

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE  
FILIERE : CHIMIE

## MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

### *THEME*

**ETUDE DE LA RESISTANCE A LA CORROSION DES COUCHES MINCES TiCrN REALISEES PAR PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON EN MILIEU CHLORURE A 3,5%. INFLUENCE DE LA POLARISATION.**

Présenté par : **KARAR** **YOUCEF**

Soutenu publiquement, le 25/09/2017/, devant le Jury composé de :

<b>BENBRAHIM</b>	<b>NASSIMA</b>	<b>PROFESSEUR</b>	<b>UMMTO</b>	<b>PRESIDENTE</b>
<b>KADRI</b>	<b>ABDELAZIZ</b>	<b>PROFESSEUR</b>	<b>UMMTO</b>	<b>ENCADREUR</b>
<b>KEHAL</b>	<b>ABDELKRIM</b>	<b>MAA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>CO-ENCADREUR</b>
<b>MELLIL</b>	<b>BAYA</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>EXAMINATRICE</b>
<b>MOHELLEBI</b>	<b>DALILA</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>EXAMINATRICE</b>



**Titre : Etude de la résistance à la corrosion des couches minces TiCrN déposées par pulvérisation cathodique magnétron en milieu chloruré à 3.5% en poids. Influence de la polarisation.**

**Résumé :**

Le présent document porte sur l'étude de l'influence de la polarisation négative du substrat  $V_s$ , sur les propriétés structurales, mécaniques et électrochimiques des revêtements durs TiCrN. Ces derniers ont été déposés par pulvérisation magnétron réactive, sur des substrats en acier. L'intérêt a été porté sur les aciers utilisés pour les outils de coupes, dans le but d'augmenter leur durée de vie. Diverses techniques de caractérisation ont été mises en œuvre dans cette étude ; la profilométrie, la DRX, la nanoindentation. Des tests électrochimiques ont été effectués dans une solution de NaCl à 3.5%. Les résultats des différentes analyses ont démontré que la polarisation a un effet direct sur la morphologie et la microstructure des films. De plus, les aciers revêtus par TiCrN ont révélés un meilleur comportement mécanique et électrochimique.

**Mots clés :** revêtements TiCrN, outils de coupes, la pulvérisation magnétron, polarisation du substrat, propriétés structurales, mécaniques, électrochimiques.

**Abstract:**

The present work focuses on the study of bias substrate influence, on structural, mechanical and electrochemical properties of TiCrN hard coatings. These films were deposited by reactive magnetron sputtering on steel substrates; The technological advantage of these ternary alloys is their use as cutting tools with a longer lifetime. Various characterization techniques have been used in this study; profilometry, X-Ray diffraction, nanoindentation. Electrochemical tests were performed in 3.5% NaCl solution. The results of the various analyzes have shown that polarization has a direct effect on morphology and the microstructure of the films. Moreover, TiCrN-coated steels revealed better hardness and electrochemical behavior.

**Key words:** TiCrN coating, cutting tools, magnetron sputtering, bias substrate, structural, hardness, electrochemical property.

## Remerciements

En préambule à ce mémoire, j'adresse ces quelques mots pour remercier mes très chers parents d'être si patients, si généreux et tellement merveilleux, ils ont toujours été une source de motivation, d'encouragement et de beaucoup de bonheur.

Je tiens à remercier madame le professeur Nassima Benbrahim de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire (LPCM). Je la remercie pour sa gentillesse, sa bonne humeur et pour toutes les réponses qu'elle a pu donner à mes questions à chaque fois que je frappais à la porte de son bureau.

« Merci » est un mot bien trop faible pour exprimer ma reconnaissance envers monsieur le professeur Abdelaziz Kadri qui a fait germer en moi l'intérêt pour cette science qu'est l'électrochimie, il a encadré ce travail avec une grande rigueur scientifique tout en me laissant une totale liberté dans l'orientation de cette recherche. Grâce à lui j'ai beaucoup appris. J'exprime, ici, ma profonde admiration envers lui.

Je remercie également mon co-encadreur, monsieur Abdelkrim Kehal, de m'avoir fourni tous les échantillons nécessaires à l'élaboration de ce travail et aussi pour m'avoir fait découvrir l'aspect mécanique des couches minces.

Je suis très reconnaissant envers mesdames Dalila Mohellebi et Baya Mellil d'avoir accepté de juger ce travail

Je n'oublie pas de remercier mes enseignants, le professeur Amar Sahmoune pour toute la chimie qu'il sait si bien transmettre, le professeur Smain Hocine qui est une véritable encyclopédie ambulante, le professeur Ahcene Chaouchi pour toutes les connaissances qu'il nous a transmis en chimie du solide, et le professeur Amar Saal pour son appui mathématique et son approche théorique.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous les membres de l'équipe de recherche du laboratoire, je salue tout particulièrement monsieur Mourad Mechouet, monsieur Salem Boudinar et monsieur Tahar Merzouk pour leur manière de travailler, avec efficacité, rigueur et enthousiasme.

Un grand merci aux thésards que j'ai eu la chance de rencontrer lors de cette belle aventure, Zaki, Zina, Djaouida, Thafsouth et Lamia ainsi qu'à mes amis et camarades, M'hand, Thilleli et Lila pour toute l'aide qu'ils m'ont apportés.

## *Dédicaces*

*Ce travail est dédié :*

*A mes chers parents*

*A la mémoire de mes grands parents*

*A Ayí*

*A mon frère Sofiane*

*A mes sœurs Hayet et Yasmine*

*A mon neveu Mohamed-Amine et son papa Laziz*

*A Lydíá*

*A toute ma famille*

*A tous ceux qui œuvrent pour la paix et le savoir*

*-Tu fais quoi dans la vie ?*

*-Je fais de mon mieux . . .*

*Dean Keaton (Monsieur le rêveur)*

# Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1 Introduction.....	2
I. 2 Qu'est ce qu'un revêtement ?.....	2
I. 3 Les revêtements durs à deux composés.....	3
I.4 Les revêtements durs à plusieurs composés .....	3
I.5 Morphologie et structure.....	3
I. 6. 1 Dureté .....	6
I.6.2 Résistance à l'usure.....	6
I.7 Tenue à la corrosion.....	8
I.8 Aspects théoriques sur la corrosion des métaux et alliages .....	8
I. 8.1 Types de corrosion .....	8
I.8.1.1. La corrosion généralisée (ou uniforme).....	8
I. 8.1.2. La corrosion galvanique .....	9
I. 8.1.3. La corrosion par piqure .....	9
I.8.2 Mesure de la vitesse de corrosion.....	9
I.8.3 Processus composant une réaction électrochimique .....	10
I.9 Défauts de revêtements et mesure de porosité.....	11
I.9.1 Défauts de revêtements déposés par PVD.....	11
I.9.2.Méthodes expérimentales de mesure de la porosité des revêtements : .....	11
I.9.2.1.Méthode de Matthes .....	11
I.9.2.2.Méthode du potentiel mixte.....	12

## CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II. 1 Introduction .....	13
II.2 élaboration des couches minces .....	13
II. 2.1 Le substrat .....	13
II. 2. 2 La pulvérisation cathodique.....	13
II.2.3. La pulvérisation cathodique type magnétron .....	13

II. 3 Techniques électrochimiques.....	15
II. 3.1 Dispositif expérimental.....	15
II.3.2 Potentiel d'abandon, courbes de polarisation potentiodynamiques .....	15
II. 3. 3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	16
II. 3. 4 Mesures d'impédances sur des revêtements.....	17
II.4 Mesures de porosité débouchant.....	18
II.5 Caractérisation mécanique.....	19
II.5.1 Nano indentation.....	19
II. 5. 2 Approche d'Oliver et Pharr.....	19
II.6 Diffraction des rayons X.....	21

### **CHAPITRE III: RESULTATS & DISCUSSION**

III.1 Morphologie de surface.....	23
III. 2 Etude structurale par diffraction des rayons X .....	24
III. 3 Essais électrochimiques.....	26
III. 3.1 Mesure du potentiel en circuit ouvert PCO.....	26
III.3.2 Tracés des courbes de Tafel.....	29
III.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique :.....	34
III.4. Analyse mécanique .....	35
III.4.1. Influence de la polarisation :.....	36
CONCLUSION GENERALE .....	39
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	40

# INTRODUCTION

L'émergence de nouvelles technologies requiert la mise au point de nouveaux matériaux répondant aux besoins de différents secteurs.

L'objectif du travail présenté, dans le cadre de ce mémoire, est l'étude physico-chimique d'une nouvelle génération de revêtements, dits "ternaire", déposés sous vide (procédés PVD) et destinés à une utilisation dans l'industrie de la mise en forme et de l'usinage des matériaux. Il s'agit du dépôt multi composé TiCrN. L'enjeu est donc de mettre en évidence les connaissances nécessaires à la compréhension des mécanismes de dégradation de la pièce revêtue, de manière à donner les moyens de produire les dépôts universels désirés.

Sous un angle purement économique, l'amélioration de la durabilité des revêtements est jugée indispensable par les industriels puisque d'une manière évidente de nouveaux marchés s'ouvrent à eux. Par ailleurs, la commercialisation de pièces revêtues de dépôts qui ont des durées de vie augmentées limitera significativement les phases d'arrêts machines, particulièrement coûteuses aux industriels.

D'un point de vue académique également les attentes sont importantes puisque comme rappelé précédemment, si les propriétés d'usage des dépôts ternaires supplantent leurs homologues binaires, peu d'explications sont à l'heure actuelle proposées. Or une maîtrise de l'élaboration à grande échelle de ce nouveau type de dépôt requiert la compréhension des mécanismes intimes reliant la caractéristique visée (dureté, anticorrosion, résistance à l'usure...) à sa structure.

Ce mémoire est divisé en trois parties. La première est consacrée à la synthèse bibliographique des travaux les plus significatifs rapportés dans la littérature. Le chapitre 2 détaille les différents moyens de caractérisation employés ainsi que les conditions retenues pour évaluer les propriétés anticorrosion et mécaniques du revêtement étudié. Enfin, les résultats expérimentaux sont regroupés dans le troisième chapitre. Le travail présenté se termine par une conclusion générale.

# **CHAPITRE I**

## **SYNTHESE**

### **BIBLIOGRAPHIQUE**

## **I. 1 Introduction**

Les couches minces déposées sous vide sont devenues omniprésentes dans plusieurs domaines industriels. De nombreuses méthodes sont exploitées pour déposer de telles couches et il convient de caractériser leurs différentes propriétés pour situer leur niveau de performance. Ces revêtements issus de matériaux convenablement choisis pour leur qualité physique, chimique ou mécanique permettent d'améliorer les performances d'une pièce vis-à-vis d'une application donnée telle que la résistance à la corrosion, à la fissuration, au frottement...

## **I. 2 Qu'est ce qu'un revêtement ?**

Un revêtement est un matériau ou une substance déposé uniformément sur une surface pour la couvrir ou entre deux surfaces pour les délimiter. L'utilisation des revêtements pour les pièces mécaniques est dans le but de les protéger de l'oxydation, de la corrosion, des températures extrêmes et de l'usure.

Il existe deux types de revêtements [5]:

- les revêtements de protection : parmi eux, il y a les films résistants à l'usure ou à l'oxydation et les films décoratifs,
- les revêtements fonctionnels : ils ont un rôle thermique, optique, électrique, micro-électronique ou magnétique spécifique.

Le système (revêtement/substrat) doit répondre aux problèmes industriels tout en assurant quelques propriétés fondamentales recherchées par les ingénieurs de surface. On demande que la surface du revêtement soit résistante à l'usure, ait une bonne stabilité thermique et chimique à haute température et par conséquent une bonne résistance à la corrosion. Le revêtement lui-même doit avoir une dureté élevée, une bonne résistance à la fatigue afin de résister aux efforts permanents, de faibles contraintes résiduelles pour éviter de générer la fissuration de la couche mince, et une bonne ténacité pour éviter son détachement par écaillage. Autrement dit, les revêtements peuvent être classés de différentes manières selon le nombre de couches qu'ils constituent (monocouche ou multicouches), selon le nombre de composés ou de phases (multi phases), et selon la composition des phases et composés uniformes ou non.

### I.3 Les revêtements durs à deux composés

Les nitrures de métaux de transition tels que TiN, CrN, HfN, ZrN, NbN,..., forment une gamme très étendue de matériaux possédant des propriétés physiques intéressantes, grâce auxquelles ils sont très utilisés dans de nombreuses applications industrielles. Ces revêtements durs présentent une haute dureté mécanique combinée à une bonne stabilité thermique et chimique. L'optimisation de ces revêtements est aisée. En effet, on peut ajuster des propriétés comme le paramètre de maille, la dureté, l'élasticité, le coefficient d'expansion thermique ou le comportement en corrosion pour les optimiser. TiN (nitrure de titane) et CrN (nitrure de chrome) font partie des revêtements les plus employés [1]. Le nitrure de titane (TiN) est le plus ancien des revêtements PVD [2]. Il a fait l'objet de nombreuses études depuis le début des années 80. Ses propriétés particulières ont conduit à son application aussi bien comme couche anti-usure sur les outils de coupe [2, 3] que comme substitut de l'or dans la joaillerie. Il a été utilisé aussi dans la technologie des circuits intégrés comme barrière de diffusion [4]. En raison de son efficacité dans différentes applications industrielles, TiN reste à ce jour le revêtement le plus utilisé. Il représente 90 % du marché des revêtements [1].

