V.4. Le potentiel de corrosion pour les dépôts cristallins, se décale vers des valeurs positives avec la teneur en silicium suivit d'une stabilité au-delà de 32 at.% Si. Les dépôts amorphes présentent des potentiels de corrosion égaux avec des valeurs des résistances de polarisation proches.

La densité de courant de corrosion diminue avec la teneur en silicium qui est presque stabilisée en dépassant 32 at.% Si. La résistance de polarisation augmente avec l'augmentation en silicium.

Le comportement des couches minces Fe-Si dans la solution d'eau douce réduit fortement leur réactivité grâce à l'absence des ions chlorurés.



**Figure V.12: Superposition des courbes de polarisation dans l'eau douce après deux heures d'immersion.**

La résistance à la corrosion des dépôts Fe-Si de caractère amorphes est extrêmement élevée dans les deux solutions (milieux salin et l'eau douce).

at.% Si	$E_{<corr>}$ (mV/ECS)	$I_{<corr>}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$V$ (mm/an)	$R_p$ (Ohms/cm <sup>2</sup> )
4	-470,9	4,032	0.04	2,87
9,7	-408,0	8,744	0.12	2,118
18	-389,9	7,261	0.07	7,021
32	-300,5	3,082	0.31	24,56
38	-300,2	3,558	0.11	23,62

**Tableau V. 3 : Résultats des analyses électrochimiques des alliages binaires Fe-Si dans l'eau douce.**

#### **V-4 Les dépôts ternaires Fe-Si-N:**

##### **V-4-1 Conditions expérimentales :**

Les conditions de mélange gazeux, la faible taille du réacteur expérimental associé aux performances du groupe de pompage contribuent, dans notre cas, à la stabilité du régime de pulvérisation. La synthèse des revêtements enrichis en azote va dépendre uniquement de l'activité de N<sub>2</sub> au niveau des différentes surfaces.

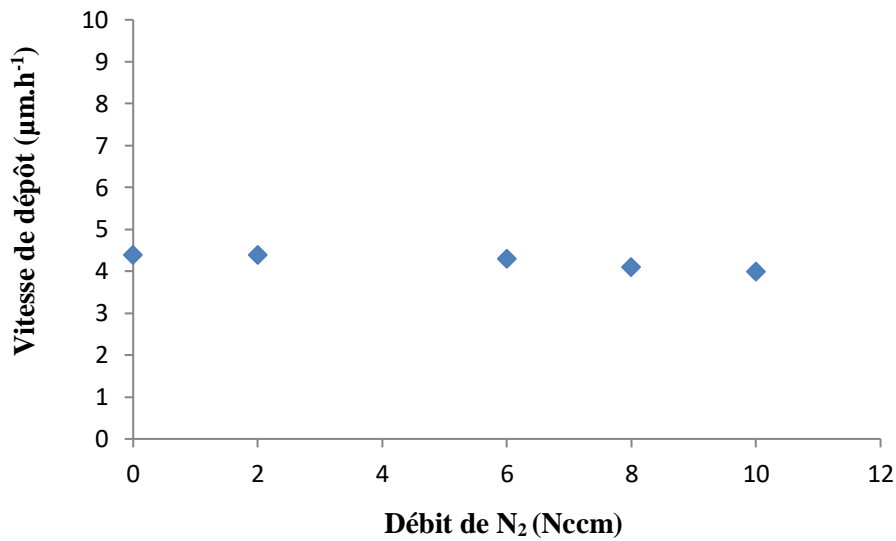
Les dépôts Fe-Si sont destinés en réalité à des capteurs magnétiques. Ce faisant, l'étude faite par Rafik NOUAR [1] a montré de bonnes caractéristiques pour des dépôts amorphes et en particulier pour les compositions en Silicium d'environ 30 at.% Si. En cherchant alors à augmenter ces caractéristiques magnétiques par ajout du metalloïde Azote (N), des études récentes ont montré qu'une faible concentration en azote dans ces aciers augmenterait leur champ hyperfin [1,3].

Nous avons alors réalisé des dépôts en atmosphère réactive d'azote qui contienne environ 30 at. % Si par rapport au Fer en ajoutant des pourcentages d'azote variable Tableau V.4.

<b>Débit de N<sub>2</sub> (cc)</b>	0	2	6	8	10
<b>at. % N</b>	0	4	10	21	25

**Tableau V.4 : Pourcentage atomique d'azote dans les dépôts Fe-Si-N.**

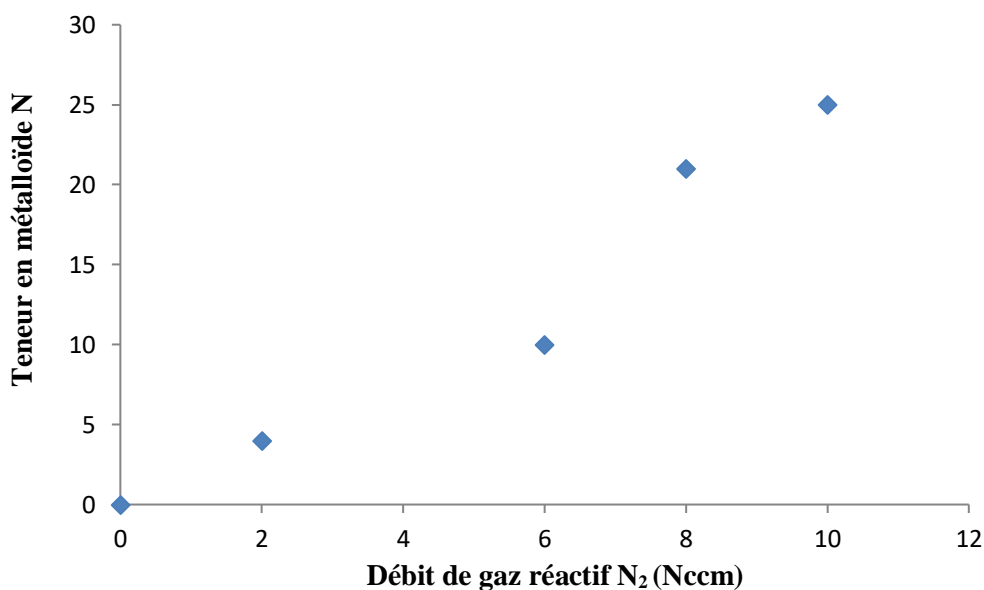
La variation de la vitesse de croissance des dépôts Fe-Si-N en fonction du débit de N<sub>2</sub> introduit est représentée sur la Figure V.13.



