Thèse
de doctorat
de l'UTT

Issam LAKDHAR

Un nouveau revêtement Al-Ti-(W) barrière à l'hydrogène, de bon comportement mécanique et électrochimique

Champ disciplinaire :
Sciences pour l'Ingénieur

2024TROY0041 **Année 2024**



utt
UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE
TROYES

THESE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR
de l'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE TROYES

en SCIENCES POUR L'INGENIEUR

Spécialité : MATERIAUX, MECANIQUE, OPTIQUE ET NANOTECHNOLOGIE

présentée et soutenue par

Issam LAKDHAR

le 6 décembre 2024

Un nouveau revêtement Al-Ti-(W) barrière à l'hydrogène, de bon comportement mécanique et électrochimique

JURY

M. Jérôme FAVERGEON	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Président
M. Nicolas MARTIN	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Rapporteur
Mme Marie TOUZET-CORTINA	MAITRE DE CONFERENCES – HDR	Rapporteure
Mme Corinne NOUVEAU	PROFESSEURE DES UNIVERSITES	Examinatrice
M. Frédéric SANCHETTE	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Examinateur
M. Akram ALHUSSEIN	PROFESSEUR ASSOCIE UTT	Directeur de thèse
M. Juan CREUS	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Directeur de thèse

A l'âme de mon père,

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **la France**, ce beau pays qui m'a accueilli et m'a permis de bénéficier d'une formation approfondie dans mon domaine, avec des moyens et des technologies de pointe. Je reste également profondément reconnaissant envers mon pays, **la Tunisie**, qui m'a offert des bases solides et m'a formé en tant qu'ingénieur, capable de relever les défis avec autonomie et détermination.

Je remercie **M. Akram ALHUSSEIN**, de m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse.

Je remercie énormément mon directeur de thèse, **M. Juan CREUS**, de m'avoir accueilli à plusieurs reprises au sein du Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSie) rattaché à l'université de la Rochelle. Vos critiques constructives m'ont énormément aidé à progresser dans mes travaux. Grace à vous, j'ai bénéficié d'un apport scientifique précieux. Vous avez toujours été présent lorsque j'avais besoin de soutien et m'avez encouragé à poursuivre cette aventure.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers **M. Frédéric SANCHETTE** pour son encouragement et son ouverture d'esprit. Votre bureau était toujours accessible pour répondre à mes questions. Vous étiez toujours à l'écoute et prêt à m'aider.

Je voudrais exprimer mes profonds remerciements à l'équipe du Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés (LaboMaP) lié à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers de Cluny (ENSAM). **Mme Corinne NOUVEAU**, **M. Aurélien BESNARD**, **M. Denis LAGADRILLERE** et **M. Romaric MASSET** pour l'accueil exceptionnel et le soutien constant, Sachez que je suis reconnaissant de travailler avec vous. Votre contribution était précieuse.

Je tiens à remercier **M. Julien CAPELLE** pour m'avoir accueilli à plusieurs reprises à l'école nationale d'ingénieur de Metz (ENIM). Votre aide était également précieuse pour avancer mes travaux de recherche.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble des membres du Jury d'avoir accepté de participer à l'évaluation de mes travaux de recherche. Je remercie infiniment **M. Nicolas MARTIN** et **Mme Marie TOUZET-CORTINA** pour le temps consacré à rapporter le manuscrit. Je remercie également **Mme Corinne NOUVEAU**, **M. Frédéric SANCHETTE**, **M. Jérôme FAVERGEON** d'avoir accepté d'examiner ce manuscrit.

J'adresse mes sincères remerciements à **Mme Pascal DENIS** et **Mme Isabelle LECLERCQ** pour leur aide dans les démarches administratives ainsi que la préparation de mon dossier de soutenance. Merci pour le temps que vous avez consacré à m'accompagner tout au long la thèse.

Je tiens à remercier **M. Carl LABERGERE** pour l'assistance précieuse apportée et le temps qu'il m'a consacré dans les moments de doute.

Ma profonde gratitude va à **M. Rached SALHI** et **M. Frédéric MERCIER**, les deux premières personnes qui m'ont ouvert les portes du monde de la recherche. Votre confiance et votre regard bienveillant m'ont permis de croire en moi en tant que futur chercheur. Merci de m'avoir montré le côté le plus inspirant de ce domaine : la motivation, la créativité et le bonheur de donner vie à des idées.

Un grand Merci va à **tous les doctorants**, sans citer des noms pour n'oublier personne, que j'ai croisés durant cette aventure. Merci pour les moments de rigolade partagés. Je vous souhaite de tout cœur une carrière magnifique là où vous êtes. Je vous apprécie énormément.

A ma famille et mes amis, je tiens à vous exprimer ma profonde gratitude. Vous êtes la chose la plus précieuse dans cette vie. Grace à vous, j'ai pu continuer ma thèse malgré les défis et les moments difficiles. Votre soutien constant a été une source inestimable de motivation. Merci du fond du cœur pour votre amour.

Je tiens à te dire, **maman**, combien je suis reconnaissant pour tous les sacrifices que tu as fait pour moi, mon frère et ma sœur. Sans toi, ce parcours n'aurait pas été le même. Merci pour ta confiance en moi, pour ta patience et ta force.

A ma femme, Je n'ai pas les mots pour décrire ce que tu as fait pour moi. Je suis chanceux de t'avoir dans ma vie. Tu es une personne formidable, et je te respecte, t'aime profondément et t'aimerai toute ma vie. Merci d'être toujours là pour moi et de m'apporter tant de bonheur.

Table des matières

Table des matières ..... *II*
Liste des figures ..... *VII*
Liste des tableaux ..... *XIII*
INTRODUCTION GENERALE *1*
Chapitre 1: Contexte et état de l'art *5*
I. Introduction 6
II. Energie et société 7
II.1. L'augmentation de la consommation mondiale de l'énergie 7
II.2. L'impact sur l'environnement 8
II.3. Les principales sources d'énergie renouvelables 10
II.4. L'hydrogène et l'énergie hydrogène 12
II.4.1. L'hydrogène et ses caractéristiques physiques 12
II.4.2. Méthode de stockage et de production de l'hydrogène 13
II.4.2.1. Le stockage de l'hydrogène 13
II.4.2.2. La problématique du stockage et du transport de l'hydrogène 14
II.5. L'énergie hydrogène et son domaine d'application 15
III. Fragilisation par hydrogène 17
III.1. Mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans le matériau 17
III.2. Mécanismes de fragilisation des aciers par hydrogène 21
III.2.1. Formation des hydrures 22
III.2.2. La décohésion assistée par la présence d'hydrogène (HEDE) 23
III.2.3. Une Plasticité locale assistée par la présence d'hydrogène (HELP) 24
III.2.4. Emission des dislocations introduites par l'adsorption de l'hydrogène (AIDE) 25
III.2.5. Les lacunes introduites par une déformation assistée par l'hydrogène (HESIV) 26
III.2.6. La combinaison des mécanismes de fragilisation 27
III.3. Défaillances mécaniques macroscopiques dues à la présence d'hydrogène 28

III.3.1. Essai de traction 28

III.3.2. La ténacité 30

IV. Modification de la surface des matériaux 32

V. Les revêtements barrières à l'hydrogène et à la corrosion 36

V.1. Les revêtements céramiques 37

V.2. Les couches polymères 39

V.3. Les revêtements métalliques 39

VI. La pulvérisation cathodique magnétron PVD 41

VII. Les verres métalliques 45

VII.1. Définition 45

VII.3. Domaines d'application 48

VII.4. Les différents paramètres des verres métalliques influant sur la performance électrochimique et mécanique du matériau 48

VIII. Les alliages intermétalliques à base de Al-Ti 51

VIII.1. L'alliage Al-Ti en couche mince élaboré par la technique de pulvérisation cathodique 53

VIII.1. 1. Propriétés structurale, thermique et électrique 53

VIII.1. 2. Propriétés microstructurale, mécaniques et électrochimiques de l'alliage Al-Ti en couche mince 58

IX. Objectifs de la thèse 61

X. Références bibliographiques 63

CHAPITRE 2 78

Caractérisations physico-chimiques de l'alliage ternaire Al-Ti-(W) 78

I. Introduction 79

II. Elaboration des revêtements Al-Ti par pulvérisation cathodique magnétron 79

II.1. Technique d'élaboration des revêtements par PVD 79

II.2. Déposition de l'alliage Al-Ti 80

II.3. Caractérisation structurale de l'alliage binaire Al-Ti par DRX 82

II.3.1. Principe et conditions exprimmentales 82

II.3.2. Résultats 82

II.4. Méthodologie de travail 84

III. Elaboration et caractérisations morphologique et structurale des revêtements Al-Ti-(W) 84

III.1. Elaboration des alliages ternaires Al-Ti-(W) par pulvérisation cathodique magnétron 84

III.2. Morphologie des alliages ternaires 88

III.2.1. Morphologie de surfaces 88

III.2.2. Morphologie des dépôts en coupe transverse 92

III.3. Caractérisation structurale des revêtements Al-Ti-(W) 94

III.4. Caractérisation fine de la microstucture des alliages Al-Ti-W 99

III.4.1. Préparation d'une lame par FIB (focused Ion Beam) 99

III.4.2. Observation par microscopie électronique à transmission 100

III.4.3. Une croissance multi-couches du revêtement Al-Ti-(W) 105

IV. Propriétés mécaniques des revêtements Al-Ti-(W) amorphes 108

IV.1. Mesure des contraintes résiduelles dans les ternaires Al-Ti-(W) 108

IV.2. Dureté et Module d'Young des alliages ternaires amorphes 111

IV.2.1 Principe et conditions exprimentales 111

IV.2.2 Résultats 111

V. Mouillabilité des revêtements Al-Ti-(W) 114

V.1. Principe 114

V.2. Résultats 114

VI. Stabilité thermique des revêtements ternaires amorphes Al-Ti-(W) 116

VI.1. Analyse calométrique différentielle à balayage (DSC) 116

VI.1.1 Conditions exprémentales 116

VI.1.2 Résultats 117

VI.2. Détermination de l'énergie d'activation thermique des alliages Al-Ti-(W) 120

VI.3. Détermination des phases cristallines et leurs paramètres de maille 124

VI.3.1. Technique exprémentale 124

VI.3.2. Résultats : 126

VII. Caractérisation métallurgique et propriétés des ternaires Al-Ti-(W) après traitement thermique 131

VII.1. Topographie de surface des ternaires Al-Ti-W cristallins 131

VII.2. Propriétés des ternaires Al-Ti-W cristallins 132

VII.3. Analyse fine des microstructures des ternaires Al-Ti-W après traitement thermique à 650°C 134

VII.3.1. Analyse du ternaire Al-Ti-W (11% at) 134

VII.3.2. Analyse du ternaire Al-Ti-W (17% at) 142

VIII. Conclusion 145

IX. Références bibliographiques 148

Chapitre 3 152

Caractérisation de la résistance à la corrosion des revêtements Al-Ti-(W) 152

I. Introduction 153

II.1. Le principe des techniques expérimentales de corrosion 154

II.1.1 Les essais de polarisation cyclique 154

II.1.2. Détermination de la Résistance de polarisation (Rp) 155

II.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 156

III. Comportement à la corrosion des revêtements après 1h d'immersion en milieu salin 160

III.1. Evolution du potentiel d'abandon des revêtements Al-Ti-(W) 160

III.2. Courbes de polarisation des alliages Al-Ti-(W) amorphes après 1h d'immersion. 163

III.3. Observations et analyses des surfaces dégradées après les essais de polarisation. 168

III.3.1. Observation optique des surfaces 168

III.3.2. Analyse des produits de corrosion formés après polarisation 169

IV. Comportement à la corrosion des revêtements Al-Ti-(W) amorphes lors d'une immersion de longue durée 173

IV.1. Evolutions du Potentiel d'abandon et de la Résistance de polarisation lors de l'immersion de longue durée 173

IV.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 176

IV.2.1. Influence de la durée d'immersion 177

IV.2.2. Influence de l'ajout de tungstène 181

IV.2.3. Modélisation des spectres SIE des revêtements Al-Ti-(W) 183

IV.2.4. Observation et analyses des faciès de corrosion 188

V. Discussion sur la relation entre l'état métallurgique et la corrosion des revêtements Al-Ti-(W) amorphes déposés sur des substrats en acier 100C6 192

VI. Comportement à la corrosion des alliages ternaires Al-Ti-(W) cristallins 195

VI.1. Evolution du potentiel d'abandon après une immersion de 1h en milieu salin 195

VI.2. Courbes de polarisation des alliages Al-Ti-(W) traités thermiquement après 1h d'immersion 197

VI.3. Observation et analyse des surfaces des échantillons après polarisation 201

VI.4. Evolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation lors d'immersion de longue durée en milieu salin 205

VI.5. Effet de l'état structural sur le comportement à la corrosion des dépôts 208

VII. Conclusion 210

VIII. Références: 214

Chapitre 4 217

Comportement des revêtements Al-Ti-(W) amorphes à la diffusion de l'hydrogène..... 217

I. Introduction 218

II. Chargement chimique des revêtements amorphes Al-Ti-(W)..... 218

II.1 Préparation des échantillons..... 218

II.2 Chargement chimique en milieu thiocyanate d'ammonium NH_4SCN..... 218

II.3 Absorption de l'hydrogène après chargement en solution 220

III. Chargements électrochimiques des revêtements amorphes Al-Ti-(W) : Cas d'une protection cathodique 225

III.1 Principe et méthodes : Comportement éléctrochimique du revêtement dans un milieu NS4 225

III.2. Chargement électrochimique à l'hydrogène des revêtements Al-Ti-(W)..... 228

III.2.1. Principe de la protection cathodique 228

III.2.2. Choix du potentiel cathodique appliqué..... 229

III.2.3. Détermination de la concentration en hydrogène absorbé par le matériau 232

IV. Discussion 243

V. Conclusion..... 246

VI. Références bibliographiques 248

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES..... 251

Annexes..... 258

Liste des figures

FIGURE I. 1 : EVOLUTION DE LA CONSOMMATION MONDIALE D'ENERGIE AU COURS DU TEMPS [1-4]..... 8
FIGURE I. 2 : EVOLUTION DU TAUX DE MORTALITE POUR 100 MILLE HABITANTS PAR RAPPORT A LA DENSITE DES PARTICULES TOXIQUES DANS LES VILLES METROPOLITAINES [6]..... 9
FIGURE I. 3 : VARIATION DES PARAMETRES ENVIRONNEMENTAUX AVANT ET APRES LA CONFERENCE DE RIO DE JANEIRO EN 1992 [8]. 10
FIGURE I. 4 : DESCRIPTION SIMPLIFIEE D'UNE CONFIGURATION REELLE DE TRANSPORT DE GAZ CONTENANT DE L'HYDROGENE ET/OU DE L'HYDROGENE PUR 15
FIGURE I. 5 : DIFFUSION DE L'HYDROGENE DANS LA STRUCTURE METALLIQUE..... 19
FIGURE I. 6 : EVOLUTION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE L'HYDROGENE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE [37]. 20
FIGURE I. 7 : LES SITES DE PIEGEAGE D'HYDROGENE DANS UN MATERIAU CRISTALLIN [47]..... 22
FIGURE I. 8 : IMAGE ILLUSTRANT L'ACCUMULATION DE L'HYDROGENE A COTE DES FISSURES, FORMATION D'UNE PHASE D'HYDRURES ET LA PROPAGATION DE LA FISSURATION [47]..... 23
FIGURE I. 9 : PHENOMENE DE DECOHESION SUITE A LA PRESENCE DE L'HYDROGENE [59]..... 24
FIGURE I. 10 : AUGMENTATION DE LA PLASTICITE AU VOISINAGE DES FISSURES DUE A L'AUGMENTATION DE LA MOBILITE DES DISLOCATIONS [67]..... 25
FIGURE I. 11 : UN SCHEMA EXPLICATIF DU MECANISME AIDE AINSI QUE LA PROPAGATION DES FISSURES PAR L'APPARITION DES MACROPOROSITES LORS DE L'EMISSION DES DISLOCATIONS [71]. 26
FIGURE I. 12 : APPARITION DES NANO-POROSITES ET LA COALESCENCE DES MACRO-FISSURES [75]..... 27
FIGURE I. 13 : SCHEMA EXPLICATIF D'UN MODELE QUI COMBINE PLUSIEURS MECANISMES : HEDE, HELP ET AIDE [58]..... 28
FIGURE I. 14 : COURBES DES ESSAIS DE TRACTION REALISES SUR DES EPROUVETTES EN ACIER A) X100 SOUS CHARGEMENT GAZEUX A L'HYDROGENE ET B) X52 SOUS CHARGEMENT ELECTROCHIMIQUE A L'HYDROGENE [80, 81]. 29
FIGURE I. 15 : LA TENACITE DES ACIERS 2,25 CR-1MO ET 2,25 CR-1MO-0,25V EN FONCTION DE ΔA AVANT ET APRES CHARGEMENT A L'HYDROGENE [84]. 30
FIGURE I. 16 : LA TENACITE DE L'ALLIAGE 15MNNI63 EN FONCTION DE ΔA DANS DIFFERENTTES ATMOSPHERES [85, 12]. 31
FIGURE I. 17 : ESSAIS DE FATIGUE QUI ILLUSTRENT LA VITESSE DE PROPAGATION DES FISSURES DANS L'ACIER X100 DANS DEUX MILIEUX DIFFERENTS : AIR AMBIANT ET HYDROGENE (21MPA) [88]. 32
FIGURE I. 18 : MODIFICATION DE LA SURFACE D'UN MATERIAU PAR DES REVETEMENTS PROTECTEURS : UNE IDEE PROPOSEE POUR RESISTER FACE A LA CORROSION ET LA FRAGILISATION PAR HYDROGENE. 36
FIGURE I. 19 : DELAMINATION DES REVETEMENTS TI-N-W COLONNAIRES LORS D'UN CHARGEMENT A L'HYDROGENE..... 39
FIGURE I. 20 : PRINCIPE DE PULVERISATION CATHODIQUE ET L'ELABORATION DES COUCHES MINCES [128]. 42
FIGURE I. 21 : MODELE PROPOSE PAR THORNTON SUR LA MORPHOLOGIE DE LA CROISSANCE DES REVETEMENTS PVD EN FONCTION DES PARAMETRES D'ELABORATION [131]. 44

FIGURE I. 22 : TECHNIQUES UTILISEES POUR CONFIRMER L'ETAT AMORPHE DU MATERIAU : (A) DRX, (B) TEM, ET (C) DSC [144] POUR (D) DES ALLIAGES FORMANT UN VERRE METALLIQUE AVEC UNE CERTAINE COMPOSITION [146]. 47
FIGURE I. 23 : DIAGRAMME DE PHASES AL-TI [177]. 52
FIGURE I. 24 : LES DIFFERENTES STRUCTURES AL-X EN VARIANT LA TENEUR EN METAL DE TRANSITION X [162]. 53
FIGURE I. 25 : TABLEAU INDIQUANT LES STRUCTURES POSSIBLES DE L'ALLIAGE AL-TI EN UTILISANT DEUX TECHNIQUES D'ELABORATION [163]. 54
FIGURE I. 26 : CLICHE MET D'UNE DIFFRACTION ELECTRONIQUE D'UNE ZONE SELECTIONNEE D'UN ALLIAGE AMORPHE AL-TI [164]. 54
FIGURE I. 27 : DIFFRACTOGRAMME DRX DE L'ALLIAGE AL-TI AVANT ET APRES TRAITEMENT THERMIQUE A DIFFERENTES TEMPERATURES [168]. 55
FIGURE I. 28: L'EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE DE L'ALLIAGE AMORPHE AL-TI EN COUCHE MINCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ($T_{AMBIANTE}$ (A), 530°C (B), 575°C (C), 800°C (D)) [170] 56
FIGURE I. 29 : L'EVOLUTION DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE DES ALLIAGES AMORPHES A) TI37AL63 ET B) TI53AL47 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE RECUIT [171]. 57
FIGURE I. 30 : PROPRIETES MECANIQUES (A) ET ELECTROCHIMIQUES (B) DES ALLIAGES AL-X [177]. 59
FIGURE I. 31 : COUPE-TRANSVERSALE DE L'ALLIAGE AL-TI AVEC DIFFERENTES TENEURS EN TITANE : A) 3,5 AT.%, B) 10 AT. % ET C) 43 AT. % [177]. 60
FIGURE I. 32: ILLUSTRATION SCHEMATIQUE DE PLAN DE THESE : DEMARCHE EXPERIMENTALE D'ELABORATION ET CARACTERISATIONS PHYSICO-ELECTRO-CHIMIQUES DES REVETEMENTS AL-TI-(W). 62