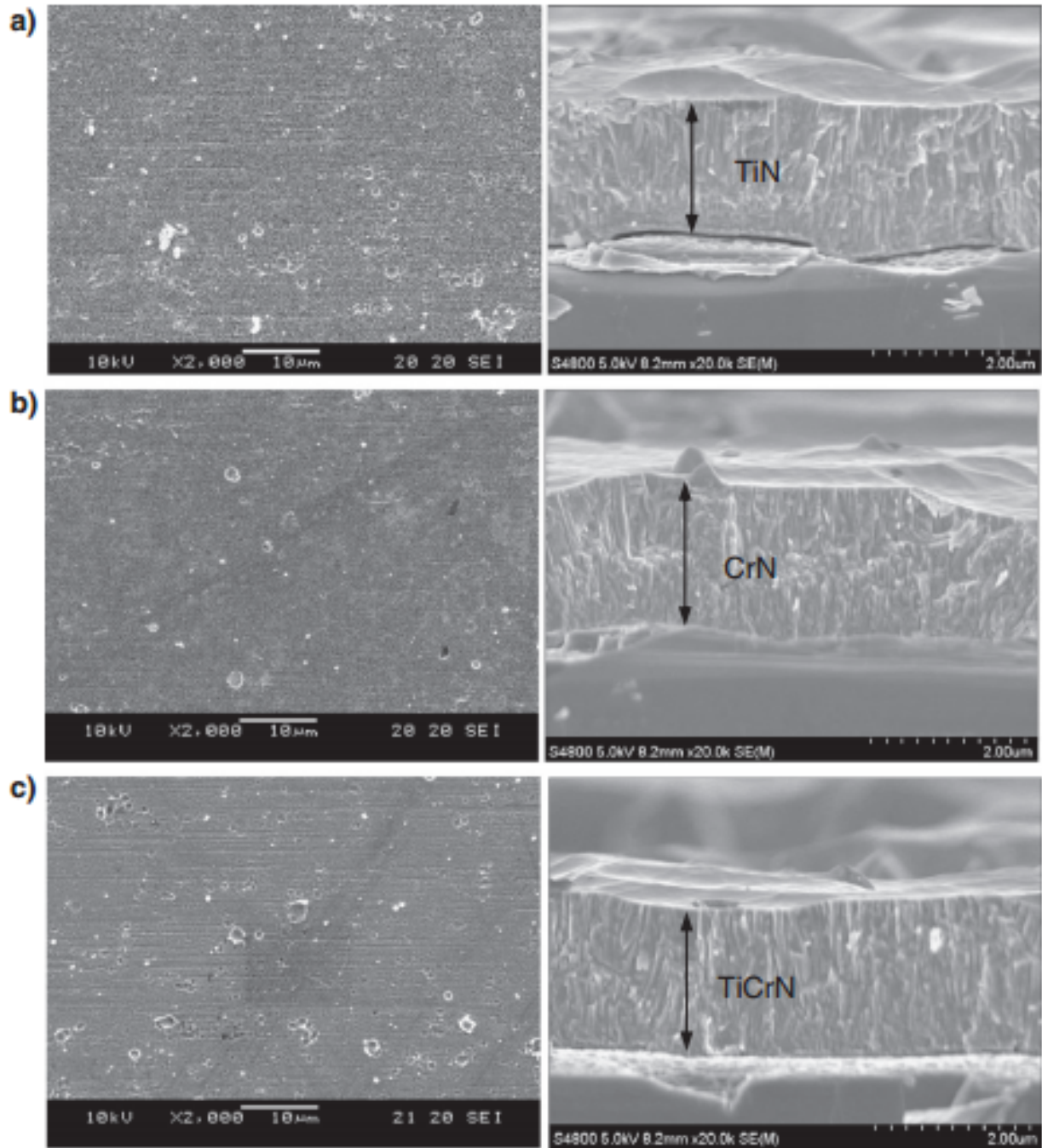
### I.4 Les revêtements durs à plusieurs composés

Sur la base de composés binaires, plusieurs stratégies ont été adoptées pour améliorer et adapter les revêtements durs à des problèmes tribologiques spécifiques. Une des approches adoptée est la synthèse de revêtements multi-composés en ajoutant des éléments métalliques aux composés binaires [6]. Les effets dominants dans les systèmes à plusieurs composants sont principalement la formation d'une structure multi-phases permettant une meilleure stabilité thermique et mécanique, la précipitation de phases durcissantes et la formation d'une couche externe, généralement protectrice contre l'oxydation, qui résulte d'une réaction secondaire. Ainsi, l'augmentation du nombre de composants dans le revêtement permet l'obtention d'une microstructure plus fine, une taille de grains plus faible conduisant à une grande résistance à la corrosion [7].

### I.5 Morphologie et structure

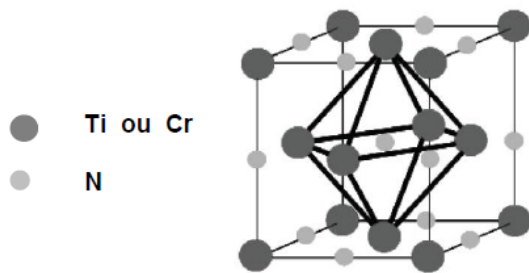
Les nitrures de titane et de chrome sont généralement connus pour développer une structure dense et colonnaire. Hsu et al. [8] ont effectué une étude comparative des revêtements CrN, TiN et TiCrN où ils ont constaté que ces trois éléments ont une structure similaire, comme le montre la figure I.1. Par ailleurs, la plupart des études ont rapporté que les films TiCrN cristallisent dans une structure CFC [9], comme pour le CrN et le TiN (Fig.I.2). Il peut y avoir

parfois la formation d'une phase  $(\text{CrTi})_2\text{N}$  de structure hexagonale, comme celle obtenue par Hone et *al.* [10]. Ceci dépend de la concentration des différents composants ainsi que les paramètres de dépôt. La cause d'une orientation privilégiée et du type de texture rencontré sont restées inexplicées jusqu'aux travaux de Pelleg et *al.* [11] qui ont interprété l'orientation cristallographique des revêtements PVD sur la base d'une compétition entre énergie de surface et contraintes résiduelles. En effet, il est bien connu que dans les processus de germination-croissance d'un cristal, quel qu'il soit, l'énergie de surface joue un rôle prépondérant. Le matériau en formation s'oriente systématiquement pour chercher à minimiser son énergie de surface donc dans la direction de ses plans cristallins les plus denses.

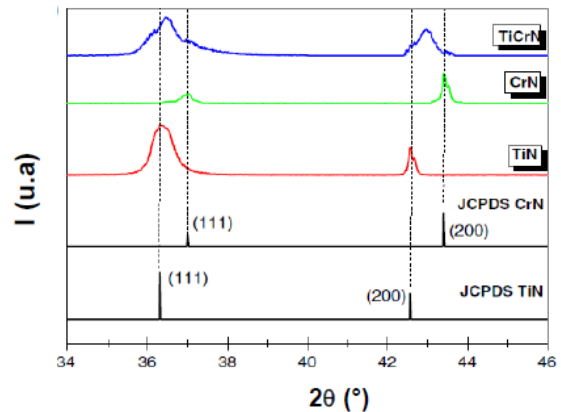


**Figure I.1** Images MEB de la surface et de la vue en coupe transversale des films (a) TiN, (b) CrN et (c) TiCrN selon [8]

Dans le but de caractériser l'orientation cristallographique et calculer les différents paramètres de ce revêtement, la diffraction des rayons X a été largement utilisée. Les pics observés sont généralement en position intermédiaire entre ceux des phases binaires CrN et TiN (Fig.I.3).



**Figure I.2** Structure cristallographique des phases CrN et TiN



**Figure I.3** Diffractogramme DRX des revêtements CrN, TiN et TiCrN [8]

Les revêtements à base de nitrures de métaux de transition (Ti, Cr, V, Nb...) élaborés par PVD sont renommés pour augmenter la durée de vie des outils de coupe et ont donc naturellement connu un rapide essor industriel. Leurs propriétés tribologiques ont fait l'objet de nombreuses études. Les références citées dans ce paragraphe sont par conséquent loin d'être exhaustives.

## I.6 Propriétés mécaniques

### I.6.1 Dureté

La première raison du développement des dépôts à base de nitrures est le durcissement superficiel engendré par cette couche mince. Les auteurs s'accordent sur des valeurs de dureté de l'ordre de 25 GPa pour TiN [12-15] tandis que CrN, plus "tendre" a une dureté variant entre 18 et 23 GPa suivant les conditions de dépôts [16,17]. Directement liée à la morphologie du dépôt, la dureté varie avec les conditions d'élaboration.

### I.6.2 Résistance à l'usure

Suivant le type d'usure étudié, différents protocoles sont évoqués pour caractériser la résistance des revêtements. Le test "*pion sur plan*" consiste à faire tourner, sous une charge connue, une bille (généralement en alumine) en contact avec la surface revêtue. Le "*fretting*" et le "*frottement*"

*alternatif*" sont deux tests moins agressifs qui permettent d'étudier la réponse d'un échantillon à un frottement linéaire alternatif. Le "*fretting*" présente cependant, la particularité de n'étudier qu'une surface très faible de la pièce (typiquement quelques centaines de  $\mu\text{m}^2$ ). Cette dernière technique est donc aussi qualifiée de système "*d'usure par petits débattements*". Enfin, il est commun de rencontrer l'essai de "*scratch test*" qui consiste à rayer la pièce à l'aide d'une pointe diamant sous une charge croissante et à déterminer les charges nécessaires pour lesquelles apparaissent les premières fissures puis l'écaillage du revêtement. Dans tous les cas, l'usure est quantifiée par la quantité de matière usée rapportée à la charge appliquée et à la distance parcourue ( $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) : c'est le *taux d'usure*. Ces tests caractérisent donc la durée de vie des matériaux. Ils permettent également, par l'étude de l'empreinte laissée dans l'échantillon, de déterminer le mécanisme d'usure.

Les résultats obtenus par les premiers tests montrent que TiN permettent d'améliorer la tenue à l'abrasion d'une pièce revêtue d'un facteur trois à quatre par rapport au substrat seul [12].

Les différentes propriétés de revêtement TiCrN ainsi que ses phases binaires, sont regroupées dans le tableau suivant :

	TiN	CrN	TiCrN
Structure	cfc	cfc	Cfc
Paramètre de maille (Å)	a=4.242	a = 4.140	a = 4.184
Apparence	doré	argenté	grise
Température de fusion (°C)	2950	1500	
Température d'oxydation (°C)	500	700	650-950
Dureté (GPa)	25	18	29
Module d'Young (GPa)	251	220	296
Coefficient de friction	0.66	0.4	0.3

**Tableau I.1** Propriétés importantes des revêtements TiN, CrN et TiCrN

## I.7 Tenue à la corrosion

Un des inconvénients des dépôts PVD vis à vis de la corrosion est leur structure, le plus souvent, colonnaire qui entraîne la présence de nombreux pores débouchant. Afin d'en minimiser le nombre, il est indispensable que le substrat soit peu rugueux car la densité de pores augmente avec la rugosité initiale du substrat [18] (figure I.4). Ces pores s'accompagnent, en général, d'un comportement électrochimique déplorable.

Creus [19] a montré que le potentiel à l'abandon intrinsèque de TiN déposé sur verre, lorsqu'il est en contact d'une solution aqueuse de NaCl à 3% en poids, est de 60 mV/ECS après une heure d'immersion. C'est un potentiel assez élevé comparativement à celui des métaux classiques, notamment de l'acier. Lorsque TiN est déposé sur acier, le substrat moins noble se comporte donc comme une anode et souffre du couplage galvanique généré. Une rupture du revêtement ou un pore débouchant conduit donc à une corrosion localisée du substrat au niveau des défauts du dépôt en laissant le revêtement intact. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la surface du métal mis à nu est faible. Une limite couramment admise en corrosion pour caractériser l'efficacité de la protection de l'acier par un revêtement est un courant de corrosion de  $1\mu A.cm^{-2}$ . Jehn [20] a montré, dans  $HCl 0.8 mol.L^{-1}$  et pour une nuance d'acier SS41 revêtu par TiN, que cette limite est atteinte à partir d'une épaisseur de  $14\mu m$ . Ceci montre le rôle joué par l'épaisseur et donc indirectement par la porosité. En outre, il est possible d'améliorer la tenue à la corrosion uniforme comme localisée en ajoutant une couche de titane pur entre le substrat et TiN [20, 21] ou une couche de nickel déposée par voie chimique [21-23].

## I.8 Aspects théoriques sur la corrosion des métaux et alliages

### I. 8.1 Types de corrosion

#### I.8.1.1. La corrosion généralisée (ou uniforme)

Cette forme de corrosion se développe sous forme de micro piqûres de très petit diamètre, uniformes et régulières dans toute la surface du métal. On peut déterminer facilement la vitesse de corrosion généralisée par la mesure de perte de poids [22].

### I. 8.1.2. La corrosion galvanique

La corrosion galvanique peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents en contact d'un environnement corrosif conducteur : on utilise aussi le terme de bimétallisme. Dans chaque solution corrosive, il est possible d'établir une "série galvanique", c'est-à-dire un classement des différents métaux et alliages en fonction de ce potentiel mesuré.

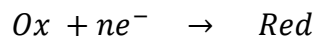
### I. 8.1.3. La corrosion par piqure

La corrosion par piqûres, est une forme extrêmement localisée de corrosion conduisant à la création d'un ou plusieurs petits 'trous' dans le métal. L'origine de ce type de corrosion se trouve d'une part dans le manque d'oxygène sur une partie très réduite, celle-ci devient anodique ; pendant qu'une autre partie bénéficiant d'un excès d'oxygène devient, elle, cathodique. Une corrosion de type galvanique est ainsi initiée sur une partie très localisée du métal et tend à se propager à l'intérieur de celui-ci créant une diffusion d'ions amenant une raréfaction localisée d'oxygène.

## I.8.2 Mesure de la vitesse de corrosion

Il y a proportionnalité entre l'intensité du courant qui traverse une électrode quand une réaction électrochimique s'y produit, et la vitesse de cette réaction.

En effet, soit la réaction électrochimique suivante :



Si N est le nombre de moles de Red produit après une durée d'électrolyse durant laquelle une quantité d'électricité, Q (Coulombs), est mise en jeu; selon la loi de Faraday on aura :

$$N = \frac{Q}{nF}$$

La vitesse, v, de cette réaction est :

$$V = \frac{N}{t} = \frac{(Q/t)}{nF} \quad \text{éq.I.1}$$

$$\text{Avec : } \frac{Q}{t} = I$$

$$\text{D'où : } v = \frac{i}{nF} = I/nFS$$

Où I est le courant (A), i est la densité de courant ( $A/m^2$ ) et S est l'aire de la surface de l'électrode.