**Figure V.13 : Evolution de la vitesse de croissance des dépôts Fe-Si-N en fonction du débit de N<sub>2</sub> introduit dans le réacteur.**

#### **V-4-2 transfert des espèces métalliques et réactives :**

La teneur en azote de système Fe-Si-N est proportionnelle au débit de gaz réactif N<sub>2</sub> Figure V.14 Ceci confirme que l'on est bien en régime de pulvérisation élémentaire. L'enrichissement des couches se présente alors comme un phénomène essentiellement dynamique qui ne dépend en première approximation, que du débit de gaz réactif N<sub>2</sub> et de l'intensité cible pour des conditions d'écoulement de l'atmosphère réactive sensiblement identiques.



*Figure V.14 : Evolution de la teneur en N en fonction du débit de gaz réactif N<sub>2</sub>.*

Les observations par MEB des couches minces ternaire a montré une morphologie de même qualité que celle des binaires à savoir une faible taille de grain et peut de défaut de croissance.

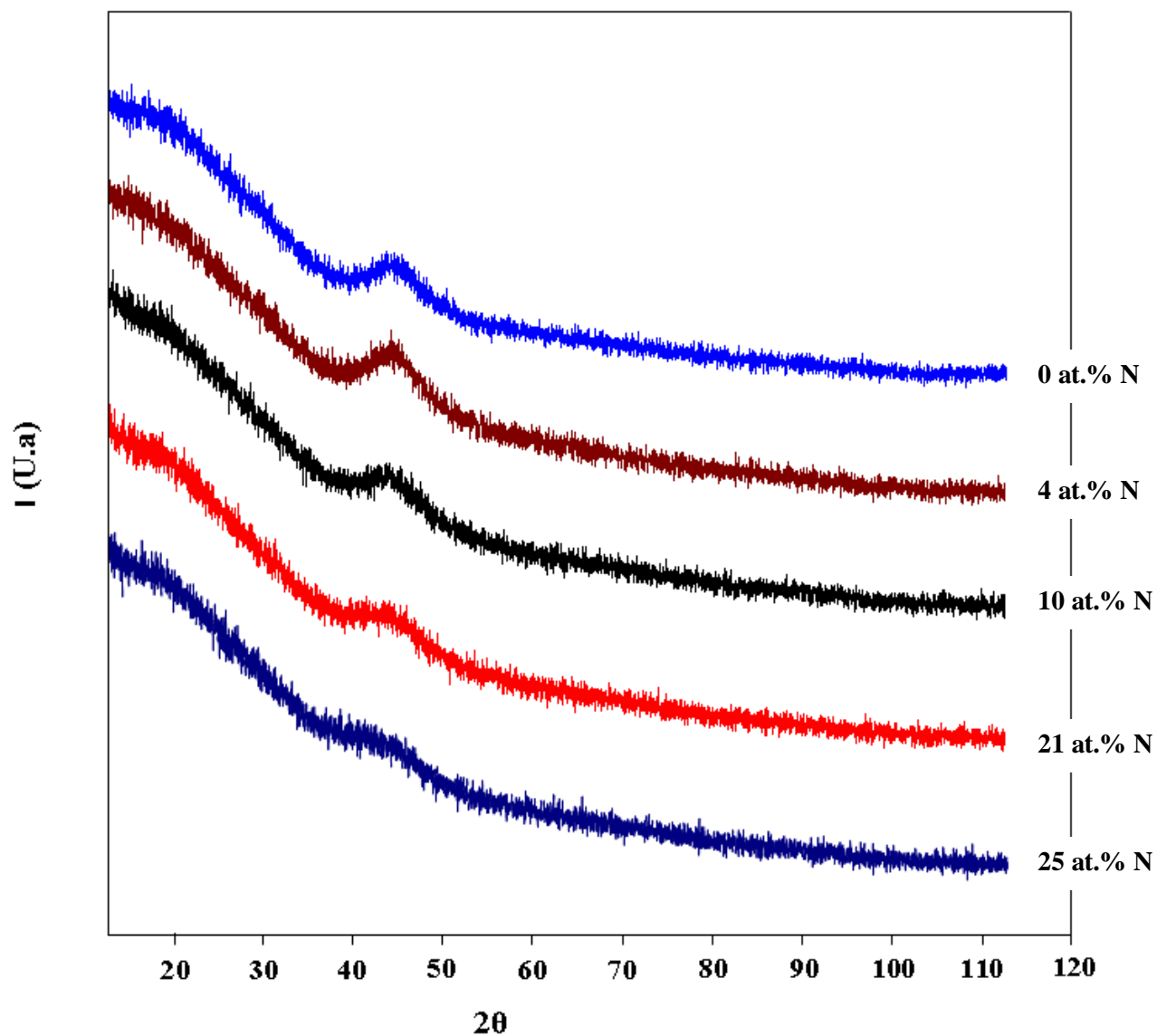
#### **V-4-3 Etude structurale des dépôts Fe-Si-N:**