FIGURE II. 1 : MACHINE PVD DEPHIS4 UTILISEE POUR ELABORATION DES REVETEMENTS 80
FIGURE II. 2: DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RX DE L'ALLIAGE AL-TI DEPOSE SUR PLAQUE DE VERRE 83
FIGURE II. 3 : DESCRIPTION DE LA POSITION DES CIBLES DANS LA MACHINE PVD UTILISEE POUR L'ELABORATION DES TERNAIRES AL-TI-(W). 85
FIGURE II. 4: EVOLUTION DE LA VITESSE DE CROISSANCE DU REVETEMENT EN FONCTION DE L'INTENSITE DU COURANT APPLIQUEE SUR LA CIBLE DE TUNGSTENE. 87
FIGURE II. 5: IMAGES MEB DES SURFACES DES REVETEMENTS : (A) AL-TI, (B) AL-TI-W (= 4 AT.%), (C) AL-TI-W(= 11 AT.%) ET (D) AL-TI-W(= 17% AT.%) 89
FIGURE II. 6: TOPOGRAPHIE DE SURFACE DES REVETEMENTS AMORPHES AL-TI-(W) : A) 0 % W, B) 4 % W, C) 11 % W, ET D) 17 % W. 91
FIGURE II. 7: IMAGES MEB (COUPE TRANSVERSE) D'ALLIAGES AL-TI CONTENANT A) 0 % W, B) 4 % W, C) 11 % W, ET D) 17 % W. 93
FIGURE II. 8: DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RX DES DEPOTS AL-TI-(W) DEPOSES SUR PLAQUE DE VERRE 95
FIGURE II. 9: IMAGES ZOOM SUR LES BOSSES AMORPHES DE DIFFRACTOGRAMME DRX DES REVETEMENTS AL-TI-(W). 96
FIGURE II. 10: A) LA MORPHOLOGIE DE SURFACE DE AL-TI-(W = 17 AT%) ; B) UNE LAME FIB PRETE POUR DES ANALYSES MET. 100
FIGURE II. 11: A) COUPE TRANSVERSE DE AL-TI-W(17 AT%) SUR UN SUBSTRAT METALLIQUE, B) CLICHE DE DIFFRACTION DES ELECTRONS DU REVETEMENT AL-TI-W(17 AT%). 101

FIGURE II. 12: IMAGES MET D'UNE COUPE TRANSVERSE DE REVETEMENT AL-TI-(W = 17 AT %) : LA CROISSANCE DE LA COUCHE MINCE A) A PARTIR DU SUBSTRAT 100C6 ; B) A L'INTERFACE REVETEMENT-PLATINE ; C) AU CENTRE DE LA COUCHE ; D) ZOOM SUR LE CLICHE DE DIFFRACTION. 103
FIGURE II. 13: PROFIL DE COMPOSITION CHIMIQUE DU REVETEMENT AL-TI-W(17% AT) EN COUPE TRANSVERSE 104
FIGURE II. 14: LA CARTOGRAPHIE DE LA DISTRIBUTION DES ELEMENTS CHIMIQUES DANS LE REVETEMENT AL-TI-W(17% AT). 105
FIGURE II. 15: EMPLACEMENT DES SUBSTRATS DE SILICUM SUR LE PORTE-SUBSTRAT. 106
FIGURE II. 16: (A) DISPERSION SPATIALE DE LA VAPEUR METALLIQUE DES TROIS ELEMENTS AL, TI ET W EN FONCTION DE PHI (L'ANGLE POLAIRE DU PORTE-SUBSTRAT), ET (B) CONCENTRATION DE W POUR DIFFERENTES INTENSITES DE COURANT.. 108
FIGURE II. 17: A) EVOLUTION DES CONTRAINTES RESIDUELLES AVEC L'AJOUT DE TUNGSTENE DANS LE REVETEMENT AL-TI-(W), ET B) ILLUSTRATION SCHEMATIQUE D'ALTERNANCE DES NANO-COUCHES 109
FIGURE II. 18: PROPRIETES MECANIQUES : H, ER, ET H/ER DES REVETEMENTS AL-TI-(W)..... 113
FIGURE II. 19: ANGLES DE CONTACT ENTRE DES GOUTTELLETES D'EAU ET DES COUCHES MINCES AMORPHES AL-TI-(W). 115
FIGURE II. 20 : EVOLUTION DE L'ENERGIE DE SURFACE DES REVETEMENTS PAR RAPPORT A LA RUGOSITE DES REVETEMENTS AL-TI-(W). 116
FIGURE II. 21: IMAGE D'UN CREUSET CONTENANT UN FILM AMORPHE AL-TI-(W) PREPARE POUR L'ANALYSE DSC 117
FIGURE II. 22: SCAN DSC DES REVETEMENTS AL-TI-W(17%AT) : LE FLUX THERMIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE. 118
FIGURE II.23 : COURBES DSC DE AL-TI-W (0 AT.%) (A) ET AL-TI-W (4 AT.%) (B), AL-TI-W (11 AT.%) (C) A DIFFERENTES VITESSES DE CHAUFFAGES 122
FIGURE II.24 : COURBES DE LN(R/TP2) EN FONCTION DE 1/TP EN SE BASANT SUR L'EQUATION DE KISSINGER. 123
FIGURE II. 25: EVOLUTION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION THERMIQUE EN FONCTION DE L'AJOUT DE W DANS LE REVETEMENT AL-TI-(W)..... 124
FIGURE II. 26: LE PROCESSUS DE TRAITEMENT THERMIQUE SOUS VIDE DES REVETEMENTS AMORPHES AL-TI-(W) 125
FIGURE II. 27: DIFFRACTOGRAMMES DRX DES REVETEMENTS BINAIRES AL-TI A DIFFERENTES TEMPERATURES DE RECUIT..... 126
FIGURE II. 28 : DIFFRACTOGRAMMES DRX DES REVETEMENTS AL-TI-(W = 4 % AT) A DIFFERENTES TEMPERATURES DE RECUIT 127
FIGURE II. 29: DIFFRACTOGRAMMES DRX DES REVETEMENTS AL-TI-(W = 11 % AT) A DIFFERENTES TEMPERATURES DE RECUIT 128
FIGURE II. 30: DIFFRACTOGRAMMES DRX DES REVETEMENTS AL-TI-(W = 17% AT) A DIFFERENTES TEMPERATURES DE RECUIT. 128
FIGURE II. 31: DIAGRAMME DE PHASES RECAPUTILATIF DU REVETEMENT AL-TI-(W) 130
FIGURE II. 32 : TOPOGRAPHIE DE SURFACE DES REVETEMENTS AYANT UNE STRUCTURE CRISTALLINE AL-TI-(W) : A) 0 % W, B) 4 % W, C) 11 % W, ET D) 17 % W. 132
FIGURE II. 33 : EVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES DES REVETEMENTS AL-TI-(W)..... 134
FIGURE II. 34: COUPE TRANSVERSE DE AL-TI-W (11 AT%) CRISTALLIN SUR UN SUBSTRAT METALLIQUE (A) : AVEC CLICHE CORRESPONDANT, (B) DIMENSIONS DES GRAINS, (C) INTERFACE SUBSTRAT (100C6)/ REVETEMENT EN CHAMP CLAIRE ET SOMBRE. 136

FIGURE II. 35: IMAGES MET SUR LA MICROSTRUCTURE ET LA STRUCTURE DU REVETEMENT AL-TI-W (11 %AT) TRAITE THERMIQUEMENT A 650°C..... 137
FIGURE II. 36: CARTOGRAPHIE X DES ELEMENTS CONSTITUANTS DU REVETEMENT AL-TI-(W(11%AT)). 138
FIGURE II. 37: IMAGE HRTEM DE LA ZONE RICHE EN TUNGSTENE ET FFT CORRESPONDANTE139
FIGURE II. 38: IMAGE HRTEM DE LA ZONE QUI NE CONTIENT PAS DU TUNGSTENE ET FFT CORRESPONDANTE 139
FIGURE II. 39: COUPE TRANSVERSE DE AL-TI-W(17 AT%) CRISTALLIN SUR UN SUBSTRAT METALLIQUE : (A) : EN CHAMP CLAIR, (B) : AVEC LES DIMENSIONS DES GRAINS, (C) CLICHE DE DIFFRACTION CORRESPONDANT. 140
FIGURE II. 40: IMAGE HRTEM D'UN GRAIN DU REVETEMENT AL-TI-(W) ET FFT CORRESPONDANTE 141
FIGURE II. 41: CARTOGRAPHIE EN COUPE TRANSVERSE DU REVETEMENT AL-TI-W(17 %AT). 143
FIGURE II. 42: SPECTRE EDX ET COMPOSITION CHIMIQUE DU REVETEMENT AL-TI-W(17 %AT) COTE INTERFACE SUPERIEURE. 143
FIGURE II. 43: SPECTRE EDX ET COMPOSITION CHIMIQUE DU REVETEMENT AL-TI-W(17 %AT) COTE INTERFACE SUBSTRAT METALLIQUE. 144
FIGURE II. 44 : SPECTRE EDX ET COMPOSITION CHIMIQUE DE LA COUCHE D'OXYDE DU REVETEMENT AL-TI-W (17 %AT) FORMEE APRES UN TRAITEMENT THERMIQUE A 650°C.144

FIGURE III. 1: COURBE DE POLARISATION CYCLIQUE ET PARAMETRES DE CORROSION ASSOCIES. 155
FIGURE III. 2: CIRCUIT DE RANDLES. 157
FIGURE III. 3: CELLULE DE CORROSION : MONTAGE A 3 ELECTRODES UTILISE POUR REALISER LES ESSAIS DE CORROSION 159
FIGURE III. 4: EVOLUTION DU POTENTIEL D'ABANDON DES REVETEMENTS AL-TI-(W) AMORPHES DEPOSES SUR DES LAMES DE VERRE. 160
FIGURE III. 5: EVOLUTION DU POTENTIEL D'ABANDON DES REVETEMENTS AL-TI-(W) AMORPHES DEPOSES SUR DES SUBSTRATS METALLIQUES (100C6). 162
FIGURE III. 6: COURBES DE POLARISATION DU SUBSTRAT EN ACIER 100C6 (A) ET DE L'ALLIAGE BINAIRE DE REFERENCE AL-TI DEPOSE SUR LE SUBSTRAT 100C6 (B) APRES 1H D'IMMERSION EN MILIEU SALIN. 164
FIGURE III. 7: COURBES DE POLARISATION DES ALLIAGES AL-TI-(W) SUR SUBSTRAT EN ACIER APRES 1H D'IMMERSION EN MILIEU SALIN : (C) 4% AT. W, (D) 11% AT. W ET (E) 17% AT. W. 166
FIGURE III. 8: EVOLUTION DE LA DENSITE DE PASSIVATION ET LE POTENTIEL DE PIQURATION DES REVETEMENTS PVD AL-TI-(W) AMORPHES EN FONCTION DE LA TENEUR EN TUNGSTENE167
FIGURE III. 9: OBSERVATIONS OPTIQUES DE L'ETAT DE SURFACE APRES LES ESSAIS POTENTIODYNAMIQUES : (A) SUBSTRAT ET LES REVETEMENTS AMORPHES : (B) AL-TI ; (C) AL-TI-W(4 %AT) ; (D) AL-TI-W(11 %AT.) ; ET (E) AL-TI-W(17 %AT.). 169
FIGURE III. 10: LES SPECTRES RAMAN DES PRODUITS DE CORROSION ISSUS DES SUBSTRATS METALLIQUES REVETUS PAR LES REVETEMENTS AMORPHES AL-TI-(W) APRES LES ESSAIS POTENTIODYNAMIQUES : (A) SUBSTRAT NU ; (B) AL-TI-W(4 %AT) ; (C) AL-TI-W(11 %AT.) ; ET (D) AL-TI-W(17 %AT.). 171

FIGURE III. 11: EVOLUTION DU POTENTIEL D'ABANDON ET DE LA RESISTANCE DE POLARISATION DU SUBSTRAT ET DES REVETEMENTS AMORPHES AL-TI-(W) EN FONCTION DE LA DUREE D'IMMERSION EN MILIEU SALIN 174
FIGURE III. 12: DIAGRAMMES DE NYQUIST ET DE BODE DU SUBSTRAT METALLIQUE 100C6 (A) ET DU REVETEMENT AMORPHE AL-TI (B). LES TEMPS D'IMMERSION 1H, 8H, 24H ET 72H SONT RESPECTIVEMENT DE COULEUR NOIRE, ROUGE, BLEU ET VERT. 178
FIGURE III. 13: DIAGRAMMES DE NYQUIST ET DE BODE DES REVETEMENT AL-TI-(W) A 4 %AT (C), A 11 %AT (D) ET A 17 %AT (E). LES TEMPS D'IMMERSION 1H, 8H, 24H ET 72H 180
FIGURE III. 14: DIAGRAMMES DE NYQUIST POUR LES REVETEMENTS AL-TI-(W) AMORPHES A 1H (A), 8H (B) ET 72H (C) D'IMMERSION DANS LA SOLUTION NACL 182
FIGURE III. 15: CIRCUIT ELECTRIQUE EQUIVALENT TRADUISANT LE COMPORTEMENT DES REVETEMENTS AL-TI-(W) LORS D'UNE IMMERSION DE LONGUE DUREE (72H) 184
FIGURE III. 16: EXEMPLE DE MODELISATION DES DIAGRAMMES D'IMPEDANCE DANS LE CAS DE REVETEMENT AL-TI AMORPHE. 184
FIGURE III. 17: OBSERVATIONS OPTIQUES DE L'ETAT DE SURFACE APRES LES ESSAIS D'IMMERSION DE LONGUE DUREE : (A) SUBSTRAT ; LES REVETEMENTS AMORPHES : (B) AL-TI ; (C) AL-TI-W(4 %AT) ; (D) AL-TI-W(11 %AT.) ; ET (E) AL-TI-W(17 %AT.). 189
FIGURE III. 18: SPECTRES RAMAN DES PRODUITS DE CORROSION ISSUS DES SUBSTRATS METALLIQUES REVETUS PAR LES ALLIAGES AL-TI-(W) : A) 0%, B) 4%, C) 11 % ET D) 17 % AT DE W ; APRES LES ESSAIS D'IMMERSION DE LONGUE DUREE (72H). 190
FIGURE III. 19: EVOLUTION DES PARAMETRES METALLURGIQUES ET ELECTROCHIMIQUES EN FONCTION DE LA TENEUR EN TUNGSTENE DANS LES REVETEMENTS AMORPHES AL-TI-(W). 194
FIGURE III. 20: EVOLUTION DU POTENTIEL D'ABANDON DES REVETEMENTS AL-TI-(W) CRISTALLINS 195
FIGURE III. 21 : COURBES DE POLARISATION DES REVETEMENTS PVD CRISTALLINS APRES UNE HEURE D'IMMERSION DANS UN MILIEU SALIN (NACL) : (A) AL-TI ;(B) AL-TI-(W=4 AT%) ; (C) AL-TI-(W=11 AT%) ; ET (D) AL-TI-(W=17 AT%). 198
FIGURE III. 22: EVOLUTION DE LA DENSITE DE COURANT DE PASSIVATION ET DU POTENTIEL DE PIQURATION DES REVETEMENTS PVD AL-TI-(W) CRISTALLINS EN FONCTION DE LA TENEUR EN TUNGSTENE 199
FIGURE III. 23: OBSERVATIONS OPTIQUES DE L'ETAT DE SURFACE DES REVETEMENTS CRISTALLINS APRES LES ESSAIS POTENTIO-DYNAMIQUES : (A) AL-TI ; (B) AL-TI-W(4 %AT) ; (C) AL-TI-W(11 %AT.) ; ET (D) AL-TI-W(17 %AT.). 202
FIGURE III. 24: SPECTRES RAMAN DES PRODUITS DE CORROSION ISSUS DES SUBSTRATS METALLIQUES REVETUS PAR LES REVETEMENTS CRISTALLINS AL-TI-(W) : A) 0%, B) 4%, C) 11 % ET D) 17 % AT DE W, APRES LES ESSAIS POTENTIO-DYNAMIQUES 204
FIGURE III. 25: EVOLUTION DE POTENTIEL D'ABONDANT (A) ET LA RESISTANCE DE POLARISATION (B) DU SUBSTRAT BRUT ET REVETU AVEC LES ALLIAGES CRISTALLINS AL-TI ET AL-TI-W(=17%AT.) EN FONCTION DU TEMPS D'IMMERSION. 206
FIGURE III. 26: OBSERVATIONS OPTIQUES ET ELECTRONIQUES (MEB) DE L'ETAT DE SURFACE APRES LES ESSAIS D'IMMERSION (72H) DES REVETEMENTS CRISTALLINS : (A) AL-TI ET (B) AL-TI-W(17 %AT.). 207
FIGURE III. 27: COMPARAISON ENTRE LES COURBES DE POLARISATION DES REVETEMENTS PVD AMORPHES (EN ROUGE) ET CRISTALLINS (EN NOIRE) : (A) AL-TI, (B) AL-TI-W4%AT., (C) AL-TI-W11%AT. ET (D) AL-TI-W17%AT. 208

FIGURE III. 28: CLASSIFICATION DES ALLIAGES DEPOSES PAR LA TECHNIQUE PVD SELON LE POTENTIEL D'ABONDANT DANS UNE SOLUTION SALINE [7]. 213