L'intensité du courant est donc une mesure directe de la vitesse de la réaction électrochimique.

### I.8.3 Processus composant une réaction électrochimique

En excluant toute réaction chimique entre les espèces électro-actives, une réaction électrochimique se produisant sur une électrode métallique, est composée de plusieurs étapes dont les 2 principales sont l'apport à l'électrode des espèces électro-actives (transport) et l'échange électronique à la surface de l'électrode (activation). Comme dans tout processus composé de plusieurs étapes, c'est l'étape la plus lente qui impose la vitesse du processus Global.

Dans le cas de la corrosion, si la vitesse de transport d'une espèce réductible (proton ou dioxygène dissous) devient plus faible que la vitesse de la réaction de réduction (activation cathodique), c'est la vitesse de transport qui contrôle la réaction de corrosion et impose donc sa cinétique.

Les modes de transport des espèces dans un électrolyte sont de 3 types :

- La diffusion.
- La migration.
- La convection.

Le transport par convection est directement lié à l'agitation de la solution. Le phénomène de migration concerne les espèces chargées (ions) présents dans l'électrolyte, soumis au champ électrique induit par une différence de potentiel entre deux électrodes. La diffusion est un processus physique régit par les lois de Fick. Le moteur de la diffusion est un gradient de concentration de l'espèce considérée, dans le cas de la corrosion, proton et/ou dioxygène dissous. Les réactions de réductions consommant ces espèces sur les surfaces cathodiques, un gradient s'établit donc entre la surface de l'électrode et l'électrolyte.

Lorsque la cinétique du processus électrochimique est contrôlée exclusivement par la vitesse d'échange électronique (réaction d'oxydation ou de réduction), on parle d'un régime d'activation pure. Lorsque cette cinétique est contrôlée exclusivement par la diffusion, on parle de régime de diffusion pur. Dans les situations intermédiaires de contrôle mixte de la cinétique, le terme de régime mixte d'activation-diffusion est évoqué.

## **I.9 Défauts de revêtements et mesure de porosité**

### **I.9.1 Défauts de revêtements déposés par PVD**

L'étude des contraintes internes des revêtements PVD au niveau de l'interface substrat/revêtement est importante puisque les sollicitations imposées aux premières couches d'atomes du revêtement pendant l'élaboration affectent grandement la croissance des couches suivantes.

La contrainte interne est directement liée à la phase d'élaboration. Globalement, les contraintes seront d'autant plus importantes que l'énergie des particules incidentes sera grande. Cette dernière condition sera remplie pour :

- une température du substrat faible,
- une grande polarisation du substrat,
- une faible pression totale dans l'enceinte,
- une forte pression partielle des gaz réactifs,
- une épaisseur de dépôt mince.

McIntyre et *al.* [13] ont montré que la porosité du revêtement augmente avec la rugosité initiale du substrat.

La formation des pores est également fortement favorisée par la croissance colonnaire observée le plus souvent avec ce type de procédé.

### **I.9.2.Méthodes expérimentales de mesure de la porosité des revêtements**

Parmi les nombreuses techniques expérimentales à disposition pour déterminer un taux de porosité, les techniques électrochimiques sont les plus riches d'enseignement puisqu'elles indiquent directement la quantité de pores débouchants sur le substrat métallique et permettent donc d'évaluer d'une manière fiable le risque de corrosion localisée. Ces méthodes nécessitent cependant une certaine prudence dans leur utilisation car les conditions d'emploi sont sévères.

#### **I.9.2.1.Méthode de Matthes**

Cette méthode, basée sur une détermination de la résistance de polarisation, est la plus restrictive, puisqu'elle n'est applicable que dans le cas où le taux porosité est inférieur à 1%, et où le revêtement est, d'une part plus noble que le substrat (revêtement cathodique) et, d'autre part, très faiblement réactif pour de faibles surtensions anodiques (le revêtement reste intacte lorsque l'on s'éloigne légèrement de son potentiel d'équilibre du côté anodique). Si

toutes ces hypothèses sont vérifiées, la porosité  $p$  du revêtement est donnée par [24] :

$$P = \frac{R_{pm}}{R_p} 10^{-|\Delta E_{corr}/b_a|} \text{ éq.I.2}$$

Avec :

$R_{pm}$  : Résistance de polarisation du substrat nu,

$R_p$  : Résistance de polarisation du substrat revêtu,

$\Delta E_{corr}$  : Différence de potentiel de corrosion entre les substrats nu et revêtu,

$b_a$  : Pente de Tafel anodique du substrat.

### I.9.2.2.Méthode du potentiel mixte

Cette méthode est applicable aux revêtements métalliques et, à ce titre, a déjà été utilisée avec succès pour les revêtements de nitrure de titane ou de chrome [19,25]. Elle repose sur l'hypothèse que le revêtement noble est intégralement le siège de la réaction cathodique, tandis que le substrat se comporte en anode. Le taux de porosité est alors estimé par :

$$P = 10^{(E_{corr}-E_g)/b_a} \text{ éq.I.3}$$

Avec :  $E_{corr}$  : potentiel de corrosion du substrat nu.

$E_g$ : potentiel du substrat revêtu

$b_a$ : pente de Tafel anodique du substrat revêtu

CHAPITRE II  
TECHNIQUES  
EXPERIMENTALES

## II. 1 Introduction

Les revêtements ont été élaborés par le laboratoire Bourguignon des matériaux et procédés (LaBoMaP) à l'école ENSAM d'Art et Métiers (Paris Tech) qui utilise la technique de pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives. Nous présentons, tout d'abord, le procédé d'élaboration puis l'ensemble des techniques de caractérisation que nous avons été amenés à mettre en œuvre dans le cadre de ce travail (électrochimie, essais mécaniques, microscopie).

## II.2 élaboration des couches minces

### II. 2.1 Le substrat

Les revêtements sont déposés sur l'acier Z160CDV12 très couramment désigné comme acier indéformable et dont la composition est mentionnée dans le Tableau II.1.

% en Masse	C	Si	Mn	S	P	Cr	Mo	V
Valeur ISO	1.45 à 1.75	0.1 à 0.4	0.15 à 0.45	≤ 0.03	≤ 0.03	11 à 13	0.9 à 1.4	0.25 à 0.45

**Tableau II.1** Composition du substrat

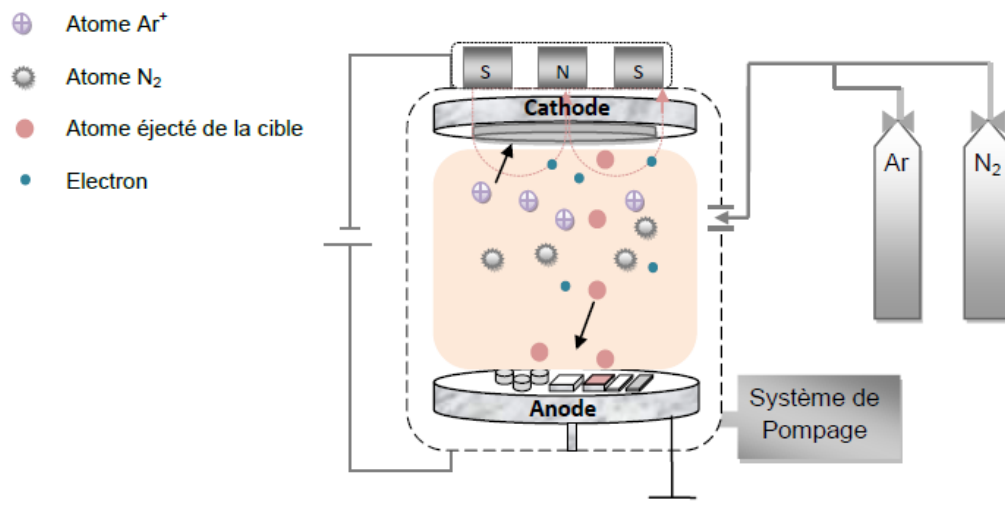
### II. 2. 2 La pulvérisation cathodique

Ce type de traitement consiste à pulvériser un matériau cible polarisé cathodiquement vers un substrat polarisé anodiquement placé dans son voisinage immédiat. Les atomes de la cible sont éjectés au moyen d'un gaz inerte ionisé. Sous une pression dans l'enceinte comprise entre 1 et 100 Pa, le champ électrique créé entre les deux électrodes conduit à l'ionisation du gaz introduit (l'Argon, le plus souvent). Les électrons présents dans le plasma sont attirés par la cible et les atomes pulvérisés par cet effet balistique vont se déposer sur le substrat. Les vitesses de dépôt sont faibles et varient entre 0,005 et 0,1  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Les particules pulvérisées sont majoritairement neutres.

### II.2.3. La pulvérisation cathodique type magnétron

Ce type de procédé constitue une évolution de la pulvérisation cathodique classique, pour laquelle le dépôt résulte de l'agrégation des particules métalliques pulvérisées par un bombardement de particules  $\text{Ar}^+$  présentes au sein du plasma. Dans le cas de l'utilisation d'une cathode magnétron, un champ magnétique orienté perpendiculairement au champ

électrique est créé par des aimants placés aux alentours du métal. Il permet ainsi de confiner les électrons autour de la cathode et d'accroître le taux d'ionisation du gaz. Un schéma du dispositif est présenté sur la Figure II.1. Ce dispositif permet d'accroître, de manière significative, le rendement de dépôt comparativement à une pulvérisation cathodique conventionnelle. Il permet également de provoquer l'ionisation du gaz à une pression plus basse ; ce qui améliore la pureté des revêtements. Les vitesses de dépôt sont considérablement accrues et peuvent atteindre plusieurs  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Le Tableau II.2 présente les conditions d'élaboration de nos dépôts. Les échantillons subissent préalablement un décapage ionique de 12 minutes à  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Pendant cette phase de préparation de la surface, les pièces sont polarisées à  $-200\text{ V}$ .



**Figure II.1** Schéma de la technique de pulvérisation réactive magnétron.

	Puissance cathodique (W)	Tension de polarisation (V)	Débit d'Ar (sccm)	Débit de $\text{N}_2$ (sccm)
C7	3000	0	48	34
C35	3000	-350	48	34
C36	3000	-500	48	34
C37	3000	-650	48	34

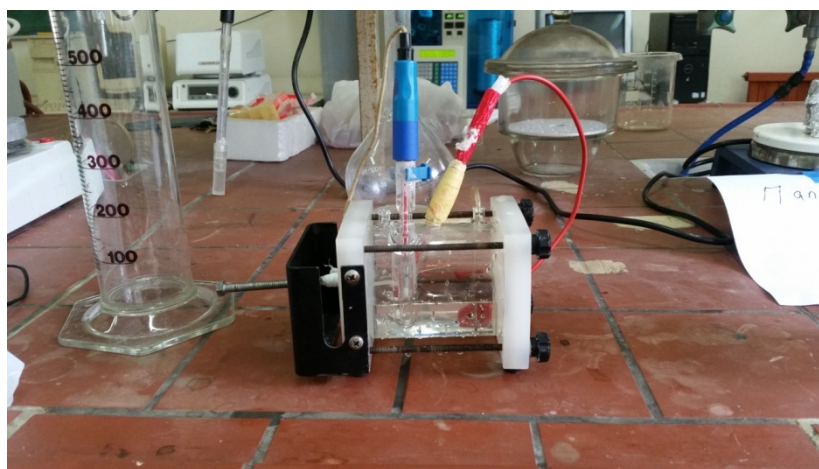
**Tableau II.2** Paramètres d'élaboration des dépôts réalisés par pulvérisation cathodique magnétron

## II. 3 Techniques électrochimiques

### II. 3.1 Dispositif expérimental

Toutes les expériences d'électrochimie sont réalisées dans une cellule spéciale EGG à trois électrodes (Figure II.2) avec un fil de platine comme une contre-électrode, une électrode de référence au calomel saturé (ECS) et une électrode de travail. La surface de l'électrode de travail est de  $0,125 \text{ cm}^2$ .

Les échantillons sont des plaques d'acier Z160CDV (dimensions  $1,5 \times 1,5 \text{ cm}$ ) revêtues conformément au procédé PVD présenté précédemment. Sur chacune d'elles, quatre essais peuvent être effectués. Tous les tests sont réalisés, à température ambiante, dans une solution de NaCl à 3.5% en poids naturellement aérée.



**Figure II.2** Cellule électrochimique EGG à 3 électrodes.

### II.3.2 Potentiel d'abandon, courbes de polarisation potentiodynamiques

Deux méthodes stationnaires ont été utilisées pour étudier le comportement électrochimique des revêtements lorsqu'ils sont en contact d'une solution corrosive. L'évolution temporelle du potentiel de l'électrode de travail en contact de la solution d'électrolyte peut donner, au préalable, un aperçu sur la qualité du revêtement quant à sa résistance à la corrosion. L'enregistrement des courbes de polarisation potentiodynamiques permettent, d'une part, de déterminer la résistance de polarisation ( $R_p$ ), grandeur inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion et donc à la vitesse de corrosion. Elles permettent, d'autre part de nous éclairer sur le processus de corrosion qui se produit à l'interface électrode /solution (cinétique de transfert, intervention de la diffusion des espèces en solution, phénomènes de passivation...). De plus, ces mesures renseignent sur la porosité débouchant des revêtement élaborés.

### II. 3. 3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La SIE est une technique dite transitoire, basée sur l'utilisation des fonctions de transfert. Elle repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal  $y(t)$  quand il est soumis à une perturbation  $x(t)$  (Figure II.3). Les deux signaux  $x(t)$  et  $y(t)$  sont alors reliés par une fonction de transfert  $H(\omega)$  telle que  $Y(\omega) = H(\omega)X(\omega)$  et  $Y(\omega)$  étant respectivement les transformées de Fourier de  $x(t)$  et  $y(t)$ .