Les diffractogrammes des rayons X des alliages ternaires Fe-Si-N Figure V.15 présentent une raie large traduisant un caractère amorphe. On observe le décalage de cette raie vers les grands angles lors de l'incorporation de l'azote. Ce décalage est du à l'augmentation de la concentration en azote, qui tend à réduire la taille de grain. Ce phénomène a été observer par Saker [3] lors de l'élaboration de dépôts (Fe,Cr,Ni)<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> par pulvérisation cathodique.

L'incorporation de l'azote quelque soit sa composition tend à amorphiser les couches de (FeSi)<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. La solution solide saturée en azote à une structure mal ordonnée ceci est relatif à la taille de grains de ces dépôts. Cette taille de grains diminue en fonction du pourcentage atomique d'azote donc le dépôt devient mal ordonné ou amorphe à partir d'un taille de grains nanométrique.

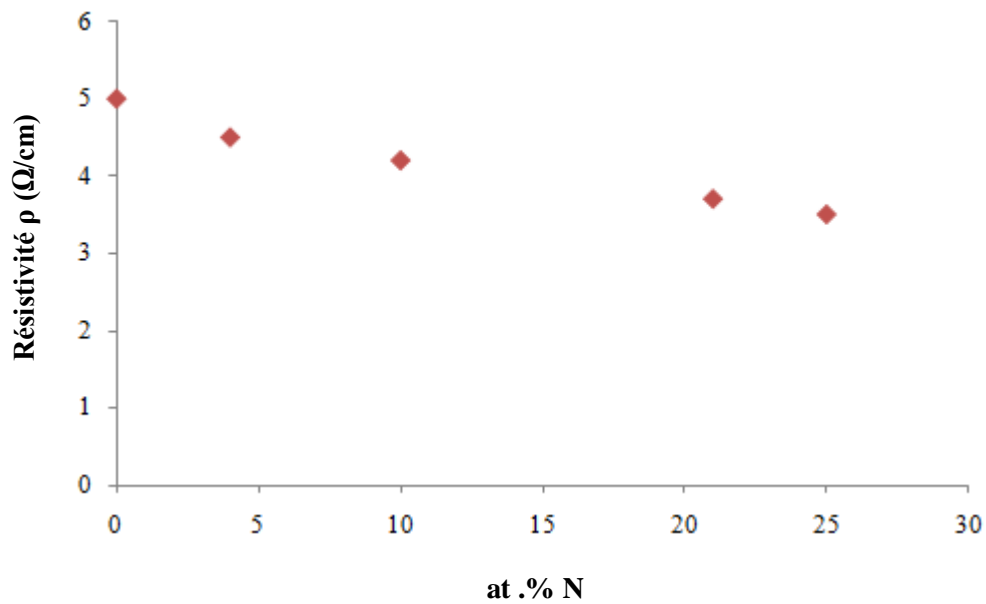
#### **V-4-4 La résistivité des dépôts Fe-Si-N:**

On observe une diminution linéaire de la résistivité des revêtements Fe-Si-N en fonction de la teneur en Azote Figure V.16. Ceci est du à l'augmentation de la densité de défauts au furet à mesure que la concentration d'azote augmente.



*Figure V.15 : Diffractogrammes DRX des dépôts de Fe-Si-N.*

(Le bruit de fond assez important est dû à l'utilisation d'une anticathode en cuivre  $\lambda_{K\alpha}(\text{Cu})$  qui donne une fluorescence importante pour les alliages à base de Fer. Ces diffractogramme sont obtenues sans filtre)



*Figure V.16: Evolution de la résistivité des dépôts Fe-Si-N en fonction de la teneur en azote.*

#### **V-4-5 Comportement à la corrosion des dépôts Fe-Si-N:**

##### **V-4-5-1 Etude du comportement électrochimique des dépôts Fe-Si-N dans un milieu salin :**

Le milieu d'étude est une solution de NaCl 32g/l dont le PH est préalablement ajusté à 7. On travaille toujours dans la même cellule et avec les mêmes conditions.

##### **V-4-5-1-a Etude stationnaire :**

##### **V-4-5-1-a-1 Suivi du potentiel de corrosion des dépôts Fe-Si-N:**

La Figure V.17 présente l'évolution dans le temps du potentiel à l'abandon de chacun des dépôts.

- **Dépôt à 0 at.% N :** On observe que le potentiel libre diminue en fonction du temps et tend à se stabiliser à une valeur égale -400 mV.
- **Dépôt à 4 at.% N :** L'évolution du potentiel libre peut être divisée en quatre étapes :

**Phase 1 :** une stabilisation de potentiel est observée pendant la première heure d'immersion à une valeur égale -200 mV.