FIGURE VI. 1: CHARGEMENT CHIMIQUE DES ECHANTILLONS (AL-TI-(W) /SUBSTRAT 100C6) DANS UNE SOLUTION DE THIOCYANATE D'AMMONIUM A 50°C PENDANT 5H 220
FIGURE VI. 2: ANALYSEUR D'ELEMENTS LEGERS HORIBA EMGA 621 POUR LES ANALYSES DE DESORPTION THERMIQUE. 221
FIGURES VI. 3: SPECTRES DE DESORPTION DE L'HYDROGENE POUR UNE TEMPERATURE DU FOUR CONSTANTE (T= 2000°C) 222
FIGURE VI. 4: L'EVOLUTION DU FACTEUR DE REDUCTION ET DE LA CONCENTRATION D'HYDROGENE ABSORBEE EN FONCTION DE LA TENEUR EN TUNGSTENE. 223
FIGURE VI. 5: COUPE TRANSVERSALE DES REVETEMENTS AL-TI-(W) APRES UN CHARGEMENT CHIMIQUE : A) 0% AT ; B) 4% AT ; C) 11% AT ; ET D) 17% AT. 224
FIGURE VI. 6: EVOLUTION DU POTENTIEL D'ABANDON EN FONCTION DU TEMPS D'IMMERSION. 226
FIGURE VI. 7: COURBES DE POLARISATION DES REVETEMENTS AL-TI-(W) APRES 1H D'IMMERSION EN MILIEU SALIN. 227
FIGURE VI. 8: COURBES DE POLARISATION CATHODIQUE DES SUBSTRATS METALLIQUES BRUT ET REVETUS PAR LES COUCHES MINCES AL-TI-(W). 231
FIGURE VI. 9: IMAGES DES CELLULES DE CHARGEMENT ET DECHARGEMENT ELECTROCHIMIQUE DES ECHANTILLONS PAR L'HYDROGENE PAR PROTECTION CATHODIQUE EN MILIEU NS4 (ON PEUT CONSTATER LES TROIS ELECTRODES DE CELLULLES). 232
FIGURE VI. 10: QUANTITE D'HYDROGENE PRODUIT EN SUBSURFACE DE L'ECHANTILLON A DIFFERENTS TEMPS DE POLARISATION CATHODIQUE. 237
FIGURE VI. 11: CONCENTRATION EN HYDROGENE ABSORBE PAR LES SUBSTRATS NUS ET REVETUS A DIFFERENTS TEMPS DE POLARISATION CATHODIQUE. 239
FIGURE VI. 12: LE COEFFICIENT K EN FONCTION DE DIFFERENTS TEMPS D'EXPOSTTION. 241
FIGURE VI. 13: FACTEUR DE REDUCTION R EN FONCTION DE TENEUR EN W POUR LES DIFFERENTS TEMPS D'EXPOSITION 242
FIGURE VI. 14: L'EVOLUTION DE FACTEUR DE REDUCTION R EN FONCTION DU TENEUR EN TUNGSTENE POUR LES DEUX METHODES DE CHARGEMENT. 245

Liste des tableaux

TABLEAU I. 1 : DONNEES CARACTERISTIQUES SUR L'HYDROGENE [12]..... 13
TABLEAU I. 2 : EXEMPLES DE DOMAINES D'APPLICATION DE L'HYDROGENE..... 17
TABLEAU I. 3: METHODES DE MODIFICATION DE LA SURFACE D'UN MATERIAU. 33
TABLEAU I. 4 : TABLEAU RECAPITULATIF SUR LES DIFFERENTS REVETEMENTS TESTES COMME BARRIERE A L'HYDROGENE. 37
TABLEAU I. 5 : PERMEABILITE DE L'HYDROGENE DANS QUELQUES ELEMENTS METALLIQUES PURS [123]. 40
TABLEAU I. 6 : LES PARAMETRES INFLUENÇANT LA PERFORMANCE ELECTROCHIMIQUE ET MECANIQUE DES VERRES METALLIQUES 49
TABLEAU I. 7 : LES PARAMETRES INFLUANT LA PERFORMANCE ELECTROCHIMIQUE ET MECANIQUE DES VERRES METALLIQUES 50
TABLEAU I. 8 : LA STABILITE THERMIQUE DES ALLIAGES AMORPHES TI37AL63 ET TI53AL47 ET LES PHASES CRISTALLINES FORMEES APRES CRISTALLISATION [171] 57

TABLEAU II. 1 : PARAMETRES D'ELABORATION DE L'ALLIAGE AL-TI 81
TABLEAU II. 2: PARAMETRES D'ELABORATION ET COMPOSITION DES COUCHES MINCES AL-TI 81
TABLEAU II. 3: PARAMETRES D'ELABORATION DE L'ALLIAGE AL-TI-(W) 85
TABLEAU II. 4 : PARAMETRES D'ELABORATION ET COMPOSITION DES COUCHES MINCES AL-TI-(W) 86
TABLEAU II. 5 : DISTANCE INTER-ATOMIQUE ENTRE LES PLUS PROCHES ATOMES VOISINS POUR LES COUCHES MINCES AL-TI-(W). 96
TABLEAU II. 6 : LA DIFFERENCE ENTRE LES RAYONS ATOMIQUES ENTRE LES ELEMENTS CONSTITUANT L'ALLIAGE AL-TI-(W)..... 98
TABLEAU II. 7 : L'ENTHALPIE DE MELANGE ΔHMIX (KJ/MOLE) ENTRE LES ELEMENTS CONSTITUANT L'ALLIAGE AL-TI-(W)..... 98
TABLEAU II. 8: PROPRIETES MECANIQUES DES REVETEMENTS AL-TI-(W). 113
TABLEAU II. 9 : LES PARAMETRES EXPERIMENTAUX POUR LES ANALYSES DSC DES REVETEMENTS AL-TI-(W). 120
TABLEAU II. 10: LES PARAMETRES DES MAILLES ET LES FRACTIONS VOLUMIQUES DES PHASES CONSTITUANT LES REVETEMENTS AL-TI-(W). 129
TABLEAU II. 11: PROPRIETES MECANIQUES DES REVETEMENTS AL-TI-(W) CRISTALLINS. 133

TABLEAU III. 1: POTENTIELS D'ABANDON A T = 0 ET 1H DES ECHANTILLONS EN MILIEU SALIN. 161
TABLEAU III. 2: PARAMETRES ELECTROCHIMIQUES ISSUS DES COURBES DE POLARISATION DU SUBSTRAT METALLIQUE ET DES REVETEMENTS AL-TI-(W) AMORPHES APRES 1H D'IMMERSION EN MILIEU SALIN..... 164
TABLEAU III. 3: PARAMETRES ELECTROCHIMIQUES ISSUS DES MODELISATIONS DES SPECTRES D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE..... 187
TABLEAU III. 4: POTENTIELS D'ABANDON INITIAL ET APRES 1H D'IMMERSION EN MILIEU SALIN DES ECHANTILLONS AL-TI-(W) AMORPHES ET CRISTALLINS..... 196

TABLEAU III. 5: LES PARAMETRES ELECTROCHIMIQUES ISSUS DES COURBES DE POLARISATION DU SUBSTRAT EN ACIER 100C6 ET DES REVETEMENTS AL-TI-(W) CRISTALLINS APRES 1H D'IMMERSION EN MILIEU SALIN. 199

TABLEAU VI. 1: LA CONCENTRATION EN HYDROGENE PIEGE DANS LE MATERIAU 223
TABLEAU VI. 2 : COMPOSITION CHIMIQUE DE LA SOLUTION NS4 225
TABLEAU VI. 3: PARAMETRES ELECTROCHIMIQUES DE CORROSION DANS LA SOLUTION AQUEUSE NS4. 227
TABLEAU VI. 4: VALEURS DES PARAMETRES OBTENUS APRES UN CHARGEMENT ELECTROCHIMIQUE EN HYDROGENE POUR LES DIFFERENTS TEMPS D'EXPOSITION 236

INTRODUCTION GENERALE

Le danger du changement climatique actuel, à cause de l'augmentation du taux de pollution et des émissions de CO_2, ainsi que la nécessité de réduire notre dépendance aux énergies fossiles, ont conduit à une exploration approfondie de sources d'énergie alternatives et propres. Parmi ces sources, l'hydrogène est cité comme une option prometteuse, bénéficiant d'investissements considérables à l'échelle mondiale pour son exploitation et le développement d'outils technologiques destinés à son utilisation tant dans les laboratoires de recherche que dans le domaine industriel.

Malgré ses caractéristiques encourageantes, l'utilisation de l'hydrogène soulève des préoccupations significatives liées à son interaction avec les matériaux classiques de transport et de stockage. La diffusion de l'hydrogène dans ces matériaux, dans certaines conditions et selon différents mécanismes, introduit des défaillances au niveau de leur comportement mécanique, les rendant susceptibles à la rupture. Ce phénomène est connu sous le nom de « la fragilisation par l'hydrogène » et les mécanismes d'endommagement sont largement décrits dans la littérature.

Lors du transport et du stockage de l'hydrogène, les matériaux utilisés peuvent également être exposés à des environnements agressifs tels qu'une humidité élevée, un contact avec l'eau de mer ou encore l'hydrogène lui-même, ce qui peut entrainer leur dégradation et leur détérioration progressives à long terme. Ce phénomène est connu sous le nom de « corrosion des matériaux ».

Afin de protéger ces matériaux contre ces phénomènes nocifs, l'application de revêtements en couche mince offre une solution comme barrière à la corrosion et à la diffusion de l'hydrogène. Ces revêtements doivent posséder des propriétés spécifiques qui les rendent imperméables et résistants. Pour le faire, la technique industrielle de dépôt physique en phase vapeur PVD (physical vapor deposition) a été utilisée durant cette thèse pour le développement de couches minces barrières à l'hydrogène. Cette technique présente plusieurs avantages lors de l'élaboration, tels que l'obtention d'un revêtement uniforme, le contrôle de l'épaisseur et de la composition, et surtout le large choix possible des matériaux à déposer, qu'ils soient céramiques, oxydes, ou métalliques.

Le choix du matériau à déposer a été basé sur plusieurs critères : la perméabilité de l'hydrogène, la structure du matériau, la morphologie dense définissant une barrière, ainsi que les éléments constituant ce revêtement. D'après la littérature, l'alliage binaire à base d'aluminium (Al) et de titane (Ti) semble être un bon candidat pour la protection des

structures métalliques. Ce binaire favorise la formation d'une structure amorphe dans un intervalle de composition bien précis entre 40 at.% et 60 at.% en teneur d'aluminium lors d'une élaboration par la technique de pulvérisation cathodique. Cette structure amorphe a été choisie dans le but d'éliminer les défauts de cristallinité et les sites de diffusion classiques qui favorisent l'incorporation puis la diffusion de l'hydrogène vers le substrat.

L'effet de l'ajout de tungstène comme inhibiteur a montré de bons résultats, d'après la littérature et ses caractéristiques, pour renforcer la structure métallique et la rendre plus résistante à la fragilisation par l'hydrogène. Cet élément a été utilisé dans cette thèse comme un ajout au revêtement binaire de l'aluminium et de titane afin de renforcer sa performance.

Les revêtements métalliques PVD élaborés ont été caractérisés en termes de morphologie, composition chimique, structure cristallographique, rugosité de surface, mouillabilité, et dureté. Leur comportement à la corrosion et à la diffusion de l'hydrogène a été testé dans des conditions environnementales réelles.

Dans cette thèse, nous allons nous intéresser au développement d'un nouvel alliage métallique en couche mince par l'incorporation du tungstène dans une matrice amorphe d'un binaire Al-Ti, ainsi qu'à la performance de cet alliage pour protéger l'acier 100C6 en tant que substrat. Le manuscrit de la thèse est divisé en quatre chapitres :

Le chapitre I est dédié à l'étude bibliographique, couvrant divers aspects qui mettent en lumière la relation cruciale entre la société et l'énergie. Les données présentées soulignent la nécessité de réduire l'utilisation des énergies fossiles et de s'orienter vers des sources d'énergie renouvelables. Parmi ces alternatives, l'hydrogène se distingue comme une source d'énergie prometteuse en raison des caractéristiques mentionnées dans ce chapitre. Ce chapitre expose également les différents mécanismes de fragilisation et de corrosion, mettant en avant les solutions proposées et étudiées dans la littérature pour améliorer la surface du substrat métallique et éviter ses défaillances mécaniques. Les conditions et les paramètres pris en compte pour revêtir le substrat par une couche mince barrière à la diffusion de l'hydrogène et aux agents agressifs ont été discutés. Les différents matériaux testés comme barrière, ainsi que les résultats obtenus, ont été mentionnés. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons mis l'accent sur le principe de la technique PVD utilisée pour l'élaboration des couches minces Al-Ti-(W), ainsi que leurs modes de croissance. Les alliages à base d'aluminium et de titane, mentionnés dans la littérature ainsi que l'effet des paramètres d'élaboration sur la performance physico-chimique et électrochimique ont été intégrés.

Le chapitre II décrit brièvement les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation physico-chimique de l'alliage Al-Ti-(W), telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique de transmission (MET), la microscopie à force atomique (AFM), la diffraction des rayons X, l'angle de contact, la nano-indentation, ainsi que le traitement thermique sous vide. La méthodologie et les paramètres d'élaboration de l'alliage Al-Ti-(W) par la technique PVD ont été définis. L'effet de l'incorporation du tungstène dans la matrice amorphe sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques a été étudié, notamment par une comparaison de la morphologie, de la structure, de la topographie de surface, des microstructures et de la stabilité thermique entre l'alliage amorphe Al-Ti et celui contenant l'élément tungstène.

Le chapitre III présente une étude approfondie des propriétés électrochimiques des revêtements Al-Ti-(W). L'effet de l'incorporation de tungstène dans l'alliage amorphe Al-Ti, ainsi que l'effet des changements structuraux lors de l'exposition à une solution saline pendant des durées courtes (1h) et longues (72h), ont été évalués par deux méthodes : expérimentale et par modélisation. L'apport de l'ajout de tungstène a été confirmé par une observation optique et électronique de la surface exposée à l'électrolyte. La performance des revêtements face à la corrosion a été interprétée et discutée en fonction des paramètres métallurgiques à partir des résultats obtenus.

Le chapitre IV présente une étude de la performance des revêtements Al-Ti-(W) et l'effet de l'incorporation de tungstène face à la diffusion de l'hydrogène. Les résultats obtenus à travers des essais de chargement chimique et de protection cathodique des revêtements ont été discutés en détails.

Ce manuscrit de thèse se termine par une conclusion générale et quelques perspectives pour ouvrir de nouvelles pistes et faciliter la continuité des travaux dans la même direction.

Chapitre 1: Contexte et état de l’art

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous étudierons la relation étroite entre la société actuelle et l'énergie, ainsi que l'urgence de déployer des sources d'énergie propres et alternatives, telles que l'hydrogène, pour répondre à la demande croissante en énergie. Dans une deuxième partie, nous examinerons les défis considérables qui se posent dans le stockage et le transport de l'hydrogène à travers les canalisations enterrées en décrivant les mécanismes de la fragilisation par hydrogène en raison de ses caractéristiques physico-chimiques, ainsi que les risques de corrosion associés à ces structures lors d'un transport en milieu marin et dans des conduites enterrées. Dans une troisième partie, nous discuterons, d'après la littérature, les solutions existantes, proposées et en cours de développement dans le domaine de recherche pour limiter ou prévenir ces phénomènes qui mènent à la dégradation des structures métalliques. Plusieurs techniques ont été testées et ont montré des résultats promoteurs telles que les revêtements barrières à l'hydrogène et à la dégradation par la corrosion. Parmi les techniques utilisées pour élaborer ces revêtements, le dépôt Physique en Phase Vapeur (PVD) qui se distingue comme une méthode efficace pour produire plusieurs types de revêtements en couche mince (métalliques, céramiques). Le principe de cette technique sera décrit en détail dans ce chapitre.

Dans une dernière partie, des informations sur l'alliage AlTi ont été citées et les recherches sur cet alliage en couche mince ont été mentionnées. Cet alliage présente des propriétés intéressantes pour être testé comme un revêtement de base barrière à l'hydrogène et contre la corrosion. Les études mentionnées sur cet alliage mettent en lumière ses avantages potentiels. En outre, une section de ce chapitre sera dédiée aux verres métalliques, mettant en valeur leurs caractéristiques et leur domaine d'application. Nous examinerons également, à la fin de ce chapitre, les différents paramètres influençant la réponse des revêtements amorphes en couche mince face aux propriétés électrochimiques et mécaniques.

Enfin, pour orienter cette thèse, nous fixerons la problématique principale et nous proposons des approches scientifiques en se basant sur cet état de l'art dans le but de trouver des solutions à cette problématique. Ces approches guideront les recherches futures et préciseront les objectifs de cette étude.

II. Energie et société

L'énergie est devenue un pilier fondamental de notre vie moderne qui alimente les habitations, les villes et bien évidemment les industries. Par conséquent, elle permet un bon fonctionnement d'une société dans un certain état de confort. Cependant, la production et la consommation élevée de l'énergie ont un impact significatif sur notre environnement entraînant l'émission de gaz à effet de serre (GES) d'où une pollution de l'atmosphère d'une part et également un épuisement de nos ressources naturelles par la production de l'énergie à partir de sources non renouvelables comme le charbon, le pétrole et le gaz naturel. Nous allons exposer, dans les paragraphes suivants, des études et des statistiques de la littérature qui mettent en évidence les facteurs principaux qui exigent l'importance de trouver des sources d'énergie alternatives à celles qu'on utilise actuellement.

II.1. L'augmentation de la consommation mondiale de l'énergie

D'après les bases de données et les statistiques de l'agence d'énergie internationale, l'administration d'information américaine d'énergie ainsi que d'autres références **[1-4],** la figure 1 révèle une augmentation continue et importante de la consommation mondiale d'énergie en fonction des années depuis la révolution industrielle (la fin du $19^{éme}$ siècle). Avant les années 1900, les besoins en énergie à l'échelle mondiale étaient d'environ 43 EJ (Exajoule $\approx 10^{18}$ J). Cette valeur a été multipliée par treize en 2016 pour atteindre un besoin totale d'énergie mondiale d'environ 575 EJ. Selon les données provenant de diverses sources basées sur des mesures réelles, une valeur d'énergie de 760 EJ sera nécessaire pour l'année 2040 en conservant les mêmes bases de croissance en consommation d'énergie. Cette demande élevée d'énergie est expliquée par la croissance démographique tout au long de cette période, ainsi que l'augmentation au niveau des domaines d'utilisation énergétique tels que : les véhicules, les appareils et dispositifs électriques, le chauffage et le refroidissement des espaces fermés dans le but d'améliorer la qualité de vie en offrant des conditions pratiques et assez confortables.

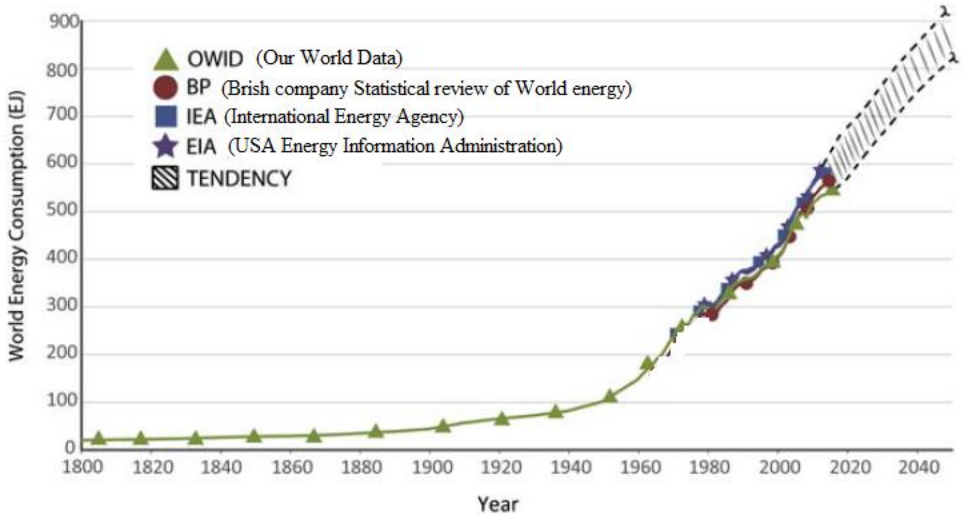


Figure I. 1 : Evolution de la consommation mondiale d'énergie au cours du temps [1-4].