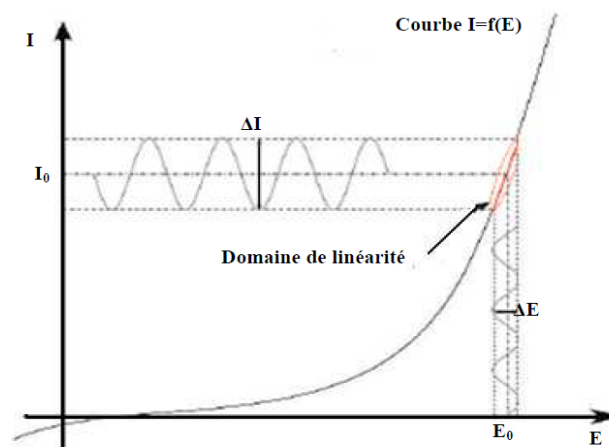
**Figure II.3** Schéma d'une fonction de transfert

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme  $X(\omega) = A \sin(\omega t)$  et la réponse du système est  $Y(t) = B \sin(\omega t + \varphi)$  avec une fréquence  $f$ ,

une pulsation  $\omega = 2\pi f$  et un déphasage  $\varphi$ . L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad \text{éq II.1}$$

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste stable sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la perturbation soit suffisamment faible pour que la fonction  $I = f(E)$  soit linéaire dans le domaine perturbé. (Figure II.4).

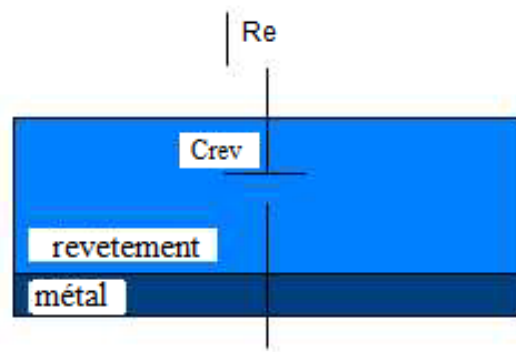


**Figure II.4** Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

### II. 3. 4 Mesures d'impédances sur des revêtements

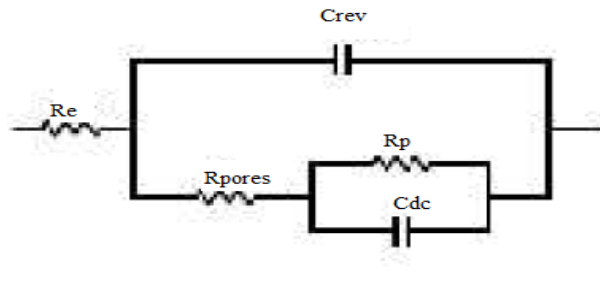
Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité expérimentale. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable.

Dans le cas idéal, un revêtement protège le substrat métallique contre la corrosion car il est isolant, adhérent et étanche (Figure II.5). Le revêtement se comporte donc comme une capacité pure  $C_{rev}$ , et l'interface se comporte comme un circuit électrique RC en série. La résistance  $R_e$  correspond à la résistance de l'électrolyte.



**Figure II.5** Modèle physique du revêtement parfait, et le circuit électrique Équivalent [26].

Cependant, dans la pratique, 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 [27,28]. Lorsqu'il y a une dégradation significative du revêtement, il se crée une résistance  $R_p$  reflétant la porosité et provoquant une fuite de courant, et le modèle proposé précédemment n'est plus applicable. Ce qui nécessite l'utilisation d'un nouveau schéma électrique équivalent (Figure II.6) [29].



**Figure II.6.** Modèle électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal[30]

#### II.4 Mesures de porosité débouchante

La résistance à la corrosion des pièces revêtues du dépôt cathodique TiCrN dépend pour une partie importante de la densité de défauts traversant. Cette grandeur a été obtenue en utilisant la technique du potentiel mixte présentée dans le chapitre précédent. Afin de mieux appréhender cette technique, un rappel du principe du couplage galvanique est nécessaire. Considérons deux métaux A et B, de même surface S, caractérisés par leur potentiels et densités de courant de corrosion  $E_{\text{corr}}$  et  $i_{\text{corr}}$  dans un même électrolyte, tels que  $E_{\text{corr}}^A < E_{\text{corr}}^B$ . S'ils sont immergés séparément dans la solution, chacun d'entre eux va être le siège d'une réaction cathodique et d'une réaction anodique mises en évidence par leurs courbes de polarisation individuelles.

Considérons maintenant l'éventualité d'un contact électrique entre les deux métaux A et B. Dès leur immersion dans l'électrolyte, une dissociation des deux réactions anodique et cathodique se produit, la première ayant lieu sur le métal le moins noble (métal A) et la seconde sur le plus noble (métal B). L'équilibre électrochimique est alors atteint pour un potentiel mixte  $E_m$  défini par un courant global nul :

$$I(E_m)=0= i_A^{\text{anodique}} \cdot S + i_B^{\text{cathodique}} \cdot S \quad \text{éq.II.2}$$

Il est alors expérimentalement possible de mesurer la densité de courant de couplage galvanique  $i_g$  donnée par :

$$i_g = i_A^{\text{anodique}} = |i_B^{\text{cathodique}}| \quad \text{éq.II.3}$$

La courbe de polarisation globale, caractérisée par  $E_m$  et  $i_g$  est déterminée expérimentalement.

Considérons maintenant le cas d'un métal A revêtu par un métal B poreux et plus noble. Contrairement au cas précédent les surfaces anodique et cathodique (respectivement  $S_A$  et  $S_B$ ) sont différentes. L'équation d'équilibre définissant le couplage galvanique s'écrit alors :

$$I(E_m) = 0 = i_A^{anodique} \cdot S_A + i_B^{cathodique} \cdot S_B \quad \text{éq. II.4}$$

soit, au potentiel mixte, dans l'hypothèse où  $S_A \ll S_B \approx S$  :

$$i_g = |i_B^{cathodique}| = \frac{S_A}{S} \cdot i_A^{anodique} \approx p \cdot i_A^{anodique} \quad \text{éq. II.5}$$

$p$  étant le taux de porosité.

## II.5 Caractérisation mécanique

La dureté est l'une des propriétés importantes que doit posséder chaque outil de coupes, puisque elle caractérise sa résistance aux différentes sollicitations mécaniques (flexion, déformation, rayure...etc.). Celle-ci ne constitue pas un paramètre intrinsèque des matériaux, mais elle dépend plutôt de la nature des essais et du type d'indenteur. D'ailleurs sa définition la plus souvent rencontrée est « la résistance à la déformation plastique d'un pénétrateur ». Cette grandeur et d'autres ont été mesurées pour les couches TiCrN, pour voir s'ils sont de bons candidats pour les utilisations industrielles.

### II.5.1 Nano indentation

Jusqu'à présent, la nano indentation est considérée comme la technique la plus appropriée qui caractérise les propriétés mécaniques des revêtements. Elle a la capacité d'effectuer des mesures avec une résolution nanométrique. Elle dépend du type d'indenteur utilisé (Knoop, Berkovich, Vickers...etc.) ainsi que de la méthode de mesure (Oliver et Pharr) [31].

### II. 5. 2 Approche d'Oliver et Pharr

La méthode d'Oliver et Pharr fut développée en 1992, pour les mesures de dureté ( $H$ ) et le module d'élasticité ( $E$ ) par des techniques d'indentation. Son principe est de suivre l'évolution de la charge en fonction de la profondeur d'enfoncement d'un pénétrateur. En effet, trois paramètres peuvent être déduits à partir de cette courbe (Figure. II.7): la charge max.  $h_{max}$ , la profondeur max.  $P_{max}$ , et la raideur qui s'exprime selon:

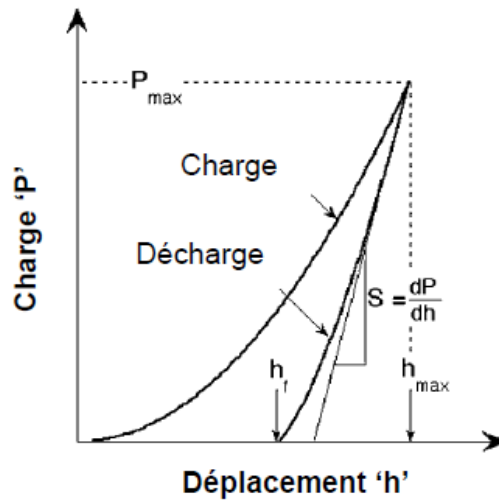
$$k = \frac{dP}{dh}$$

Si on connaît la surface de contact  $S$ , les valeurs de  $H$  et de  $E$  peuvent être déterminées par les équations suivantes :

$$H = \frac{P_{max}}{S}, \quad E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi} S}{2 \sqrt{A}}, \quad \frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu^2}{E}$$

Avec :

$E_r$  : module réduit,  $E_i$  = module de l'indenteur,  $E$  = module de l'échantillon,  $\nu$  = coefficient de Poisson



**Figure II.7** Illustration de la courbe de charge déplacement [31]

Concernant notre étude, les couches minces TiCrN ont été testées par un système nanoindenteur équipé d'un module CSM. Le pénétrateur est de type Berkovich en diamant. La charge maximale appliquée et la vitesse de chargement/déchargement ont été respectivement de 2mN et 4mN/min pour tous les échantillons. Vu les faibles épaisseurs des couches, la profondeur de pénétration a été limitée à moins de 10% de l'épaisseur, dans le but d'éliminer l'influence du substrat. Les données de charge/déplacement ont été enregistrées en utilisant la méthode d'Oliver et Pharr.

## II.6 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée afin d'étudier la cristallographie des couches minces déposées. Elle permet d'identifier les phases cristallines, les orientations des grains, et d'évaluer les paramètres structuraux (distance inter-réticulaire, taille des cristallites).

Cette technique est fondée sur la diffusion élastique des rayons X sur la matière. La loi de Bragg [32] décrit la condition d'interférence constructive des rayons diffusés par les atomes du réseau cristallin. Celle-ci permet de calculer la distance entre deux plans cristallins ( $d_{hkl}$ ), à un angle  $\theta_{hkl}$  donné.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

$n$  : nombre entier qui représente l'ordre de diffraction

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X incidents

$\theta_{hkl}$  : Angle d'incidence

$d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire

Etant donné les faibles dimensions des couches minces à analyser, il est plus convenable de travailler en incidence rasante ( $\alpha/2\theta$ ) plutôt que d'adapter la configuration classique de BRAGG- BRENTANO ( $\theta/2\theta$ ). Cela permet d'éviter la contribution du substrat dans les diffractogrammes obtenus. L'incidence rasante revient à fixer l'angle d'incidence  $\alpha$  à faible valeur et à varier l'angle  $2\theta$  de  $15^\circ$  à  $90^\circ$  avec un pas de  $0.03^\circ$ .

CHAPITRE III

RESULTATS

&

DISCUSSIONS

Dans ce dernier chapitre, nous présentons les résultats des différentes caractérisations structurale, mécanique et électrochimique obtenus pour les revêtements TiCrN. Tous les résultats sont interprétés par rapport à la variation de la polarisation du substrat, puisque tous les autres paramètres sont constants.

### III.1 Morphologie de surface

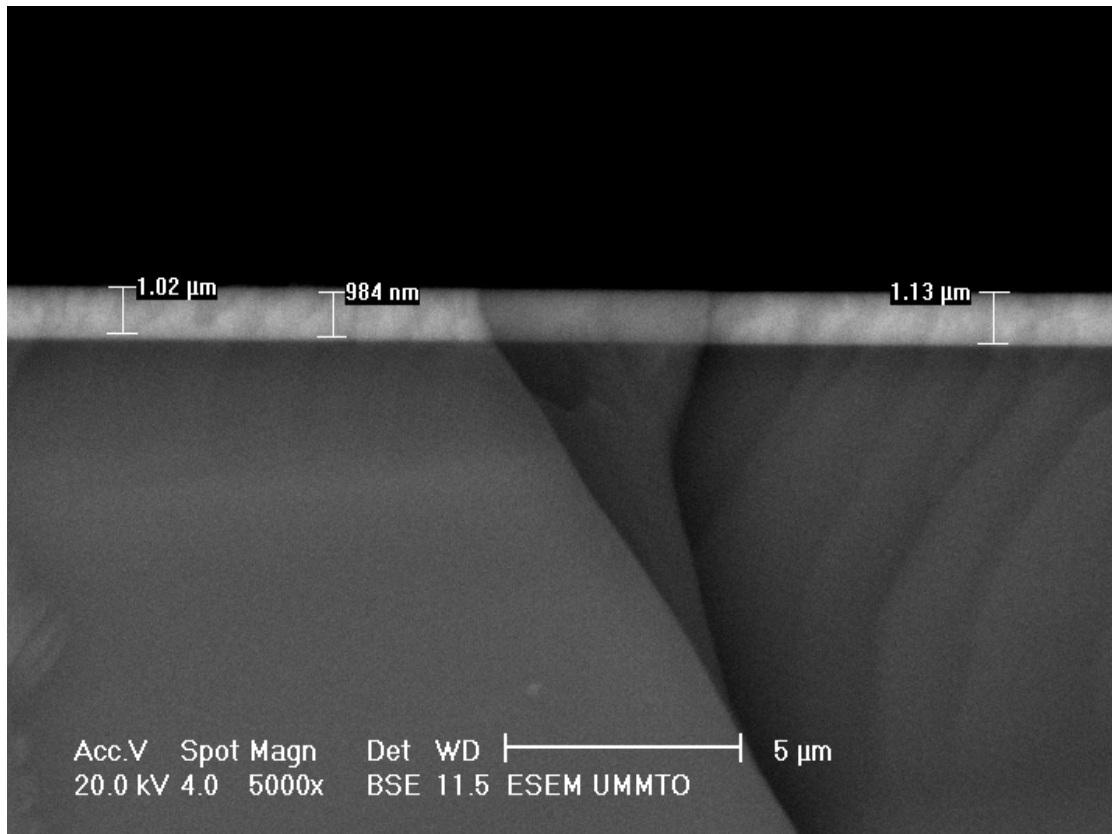
L'épaisseur des revêtements est mesurée à l'aide d'un profilomètre de marque WYKO NT1100. Le Tableau III.1 présente les épaisseurs mesurées en fonction du potentiel de polarisation du substrat. Les résultats obtenus indiquent que la polarisation du substrat entraîne une diminution de l'épaisseur du dépôt. Le film le plus épais (1370 nm) est obtenu sans polarisation.