**Phase 2 :** le potentiel diminue rapidement jusqu'au - 425 Mv.

**Phase 3 :** le potentiel augmente.

**Phase 4 :** le potentiel se stabilise et tend de manière asymptotique vers une valeur d'équilibre -290 Mv.

Dans la première phase le potentiel se stabilise rapidement, cette variation traduit une modification notable de l'interface métal/solution et signifie que le système est protégé par la formation d'une couche qui comporte les produits d'oxydation du métal ayant réagi chimiquement avec les constituants du milieu corrosif. Les phases 2, 3, 4 ont déjà été observées dans le cas des aciers inoxydables [20] et elles sont dues à un phénomène de passivation. Selon l'auteur, la phase 2 correspond à l'hydratation initiale du film passif, formé dans la première phase. Les phases 3, 4 sont connues pour être relatives à sa croissance respectivement en champ fort puis faibles. En effet, la croissance d'un film passif sur acier inoxydable est contrôlée par la migration des cations métalliques de l'acier vers la solution. Au début de sa croissance champ électrique qui s'établit dans le film est très important (de l'ordre de  $10^8$  V/m [21]) : c'est la croissance du film en champ fort. Lorsque le film est plus épais le champ électrique diminue et la croissance du film ralentit progressivement : c'est la croissance en champ faible. Cette analogie avec les aciers inoxydables tend à montrer que le Fe-Si-N est un matériau passivable.

- **Pour les dépôts à 10, 21 et 25 at.% N :** le potentiel libre décroît dès le début de l'immersion, depuis une valeur noble pour se stabiliser à un palier situé entre -275 et 300 mV. Le potentiel devient de moins en moins noble au début de l'immersion, il y a une attaque continue du métal, puis la stabilité du potentiel montre que les systèmes oxyda- réducteurs qui participent à la corrosion sont de même cinétiques.

#### **V-4-5-1-a-2 Courbes de polarisation des dépôts Fe-Si-N:**

La Figure V.18 représente les courbes de polarisation des films ternaires Fe-Si-N. On observe qu'il y a un décalage de potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives avec la teneur en azote ce qui signifie que le potentiel s'anobli. Les courbes auront des courants faibles et présentent un palier de passivation indiquant la formation d'une couche, protectrice d'oxyde dans le début du domaine actif.



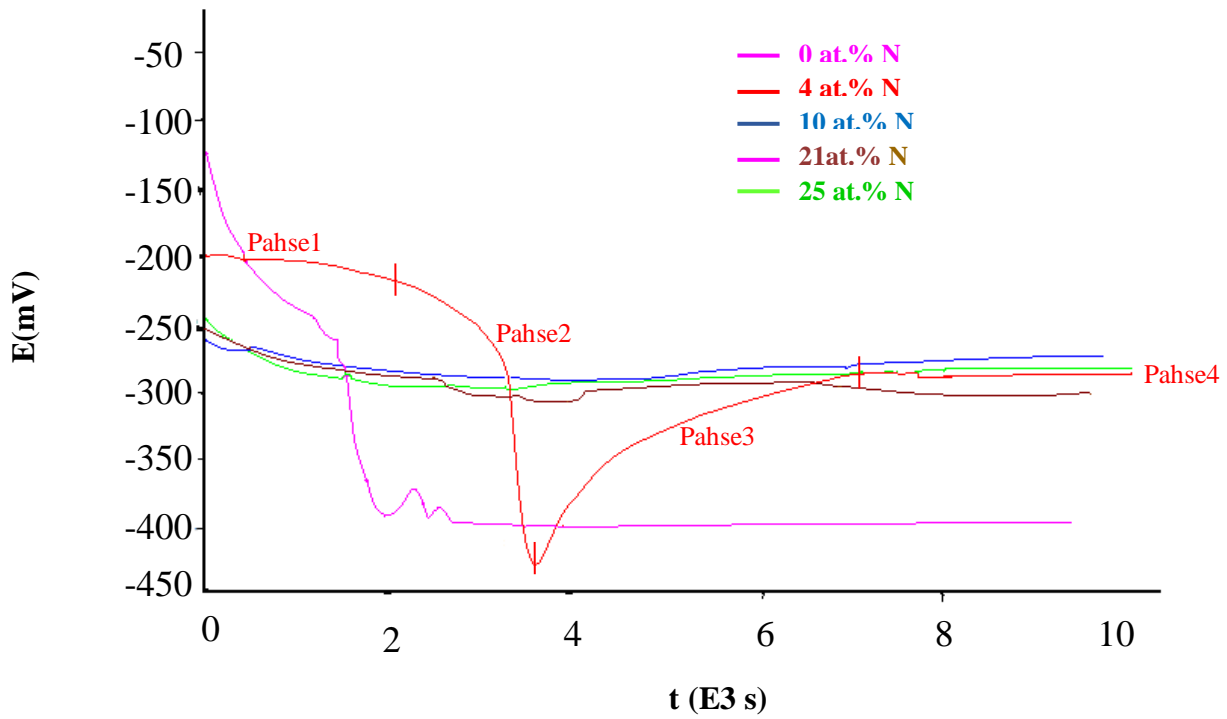


Figure V.17: Evolution du potentiel libre des dépôts Fe-Si-N en fonction du temps en milieu salin 3.2% NaCl.