II.2. L'impact sur l'environnement

Pour répondre aux besoins énergétiques croissants, la production d'énergie reste une nécessité mondiale. Toutefois, cette production à partir des ressources classiques a des effets et des conséquences néfastes sur l'environnement tels que la qualité de l'air, le climat et aussi la santé humaine. Le changement climatique actuel résulte de plusieurs causes dont l'une est principalement associée à la consommation excessive d'énergie non renouvelable telle que la combustion de combustibles fossiles. Ceci permet de produire de l'électricité en dégageant des gaz à effet de serre (GES) comme le dioxyde de carbone (CO_2), l'oxyde nitreux (N_2O) et aussi le méthane (CH_4). L'augmentation de la concentration de ces GES dans l'atmosphère favorise le piégeage de la chaleur et conduit à plusieurs changements néfastes tels que la fonte des glaces, la montée des eaux, etc. D'autre part, la production de ces GES peut avoir des effets néfastes sur la santé des individus. En effet, la pollution de l'air liée à la production de ces gaz peut avoir des effets sur la santé respiratoire dont la présence de particules fines (de métaux lourds toxiques, de carbone et d'hydrocarbures) dans l'air qui peuvent pénétrer dans les poumons et provoquer des maladies respiratoires. La figure 2 présente des données sur la densité des particules de taille d'environ 2,5 µm dans des villes métropolitaines en Europe et son rapport avec les pics de mortalité. Les résultats obtenus par Pascal et al. **[5]** montrent que la variation de la densité de ces particules toxiques est proportionnelle au nombre de décès dénombrés dans ces villes. D'après les normes émises par l'organisation mondiale de la santé (OMS), une concentration volumique de 10 mg/cm^3 représente la densité maximale tolérable des particules toxiques dans l'air ; cette valeur est largement dépassée dans la plupart des villes.

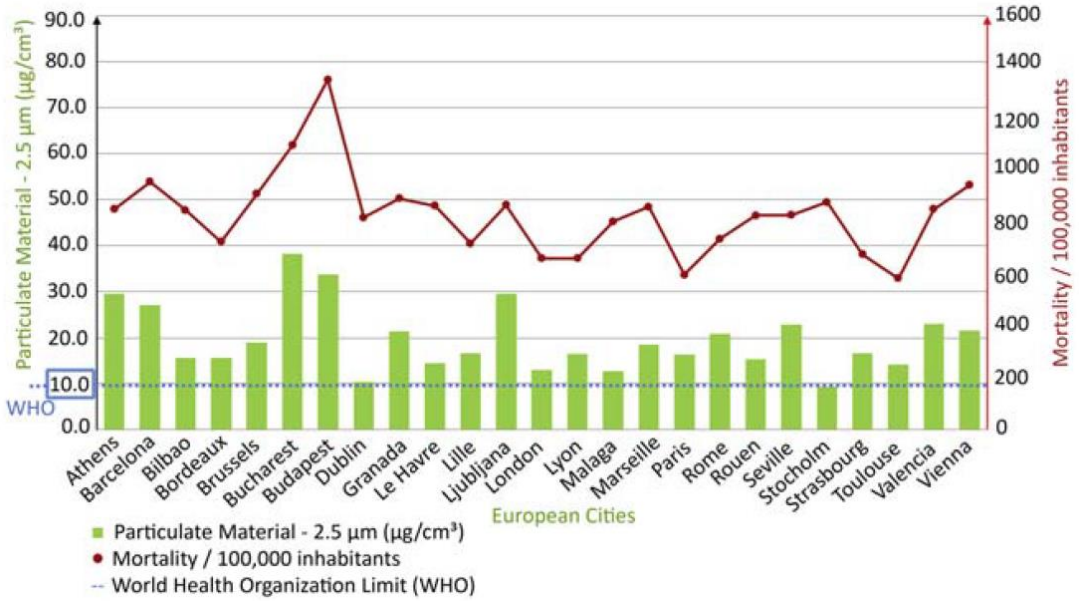


Figure I. 2 : Evolution du taux de mortalité pour 100 mille habitants par rapport à la densité des particules toxiques dans les villes métropolitaines [6].

Depuis 1992, l'union de scientifiques constituée par 1700 scientifiques renommés y compris 104 lauréats du prix Nobel, a publié une première déclaration sous forme d'un avertissement suite à la conséquence de l'inconscience humaine par les activités telles que la dégradation de l'environnement, la surpopulation, et l'utilisation excessive des ressources naturelles. Ce comportement représente une menace pour l'avenir de l'humanité et de la planète **[7].** Cette déclaration est considérée comme un appel d'urgence à lutter contre les défis environnementaux et à résoudre ces problèmes par définir des solutions alternatives. En 2017, un deuxième avis sous forme d'un avertissement a été publié par plus de 15000 scientifiques de 184 pays **[8].** Il met en évidence plusieurs paramètres (cf. figure 3) en comparant leurs évolutions jusqu'à 2016 par rapport aux résultats enregistrés avant et après 1992 lors de la première déclaration tels que :

La population

Une augmentation de 35,5% pour les êtres humains et de 20,5% pour le bétail ruminant.

Changement climatique

Une hausse de changement de température de 167,6 % par rapport au résultat obtenu en 1992 (voir figure 3h).

Pollution

- Augmentation de l'émission de CO_2 de 62,1%,

- Augmentation du nombre des zones affectées (Dead zones) de 75,3 %,
- Diminution dramatique des surfaces couvertes des forêts (déforestation) de -2,7 %,
- Diminution des ressources en eau douce (fleuves et rivières, lacs…) d'environ -62,1%,
- Diminution du nombre des espèces vertébrées de -28,9%,
- Diminution au niveau de la capture marine construite de -6,4%, c'est un paramètre significatif pour comprendre les dynamiques historiques des écosystèmes et l'être humain.

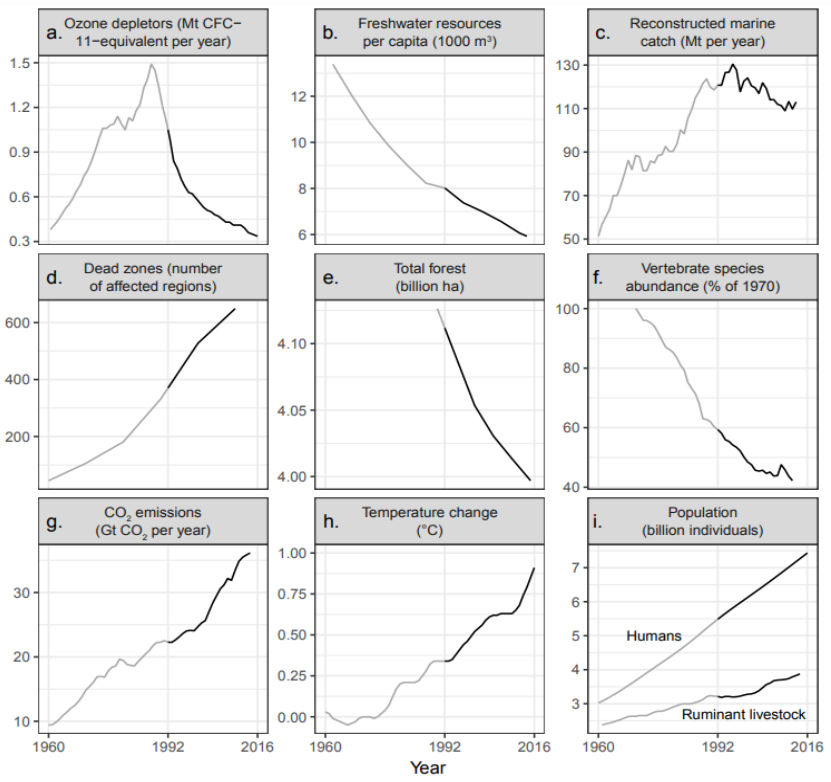


Figure I. 3 : Variation des paramètres environnementaux avant et après la conférence de Rio de Janeiro en 1992 [8].

D'après ces résultats présentés dans la publication de 2017, on peut constater que les avertissements lancés depuis 1992 ont été largement ignorés par l'être humain qui continue à vaquer à ses occupations quotidiennes sans prendre des mesures nécessaires pour protéger notre planète.

II.3. Les principales sources d'énergie renouvelables

La recherche sur les énergies renouvelables est devenue essentielle pour répondre aux défis socio-environnementaux actuels. Par définition, ce sont des énergies qui sont naturellement renouvelées sur une période relativement courte et qui ne s'épuisent pas avec le temps. Les sources comprennent les énergies suivantes :

- L'énergie solaire : C'est une énergie produite à partir de la lumière et la chaleur du soleil (le rayonnement solaire) pour avoir de l'électricité et/ou de la chaleur. Parmi les technologies actuelles on note : les panneaux photovoltaïques pour la production de l'électricité et aussi les panneaux solaires thermiques utilisés pour chauffer l'eau à partir de la chaleur du soleil.
- L'énergie éolienne : Elle est produite par la force du vent dont l'obtention de l'électricité se fait par la conversion de l'énergie cinétique du vent. Les éoliennes se regroupent souvent dans des parcs pour produire l'électricité à une grande échelle qui va être utilisée pour l'alimentation des entreprises, des centrales électriques, etc.

- L'hydroélectricité : Elle est produite à partir de la force de l'eau en mouvement, principalement à travers les barrages hydroélectriques. Le principe est de stocker de l'eau dans des réservoirs créés par ces barrages et de la relâcher à travers des turbines, cela va entrainer la rotation au niveau des axes de la turbine qui générera de l'électricité grâce à une génératrice.
- La biomasse : C'est une énergie produite à partir des matières organiques (les déchets agricoles, les arbres et les plantes). Le principe consiste à brûler cette matière organique dans des chaudières afin de produire de la vapeur, cette dernière sera utilisée pour faire tourner des turbines qui vont produire l'électricité.

Ces sources d'énergie renouvelables sont capables de satisfaire les besoins de l'être humain en électricité en alimentant les maisons, les rues, les entreprises et les machines par la quantité nécessaire d'une manière continue et surtout propre. Cependant, ces techniques de production de l'électricité restent limitées par rapport à leur capacité de distribution à longues distances telles que leur stockage et leur transport entre villes, pays et même continents. Par contre, ces sources d'énergie renouvelables peuvent être très utiles comme une méthode de production de l'hydrogène dont le stockage est possible **[9]**. Ce dernier est considéré comme une autre source connue comme une énergie verte qui sera utilisée dans plusieurs secteurs (Industrie, transports, etc) et qui va remplacer petit à petit les combustibles fossiles **[10, 11].**

II.4. L'hydrogène et l'énergie hydrogène

II.4.1. L'hydrogène et ses caractéristiques physiques

L'hydrogène est un élément chimique fondamental qui se trouve partout dans l'univers notamment dans les étoiles et les planètes gazeuses (75% en masse), et même dans l'atmosphère terrestre en petite quantité (1ppm en volume). Il possède un noyau entouré par une orbitale électronique contenant un seul électron. La composition du noyau permet l'existence de trois isotopes : l'hydrogène standard et le plus stable appelé Protium (≈ 99,8%, ^{1}H) avec un noyau qui ne contient qu'un proton. Le deuxième isotope stable appelé deutérium se trouve en petite quantité (≈0,015%, ^{2}H) dont son noyau possède un proton et un neutron. Le dernier isotope appelé tritium qui est considéré comme radioactif puisqu'il contient deux neutrons dans son noyau (^{3}H), ce qui le rend instable.

Le dihydrogène (H_2) est un gaz léger, incolore et inodore, il est classé comme le plus léger des gaz connus puisqu'un litre ne pèse qu'environ 90 milligrammes. Il est extrêmement inflammable et sa combustion ne produit pas de dioxyde de carbone, ce qui le rend intéressant comme un élément chimique dans les applications énergétiques et industrielles. En outre, il possède un faible rayon atomique qui augmente sa réactivité et sa mobilité et le rend utile dans de nombreuses réactions chimiques (Par exemple, un nettoyage des échantillons à haute température). D'autres données sur les caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène sont regroupées dans le **tableau 1**.

Tableau I. 1 : Données caractéristiques sur l'hydrogène (H_2) [12].

Poids moléculaire	2,016 g/mol
Solubilité dans l'eau (1,013 bar et 0°C)	0,0214 vol/vol
Masse volumique de la phase liquide (1,013 bar au point d'ébullition)	70,973 kg/m^3
Masse volumique de la phase gaz (1,013 bar au point d'ébullition)	1,312 kg/m^3
Concentration dans l'air	0,00005 % vol
Température d'auto-inflammation	560 °C
Point de fusion	-259°C
Point d'ébullition (1,01 bar)	-252,8°C
Masse volumique du gaz (1,013 bar au point d'ébullition) :	1,312 kg/m^3
Viscosité	8,65.10^{-5} Poise
Chaleur latente de vaporisation (1,013 bar au point d'ébullition)	454,3 kJ/kg
Chaleur latente de fusion (1,013 bar, au point triple)	58,158 kJ/kg
Conductivité thermique (1,013 bar et 0°C)	168,35 mW/(m.K)
Facteur de compressibilité (en phase gazeuse à 1,013 bar et 15°C)	1,001

II.4.2. Méthode de stockage et de production de l'hydrogène

II.4.2.1. Le stockage de l'hydrogène

Comme indique le tableau 1, l'hydrogène se trouve en différents états selon les deux variables : la température et la pression. A une température de 0°C, et une pression d'environ 1 bar, il se trouve à l'état gazeux avec une densité de 0,08 kg/m^3 **[13].** A basse température (inférieure à -252,8 °C ou 20,28 K) et pour une pression de 1 bar, l'hydrogène se transforme en phase liquide dont la densité augmente pour avoir une valeur de 70,8 kg/m^3. Pour une température plus basse (≈ -259°C), cet élément chimique se trouve à l'état solide. Malgré que cet élément possède une densité d'énergie massique importante grâce à sa faible masse moléculaire, sa densité volumique dans les conditions environnementales ambiantes est trop faible pour l'utiliser comme carburant **[14-16]**. Donc, pour résoudre ce problème de stockage et de transport, plusieurs méthodes et techniques ont été utilisées dont le choix dépend généralement des besoins spécifiques de chaque application **[17, 18]**, parmi ces techniques de stockage connues on note :

- Compression : pour une pression élevée (700 bar) et à une température ambiante, l'hydrogène est stocké dans des réservoirs en fibre de carbone ou bien en acier. L'avantage de cette méthode se manifeste dans sa simplicité et son efficacité. Néanmoins, elle est considérée comme une technique coûteuse.
- Liquéfaction : comme évoqué dans le paragraphe précédent, l'hydrogène peut être stocké sous forme liquide à une pression atmosphérique et à une température de -252,8 °C. Dans ce cas les réservoirs de stockage sont plus petits en comparant avec la première méthode. Le prix élevé ainsi que la complexité de l'installation et manipulation de l'hydrogène sous forme liquide restent les principaux inconvénients de cette méthode.
- La Cryo-compression : Cette méthode est une combinaison entre liquéfaction et stockage sous pression. A haute pression (700 bar) et pour une température de -253°C, l'hydrogène est stocké dans des réservoirs cryogéniques. Cette méthode permet de stocker l'hydrogène en grande quantité dans des réservoirs de petit volume et d'obtenir une densité énergétique assez élevée (application qui nécessite une grande autonomie comme les voitures à hydrogène). D'autre part, elle nécessite des équipements de compression et de refroidissement très coûteux.
- Stockage sous forme solide : une méthode qui consiste à stocker l'hydrogène par son adsorption sur la surface du matériau. Généralement le stockage se réalise dans des hydrures métalliques, les polymères et les composés chimiques qui peuvent facilement réagir avec l'hydrogène. Cette méthode est plus simple et sûre que les méthodes précédentes, par contre, elle nécessite une température et une pression bien précises et spécifiques pour une désorption efficace de l'hydrogène.

II.4.2.2. La problématique du stockage et du transport de l'hydrogène

Bien que l'utilisation de l'hydrogène comme alternative aux combustibles fossiles soit prometteuse, il est important de noter que le stockage et le transport de l'élément peuvent être dangereux en raison de la dégradation des canalisations utilisées. D'après la littérature, des statistiques montrent une implication de l'hydrogène dans plus de 200 accidents liés à la production et au stockage **[19]**, les problèmes proviennent principalement de la dégradation des aciers lors de l'interaction métal-eau, métal-gaz, et des réactions conduisant à la formation d'hydrures.

La figure 4 montre une configuration possible d'une canalisation de transport (pipeline) d'hydrogène dont les canalisations sont enterrées ou sous-marines. Ces dernières peuvent être vulnérables à la fragilisation par l'hydrogène de l'intérieur, dépendant des conditions de pression et température, et de l'extérieur par le contact avec l'eau. Ces interactions peuvent fragiliser le matériau **[20, 21]** qui est susceptible de se fissurer ou de rompre prématurément. De plus, en contact avec une solution saline comme l'eau de mer, les canalisations peuvent également être affectées par la corrosion ce qui peut compromettre leur intégrité structurale et augmenter à long terme le risque de fuite de l'hydrogène. Ces fuites peuvent engendrer des accidents considérables puisque cet élément chimique est un gaz inflammable qui peut entrainer des explosions (crash LZ 129 à Hindenburg (1937), explosion d'une station à hydrogène en Norvège en 2019).

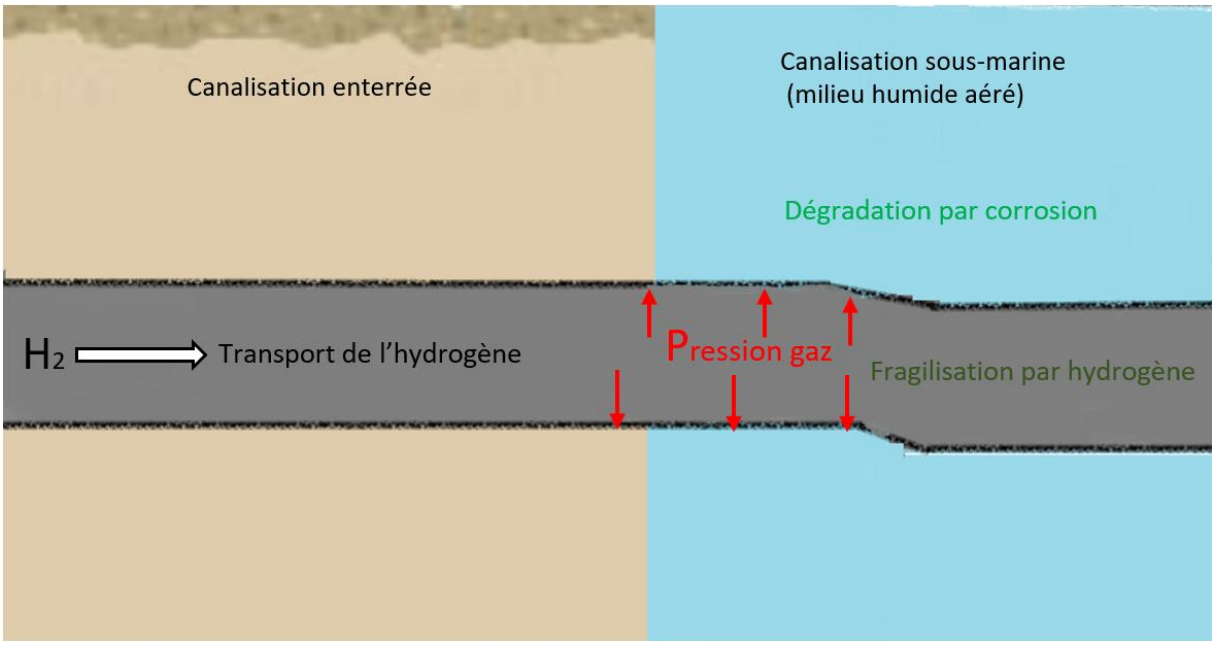


Figure I. 4 : Description simplifiée d'une configuration réelle de transport de gaz contenant de l'hydrogène et/ou de dihydrogène (H_2) pur.