Polarisation (V)	Epaisseur (nm)
0	1370
-350	1080
-500	1065
-650	1030

**Tableau III.1** Variation de l'épaisseur des revêtements TiCrN en fonction du potentiel de polarisation du substrat

La diminution de l'épaisseur, en fonction de la polarisation, est directement liée au bombardement ionique. En général, lorsque la polarisation appliquée au substrat est faible, le bombardement des couches est peu énergétique. Le dépôt obtenu présente alors une morphologie colonnaire[33].

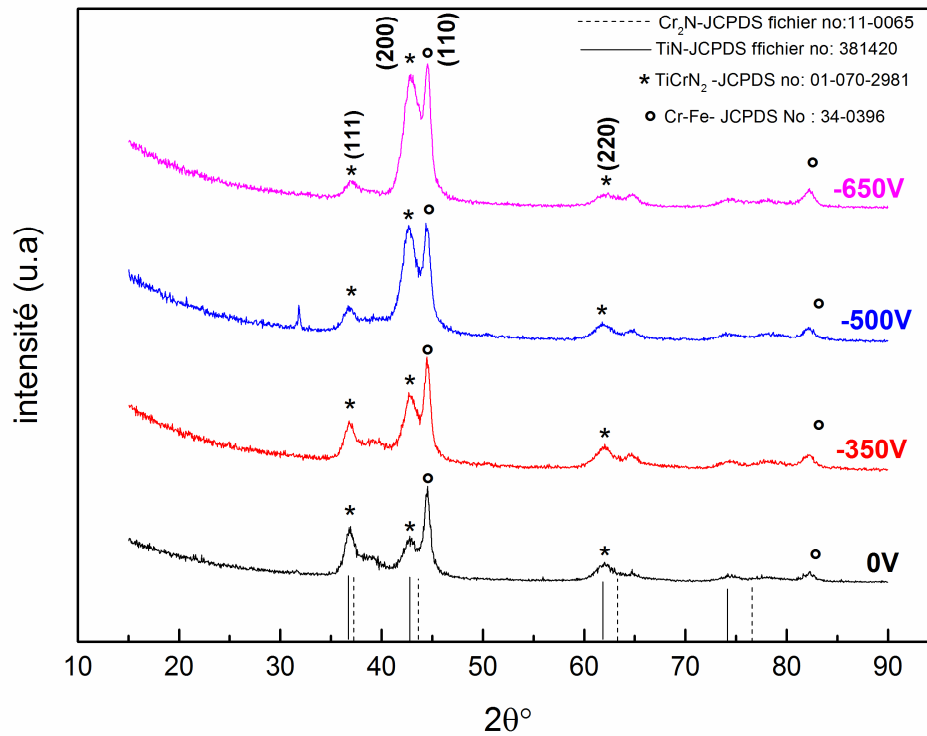
Il faut noter, que les épaisseurs ont été estimées aussi par microscopie électronique à balayage (MEB) en coupes transversales. Effectivement, les valeurs approximatives obtenues sont du même ordre de grandeur comme le montre la Figure III.1



**Figure III.1** Image MEB d'un revêtement TiCrN en coupe transversale

### III. 2 Étude structurale par diffraction des rayons X

Les couches minces TiCrN élaborées, ont été analysées par diffraction des rayons X. Les phases présentes dans ces films ont été identifiées en comparant les pics de diffraction avec ceux des fichiers JCPDS, publiés par le centre international des données de diffraction (ICDD). La Figure III. 2 fait référence aux diffractogrammes obtenus pour les revêtements déposés sur aciers, pour différents potentiels de polarisation.



**Figure III.2** Diffractogrammes des revêtements TiCrN déposés sous différentes polarisations.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les travaux de Pelleg *et al.* [11] ont permis de montrer que l'orientation cristallographique des dépôts PVD est fortement influencée par les énergies de surface (interface substrat/revêtement) générées dans la couche pendant sa croissance. Le dépôt s'orientera dans la direction des plans les plus denses (111). C'est le cas pour le revêtement réalisé sans polarisation. On remarque que les pics détectés pour la phase TiCrN<sub>2</sub> se trouvent en position intermédiaire entre les pics TiN et Cr<sub>2</sub>N. L'éventuelle présence de la phase ternaire est vraisemblablement due au chevauchement des phases binaires. Il est ainsi important de noter qu'en polarisant le substrat, les revêtements adoptent la texture (200) et que les pics sont plus apparents, au fur et à mesure que la polarisation du substrat est importante. Ce résultat peut être dû à l'augmentation de l'énergie du bombardement ionique [34] ce qui conduit à une bonne cristallinité.

Il a été rapporté aussi, que pour une polarisation élevée, la mixité et la diffusion entre TiN et Cr<sub>2</sub>N est favorisée [35].

Comme la phase (TiCr)N est prédominante, tous les revêtements déposés sont identifiés comme la structure NaCl (CFC). Les pics correspondants sont attribués aux directions (111), (200) et (220). Il est clair que pour les couches minces déposées sous polarisation, l'orientation (200) est prépondérante tandis que pour la couche déposée sans polarisation, l'orientation préférentielle prend la direction (111). Selon Sung-Yong Chun[36], ce changement d'orientation est dû essentiellement à l'augmentation du bombardement ionique causé par la polarisation du substrat. En comparaison avec d'autres recherches, l'orientation préférentielle varie entre les directions (111), (200) et parfois (220)[37]. Cette différence peut être justifiée par plusieurs facteurs, incluant les techniques et les conditions de dépôt.

La taille moyenne des grains a été évaluée, suivant la direction (200), par la formule de Debye-Scherrer. Il s'est avéré que l'augmentation de la polarisation a diminué la taille des cristallites.

Polarisation (V)	2 $\theta$ (°)	$T_{(200)}$ (nm)
0	34.21	11.34
-350	43.04	8.04
-500	42.90	5
-650	42.88	4.79

-

**Tableau III.2** Evolution de la taille des cristallites en fonction de la polarisation

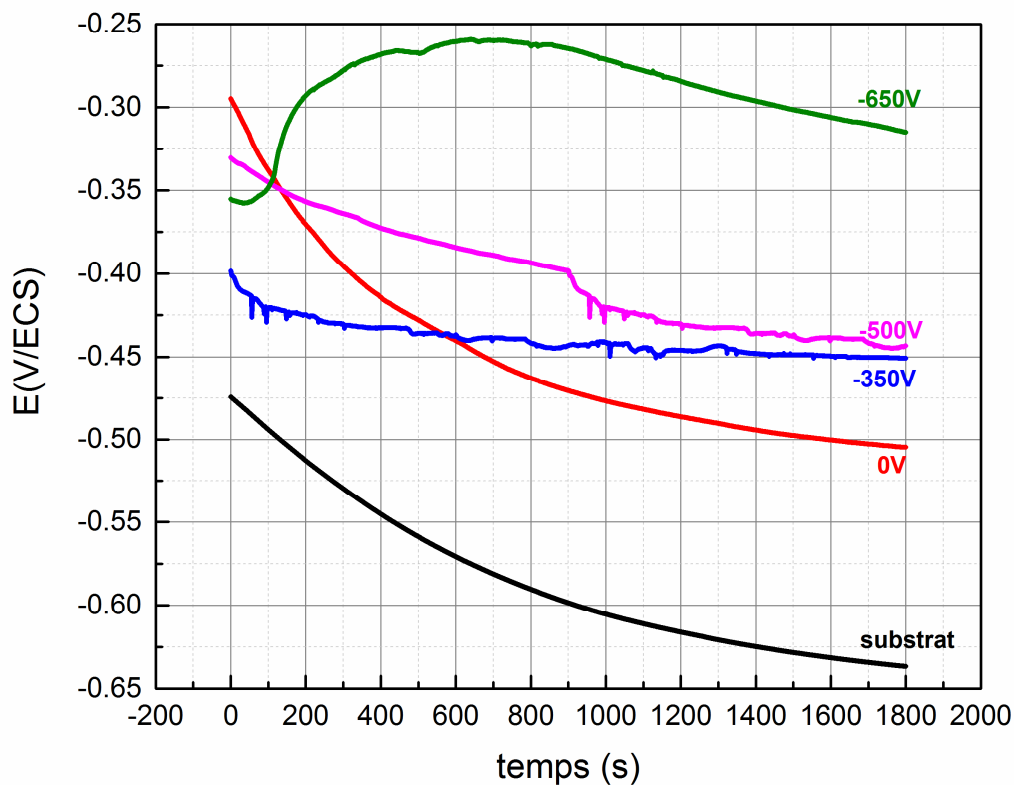
### III. 3 Essais électrochimiques

#### III. 3.1 Mesure du potentiel en circuit ouvert PCO

L'évolution temporelle du potentiel du revêtement, lorsqu'il est en contact d'une solution de NaCl à 3.5% en poids naturellement aérée, nous permet d'avoir une indication sur la qualité des films déposés sous différents potentiels de polarisation du substrat. La Figure III.3 présente les chronopotentiogrammes enregistrés pour les différents revêtements étudiés dans le cadre de ce travail. En effet, on note sur cette figure, que pour le revêtement sans polarisation, une évolution du PCO vers des valeurs plus négatives caractérisant un phénomène de dissolution spontanée du substrat qui révèle une probable mauvaise qualité du revêtement. Le potentiel tend à se stabiliser au bout de 30 minutes. En revanche, lorsque le substrat est sous polarisation, on observe une évolution du PCO vers des valeurs plus nobles. On note sur cette figure que le revêtement déposé, lorsque le potentiel de polarisation du

substrat est de  $-650\text{V}$ , présente une évolution du PCO vers des valeurs plus nobles caractérisant un état de passivation spontanée de la surface avant que ce dernier ne se stabilise à des valeurs nettement plus nobles que les autres échantillons.

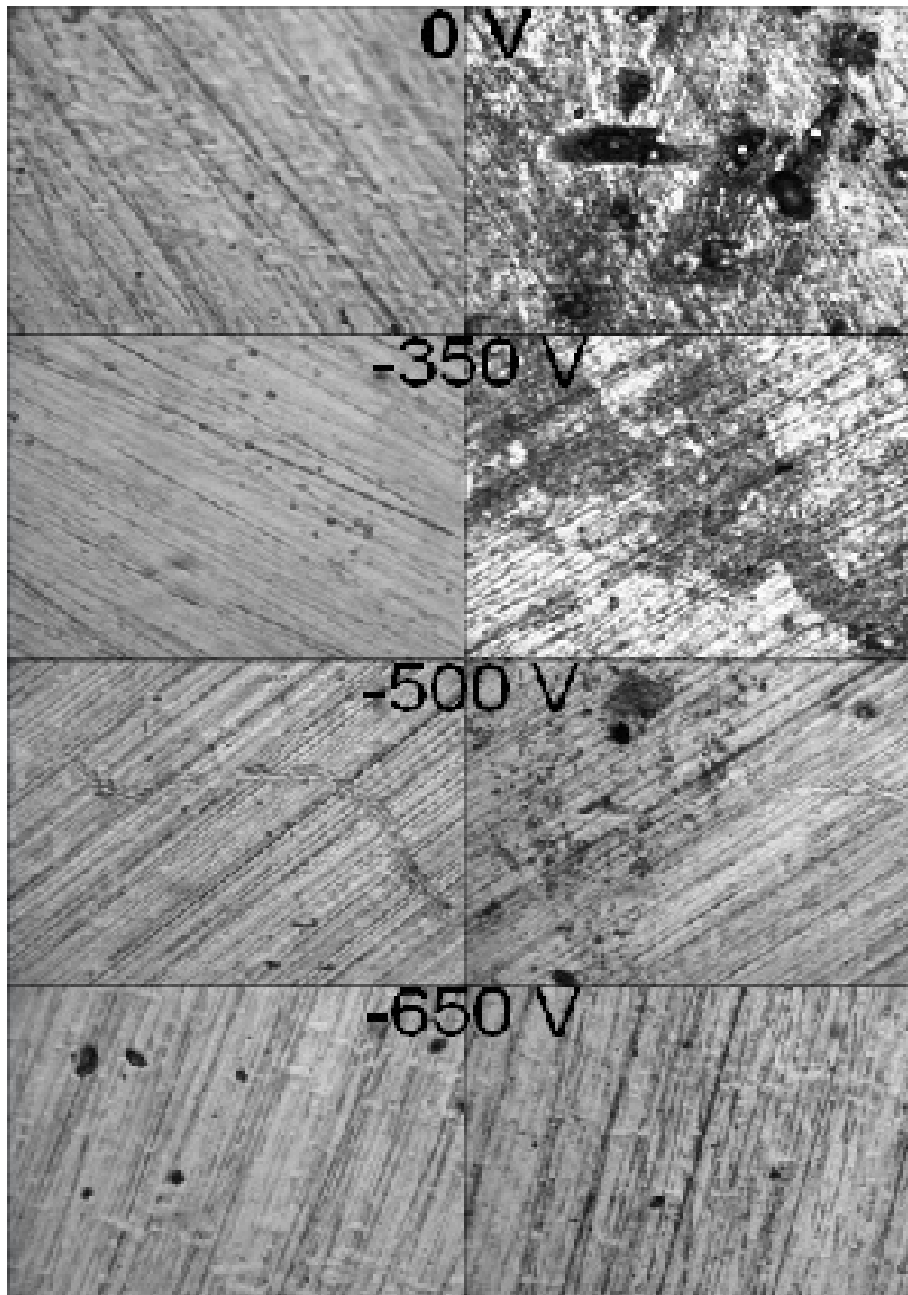
On note, sur cette figure, que les PCO enregistrés pour les différents échantillons évoluent vers des valeurs relativement stables après 30 minutes d'immersion dans la solution corrosive. De ce fait, nous avons fixé ce temps d'immersion pour les courbes de polarisation.