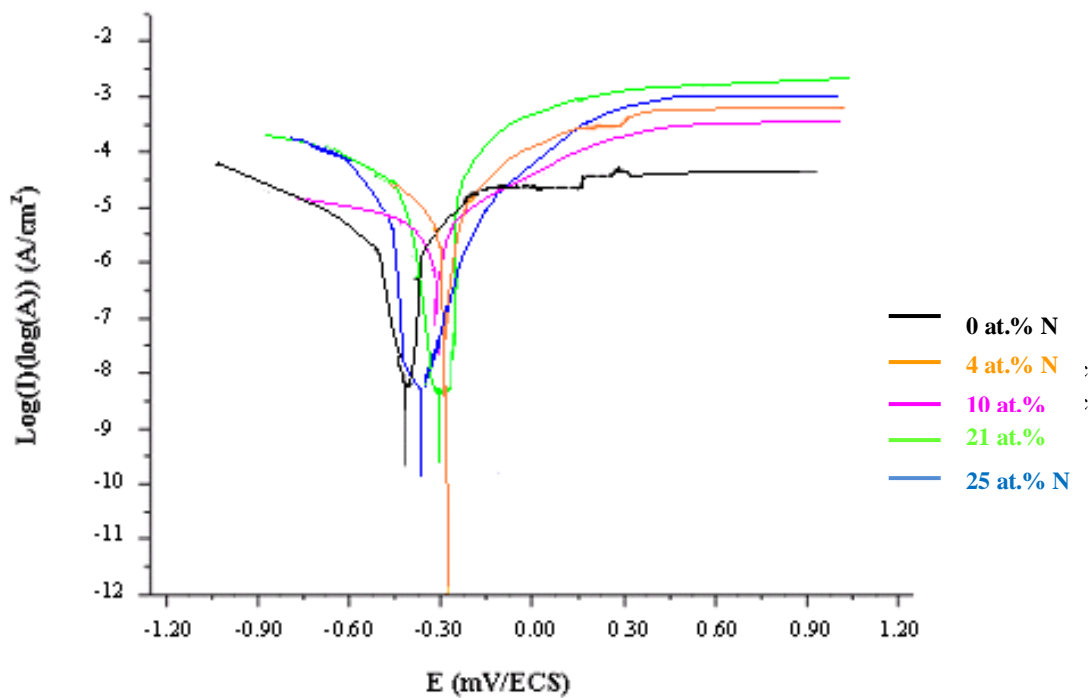
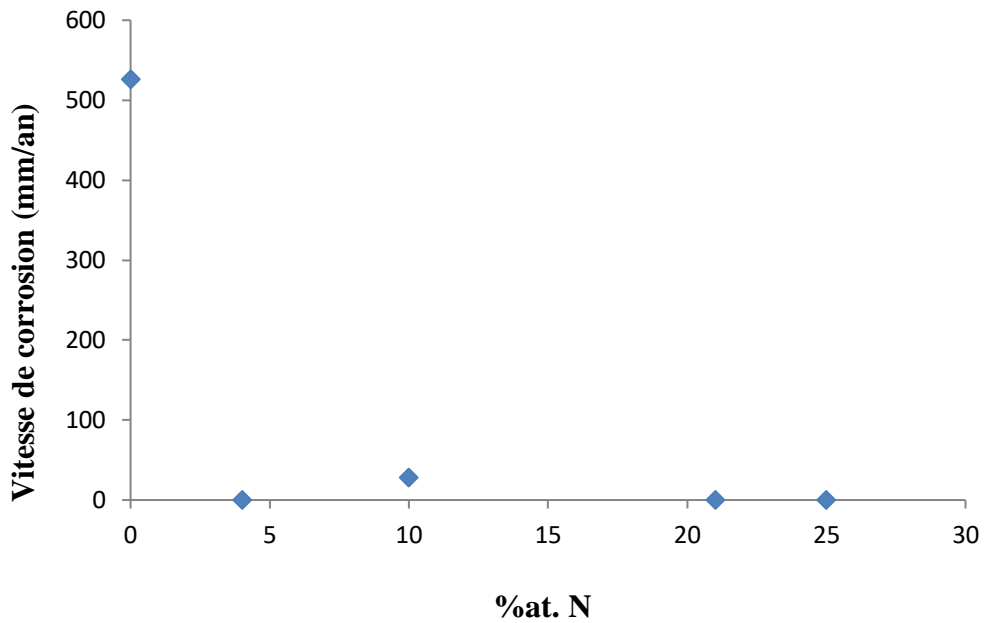


Figure V.18: Superposition des courbes de polarisation des dépôts Fe-Si-N.

La vitesse de corrosion des dépôts Fe-Si-N diminue avec la teneur en azote Figure V.19.



*Figure V.19 : Evolution de la vitesse de corrosion des dépôts Fe-Si-N en fonction de la teneur en Azote dans une solution de 3.2% NaCl. .*

at.% N	I<corr> ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	E<corr> (mV/ECS)	V<corr> (mm/an)	Rp (kOhms /cm <sup>2</sup> )	Rt (kOhms /cm <sup>2</sup> )
0	0.044	-385.6	$526 \cdot 10^{-3}$	0.493	30
4	4.321	-291.3	$33.14 \cdot 10^{-3}$	1.293	28
10	7.210	-310.8	$28.00 \cdot 10^{-3}$	6.222	88
21	0.838	-314.3	$16.40 \cdot 10^{-3}$	1.229	40
25	25.35	-375.68	$16.80 \cdot 10^{-3}$	1.397	27

*Tableau V.5 : Résultats des analyses électrochimiques des dépôts ternaires Fe-Si-N dans une solution à 3.2% NaCl. .*

#### **V-4-5-1-b Etude non stationnaire :**

##### **V-4-6-5-b-1 Spectroscopie d'impédance électrochimique des dépôts Fe-Si-N:**

La Figure V.20 représente les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist Z à différent pourcentage d'azote, effectués à température ambiante au potentiel d'abandon et dans la gamme de fréquence 100 KHz à 10 mHz.

Dans la gamme des fréquences explorées, les spectres d'impédances obtenus présentent le même profile de variation en fonction de la teneur en azote, les diagrammes ne sont pas des demi cercles parfaits. L'amplitude de l'impédance augmente pour le diagramme de dépôt 10 at.% N.