Pour ces raisons, le stockage et le transport de l'hydrogène présentent des défis importants, en particulier en ce qui concerne la sécurité. Il est donc crucial que des mesures de sécurité adéquates ainsi que des solutions scientifiques soient mises en place et proposées pour minimiser le risque des incidents liés à la dégradation des structures métalliques utilisées.

II.5. L'énergie hydrogène et son domaine d'application

L'hydrogène est considéré comme une source d'énergie propre et polyvalente offrant un grand potentiel pour la production de l'électricité à partir des sources renouvelables sans

l'émission des gaz à effet de serre. Le principal avantage de cette molécule réside dans sa capacité à être stockée et transportée facilement. Cela permet d'utiliser l'énergie produite à partir de sources renouvelables intermittentes, comme l'énergie solaire et éolienne, même lorsque ces sources sont faibles ou indisponibles. Grâce à la conversion de l'hydrogène en énergie électrique ou thermique, celui-ci peut être utilisé dans des zones de distribution étendues. La polyvalence de l'hydrogène, en tant qu'élément chimique, se manifeste dans ses nombreuses applications au-delà du stockage d'énergie et de son rôle en tant qu'énergie propre. **Le tableau 2** présente d'autres utilisations de l'hydrogène**.**

Tableau I. 2 : Exemples de domaines d'application de l'hydrogène.

Domaine d'application	Description
L'industrie chimique	L'hydrogène est utilisé dans la production du méthanol, du propylène et d'autres produits chimiques. Il est également utilisé pour le raffinage de pétrole pour améliorer la qualité du carburant en éliminant les impuretés comme le soufre **[22].**
Transport	Des tentatives ont été réalisées ces dernières années pour utiliser l'hydrogène comme un carburant pour les trains, les véhicules, les avions et aussi les navires à travers l'évolution des piles à combustibles **[23].** Concernant les voitures électriques à l'hydrogène, elles sont disponibles sur le marché **[24].**
Alimentation électrique	Les piles combustibles à hydrogène sont utilisées pour fournir l'électricité aux bâtiments, aux stations de recharge pour véhicules et aussi pour les appareils électroniques portables. Elles peuvent être utilisées comme une source d'alimentation électrique de secours en cas de coupure de courant et pour alimenter des maisons hors réseaux **[25].**
Agriculture	L'hydrogène offre des avantages potentiels pour l'agriculture en tant qu'élément chimique. Il est utilisé dans différentes applications telles que **[26]** la production d'engrais : l'hydrogène peut être utilisé pour produire de l'ammoniac qui construit un ingrédient clé de nombreux engrais utilisés dans ce domaine d'agriculture et dont la synthèse se fait par la réaction suivante : $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH3$ Une méthode plus efficace que les méthodes traditionnelles basées sur les combustibles fossiles en réduisant le coût de production d'engrais.

III. Fragilisation par hydrogène

III.1. Mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans le matériau

Adsorption :

Lorsque la molécule de dihydrogène arrive au voisinage de la surface métallique d'un matériau, dans des conditions environnementales spécifiques (une pression et une température

généralement élevées), un phénomène d'adsorption de ces molécules peut se produire dont son mécanisme peut inclure les deux types suivants :

- **Physisorption :** un type d'adsorption physique dans lequel l'hydrogène est accroché à la surface du matériau sans former de liaison chimique par des forces faibles de type van der Waals.
- **Chimisorption** : un type d'adsorption chimique dans lequel l'hydrogène forme des liaisons chimiques avec les atomes de la surface du matériau, une étape qui suit la physisorption et qui dépend de plusieurs facteurs comme la nature et la composition du matériau. Les molécules d'hydrogène forment des liaisons chimiques fortes avec les atomes du matériau. Ce processus entraîne la dissociation des molécules d'hydrogène, ce qui constitue une étape préalable à leur absorption.

Absorption et migration d'hydrogène :

Après l'adsorption sur la surface du matériau, l'hydrogène interagit avec des défauts de surface puis il sera absorbé en subsurface. La quantité totale d'hydrogène absorbée est déterminée par la relation empirique de Sievert **[27]** qui est basée principalement sur l'équilibre entre l'absorption et la désorption de l'hydrogène selon l'équation suivante :

$$C_H = K.\sqrt{P_{H2}} \quad (1)$$

P_{H2} est la pression de l'hydrogène à l'interface du matériau et son environnement, K est la constante de solubilité qui dépend du matériau ainsi que de la température.

Une fois l'hydrogène absorbé en subsurface, ce dernier peut diffuser à l'intérieur du matériau (figure 5) induisant un gradient de concentration en hydrogène dans l'épaisseur du matériau. Ce processus de diffusion est régi par la loi de Fick **[28]** concernant le phénomène de diffusion de l'élément à travers un matériau. Le flux de diffusion de l'hydrogène à l'état stationnaire (J) est proportionnel au gradient de concentration de l'hydrogène dans le matériau selon l'équation suivante :

$$J = -D\,\frac{dC_H}{dx} \quad (2)$$

D représente le coefficient de diffusion de l'hydrogène qui dépend de la température et de la microstructure du matériau [**29-31**] et C_H est la concentration de l'hydrogène absorbé par le matériau déterminée à partir de l'équation (1).

La diffusion de l'hydrogène se produit selon différents mécanismes, notamment la diffusion à travers les sites interstitiels du matériau et aussi par une migration par les lacunes et les défauts de **c**ristallinité **[32-34]**. Il est important de noter que la vitesse de diffusion de cet élément dépend de plusieurs paramètres tels que la température, la structure cristalline du matériau, et la présence des défauts associés à des barrières énergétiques pour les sites de piégeage.

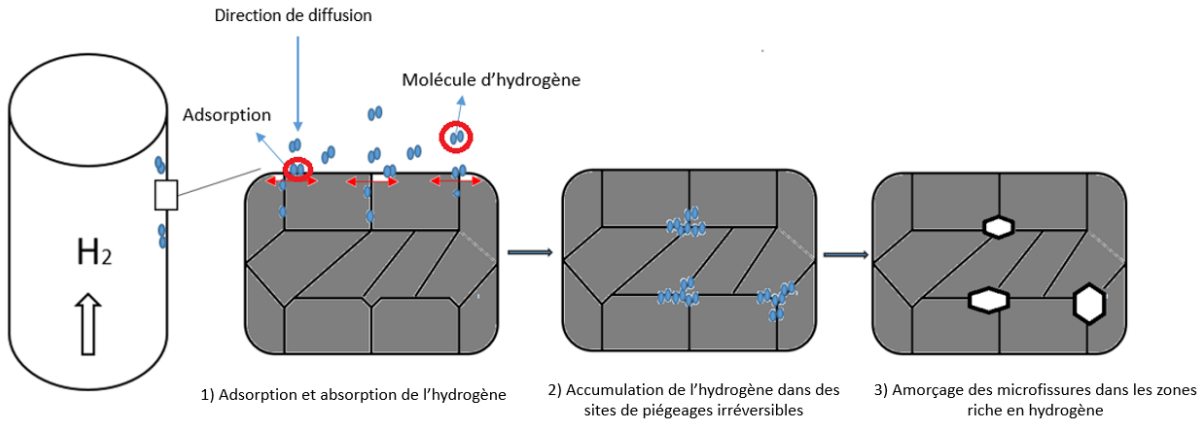


Figure I. 5 : Diffusion de l'hydrogène dans la structure métallique.

La perméabilité des matériaux :

La perméabilité de l'hydrogène dans un matériau représente la capacité de ce dernier à permettre le passage de l'hydrogène à travers lui. Définie par un coefficient P, la perméabilité de l'hydrogène dans un matériau peut s'exprimer par le produit du coefficient de diffusion D (équation 2) et le paramètre de solubilité K intrinsèque du matériau (équation 1) dont la densité de flux transportant de l'hydrogène (J) à travers une distance d peut s'exprimer de la manière suivante [**35, 36]** :

$$J = \frac{D.K}{d} \left(\sqrt{Ph} - \sqrt{Pb}\right) \quad (3)$$

$$J = \frac{P}{d} \Delta\sqrt{P_{H2}} \quad (4)$$

Ici Ph et Pb sont la haute et la basse pression de l'hydrogène, respectivement, et $\Delta\sqrt{P}_{H2}$ est la différence de la pression tout au long d'une distance d.

Comme le coefficient de diffusion, la perméabilité dépend de température ; cette relation a été démontrée dans plusieurs études. Bhadeshia et al ont étudié l'évolution de la diffusion de l'hydrogène dans les aciers ferritiques et austénitiques en fonction de la température ainsi que

d'autres matériaux comme les oxydes et les nitrures, les alliages de nickel et d'autres matériaux réfractaires (figure 6). Dans la majorité des matériaux **[37],** la diffusion et la perméabilité de l'hydrogène augmentent avec l'augmentation de la température. De même, Ishikawa et al ont étudié par une méthode électrochimique la variation de la diffusion de l'hydrogène dans l'aluminium pour un intervalle de température entre 285-328 K. Les résultats montrent une augmentation de la diffusion d'un facteur 22 **[38].**

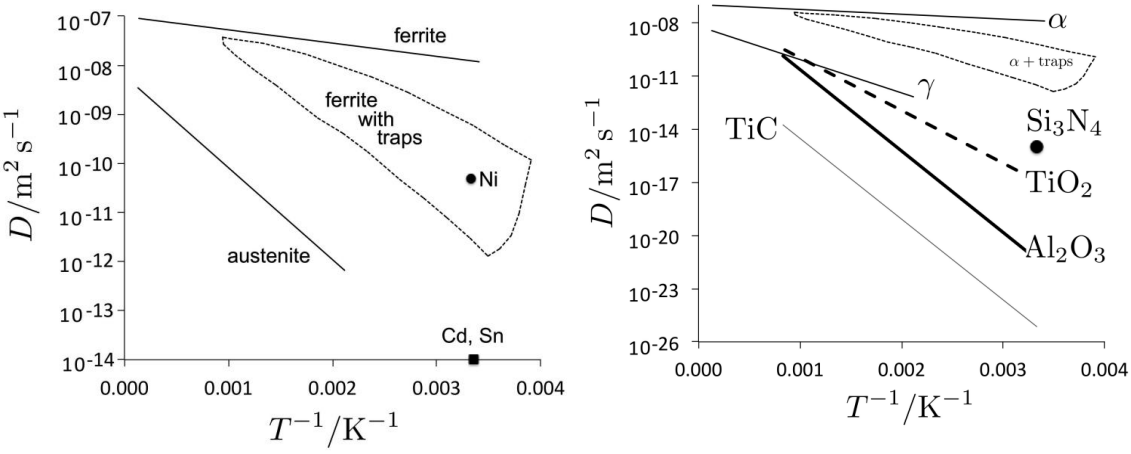


Figure I. 6 : Evolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène en fonction de la température [37].

La perméabilité de l'hydrogène dans le matériau dépend également de sa structure. Plusieurs études prouvent que les matériaux ayant une structure cubique centrée (bcc) comme le tantale (T), niobium (Nb) et le vanadium (V) ainsi que des alliages binaires et ternaires contenant des phases cristallines primaires de type (bcc) comme Ta-Ni **[39],** Nb-Hf-Co **[40],** V-Fe-Al **[41]** montrent une perméabilité à l'hydrogène très élevée en raison de leur faible compacité. La structure cubique centrée possède des sites interstitiels plus « disponibles » pour accueillir l'hydrogène. Ces sites se manifestent sous forme de vide entre les atomes de la structure constitutif du matériau et forment des zones où les atomes d'hydrogène peuvent s'accumuler. Par conséquent, cette structure bcc favorise la solubilité de l'hydrogène **[42]**. Lorsque la solubilité de l'hydrogène est élevée dans un réseau cristallin ayant une structure bcc, cela conduit à une différence de concentration qui favorise la diffusion de l'hydrogène vers des régions de concentration plus faible. Par conséquent, une solubilité très élevée peut conduire à une diffusion rapide de l'hydrogène dans le matériau d'où une grande perméabilité.

III.2. Mécanismes de fragilisation des aciers par hydrogène

Après sa diffusion dans la structure métallique à travers les sites interstitiels classiques d'une structure cristalline, l'hydrogène a tendance à se déplacer d'un site à un autre en minimisant son énergie potentielle globale. Durant sa diffusion, ce petit élément chimique peut être piégé dans des sites qui possèdent une énergie plus basse que celle de la diffusion vers les sites interstitiels, donc on parle de sites de piégeage réversibles. Ces sites incluent les défauts de cristallinité tels que les joints de grains, les dislocations et d'autres sites comme les inclusions et les zones à des contraintes hydrostatiques élevées où l'hydrogène peut être lié temporairement avec ces sites de matériau puis libéré facilement lorsqu'il est soumis à certaines conditions telles que l'augmentation de la température et/ou la diminution de la pression locale de l'hydrogène dans le matériau **[43, 44].**

Les sites de piégeage irréversibles, qui possèdent une énergie potentielle plus élevée que celle de la diffusion de l'hydrogène représentent des sites où l'hydrogène est fortement retenu par des interactions chimiques ou bien la formation d'autres phases et des composés dans le matériau par un changement structural permanent comme la formation des hydrures et aussi au niveau des interfaces des oxydes et des carbures **[45, 46**] qui rend la libération de l'hydrogène très difficile et nécessite une énergie d'activation très élevée. La figure 7 révèle les différents sites et les pièges de l'hydrogène dans les matériaux à l'échelle microscopique. Les atomes de l'hydrogène s'accumulent dans divers sites et au voisinage des zones à hautes contraintes comme les endroits d'amorçage de fissures et autour des inclusions et des impuretés. Une concentration élevée d'hydrogène dans certaines zones peut entraîner un affaiblissement des propriétés mécaniques du matériau, provoquant la propagation de fissures et une diminution de sa plasticité. Ce phénomène complexe est connu sous le nom de fragilisation par hydrogène (FPH).

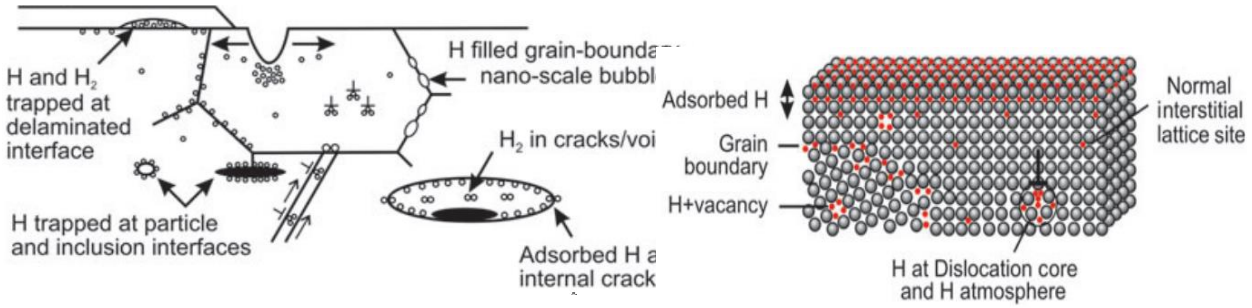


Figure I. 7 : Les sites de piégeage d'hydrogène dans un matériau cristallin [47].

Le matériau métallique subit une FPH lorsqu'il se trouve en contact avec l'hydrogène dans des conditions bien déterminées. Cette fragilisation peut se produire de deux manières différentes. La première est lorsque l'hydrogène a réussi à pénétrer dans le matériau lors de sa fabrication ou bien son traitement (soudage, élaboration des revêtements par voie humide (électrodéposition)) et a occupé des zones à hautes contraintes hydrostatiques, la moindre sollicitation mécanique peut favoriser la formation des fissures dans ces zones et on parle dans ce cas d'une fragilisation interne par hydrogène (IHE (Internal hydrogen embrittlement**)) [48].** La deuxième est lorsque la fragilisation se produit au sein d'un matériau exposé à un environnement contenant de l'hydrogène (HEE (hydrogen environnement embrittlement)) tels que les fluides contenant l'hydrogène, des produits chimiques et des gaz **[49].** Comprendre les mécanismes principaux de la fragilisation par hydrogène est essentiel pour développer des stratégies de prévention et de protection des matériaux dans diverses situations et domaines industriels.

III.2.1. Formation des hydrures

Ce mécanisme a été proposé par Westlake en 1969 **[50].** Dans des zones qui possèdent des contraintes appliquées ou résiduelles élevées, les atomes de l'hydrogène s'accumulent au voisinage et autour des fissures et des défauts existants dans le matériau. Pour une concentration et une durée d'exposition bien déterminées, la nucléation de phases hydrure a lieu à côté des fissures suite à une forte interaction entre l'hydrogène et les atomes constituant le matériau. A une température qui garantit une stabilité de ces hydrures et à une contrainte mécanique appliquée, un clivage au niveau des hydrures se produit et génère une propagation de la fissure le long des grains d'hydrure formés comme révèle la figure 8. Une hypothèse a été confirmée sur plusieurs matériaux comme le titane (Ti), le tantale (Ta), le niobium (Nb) et

le zirconium (Zr), des matériaux qui ont montré une bonne aptitude à former des hydrures **[51, 52].** Ce mécanisme de fragilisation a été détecté par l'observation par microscopie électronique à balayage des faciès de rupture et des lames chargées à l'hydrogène par analyses de transmission (MET).

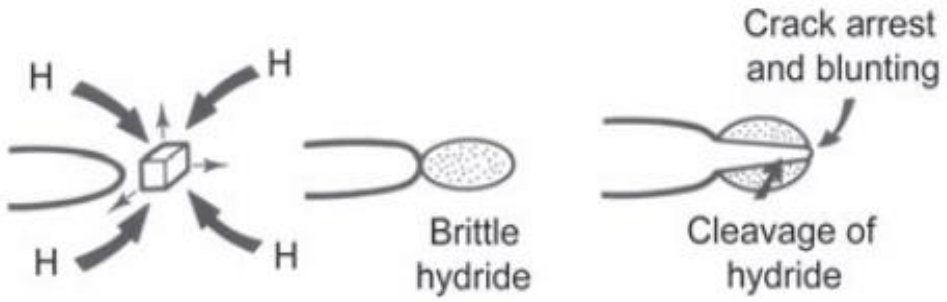


Figure I. 8 : Image illustrant l'accumulation de l'hydrogène à côté des fissures, formation d'une phase d'hydrures et la propagation de la fissuration [47].