**Figure III.3** Evolution temporelle des potentiels à circuit ouvert (PCO) des revêtements élaborés lorsqu'ils sont en contact d'une solution de NaCl à 3.5% en poids

Par ailleurs, la Figure III.3 montre que dans tous les cas le potentiel se stabilise à un palier situé entre  $-320$  et  $-500\text{ mV/ECS}$ , c'est à dire à une valeur comprise entre le potentiel du substrat ( $-632\text{ mV/ECS}$ ) et celui du revêtement qui est de  $+200\text{mV/ECS}$  selon[38]. Il s'agit donc d'un potentiel mixte qui peut engendrer un phénomène de corrosion galvanique (potentiel de couplage galvanique).

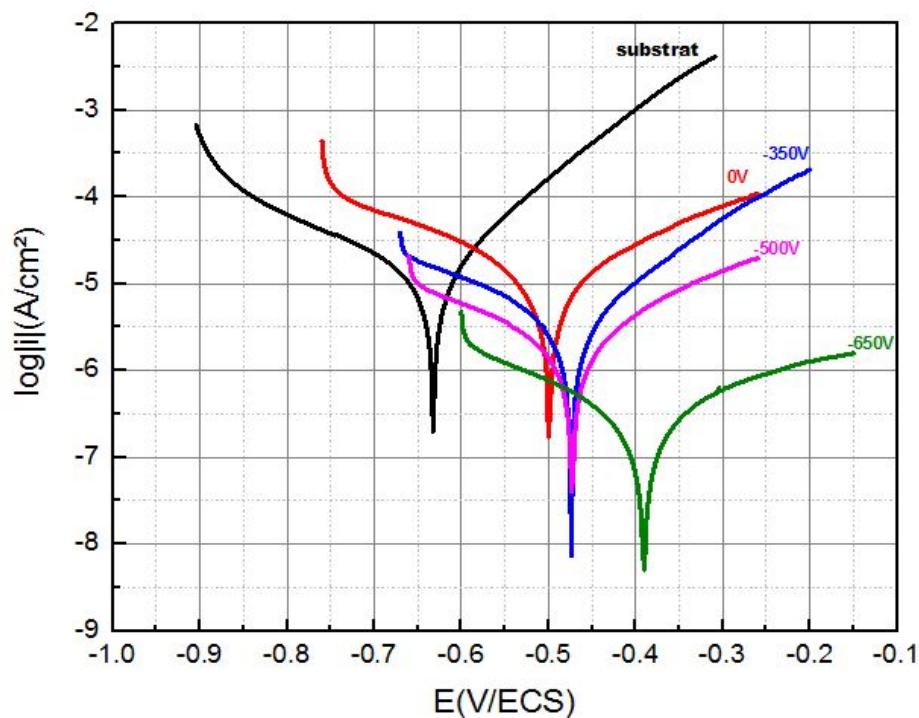
L'observation d'une tension mixte traduit l'existence d'une porosité débouchante, la chute de potentiel révèle l'augmentation de la porosité, c'est-à-dire une augmentation de la surface du substrat en contact avec l'électrolyte. La Figure III.4 présente des micrographies optiques mettant en évidence le phénomène de corrosion localisée. On observe, en effet, que le revêtement sans polarisation subit une dégradation plus importante que ceux réalisés avec une polarisation du substrat. Ces derniers ont pratiquement le même état de surface après le teste de corrosion.



**Figure III.4** Micrographies optiques des différents échantillons avant et après les essais électrochimiques

### III.3.2 Tracés des courbes de Tafel

La Figure III.5 présente les courbes de polarisations (tracés de Tafel) enregistrées pour les différents revêtements ainsi que celle du substrat. On note sur cette figure un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles avec une diminution notable des densités de courant ce qui confirme l'influence du potentiel de polarisation du substrat sur la qualité du revêtement. Le Tableau III.3 présente les paramètres cinétiques déduits de ces courbes de polarisation.



**Figure III.5 :** Courbes de Tafel des différents échantillons

Les valeurs de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) reportées dans ce tableau ont été calculées à l'aide de l'équation de Stern et Geary ci dessous[39].

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{1}{2.3i_{corr}} \left( \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \right)$$

Les valeurs de  $R_p$  suggèrent que le processus de corrosion devient plus lent lorsqu'on augmente la polarisation du substrat.

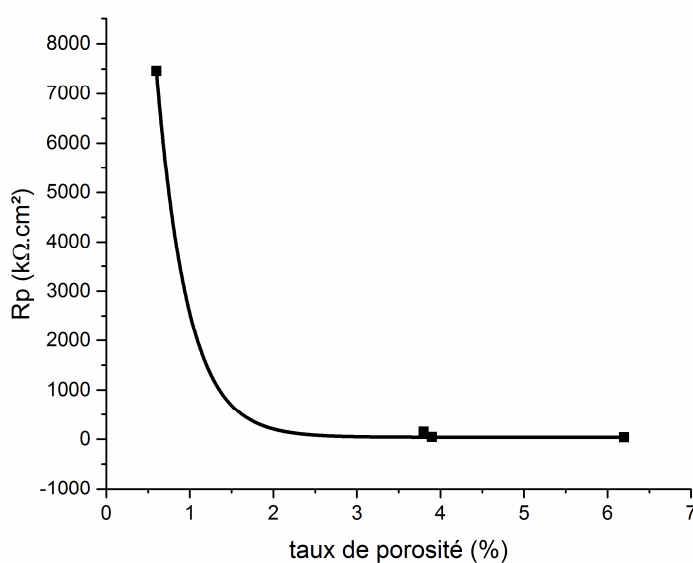
	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$i_{corr}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$ba_{(mV/déc)}$	$bc_{(mV/déc)}$	$R_p(k\Omega.cm^2)$
Substrat	-632	14.12	112	-206	10.3
0	-500	13.4	230	-276	40.05
-350	-475	4.03	160	-270	42.4
-500	-473	1.78	174	-243	150
-650	-390	0.27	252	-239	7460

**Tableau III.3** Paramètres cinétiques déduits des courbes de Tafel de la figure III.5

L'augmentation de la résistance de polarisation s'explique, vraisemblablement, par une porosité débouchante plus faible (Tableau III.4). La figure III.6 illustre bien ce phénomène.

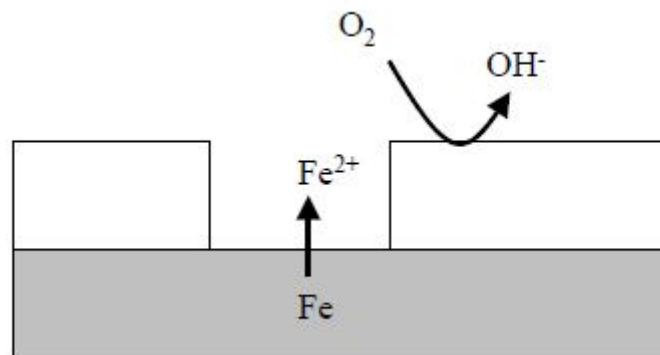
Polarisation (V)	Porosité %
0	6.2
-350	3.9
-500	3.8
-650	0.6

**Tableau III.4** Variation du taux de porosité en fonction de la polarisation du substrat



**Figure III. 6** Evolution de la résistance de polarisation des différents revêtements en fonction de la porosité débouchante moyenne.

Globalement, les revêtements qui ont les résistances de polarisation les plus élevées sont ceux qui sont les moins poreux. La Figure III.7 présente un schéma qui peut illustrer un processus de corrosion qui se produirait sur un revêtement poreux. Ainsi, la zone du substrat recouverte par le film de TiCrN joue le rôle de cathode du couple galvanique où évoluera la réaction de réduction du dioxygène dissous. Le site anodique (pore) sera le siège la réaction de dissolution du substrat (Fe).



**Figure III.7** Représentation schématique du processus de corrosion ayant lieu dans le cas d'un acier recouvert d'un revêtement cathodique en solution aérée.

Ces deux demi-réactions électrochimiques donnent lieu, à l'équilibre, à un courant égal pour chacune d'elles, les électrons produits par l'oxydation du fer étant consommés par la réaction de réduction de l'oxygène. Or, comme décrit précédemment, au potentiel d'équilibre de l'ensemble, le revêtement est polarisé cathodiquement. En supposant que le revêtement TiCrN se passive, ce qui est sans doute le cas si l'on se réfère aux diagrammes potentiel pH du chrome et du titane (Figures III.8 et III.9) [40], un fort courant cathodique peut s'établir sur le revêtement, ce courant aura tendance à diminuer avec la formation de la couche passive et donc le courant de dissolution du fer sera limité.

Ainsi, ce sont les oxydes formés sur le revêtement de nitrure de titane et de chrome qui seraient à l'origine de la très bonne protection qu'il confère à l'acier. La couche passive qui se forme ralentit la cinétique de corrosion par limitation du courant cathodique.