D'après le Tableau V.7, résultats des analyses électrochimiques pour les films ternaires Fe-Si-N, nous constatons que la résistance de transfert de charge augmente en fonction de la teneur en azote jusqu'à 10 at.% N, au-delà de cette valeur elle diminue Figure V.21.

L'évolution des spectres d'impédance dans le plan Nyquist en fonction de la teneur en azote confirme la formation d'une couche protectrice d'oxyde, qui se traduit par l'augmentation de la résistance de transfère de charge.

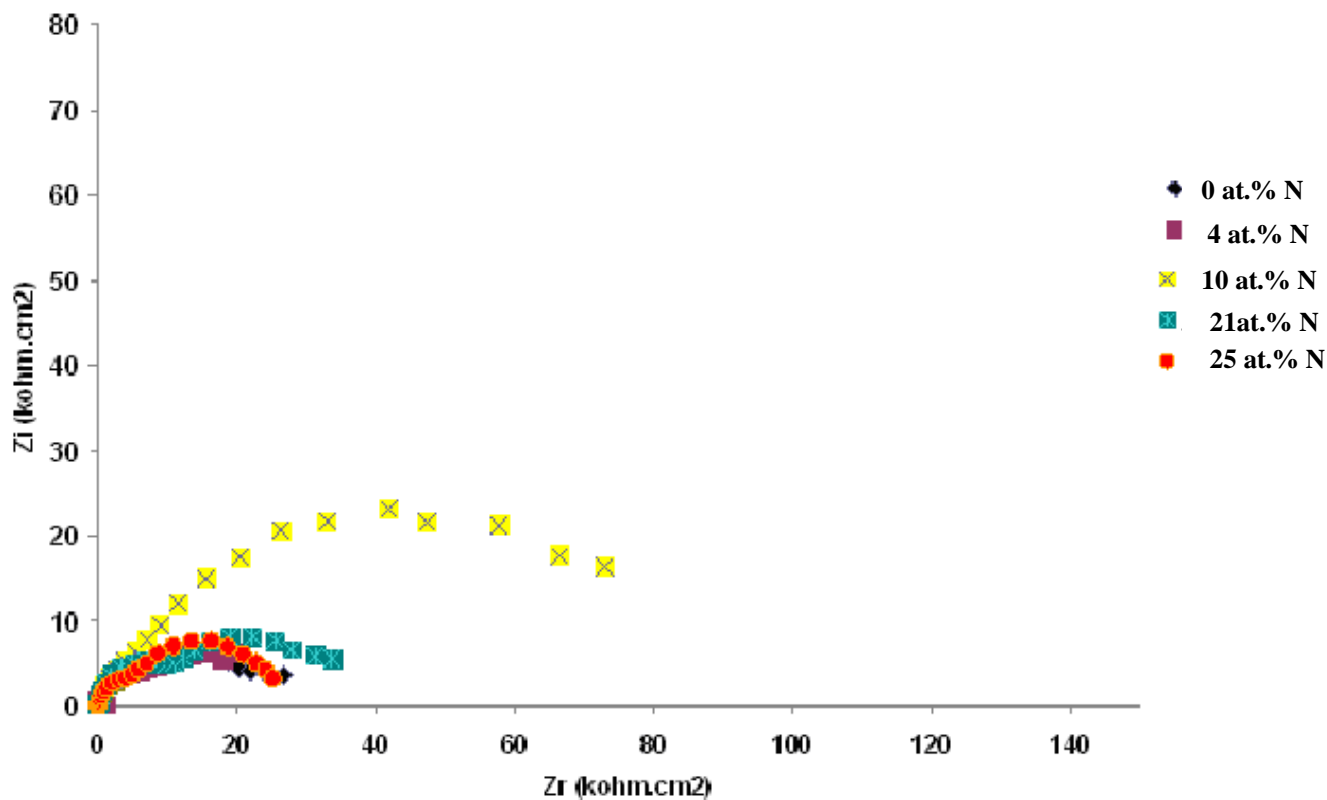


Figure V.20 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist en fonction de la teneur en azote obtenu pour les films ternaires Fe-Si-N.

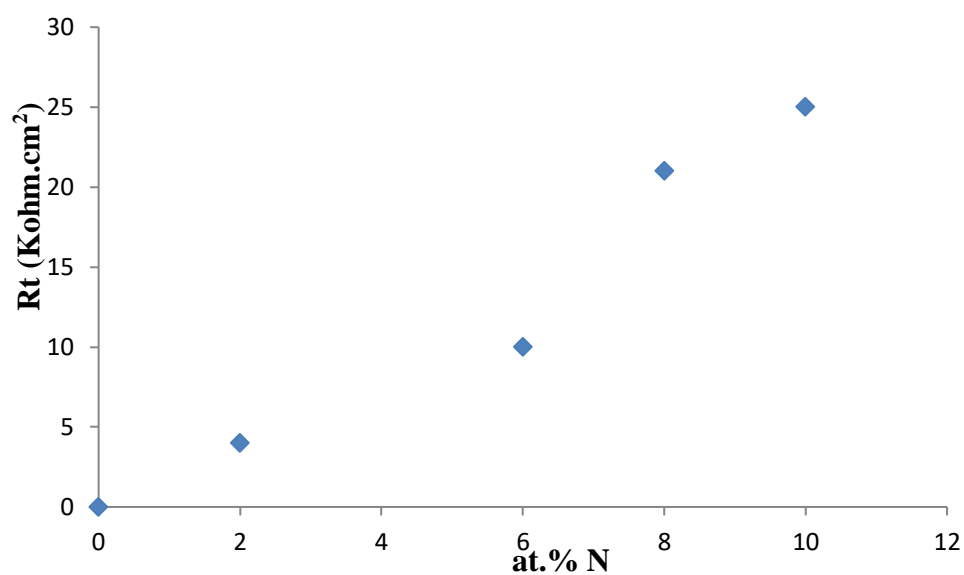


Figure V.21 : Evolution de la résistance de transfère de charge des dépôts Fe-Si-N en fonction de la teneur en azote dans une solution de 3.2% NaCl

## Conclusion chapitre V:

Des couches minces Fe-Si et Fe-Si-N ont été élaborées en utilisant la technique de co-pulvérisation cathodique et la pulvérisation réactive.