III.2.2. La décohésion assistée par la présence d'hydrogène (HEDE)

Ce mécanisme a été proposé par Pfeil en 1926 [**53**]. Il a montré que l'hydrogène favorise la diminution de la cohésion au niveau des joints de grain, d'où une réduction de la performance mécanique du matériau. Cette hypothèse a été confirmée par d'autres chercheurs qui ont relié ce phénomène à la diminution de la liaison interatomique de ce matériau par la présence d'une concentration élevée en hydrogène **[54, 55**]. Une séparation en traction des atomes du matériau est observée lorsqu'un déplacement, qui dépasse la moitié de la distance interatomique introduit une rupture de cette liaison **[56].** Une répétition consécutive de ce phénomène introduit une propagation de la fissuration et encourage la fragilisation par l'hydrogène dans des zones qui favorisent son piégeage telles que les zones proches des pointes des fissures (figure 9 (ii)), les joints de grains et les interfaces entre les précipités (figure 9 (i)), les inclusions et la matrice du matériau métallique en présence d'une quantité importante d'hydrogène en appliquant une contrainte élastique assez importante **[55, 57]** (la figure 9 (iii)). Cette décohésion peut se produire au niveau du réseau cristallin et/ou des joints de grains ce qui induit une fissuration qui se propage soit en condition inter-granulaire et/ou intra-granulaire. Contrairement au mécanisme précédent, l'observation et la validation directe de la décohésion des liaisons métalliques d'un matériau à cause de l'hydrogène reste difficile

à confirmer en l'absence de méthodes expérimentales directes et malgré les calculs de mécanique quantique qui supportent cette hypothèse ainsi que d'autres observations indirectes comme la microscopie électronique à transmission **[58].**

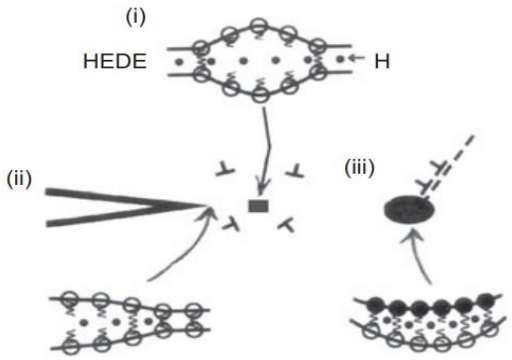


Figure I. 9 : Phénomène de décohésion suite à la présence de l'hydrogène [58].

III.2.3. Une Plasticité locale assistée par la présence d'hydrogène (HELP)

Ce mécanisme a été proposé par Beachem en 1972 **[59].** Après des observations et des analyses fractographiques, il a suggéré que la diffusion de l'hydrogène avec une concentration élevée augmente la mobilité des dislocations. Cette accélération induit une augmentation de la plasticité locale du matériau. Cette hypothèse a été confirmée et développée par d'autres chercheurs à travers une méthode de modélisation et une simulation de ce mécanisme **[60, 61]** en se basant sur le théorème d'élasticité et la méthode des éléments finis**.** L'hypothèse de Beachem apparait initialement illogique et contradictoire au début car comment l'hydrogène peut augmenter une déformation plastique locale dans le matériau alors que le comportement mécanique global et macroscopique sera fragile, ce qui signifie une réduction de la plasticité apparente du matériau. Cette contradiction a été clarifiée par des études focalisées sur des observations directes du mouvement des dislocations dans un milieu riche en hydrogène en utilisant la technique de la microscopie électronique à transmission à haute résolution (MET-HR) **[62]** et à l'aide d'une caractérisation mécanique par la technique de nano-indentation sur des échantillons chargés en hydrogène **[63].** Une observation expérimentale dans des zones proches des faciès de rupture fragile des aciers après chargement en hydrogène montre une augmentation de la densité des dislocations, confirmant ainsi l'hypothèse de l'augmentation de la plasticité locale en présence d'une concentration élevée en hydrogène. Cette augmentation de plasticité peut être renforcée par la coalescence des micropores (figure 10)

qui faciliteront une rupture macroscopique de l'acier. Comme pour les autres mécanismes, la fragilisation des aciers par une augmentation de la plasticité locale peut être de nature intergranulaire et/ou intragranulaire, l'amorçage et la propagation des fissures dépendant de la zone de forte concentration en hydrogène **[64, 65].**

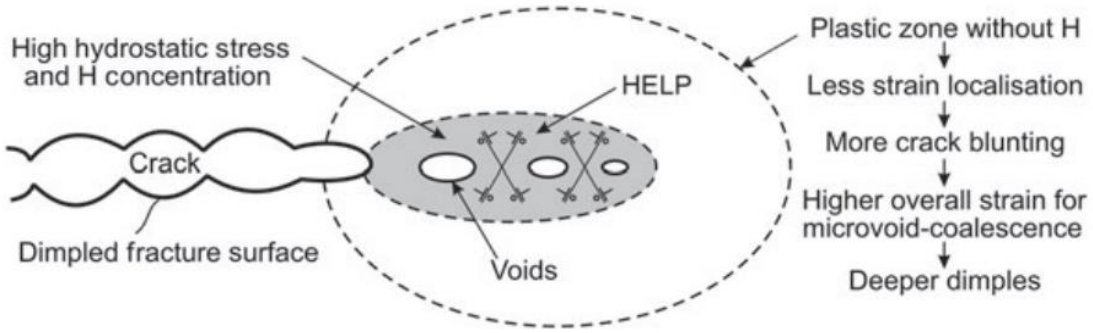


Figure I. 10 : Augmentation de la plasticité au voisinage des fissures due à l'augmentation de la mobilité des dislocations [66].

III.2.4. Emission des dislocations introduites par l'adsorption de l'hydrogène (AIDE)

L'approche de ce mécanisme est basée sur la nucléation de dislocations lors de la phase d'adsorption de l'hydrogène sur la surface du matériau métallique **[67].** Au moment de l'adsorption, les dislocations commencent à se former grâce à une modification de la surface à cause d'une décohésion ainsi qu'une formation d'autres liaisons interatomiques. Une fois les dislocations formées, leur mouvement (émissions) aura lieu par l'application d'une contrainte mécanique extérieure. La propagation rapide et facile des dislocations se produit depuis les zones les plus riches en hydrogène et les plus sollicitées mécaniquement comme les pointes des fissures. Par conséquent, une plasticité locale se produit à cause de ce mouvement et également une augmentation de la taille des fissures dans la direction de la formation et la coalescence de nano-pores comme indique la figure 11. On peut conclure que ce modèle qui décrit ce mécanisme combine deux des mécanismes précédents (la décohésion et l'augmentation de la plasticité locale du matériau). La propagation des fissures peut être inter-granulaire et/ou intragranulaire et elle dépend de l'endroit où l'émission des dislocations et la formation des nano-pores sont facilités. Plusieurs Méthodes ont été utilisées pour confirmer cette approche telles que la modélisation atomique **[68],** les observations fractographiques et métallurgiques **[69, 70].**

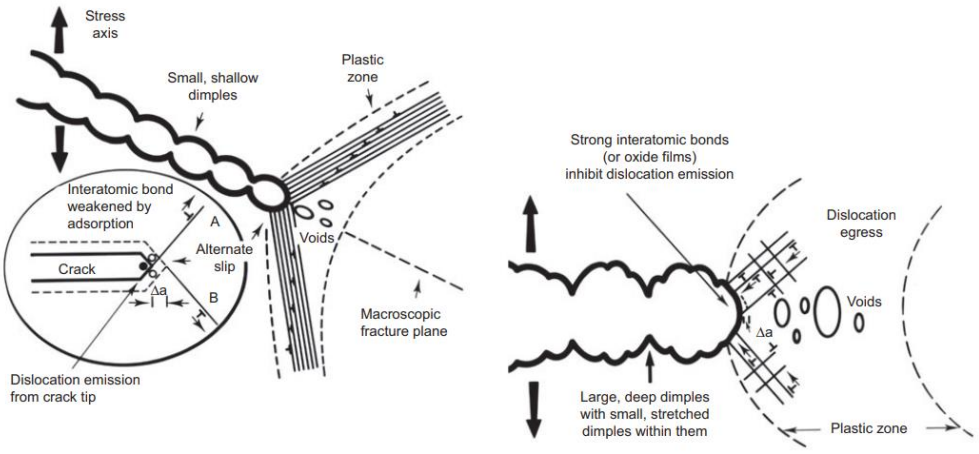


Figure I. 11 : Un Schéma explicatif du mécanisme AIDE ainsi que la propagation des fissures par l'apparition des macroporosités lors de l'émission des dislocations [70].

III.2.5. Les lacunes introduites par une déformation assistée par l'hydrogène (HESIV)

Nagumo et al ont étudié l'effet de l'évolution des lacunes existantes dans le matériau lors de la présence de l'hydrogène ainsi que son rôle critique et essentiel sur la fragilisation du matériau **[71].** Ils ont remarqué qu'une déformation plastique de l'acier dans un milieu riche en hydrogène conduit à une augmentation importante de la concentration en lacunes (une surabondance) en utilisant la technique de désorption thermique. Ce résultat a été confirmé par d'autres études et sur d'autres types de matériaux **[72].** Des essais mécaniques de traction de fer et de l'inconel en présence d'hydrogène montrent une perte au niveau de la ductilité du matériau par une diminution au niveau de la déformation à la rupture **[73].** Cette ductilité a été récupérée après un chauffage à haute température (une température qui ne modifie pas la microstructure du matériau ni la densité des dislocations) des éprouvettes de traction après le pré-chargement à l'hydrogène. Cela confirme que l'accumulation des lacunes comme étant des sites de piégeage de l'hydrogène est responsable de la fragilisation des métaux et ce n'est pas le développement de la microstructure dans ce cas. La figure 12 révèle les étapes de l'amorçage de nano-lacunes dans des zones fortement déformées (une haute plasticité qui engendre une mobilité des dislocations). Ensuite, une accumulation et approchement de ces lacunes et nano-vides introduit une formation des micro-vides puis une réponse macroscopique sera obtenue qui traduit un endommagement mécanique du matériau.

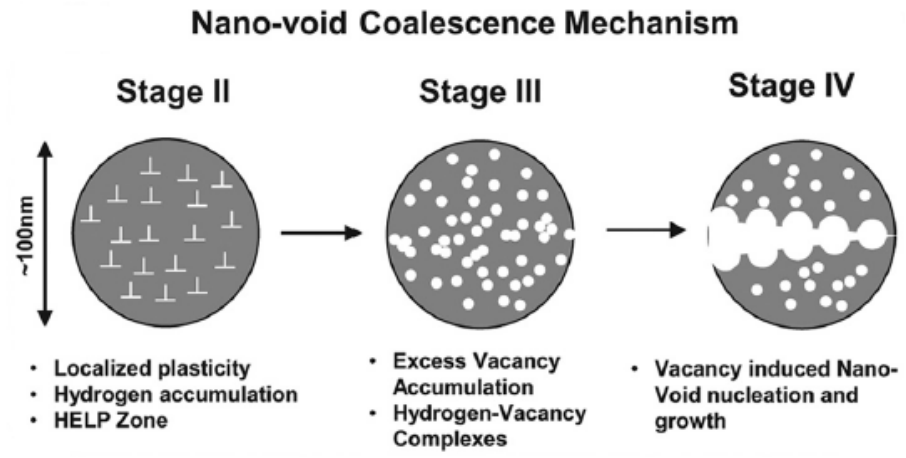


Figure I. 12 : Apparition des nano-porosités et la coalescence des macro-fissures [74].

III.2.6. La combinaison des mécanismes de fragilisation

Dans des conditions bien particulières telles que la pression et la température ainsi que la nature du matériau **[57]** plusieurs mécanismes de fragilisation peuvent coexister. La figure 13 ci-dessous montre qu'une nucléation de dislocations et leur émission de la zone la plus sollicitée mécaniquement (à côté d'une pointe de fissure) suite au mécanisme AIDE peut être assistée par le mécanisme HELP en favorisant l'accélération de ces dislocations. Ceci induit l'apparition de bandes de glissement, une augmentation de la plasticité locale du matériau et réduit les contraintes résiduelles existantes**.** L'approche de la combinaison de plusieurs mécanismes a été confirmée dans plusieurs études **[75, 55]** dont un modèle, qui a été proposé par Novak et al **[76],** décrit ce phénomène. La concentration en hydrogène préexistante dans le matériau ou bien absorbé lors de son exposition dans un environnement riche en hydrogène, présente un paramètre primordial qui définit le mécanisme de fragilisation dominant. Djukic et al **[55]** ont classé les modèles selon la concentration en hydrogène ainsi que la contrainte appliquée. Pour une faible concentration et contrainte, le mécanisme HELP (hydrogen enhanced local plasticity) est dominant. Une concentration critique en hydrogène dans le matériau présente un point critique pour un changement de mécanisme de fragilisation ou la décohésion des liaisons interatomiques sera dominante par rapport aux autres mécanismes ainsi qu'un changement au niveau de la nature de la rupture aura lieu**.**

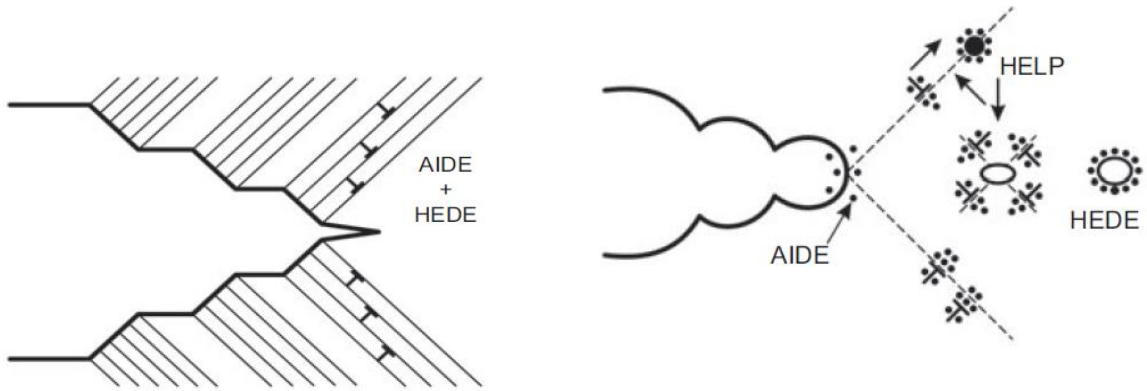


Figure I. 13 : Schéma explicatif d'un modèle qui combine plusieurs mécanismes : HEDE, HELP et AIDE [57]

Les mécanismes de la fragilisation par hydrogène peuvent avoir des conséquences importantes et significatives sur les propriétés mécaniques des métaux. Cette fragilisation se manifeste macroscopiquement par une défaillance qui peut compromettre l'intégrité structurale des matériaux. Pour évaluer l'impact macroscopique de la fragilisation par hydrogène, divers tests sont utilisés pour mettre en évidence la sensibilité des métaux.

III.3. Défaillances mécaniques macroscopiques dues à la présence d'hydrogène

Afin de comprendre l'effet macroscopique de l'incorporation d'hydrogène dans une structure métallique, des essais mécaniques permettent de caractériser l'évolution de la résistance de ces métaux à différentes sollicitations. Parmi les tests utilisés pour évaluer l'impact d'hydrogène sur les métaux on note :

III.3.1. Essai de traction

L'essai de traction est souvent utilisé pour déterminer l'effet de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des métaux [76, 77]. L'essai de traction consiste généralement à appliquer un déplacement imposé qui induit une augmentation progressive de la force sur un matériau jusqu'à la rupture. Cette méthode permet de déterminer les propriétés mécaniques d'un matériau telles que la limite d'élasticité, le module de Young, la résistance maximale à la traction (**Rm)** et la déformation à la rupture **(A%).** Lors d'un contact avec l'hydrogène durant l'essai de traction, la réponse du matériau dépend de plusieurs facteurs comme la température, l'humidité relative de l'environnement proche de l'échantillon, la méthode de chargement à l'hydrogène et aussi les conditions de chargement mécaniques (la force maximale appliquée, la vitesse de traction). La figure 14 montre des courbes d'essais de traction réalisés sur des

éprouvettes en acier X52 et X100 utilisées généralement pour la construction de pipelines, de stockage et transport de l'hydrogène. Pour un chargement gazeux en hydrogène, les courbes de traction montrent une diminution importante de la déformation à la rupture de 24 % pour un essai à l'air jusqu'à 10% pour une forte pression de 69 MPa d'hydrogène, indiquant une perte importante de plasticité. Le même phénomène a été observé lors d'un chargement cathodique en solution NS4 de l'acier X52. La déformation à la rupture a été diminuée également de 28% jusqu'à 3,5% après une augmentation de la concentration en hydrogène produite en appliquant un potentiel cathodique de -750 mV/ECS jusqu'à -1700 mV/ECS. Il faut souligner que la quantité d'hydrogène produite n'est pas directement en lien avec la fraction d'hydrogène absorbé dans l'acier. Le phénomène de striction est également un indicateur d'évolution de comportement du matériau en présence d'hydrogène. En effet, plus un pourcentage de réduction est important, plus une élongation et plasticité est importante d'où une résistance à la fragilisation par hydrogène et vice-versa.

Généralement, l'utilisation des éprouvettes entaillées peut montrer une perte de la résistance à la traction d'une façon plus remarquable suite à une concentration des contraintes au voisinage des entailles qui rend le matériau plus susceptible de se fragiliser dans cette zone. La taille et la forme de cette entaille ainsi que la concentration et le temps d'exposition à l'hydrogène présentent des facteurs extrinsèques qui influencent la réponse du matériau sollicité en traction.

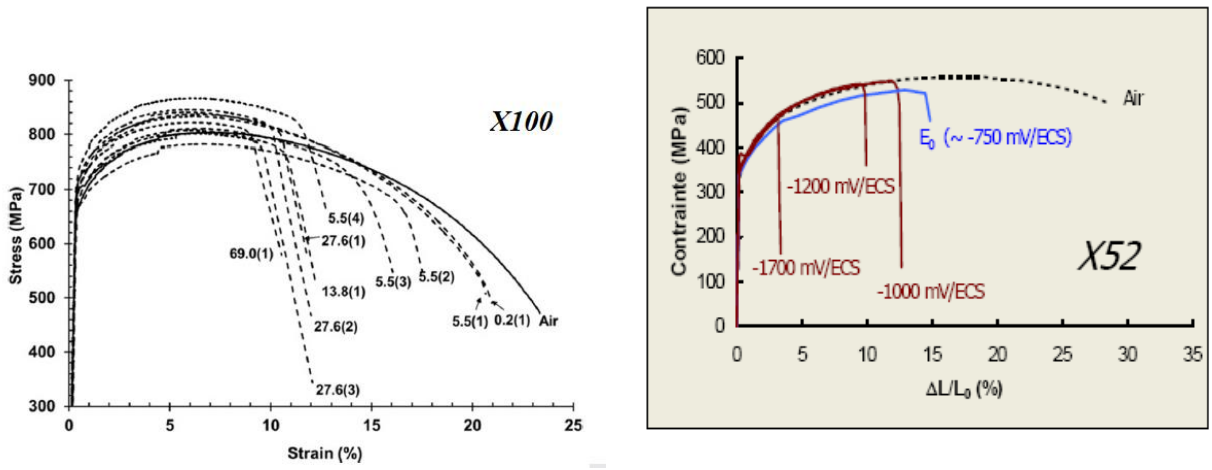


Figure I. 14 : Courbes des essais de traction réalisés sur des éprouvettes en acier a) X100 sous chargement gazeux à l'hydrogène et b) X52 sous chargement électrochimique à l'hydrogène [78,79].

III.3.2. La ténacité

La résistance des matériaux métalliques dans un environnement riche en hydrogène et la propagation des fissures ont été étudiées dans la littérature [80, 81]. La figure 15 présente des essais de ténacité pour les alliages à haute résistance mécanique 2,25 Cr-1Mo (Rm = 800 MPa) et 2,25 Cr-1Mo-0,25V (Rm = 1000 MPa). Les courbes traduisent l'évolution de la ténacité J (KJ/m^2) en fonction de la longueur de la fissure Δa ($a-a_0$) sans et avec un chargement à l'hydrogène. Pour un Δa fixe (= 0,2), La ténacité a diminué clairement de 450 $kJ.m^{-2}$ et 330 $kJ.m^{-2}$ jusqu'à 52 $kJ.m^{-2}$ et 245 $kJ.m^{-2}$ pour les deux nuances d'aciers, respectivement, après une exposition de 24h à l'hydrogène à une température de 450°C. Une chute, qui confirme la défaillance mécanique en présence de l'hydrogène.