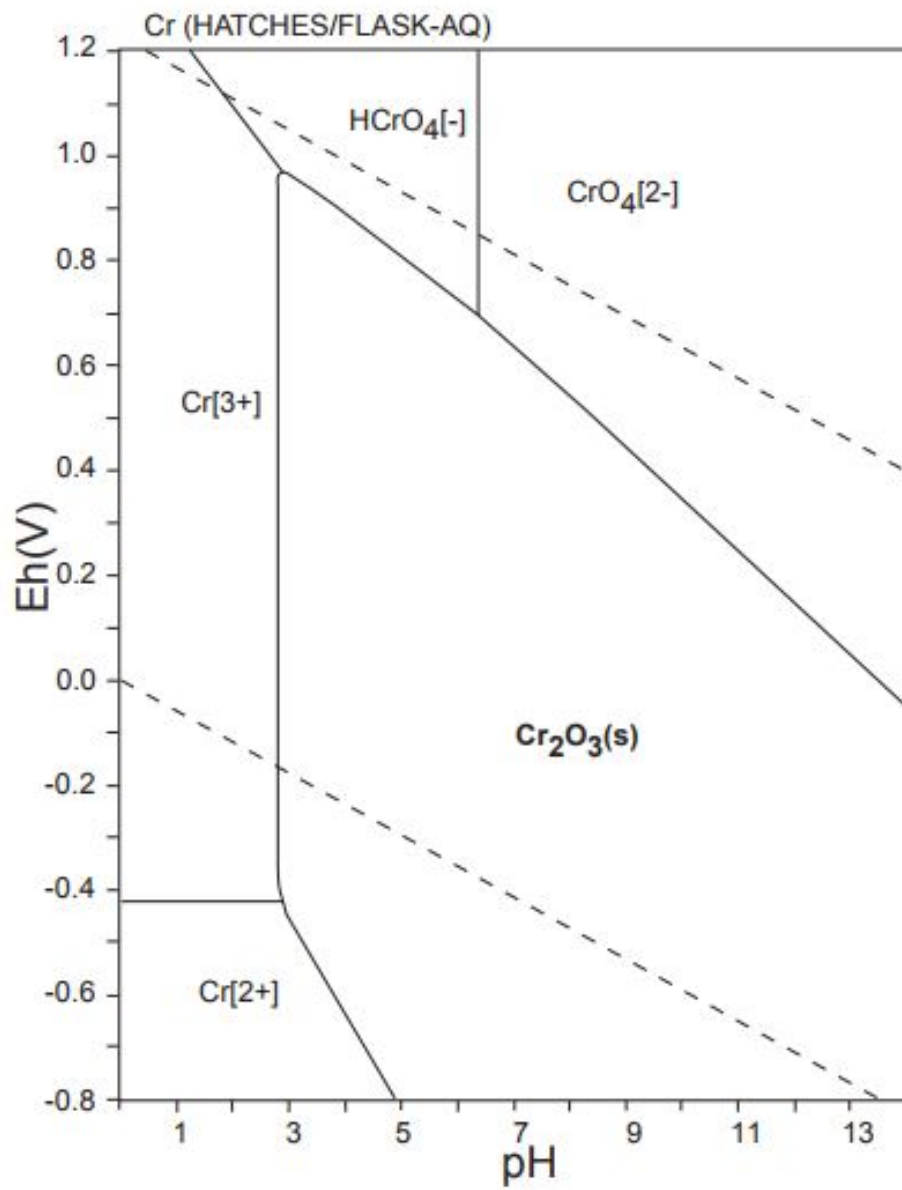


Figure III.8 Diagramme  $E - pH$  du système  $Cr - H_2O$  à 25°C

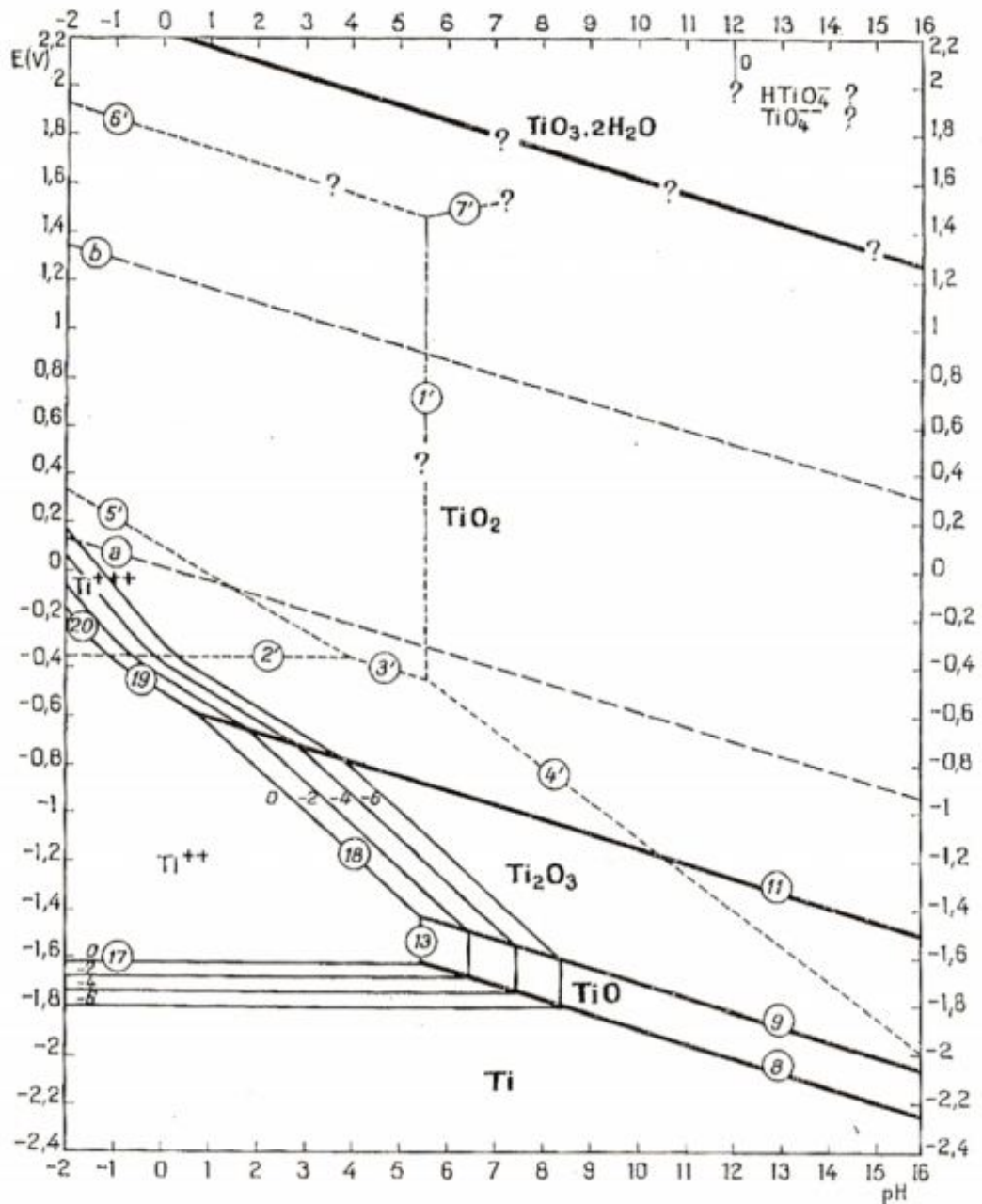


Figure III. 9 Diagramme  $E - pH$  du système  $Ti - H_2O$  à  $25^\circ C$

### III.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique :

Les figures III.10 et 11 présentent, respectivement les diagrammes d'impédance du substrat nu et revêtu sous différentes polarisations. On observe une boucle capacitive aux hautes fréquences. On remarque une augmentation de la résistance du film avec l'augmentation de la polarisation, ce qui confirme les résultats obtenus avec les courbes de Tafel. Les paramètres cinétiques calculés à partir de ces diagrammes sont regroupés dans le Tableau III.5.

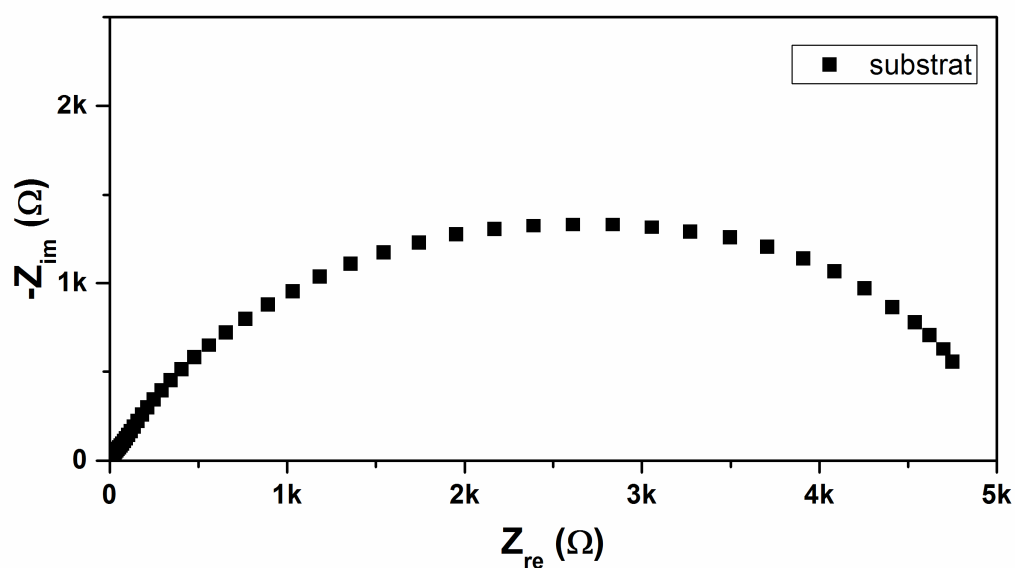


Figure III.10 Diagramme d'impédance du substrat nu.

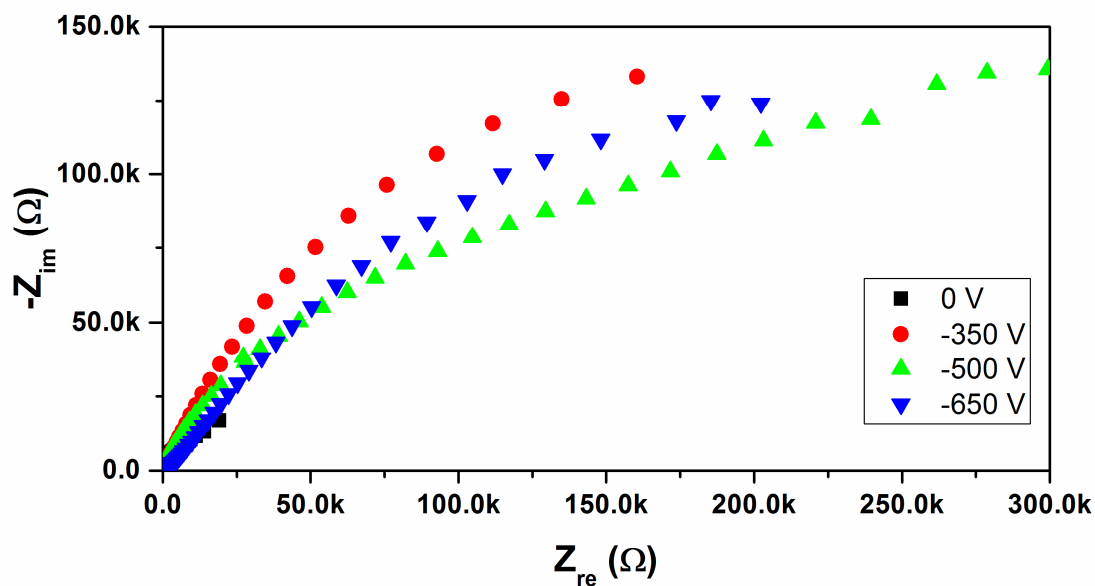


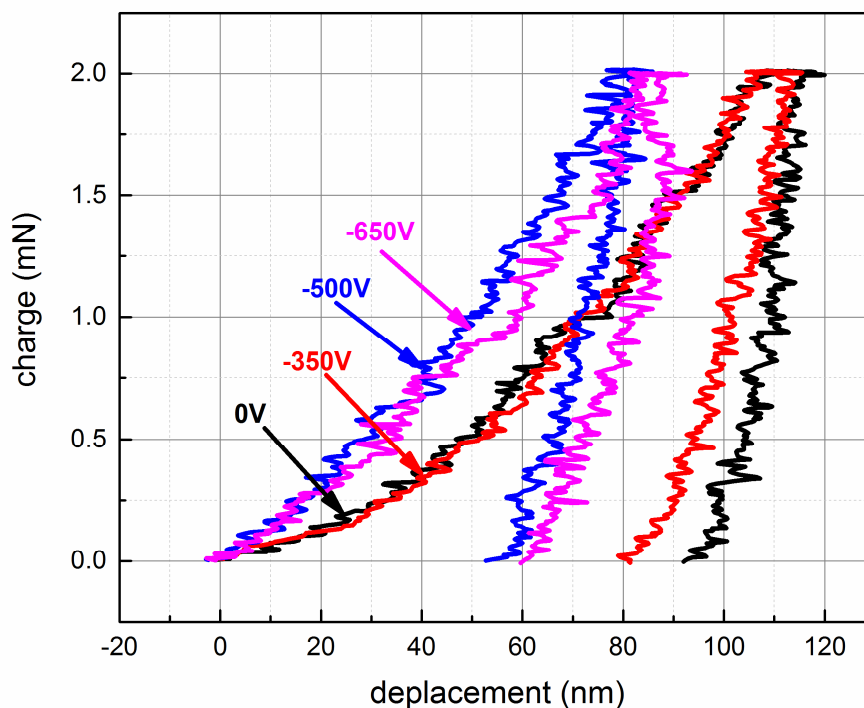
Figure III.11 Diagrammes d'impédance des revêtements élaborés sous différentes polarisations.

	$R_{tc}$ ( $k\Omega \cdot cm^2$ )	$R_s$ ( $k\Omega \cdot cm^2$ )	$C_{dc}$ ( $F \cdot cm^{-2}$ )
<b>Substrat</b>	5	0.0125	0.026
<b>0V</b>	8.9	2.5	$2.88 \cdot 10^{-3}$
<b>-350V</b>	208	0.012	$6.1 \cdot 10^{-4}$
<b>-500V</b>	300	0.0125	$3.9 \cdot 10^{-4}$
<b>-650V</b>	320	8.75	$4.24 \cdot 10^{-4}$

**Tableau III.5** Paramètres cinétiques déduits des diagrammes d'impédance du substrat nu et revêtu sous différentes polarisations.

### III.4 Analyse mécanique

Le but de cette partie est de mesurer la dureté des revêtements TiCrN. Les échantillons ont été soumis à plusieurs cycles de charge-décharge, avec une charge maximale de 2mN. La figure III.12 présente les courbes de charge-déplacement obtenues pour les revêtements TiCrN, déposés sur acier sous différentes polarisations.



**Figure III.12** Courbes de charge-déplacement des revêtements TiCrN déposés sur acier sous différentes polarisations.

En premier lieu, nous remarquons que ces courbes présentent certaines perturbations dues aux échanges d'énergie qui surviennent au niveau de la pointe du pénétrateur [41]. D'autre part, un décalage peut être aperçu entre les courbes. Nous pouvons dire que les faibles valeurs de déplacement indiquent une augmentation de la résistance de pénétration donc une amélioration des propriétés mécaniques. En suivant ce raisonnement, les revêtements déposés sous d'importantes polarisations (-500 et -650V), présentent de meilleures propriétés mécaniques, contrairement aux deux autres.

Le tableau III.6 donne les valeurs moyennes de la dureté et du module d'Young. Tout d'abord, les valeurs de la dureté varient entre **8 et 18 GPa**, ce qui révèle une amélioration considérable dans les propriétés mécaniques de l'acier nu, sachant que ce dernier possède, à l'origine, une dureté de **6 GPa**.

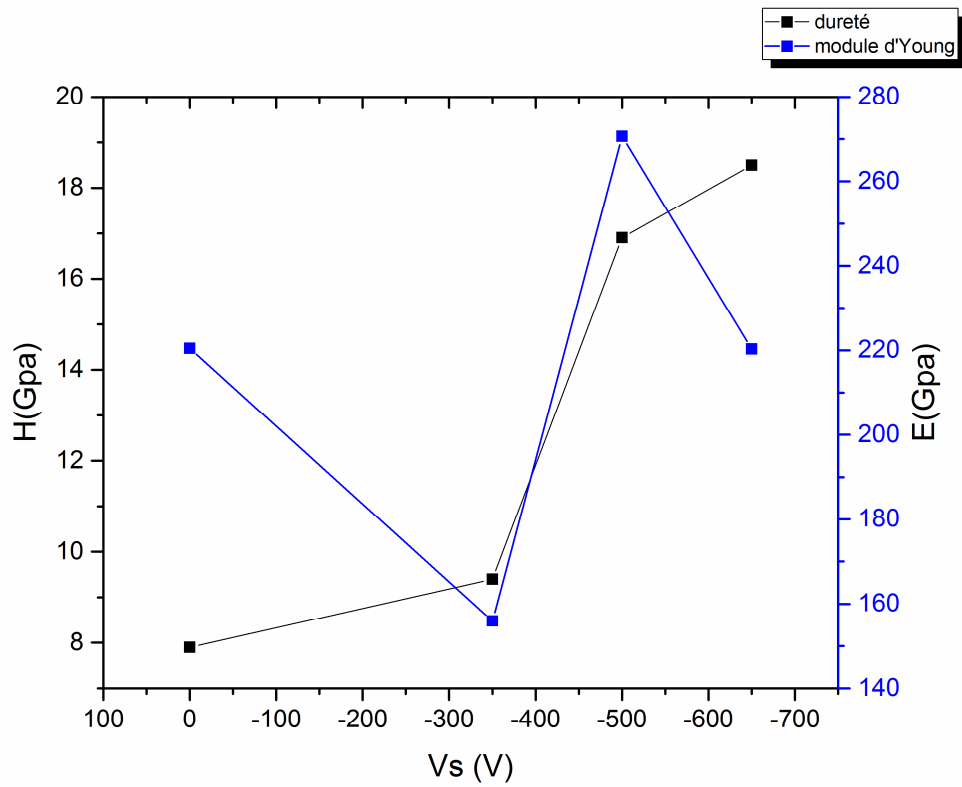
Vs (V)	H (Gpa)	E(Gpa)	$\frac{H}{E}$	$\frac{H^3}{E^2}$	Rugosité (nm)
0	7.9	220.42	0.035	0.010	72.65
-350	9.4	155.95	0.060	0.034	94.98
-500	16.9	270.6	0.062	0.065	101.89
-650	18.5	220.32	0.080	0.130	58.4