Dans ce chapitre nous avons rassemblé les résultats obtenus à partir des différentes techniques de caractérisation :

- Les systèmes binaires Fe-Si : L'analyse par microscopie électronique à balayage de la surface des revêtements a révélé une morphologie dense à grains fins de taille nanométrique et avec peu de défauts de croissance quelle que soit la teneur en silicium.

La technique de diffraction des rayons X a permis l'identification des différentes phases présentes : les dépôts renfermant de 4 at.% Si jusqu'à 18 at.% Si sont essentiellement constitués d'une solution solide cristalline  $Fe_xSi_{1-x}$  de structure cubique centrée (fe  $\alpha$ ). Pour des fortes teneurs en silicium (32 at.% Si et plus) les dépôts sont amorphes.

Les valeurs de la résistivité ont montré une augmentation linéaire jusqu'à 18 at.% Si avec un maximum entre 18 et 32 at.% Si, Puis une diminution au delà de 32 at.% Si.

D'après les résultats électrochimiques on peu conclure que les dépôts amorphes présentent les meilleures performances par rapports aux dépôts cristallins (soit dans la solution saline ou dans une solution d'eau douce). Ceci se traduit par une densité de courant plus faible donc une très bonne capacité de résistance de polarisation  $R_p$ . Ce comportement ne peut être attribué aux seuls effets de la teneur en silicium.

-Les systèmes ternaires Fe-Si-N: Les diffractogrammes des rayons X des couches minces ternaires Fe-Si-N ont montré que quelque soit la teneur en azote les couches obtenues sont amorphes.

Les observations par MEB de ces couches ont montré une morphologie de même qualité que celle des binaires à savoir une faible taille de grain et peut de défaut de croissance.

L'étude électrochimique a montré que l'ajout de l'azote à ces alliages n'améliore pas cette résistance à la corrosion de manière excessive mais ne la ruine pas pour autant.

## Références chapitre V:

- [1] R. Nouar, « Etude et réalisation de couches minces à caractère magnétique par pulvérisation cathodique magnétron. Application pour des capteurs de type GMI », Thèse de doctorat de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, (2009).
- [2] U. Wolff, F. Schneider, K. Mummert, L. Schultz, *Corrosion* 56 (2000) Nr. 12, S. 1195.
- [3] A. Saker, « Etude des produit de pulvérisation cathodique magnétron et de nitruration à basse température des aciers inoxydables austénitiques dans des plasmas réactifs contenant de l'azote », Thèse de doctorat I.N.P.L, (1993).
- [4] Masahiro Miyazaki, Masashi Ichikawa, Takayuki Komatsu, and Kazumasa Matusita, "Formation and electronic state of DO,-type ordered structure in sputtered Fe-Si thin films," 1992, pp. 2368-2374.
- [5] Y. Shimada, H. Kojima, «Magnetic properties of amorphous Fe-Si thin films », *Journal of Applied Physics*, vol. 47, (1976), pp. 4156-4159.
- [6] J.A. Aboaf, R.J. Kobliska, E. Kloholm, « Properties of transition metal-metalloid ferromagnetic thin films » *IEEE Transaction on magnetics*, vol. MAG-14, NO. 5, (1978).
- [7] M. Miyazaki, M. Ichikawa, T. Komatsu, K. Matusita, « Formation and electronic state of DO,-type ordered structure in sputtered Fe-Si thin films », (1992), pp. 2368-2374.
- [8] L.K. Varga, F. Mazaleyrat, J. Kovac, et J.M. Greneche, « Structural and magnetic properties of metastable Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> (0.15<x<0.34) alloys prepared by a rapid-quenching technique », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, (2002), pp. 1985-2000.
- [9] L.K. Varga, F. Mazaleyrat, J. Kovac, A. Kikay, « Soft magnetic properties of nanocrystalline Fe<sub>100-x</sub>Si<sub>x</sub> (15<34) alloys », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 215-216, (2000), pp. 121-123.
- [10] S.D. Baranovskii, O.Rubel, P.Thomas, « On te concentration and field dependences of the hopping mobility in disordered organic solids », *Journal of Non-Crystalline Solids*, (2006), vol.352, pp. 1644-1647.
- [11] A. Pecheur, J.L. Autran, J.P. Lazarri , P. Pinard, « Properties of SiO<sub>2</sub> films deposited on silicon t low temperatures by plasma enhanced decomposition of hexamethyldisilazane », *Journal of non-crystalline Solids*, (1999), vol. 245, pp. 20-26.
- [12] M. Mehmood, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto. *Corros. Sci.*