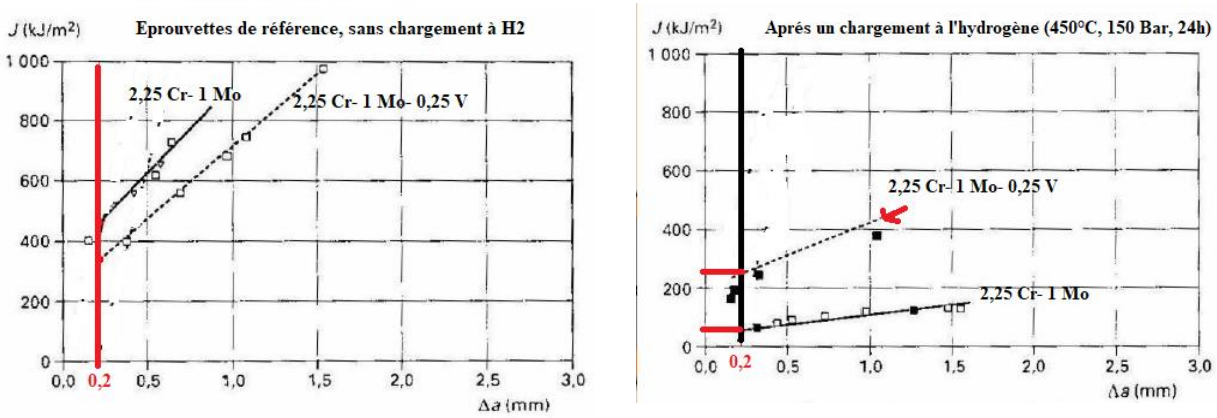


Figure I. 15 : La ténacité des aciers 2,25 Cr-1Mo et 2,25 Cr-1Mo-0,25V en fonction de Δa avant et après chargement à l'hydrogène [82].

La ténacité de l'alliage 15 MnNi6 3 (Rm = 581 MPa), un alliage dont les propriétés mécaniques sont proches de celles des aciers X100, X52 et X70, des aciers utilisés pour la construction des pipelines, a été étudiée dans différents milieux tels que l'argon, l'oxygène et l'hydrogène (figure 16). L'évolution de la ténacité en fonction de la longueur de la fissure a beaucoup diminué indiquant une défaillance mécanique lors de la diffusion de l'hydrogène dans le matériau soumis à une pression de 90 bar et à une température ambiante.

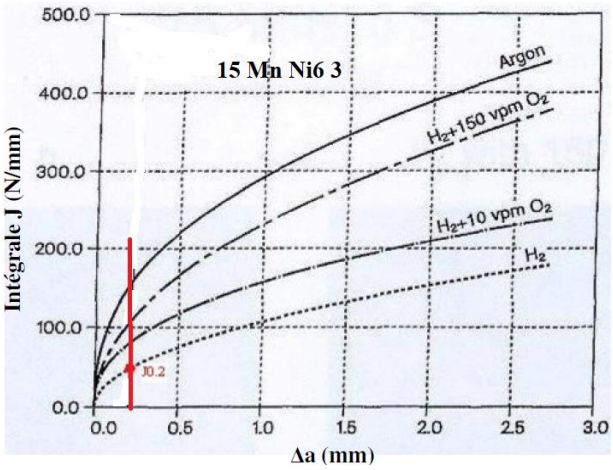


Figure I. 16 : La Ténacité de l'alliage 15MnNi63 en fonction de Δa dans différentes atmosphères [83, 12].

III.3.3. Essais de fatigue

Les essais de fatigue correspondent à des sollicitations cycliques dans le but d'étudier la durée de vie et le nombre de cycles avant la rupture du matériau. Cet essai est présenté dans la littérature pour démontrer la défaillance mécanique du matériau lorsqu'il est exposé à une atmosphère contenant de l'hydrogène **[84, 85**]. La figure 17 révèle l'étude de Ronevich et al **[86]** sur la fatigue mécanique de l'acier X100. Une évolution de la vitesse de propagation des fissures en fonction du facteur d'intensité de contrainte ΔK est enregistrée dans deux atmosphères différentes (air ambiant et hydrogène). Le résultat montre que la vitesse de propagation des fissures augmente d'un facteur dix voire plus dans un environnement contenant de l'hydrogène (P_{H2} = 21 MPa, F = 1HZ) comme indique la figure 17 ci-dessous confirmant l'impact néfaste de l'hydrogène sur la durée de vie des structures métalliques.

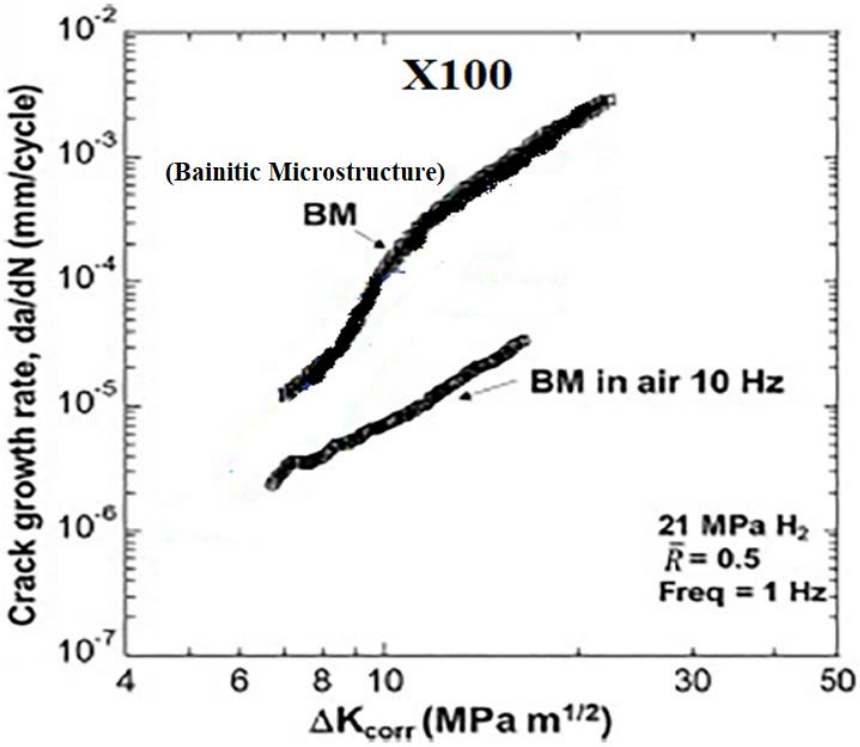


Figure I. 17 : Essais de fatigue qui illustrent la vitesse de propagation des fissures dans l'acier X100 dans deux milieux différents : air ambiant et hydrogène (21MPa) [86].

IV. Modification de la surface des matériaux

Dans le but de renforcer la résistance d'un matériau face à la fragilisation par l'hydrogène et à la dégradation par corrosion, de nombreuses méthodes dans la littérature ont été étudiées **[87, 88]**. Ces méthodes consistent à modifier la surface du matériau pour le rendre plus résistant face aux environnements agressifs. **Le tableau 3** regroupe quelques méthodes couramment utilisées pour limiter l'absorption et la diffusion de l'hydrogène. Ces traitements peuvent également minimiser au maximum l'interaction entre le matériau et les agents corrosifs.

Tableau I. 3: Méthodes de modification de la surface d'un matériau.

Méthode	Exemples dans la littérature
Traitement mécanique	**Grenaillage par billes** Ma et al ont étudié l'effet du grenaillage des alliages $Ni_3(Si,Ti)$ sur la fragilisation par l'hydrogène **[89].** Des analyses physicochimiques (DRX, MEB) et des essais de traction montrent une amélioration des propriétés mécaniques de cet alliage dans un milieu riche en hydrogène. Le grenaillage a introduit une déformation au niveau des premières couches du matériau, une augmentation des contraintes résiduelles en compression, une diminution de la taille des grains et une augmentation de la densité des dislocations. Cette modification a engendré des sites de piégeage supplémentaires (les joints de grains, les dislocations) qui limitent la diffusion de l'hydrogène. **Grenaillage par laser** Agenim et al ont étudié l'effet de grenaillage par laser sur la performance de l'acier inoxydable austénitique 316L sur la fragilisation par hydrogène **[90].** Avant et après un chargement électrochimique en hydrogène, les résultats montrent une amélioration de la résistance face à la fragilisation par l'hydrogène et à la propagation des fissures.
Traitement thermique	**La trempe :** Bonagani et al ont étudié l'influence de la trempe sur la résistance à la fragilisation par l'hydrogène de l'acier martensitique **[91].** Les essais de traction ainsi que l'observation de faciès de rupture indiquent une diminution de la résistance mécanique de l'acier trempé après un chargement en hydrogène. Cela a été associé au changement microstructural du matériau et à la ségrégation des impuretés lors du traitement thermique. **Le revenu :** Wang et al ont étudié la réponse de l'acier 2,25Cr-1Mo-0,25V face à l'hydrogène après un traitement thermique (trempe à 930 °C + Revenu

	à 720 C°) **[92].** Les résultats d'extraction à chaud à fusion, TEM et les essais de traction montrent une amélioration de la résistance à la fragilisation par hydrogène. Le traitement thermique a induit un changement des phases qui a influencé les sites de piégeage de l'hydrogène.
Traitement Thermomécanique	Cabarello et al ont étudié l'effet d'un traitement thermomécanique sur la fragilisation par l'hydrogène des aciers eutectoides **[93]**. Cinq échantillons ont subi un traitement thermique à trois températures (330°C, 400°C, et 460°C) et à différents niveaux de contrainte (38%, 50%, 64% de la limite d'élasticité). Les essais de traction ont montré que les contraintes appliquées et résiduelles dues à l'élongation ont une influence sur la résistance mécanique du matériau en présence d'hydrogène. A une température fixe (400°C), les contraintes résiduelles résultantes de l'étirement de l'acier ont augmenté le temps à la rupture de l'acier dont la variation est linéaire par rapport à l'élongation ; cela explique que ces contraintes peuvent bloquer les sites de diffusion de l'hydrogène en réduisant sa perméabilité grâce à la capacité des contraintes de réduire les distances interatomiques d'un matériau et renforcer des zones vulnérables. A une valeur de contrainte fixe (50% de limite d'élasticité), l'amélioration de la propriété mécanique a été plus significative après un traitement thermique au-dessus de 460°C. Cela a été expliqué par le changement de la microstructure (changement des phases) dans le matériau. Le couplage des deux paramètres, la température et les contraintes totales (résiduelles et appliquées) montre une tendance similaire : le temps lors de la rupture diminue en fonction de ces contraintes indépendamment du traitement que l'échantillon a subi. Les résultats montrent que l'acier traité à 460°C et à une contrainte de 50% de limite d'élasticité présente le meilleur traitement face à la fragilisation par l'hydrogène.

Revêtements	Les revêtements ajoutés à la surface d'un matériau sont définis simplement comme des couches qui possèdent des propriétés spécifiques que le matériau massif n'a pas naturellement **[94]**. Cela peut inclure des caractéristiques telles que la résistance à la diffusion de l'hydrogène et à la corrosion dans des milieux agressifs. Ces revêtements offrent des solutions flexibles et économiques pour améliorer la performance du matériau à protéger. Dans la littérature, ces revêtements sont largement utilisés **[95, 96]**. Kaady et al ont développé des revêtements multicouches par les techniques PVD et ALD pour améliorer la résistance de l'acier inoxydable face à la corrosion par piqûre **[97]**. Immergés dans une solution NaCl, la performance de plusieurs configurations a été comparée. Les résultats de polarisation cyclique montrent une amélioration considérable au niveau de la résistance à la corrosion lors de l'ajout des couches ALD (Al_2O_3/ZnO) entre les couches ayant une morphologie colonnaire CrN. Cela a été expliqué par la réduction de taux de porosité par l'insertion des couches ALD d'oxydes entre les couches PVD.

Dans ces travaux de thèse, notre intérêt se focalise sur la modification de la surface d'un acier par l'application de revêtements protecteurs déposés par PVD. Cet engagement vise à préserver les matériaux de pipelines et les systèmes de stockage d'hydrogène et d'utiliser un revêtement en couche mince, comme une barrière à la diffusion de l'hydrogène. Cela nous semble constituer une solution prometteuse (figure 18). Dans cette stratégie, un cahier des charges est nécessaire pour définir les caractéristiques de cette barrière, en se basant sur la littérature, puisque cette étape s'avère importante pour orienter la conception de ces revêtements et garantir son apport face aux exigences de performance spécifique. De plus, ces revêtements seront également soumis à des essais approfondis afin d'évaluer leur efficacité en tant que barrière de corrosion. Comme indique la figure 18 ci-dessous, les pipelines opèrent souvent dans des conditions environnementales hostiles, comme l'eau de mer, où la corrosion peut être particulièrement préjudiciable. Ces essais permettront d'assurer que ces revêtements

en couche mince peuvent exceller non seulement à la perméation de l'hydrogène, mais aussi en tant que protection contre la corrosion dans des environnements les plus exigeants.

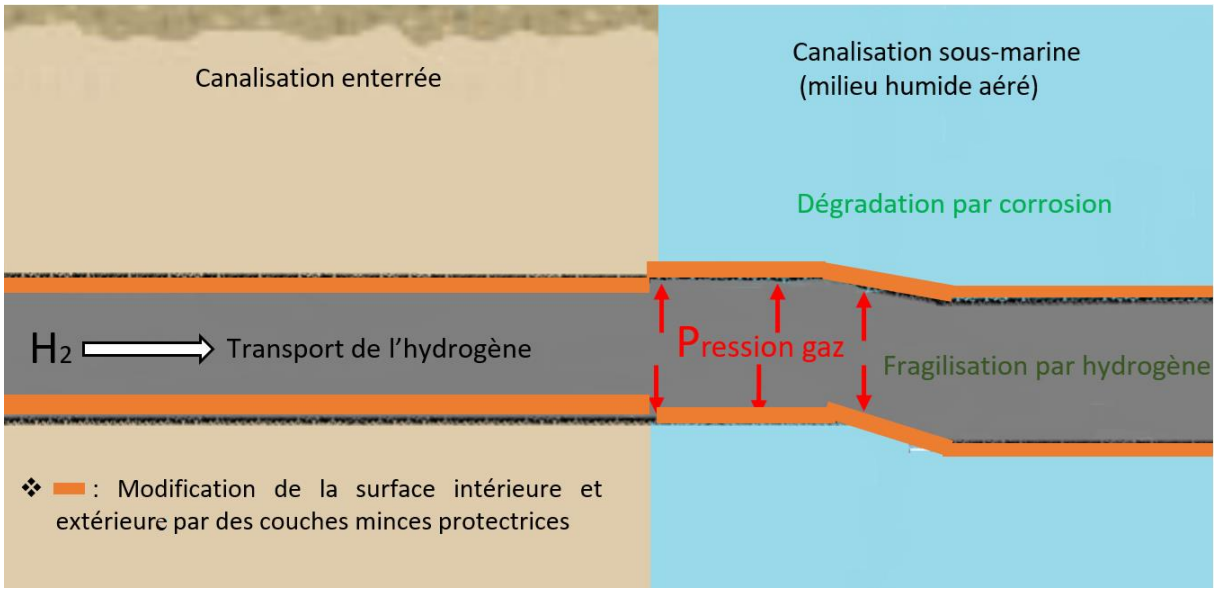


Figure I. 18 : Modification de la surface d'un matériau par des revêtements protecteurs : une idée proposée pour résister face à la corrosion et la fragilisation par hydrogène.

V. Les revêtements barrières à l'hydrogène et à la corrosion

Les revêtement barrières à l'hydrogène présentent un grand défi et suscitent un vrai intérêt au sein de la communauté scientifique. Depuis plusieurs décennies, des chercheurs ont commencé à développer des revêtements comme barrières à la diffusion. L'idée de « barrière » en tant que stratégie d'élaboration d'un revêtement englobe un ensemble complexe de caractéristiques intrinsèques et extrinsèques. Du coté intrinsèque, la composition atomique du matériau, sa pureté ainsi que la perméabilité de l'hydrogène jouent un rôle crucial pour empêcher la diffusion de l'hydrogène. Par ailleurs, ces caractéristiques extrinsèques sont liées à la technique et aux conditions d'élaboration qui sont responsables généralement de sa morphologie finale, l'épaisseur et la microstructure du matériau ainsi que de son adhérence avec le substrat à revêtir. D'après une étude bibliographique, on peut affirmer qu'il y a trois catégories de matériaux fréquemment étudiées comme revêtements barrières : les polymères, les céramiques et les revêtements métalliques. Ces matériaux font l'objet d'analyses approfondies afin de déterminer leur efficacité.

V.1. Les revêtements céramiques

Les revêtements céramiques sont connus pour leurs caractéristiques mécaniques (une bonne résistance à l'usure, une dureté élevée), une stabilité élevée à haute température avec un faible coefficient à la dilatation ainsi qu'une bonne résistance à la dégradation dans des milieux agressifs. Ces caractéristiques les rendent particulièrement intéressants dans diverses applications (aéronautiques, maritimes et industriels) dans le but de protéger les matériaux massifs. Ces revêtements céramiques sont élaborés par plusieurs techniques comme des techniques chimiques **[98, 99]** et physiques à partir de phases vapeurs **[100]** et la technique de projection thermique **[101]**. D'après la littérature, plusieurs essais ont été réalisés pour tester ces revêtements comme des barrières à l'hydrogène. **Le tableau 4** regroupe quelques revêtements testés ainsi que leurs degrés de performance face à la diffusion d'hydrogène.

Tableau I. 4 : Tableau récapitulatif sur les différents revêtements testés comme barrière à l'hydrogène.

Nature du revêtement	Matériau	Epaisseur (µm)	Facteur de réduction de H_2 / Matériau non revêtu (fois)	Technique d'élaboration	Références
Nitrures	ZrN	1,4	4600	PVD	**[102]**
	BN	1,5	100	PVD-AP	**[103]**
	Si_3N_4	0,5 -0,7	2000	PVD	**[104]**
	AlCrN	4,5	350	PVD	**[102]**
	CrN	2,6	117	PVD	**[102]**
	WN	2,3	38	PVD	**[102]**
Carbures	SiC	1,5	≈ 1000	PVD	**[105]**
	TiC	1-2	6000	CVD	**[106]**
	Graphene	6 couches (≈ nm)	48	Implantation ionique	**[107]**
Oxydes	Al_2O_3	1	1000	Décharge d'arc filtré	**[108]**
	Zr_2O_3	0,18	1000	Sol-gel	**[109]**
	Cr_2O_3	0,366	24-117	MOCVD	**[110]**
	Er_2O_3	1,3	< 1000	PVD	**[111]**
	SiO_2	10-15	6	Projection de boue	**[112]**

La performance des revêtements illustrée dans le tableau 4 dépend de plusieurs facteurs comme la température d'essai (les essais de perméation d'hydrogène), la technique d'élaboration ainsi que les caractéristiques des revêtements obtenus (épaisseur, microstructure et aussi structure). Ce tableau récapitulatif montre une bonne performance des céramiques comme étant des barrières à l'hydrogène dont plusieurs candidats comme l'alumine, le nitrure de zirconium et le carbure de titane possèdent une perméabilité à l'hydrogène assez faible avec des valeurs de $25{,}9.10^{-18}$ mol H_2 m^{-1} S^{-1} Pa-0.5 **[108],** $7{,}9.10^{-18}$ mol H_2 m^{-1} S^{-1} Pa-0.5 **[102]** et $2{,}7.10^{-18}$ mol H_2 m^{-1} S^{-1} Pa-0.5 **[106],** respectivement. Le mécanisme responsable de « l'inhibition » de la diffusion d'hydrogène à travers un matériau céramique a été expliqué dans plusieurs études **[113, 114]**. Lors de son adsorption sur la surface du matériau céramique, l'hydrogène réagit avec ce dernier en formant une liaison covalente avec l'oxygène, l'azote et le carbone après une dissociation des liaisons ioniques de la céramique. Les éléments chimiques (O, N, et C) présentent une forte affinité chimique avec l'hydrogène et c'est pour cette raison qu'on le retrouve dans la nature liée à ces éléments (H_2O, CH_4, NH_3). L'idée d'utiliser les céramiques comme barrière à la diffusion de l'hydrogène vers un substrat métallique est pertinente compte tenu des propriétés physiques et thermiques des céramiques. Néanmoins, la morphologie des revêtements céramiques obtenus par quelques techniques d'élaboration comme le PVD (Physical Vapor Deposition) le rend inexploitable surtout quand il s'agit d'un chargement à l'hydrogène. La figure 19 ci-dessous révèle une délamination du revêtement céramique Ti-N-W ayant une morphologie colonnaire lors d'un chargement électrochimique en hydrogène. Certaines techniques d'élaboration de revêtements en couches minces favorisent une croissance colonnaire des revêtements céramiques malgré les tentatives de densifier ces derniers en optimisant les paramètres d'élaboration **[115, 116]**.