**Tableau III.6** Paramètres mécaniques des revêtements TiCrN à différentes polarisations.

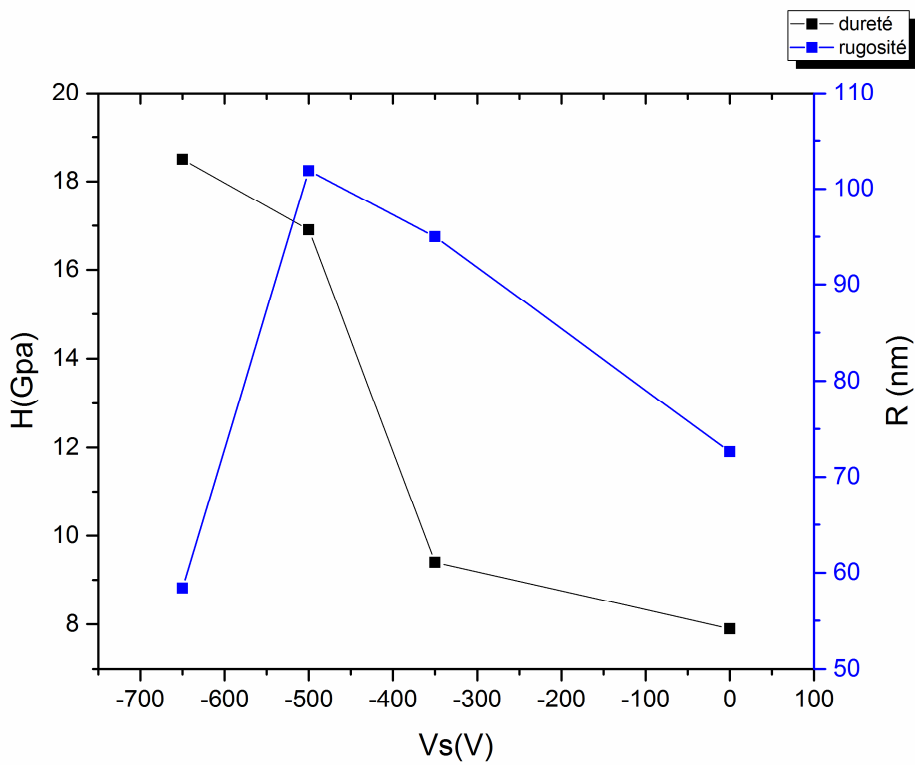
Des résultats similaires ont été observés par Hone et *al.*[10], qui ont déposé des films TiCrN par pulvérisation magnétron. Les valeurs obtenues varient entre 14 et 18 GPa.

### III.4.1 Influence de la polarisation

Les Figure III.13 et 14 présentent l'évolution de la dureté et du module d'Young en fonction de la polarisation et l'évolution de la rugosité et de la dureté en fonction de la polarisation respectivement. Les résultats exposés dans cette étude sont en bon accord avec la plupart des travaux publiés dans la littérature.

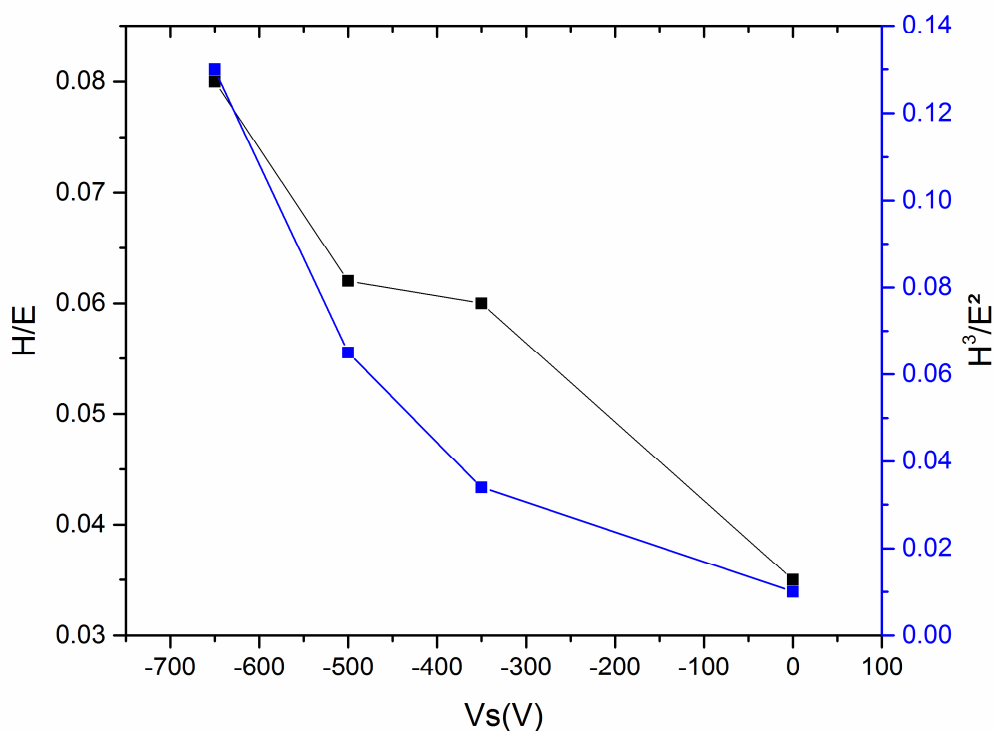


**Figure III.13** Evolution de la dureté et du module d'Young en fonction de la polarisation.



**Figure III.14** Evolution de la rugosité et de la dureté en fonction de la polarisation.

Deux autres paramètres importants peuvent être étudiés parallèlement, et qui servent d'indicateurs au comportement à l'usure d'une couche mince. Il s'agit des rapports  $\frac{H}{E}$  et  $\frac{H^3}{E^2}$  qui correspondent respectivement à la résistance aux déformations élastique et plastique [42]. L'évolution de ces deux paramètres, en fonction de la polarisation, est représentée sur la Figure III.15. Il est connu que les plus grandes valeurs de ces deux rapports sont associées à une grande résistance à l'usure. Par conséquent, les meilleures propriétés mécaniques obtenues dans cette étude sont attribuées aux revêtements déposés sous de fortes polarisations.



**Figure III.15** Evolution de la résistance à la déformation élastique et plastique des revêtements TiCrN, déposés sous différentes polarisations.

D'une manière générale, à la lumière des résultats présentés ci-dessus, nous pouvons conclure que la polarisation du substrat augmente considérablement les propriétés mécaniques des dépôts TiCrN. Autrement dit, on améliore la qualité du matériau quant à sa résistance à la corrosion lorsqu'il est en contact d'un environnement agressif.

# **CONCLUSION**

# **GENERALE**

L'objectif de ce travail était de comprendre les mécanismes de dégradation d'une nouvelle génération de revêtements PVDD d'un point de vue physico-chimique afin de définir les règles d'élaboration optimisées, nécessaires à leur industrialisation ultérieure. L'étude électrochimique et les propriétés mécaniques des couches minces de TiCrN élaborées par la technique de pulvérisation cathodique magnétron sous différents potentiels de polarisation du substrat nous ont permis de mettre en évidence des paramètres intéressants.

- Les analyses des couches par diffraction des rayons X indiquent, qu'à de fortes polarisations, les revêtements adoptent une orientation préférentielle dans la direction cristallographique (200), tandis que sans polarisation les dépôts ont la texture (111). Cette différence de croissance a été attribuée à l'augmentation du bombardement ionique.
- L'étude de la durabilité électrochimique des couches souligne l'intérêt primordial de la polarisation. En effet, les densités de courant enregistrées sur les revêtements sont nettement plus faibles que celle relevées sur substrat nu. L'exceptionnelle résistance à la corrosion de TiCrN vis-à-vis de la solution saline est expliquée par sa passivité. Un film mince d'oxyde se forme spontanément à sa surface dès l'immersion dans le milieu d'étude et protège la pièce en limitant, à la surface du dépôt, la cinétique de réduction du dioxygène dissout.
- Les investigations mécaniques confirment parfaitement l'importance de réaliser les dépôts sous de fortes polarisations. Les résultats obtenus avec la nano-indentation indiquent que la dureté des revêtements est multipliée par trois.

D'une manière générale, les couches minces TiCrN allient la bonne tenue à la corrosion du chrome et la haute résistance à l'usure du titane.

En perspective, il serait intéressant de compléter ce travail, par l'étude du comportement des revêtements résultant des deux modes de dégradation conjugués (Tribocorrosion)

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]Rodríguez R. J., García J. A., Medrano A., Rico M., Sánchez R.,Martínez R., Labrugère C., Lahaye M., Guette A., Vacuum 67 (26) (2002) 559-563.
- [2] Schulz A., Stock H –R., Mayr P., Staeves J., SchmoeckelD.,Surf. Coat.Technol. 94-95 (1997) 446-450.
- [3]Cunha.L, Andritschky.M, ReboutaL, Silva.R, Thin Solid Films 317(1998) 351-356
- [4]Manory.R., Surf. Eng 3 (1987) 233-237.
- [5]Moore.J.J, Shong.D, Encyclopedia of Materials Sci .Technol,120 (2003)97-102.
- [6]Jehn H.A, Surf. Coat.Technol 131 (2000) 433-441.
- [7]Lee.Y., Jeon .G., Baeg.H., Yang.H., Thin Solid Films 21 (2002) 414-420.
- [8] Hsu.C.H, Lin.C.K, Huang.K.H, Ou.K.L Surf. Coat. Technol. 231 (2013) 380–384 .
- [9]Paksunchai.C, Denchitcharoen.S, Chaiyakun.S, Limsuwan.P Procedia Engineering 32 (2012) 875 – 881 .
- [10] Hones.P, Sanjinés.R, F. Lévy. Thin Solid Films 332 (1998) 240-246.
- [11]Pelleg.J., Zevin.L.Z, Lungo.S, Croitoru. N. Thin Solid Films, 197(1991)117-128.
- [12]Nordin.M., Larsson.M., Hogmark.S. Surf.Coat.Technol,106 (1998)234-241.
- [13]Mcintyre.D., Greene.J.E.,Hakansson.G., Sundgren.J., Munz .W.D.. J.ApplPhy, 67(1990)1542-1553.
- [14]Massiani.Y., Medjahed.A, Gravier.P.,Crousier.J.P.. Thin Solid Films, 217(1992)31-37.
- [15]Musil.J. Surf.Coat.Technol.125( 2000) 322-330.
- [16]Gahlin.R., Bromark.M, Hedenqvist.P, Hogmark.S.,Hakansson.G, Surf.Coat.Technol, 76-77(1995) 174-180.
- [17]Lousa.A.,Romero.J, Martinez.E.,Esteve.J., Montala.F., Carreras.L. Surf.Coat Technol,147 (2001) 268-273.
- [18] Munemasa.J, Kumakiri.T. Surf.Coat. Technol.49( 1991) 496-499.
- [19] Creus .J. Thèse SGM. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1997, n° 97ISAL0081, 202 p.
- [20] JEHN H.A..Surf.Coat. Technol.125 (2000)212-217.
- [21]Steyer.P, Millet.J.P.,Andrbouhr.S, Jacquot.P.. Surf.Eng,17( 2001)327-331.
- [22]Singh.K., Grover.A.K.,Totlani.M.K., Suri.A.K. Transactions of the Institute of Metal Finishing,78 (2000)23-24.

- [23] Creus.J., Idrissi.H., Mazille.H., Sanchette.F., Jacquot.P. Surf.coat technol,107( 1998)183-190.
- [24] Matthes.B., Broszeit.E., Aroma.A.J., Ronkainen.H., Hannula.S.P., Leyland.A, Mattews.A. Surf.coat.technol.49(1991) 489-495.
- [25] Mansfeld.F. Area relationship in galvanic corrosion. Corrosion, 27(1971) 436-442.
- [26] 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)23-30.
- [27] Gastaud.S, Thèse de doctorat,INSA de Lyon (2002).
- [28] Brug.G.J, A.L.G.Van Den Eeden, M. Sluyters ,J.H.Rehbach, G.Sluyters. J. Electrochem. Soc, 176(1984) 275–295.
- [29] Kning.M, J. Scully. Corrosion .46(1990) 22-29.
- [30] Orazem.M.E, Pébère.N , Tribollet.N .J. Electrochem. Soc., 153(2006).
- [31] W.C. Oliver, G.M. Pharr. Mater. Res. 19(2004) .
- [32] Bragg.W.H , Bragg.W.L , proceedings of the royal Society of London Series A 88 (1913), pp 428-438.
- [33] J .Tranchant. Thèse de Doctorat (2007). Faculté des sciences et des techniques, université de Nantes .
- [34] Paksunchai.C, Denchitcharoen.S, Chaiyakun.S, Limsuwan.P J. Nano.Mat 114 (2014) 9.
- [35] WolfeD.E, GabrielB.M, Reedy.M.W Surf.Coat.Technol 205 (2011) 4569–4576.
- [36] Sung-Yong .C. J. Phys. Soc, 56 (2010) 1134-1139 .
- [37] Akbarzadeh.M, ShafyeiA., Salimijazi.H.R, IJE TRANSACTIONS A: Basics 27 (2014) 1127-1132 .
- [38] Mendibide.C, Steyer.P, Millet.J.P, Surf . Coat.Technol 200 (2005) 109 – 112.
- [39] Stern.M, Geary.A.L – J. electrochem. Soc , 104, 56, 390, 561 and 545 (1957).
- [40] M. Pourbaix-Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon press, Oxford, (1966)644p.
- [41] Kujawski.D, GhantasalaM.K, J.Open.Nanoscie 1(2007) 60-65 .
- [42] Candido ReccoA.A, Tschiptschin.A.P. J. Mat. Res .Technol.3(2012)182-188 .