- [13] E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto. *Corros. Sci.* 38 (1996), p. 279.
- [14] A.A. El Moneim, B.P. Zhang, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami et K. Hashimoto. *Corros. Sci.* 39 (1997), p. 305.
- [15] R. Agrawal, T.K.G.Namboodhiri, *Corros. Sci.* 30, 37 (1990).
- [16] J. Flis, T. Zakroczymski, *J.Electrochem. Soc.*, 143, 2458 (1996).
- [17] F.M.Domahue, K.Nobe, *J.Electrochem. Soc.*, 112, 886 (1965).
- [18] C. Gabrielli, M. Keddam, H.Takenouti, Vu Quang Kinh and F. Bourelier, « The Relationship Between the Impedance of Corroding Electrode and its Polarization Resistance Determined by a Linear Voltage Sweep Technique », *Electrochimica Acta*, (1979), vol.24, pp. 61-65.
- [19] E. Barsoukov and J.R. MacDonald, « Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment and Applications », 2nd Ed., Wiley Interscience Publications, (2005).
- [20] Baroux B. Surface State Model for the surface potential of passive metals. In : 190th Electrochemical Society meeting, (1996), San Antonio, USA. PENNINGTON N.J. : Electrochemical Society, 1996.
- [21] Landolt D. Passivité des métaux. In : *Corrosion et chimie des surfaces des métaux*. Lausanne : Presses polytechniques romandes, (1993), pp. 208-249. (Traité des matériaux, n° 12).

## ***CONCLUSION GENERALE***



## ***CONCLUSION GENERALE***

Ce travail porte sur l'élaboration des couches minces binaires Fe-Si par co-pulvérisation cathodique magnétron de deux cibles en Fer pur et d'une cible en Silicium en mode neutre sous plasma d'Argon, et des couches minces ternaires Fe-Si-N par pulvérisation réactive sous plasma d'argon et d'Azote.

Les conditions expérimentales (telles que la pression, la polarisation des cibles et du substrat et la distance de tir) devront être ajustées afin d'obtenir les revêtements les plus homogènes possible en épaisseur et en composition.

La détermination des propriétés mécaniques, ainsi que le comportement à la corrosion des couches minces préparées se fait à partir d'une étude par diffraction des rayons X (DRX), microscope électronique à balayage (MEB) et des essais électrochimiques.

Les observations par MEB des couches minces Fe-Si ont révélé une morphologie fine à faible taille de grain et avec peu de défaut de croissance. Les analyses ponctuelles par EDX nous ont donné les compositions relatives à chaque élément pour les différents dépôts.

Les diffractogrammes des rayons X des alliages binaires Fe-Si ont montré que les dépôts de concentration en Si de 4 at. % jusqu'à 18 at.% sont essentiellement constitués d'une solution solide cristalline  $Fe_xSi_{1-x}$  de structure cubique centrée de paramètre cristallin  $a = 2,86 \pm 0,002$  Å proche de celle du fer ( $\alpha$ ), l'incorporation de Si dans la matrice de Fe jusqu'à cette concentration ne donne pas de changement de phase du Fe( $\alpha$ ). Cependant pour les films à forte teneur en Si (plus de 20 at.% Si) les diffractogrammes des rayons X ont montré une raie large traduisant un caractère mal cristallisé tendant vers l'amorphe.

Pour un taux de silicium supérieur à 4 at.% Si et inférieur à 18 at.% Si, la résistivité augmente linéairement pour atteindre un asymptote horizontal de 18 at.% Si. Cette augmentation est due à l'addition du Si qui est un élément plus résistif que le fer. Au-delà de 32 at.% Si la résistivité décroît, ce qui pourrait indiquer une mise en ordre due à la formation de la phase  $Fe_3Si$ .

Le comportement à la corrosion de ces alliages a été étudié dans une solution de (H<sub>2</sub>O - 3,2 g/l NaCl et dans l'eau douce) par le suivi de l'évolution du potentiel en circuit ouvert (OCP), le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

D'après les résultats électrochimiques, on peut conclure que les dépôts amorphes présentent les meilleures performances par rapport aux dépôts cristallins (soit dans la solution saline ou dans une solution d'eau douce). Ceci se traduit par une densité de courant plus faible donc une très bonne capacité de résistance de polarisation  $R_p$ . Ce comportement ne peut être attribué aux seuls effets de la teneur en silicium.

Les dépôts Fe-Si sont destinés en réalité à réaliser des capteurs magnétiques. Ce faisant, l'étude faite par Rafik nouar [ ref.[1]chap V] a montré de bonnes caractéristiques pour des dépôts amorphes et en particulier pour les compositions en Silicium d'environ 30%at. Si. En cherchant alors à augmenter ces caractéristiques magnétiques par ajout du metalloïde Azote (N), des études récentes ont montré qu'une faible concentration en azote dans ces aciers augmenterait leur champ hyperfin [ref [1,3] chap V]. Nous avons alors réalisé des dépôts ternaires Fe-Si-N par pulvérisation réactive de l'alliage binaire Fe-Si qui contient environ 30 at.% Si par rapport au Fer en ajoutant des pourcentages d'azote variable.

Les diffractogrammes des rayons X des alliages ternaires Fe-Si-N ont montré une raie large traduisant un caractère amorphe. Le décalage de cette raie vers les grands angles lors de l'incorporation de l'azote est dû à l'augmentation de la concentration en azote, qui tend à réduire la taille de grain.

Les mesures de résistivité, ont montré une diminution linéaire de la résistivité en fonction de la teneur en azote.

Les observations par MEB de ces couches ont montré une morphologie de même qualité que celle des binaires à savoir une faible taille de grain et peu de défaut de croissance.

L'étude électrochimique a montré que l'ajout de l'azote à ces alliages n'améliore pas cette résistance à la corrosion de manière excessive mais ne la ruine pas pour autant.