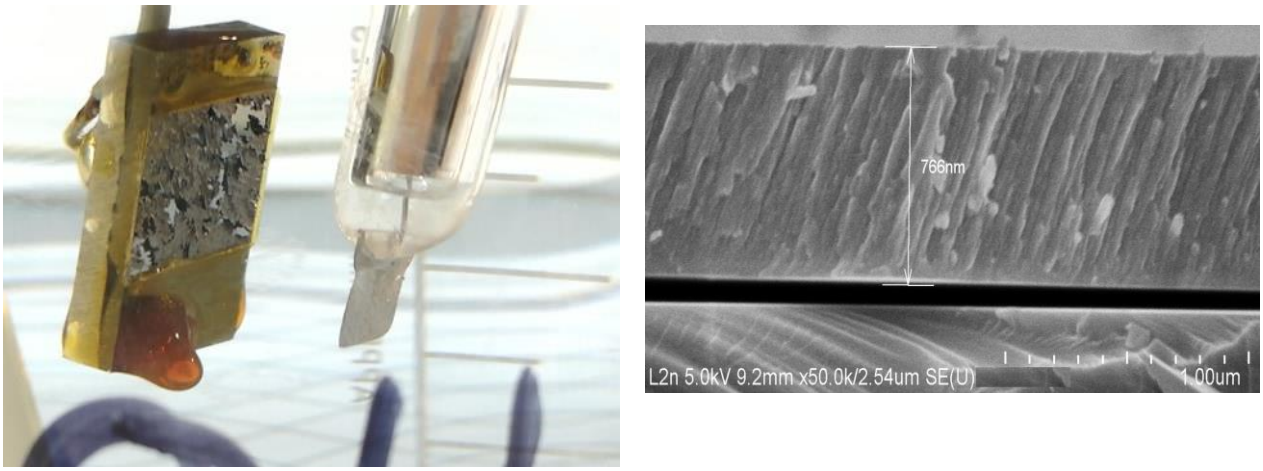


Figure I. 19 : Délamination des revêtements Ti-N-W colonnaires lors d'un chargement à l'hydrogène.

V.2. Les couches polymères

Les revêtements polymères ont été également testés comme barrières à l'hydrogène. Elaborés par la technique de projection thermique **[117],** les résultats montrent une bonne résistance face à la diffusion de l'hydrogène avec une perméabilité de ce dernier de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-13} mol H_2 m^{-1} S^{-1} $Pa^{-0.5}$ à travers quelques polymères comme le polyéthélène **[118]** et le fluoroélastomère **[119].** Malgré les avantages des matériaux polymères comme matériaux résistant aux milieux agressifs ainsi qu'à la diffusion de l'hydrogène, ce type de matériau est connu pour ses propriétés mécaniques limitées (faible dureté et tenacité), sa faible résistance à haute température et sa faible durabilité quand il subira de grande contraintes mécaniques.

V.3. Les revêtements métalliques

Un revêtement métallique a été utilisé dans plusieurs études grâce à ses caractéristiques prometteuses telles que sa durabilité à longue durée, ses bonnes propriétés mécaniques, et son excellente adhésion sur les substrats métalliques. Plusieurs recherches ont été réalisées pour tester ces revêtements avec différents types d'éléments chimiques et composition comme une barrière. Les résultats montrent une bonne efficacité de ces revêtements pour protéger ces substrats métalliques, donc ils présentent également une solution économique pour éviter l'utilisation d'alliages de construction plus coûteux comme les aciers inoxydables ou superalliages à base de nickel (316L, 304L, etc…). L'utilisation des revêtements métalliques comme barrière à la diffusion de l'hydrogène est rarement testée, d'après la littérature, à cause de la perméabilité élevée de l'hydrogène qui est de l'ordre de 10^{-8} mol H_2 m^{-1} S^{-1} $Pa^{-0.5}$. Cette

valeur est beaucoup moins intéressante que la perméation de l'hydrogène à travers les polymères et les céramiques, comme évoqué dans les paragraphes précédents.

Le tableau 5 regroupe des valeurs de perméabilité de l'hydrogène dans des métaux purs comme le titane, le nickel et le molybdène ainsi que d'autres éléments chimiques. Le tungstène pur représente le meilleur candidat des métaux face à la diffusion avec une valeur de $4{,}3x10^{-15}$ mol H_2 m^{-1} S^{-1} Pa-0.5. Cette valeur rend le tungstène comme un candidat remarquable qui se rapproche des valeurs de perméabilité des matériaux céramiques et qui dépasse même la perméabilité dans les polymères. Pour cette raison plusieurs études ont été effectuées pour améliorer la performance des substrats métalliques par incorporation du tungstène. Zhao et al ont réalisé des essais pour étudier l'influence de l'incorporation de tungstène dans l'acier faiblement allié ; l'ajout du tungstène a été effectué par une technique de métallurgie de lingots (forgeage**) [120].** Les résultats montrent une amélioration de la résistance de l'acier face à l'hydrogène avec une augmentation de la teneur en tungstène. Néanmoins, la résistance mécanique a chuté après l'ajout du tungstène avec une perte de la plasticité d'après les essais de traction sous air et après un chargement à l'hydrogène. Cela a été expliqué par un changement au niveau de la microstructure du matériau lors de l'incorporation de W qui a introduit un changement de phases, une augmentation de la densité de dislocations ce qui a accéléré la fragilisation par hydrogène.

Tableau I. 5 : Perméabilité de l'hydrogène dans quelques éléments métalliques purs [121].

Elément chimique	Perméabilité à l'hydrogène mol H_2 m^{-1} S^{-1} Pa-0.5 (x 10^{-10})
Titane	75
Fer	1,8
Nickel	1,2
Molybdène	0,12
Vanadium	290
Niobium	75
Tungstène	**4,3 x 10^{-5}**

Pour éviter l'effet de l'incorporation du tungstène sur le changement structural du substrat, Nemanic et al ont étudié la performance de cet élément comme un revêtement micrométrique élaboré sur l'eurofer par la technique d'ablation laser pulsé **[122]**. Le revêtement de tungstène

nanocristallin d'épaisseur 10 µm a montré une bonne résistance à la perméabilité de l'hydrogène. Par un chargement gazeux, la perméabilité de l'hydrogène à travers la couche mince nanocristalline est comprise entre $1{,}46.10^{-15}$ et $4{,}8.\ 10^{-15}$ mol H_2 m^{-1} S^{-1} Pa-0.5. Ces valeurs sont plus faibles que celles des structures macro cristallines. Cela confirme les valeurs obtenues dans le tableau 5. Lors de l'élaboration du revêtement, une quantité importante d'hydrogène a été piégée ce qui rend l'essai de chargement gazeux moins précis puisque les sites de piégeage sont déjà occupés. L'utilisation d'un revêtement en tungstène pur, coûte cher et peut poser un grand inconvénient de point de vue économique et rentabilité à l'échelle industrielle.

L'incorporation contrôlée de faible quantité de tungstène dans une matrice d'un revêtement amorphe suscite un intérêt visant à évaluer l'apport de cet élément sans modifier les paramètres métallurgiques du revêtement. En effet, cette idée nécessite l'utilisation d'une technique de fabrication qui permette un contrôle précis de la composition. L'étude de dopage des revêtements métalliques pour améliorer leurs performances face à l'hydrogène a fait l'objet d'une large exploration dans la littérature. A titre illustratif, Kim et al ont étudié la résistance des alliages binaires Zn-Ni, élaborés par la technique de l'électrodéposition, à la corrosion et à la perméation de l'hydrogène. Ensuite, l'effet de l'incorporation de Cadmium sur les propriétés fonctionnelles de l'alliage Zn-Ni a été évalué **[123]**. Une amélioration de la résistance à la diffusion de l'hydrogène après l'ajout de Cd a été remarquée. Cela est expliqué par la capacité de cet élément à réduire la réaction de production de l'hydrogène lors d'un chargement électrochimique et l'augmentation de la recombinaison de l'hydrogène d'où la réduction se réalise au niveau des atomes adsorbés et absorbés dans l'alliage.

VI. La pulvérisation cathodique magnétron PVD

La technique de pulvérisation cathodique magnétron est connue comme une technique d'élaboration des couches minces à partir d'une condensation d'un flux de vapeur composé d'atomes ionisés ou neutres sur un substrat. C'est une technologie d'élaboration de revêtements à partir d'une phase vapeur (PVD) **[124].** Ce type d'élaboration est souvent utilisé, même à l'échelle industrielle pour plusieurs applications. Cette technique est utilisée pour élaborer des revêtements homogènes et reproductibles sur une grande surface et avec une vitesse de croissance assez élevée contrairement à d'autres techniques comme l'ALD (Atomic layer deposition) qui nécessitent des heures d'élaboration pour avoir une couche nanométrique **[125].**

Le principe de pulvérisation cathodique magnétron est basé sur l'application d'une tension entre la cible qui présente le matériau à déposer (la cathode) et le reste du réacteur comprenant le porte substrat (anode) afin de produire une décharge électrique dans un milieu contenant un gaz pulvérisant (l'argon la plupart du temps) et à une pression réduite (sous vide) qui ne dépasse pas généralement 10 Pa. Lors de la décharge électrique, une ionisation partielle d'argon aura lieu d'où la formation d'un plasma contenant des électrons, des ions d'argon et d'autres espèces neutres dans l'enceinte et logiquement entre les deux électrodes anode et cathode. Les ions chargés positivement comme les ions d'argon vont être accélérés vers la cathode (la cible polarisée négativement) en présence d'un champ électrique. Par conséquent, un bombardement ionique se produit au niveau de la surface de la cible à pulvériser (la cathode), comme explique la figure 20 ci-dessous.

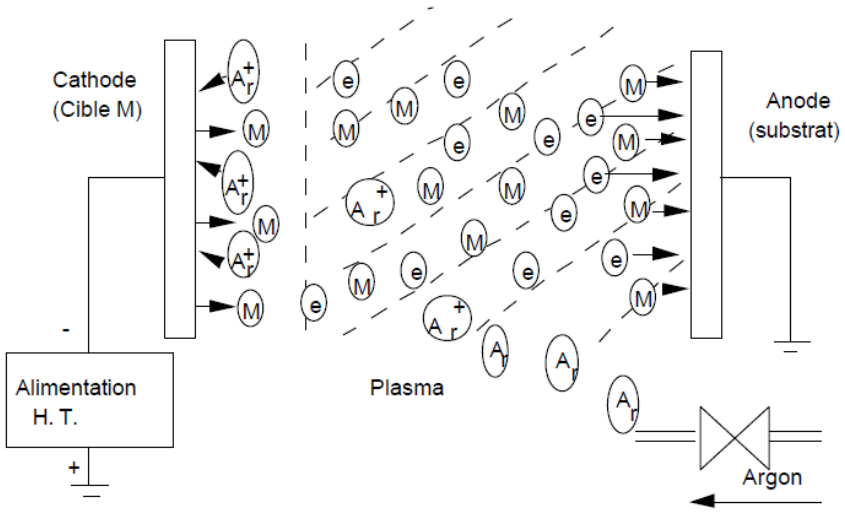


Figure I. 20 : Principe de pulvérisation cathodique et l'élaboration des couches minces [126].

Lors d'une collision entre les ions incidents d'argon et la surface de la cible, beaucoup de mécanismes et des scénarios peuvent se produire soit l'arrachement des atomes depuis le matériau (cathode) par un transfert de quantité de mouvement due à une interaction, soit une implantation des ions incidents dans la cible ou sa réflexion après une neutralisation par un transfert de charge au niveau de la surface et en présence des électrons libres. Ces mécanismes peuvent avoir lieu tous ensemble et dépendent généralement de l'énergie des ions incidents lors de leur arrivée à la surface de la cible.

Les aimants de magnétron utilisés généralement en dessous de la cible durant le processus de pulvérisation cathodique servent à condenser le plasma près de la surface de la cible grâce aux lignes de champs magnétiques produites qui accumulent les électrons secondaires autour de la

surface du matériau et favorisent l'ionisation du gaz plasmagène le maximum possible pour un taux de pulvérisation du matériau à pulvériser plus important.

Les atomes éjectés de la cible (le matériau à pulvériser) traversent le plasma avec une certaine énergie dont une partie de ces atomes seront condensés sur le substrat à revêtir. En arrivant à la surface de ce dernier, les atomes vont être adsorbés. Ensuite, une interaction entre ces adatomes et les atomes constituants le substrat de type Van der Waals aura lieu et une germination puis une nucléation des premières nano-couches sur le substrat se produit sur les sites les plus favorables (généralement au niveau des défauts surfaciques existants dans le substrat). Les adatomes qui arrivent ensuite sur les sites déjà occupés, construisent une liaison supplémentaire avec ces germes et une coalescence se produit pour atteindre toute la surface du substrat avec une croissance en volume. Tous ces mécanismes dépendent de plusieurs paramètres tels que la température du substrat, l'énergie cinétique des atomes éjectés et le taux de pulvérisation de la cible.

Bauer et al étaient les premiers qui ont déterminé les modes de croissance possibles des revêtements PVD **[127].** Ils ont relié le mode de croissance aux conditions d'équilibres thermodynamiques qui sont définies comme la somme des enthalpies libres de la surface du film, de l'interface film/substrat et l'énergie de surface du substrat. Trois modes de croissance (2D), (3D) ou bien mixte sont distingués selon la valeur du critère thermodynamique. Ce mode est peut-être variable en fonction de l'épaisseur de revêtement qui peut introduire une modification au niveau de l'énergie de croissance.

La morphologie finale des revêtements élaborés par la technique de pulvérisation cathodique magnétron dépend de plusieurs paramètres et des conditions d'élaboration tels que la température et la pression de travail. En 1973, Thornton a proposé le premier modèle qui détermine les zones de différentes structures possibles en fonction de la température du substrat par rapport à la température de fusion de revêtement (T/Tm) et la pression de l'argon dans l'enceinte de la machine PVD (figure 21) **[128]**. En 2010, Anders a développé le diagramme de Thornton en ajoutant l'épaisseur du revêtement comme un nouveau paramètre qui influence la structure et en ajustant les deux autres paramètres : le rapport de températures (T/Tm) et la pression de l'argon par la température au niveau de la surface de substrat (T) et l'énergie cinétique des adatomes (E**) [129]**. Les deux modèles ont classé approximativement la morphologie des revêtements en quatre zones.

Zone 1 : Lorsque T/Tm est inférieur à 0,1, cette zone est caractérisée par une morphologie fibreuse et poreuse à cause de la présence de l'effet d'ombrage durant la croissance du revêtement indiquant une diffusion limitée des adatomes à la surface du substrat.

Zone T : Appelée une zone de transition (T), elle est caractérisée par une morphologie plus dense que la zone 1 dont l'effet d'ombrage est minimisé au maximum, ce revêtement est connu généralement lisse.

Zone 2 : Lorsque T/Tm est compris entre 0,25 et 0,5, la morphologie du revêtement est caractérisée par une croissance colonnaire large et organisée. Ces colonnes présentent réellement des grains qui sont séparés par des joints de colonies. L'effet d'ombrage est négligeable dans cette zone grâce à une diffusion importante des adatomes au niveau de la surface du substrat.

Zone 3 : Lorsque T/Tm est supérieur à 0,5, dans cette zone, le phénomène de diffusion en volume est très important, une recristallisation est produite par la formation des grains équiaxes.

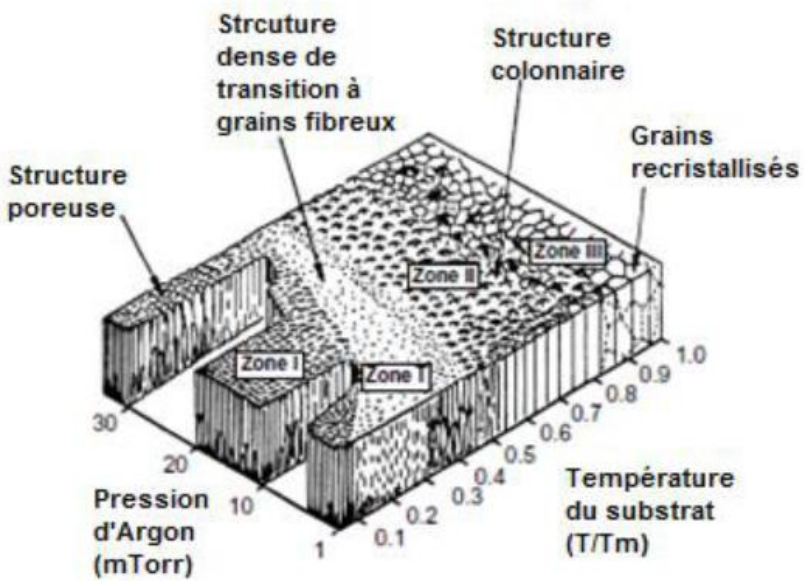


Figure I. 21 : Modèle proposé par Thornton sur la morphologie de la croissance des revêtements PVD en fonction des paramètres d'élaboration [129].

VII. Les verres métalliques

VII.1. Définition

On appelle verre métallique, tout matériau ayant une structure amorphe constituée majoritairement par des atomes métalliques. Contrairement aux alliages cristallins, ce type de matériaux est caractérisé par sa structure atomique désordonnée d'où l'absence de grains cristallins, de joints des grains ainsi que les défauts de cristallinité comme les dislocations et les lacunes. En réalité, un verre métallique peut contenir des zones localement ordonnées qui ne dépassent pas les quelques Angström. Cependant, sur de longues distances, ces matériaux se caractérisent par un désordre global. La découverte des verres métalliques en matériau massif été réalisée par Duwez et al, en premier temps en 1959, par l'élaboration de l'alliage Au75Si25 **[130]** suite à une trempe à une vitesse de refroidissement très élevée (10^3-10^6 K/s). Depuis cette tentative, d'autres chercheurs ont poursuivi les travaux pour développer d'autres alliages et les caractériser **[131,132]**. Afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques des verres métalliques massifs qui ont montré une fragilité pour des essais de traction et de flexion, Kumar et al ont constaté que la diminution de l'épaisseur pour des valeurs inférieures à 1 mm pourrait améliorer la plasticité du matériau **[133]**. Les verres métalliques en couches minces présentent une bonne idée pour améliorer la plasticité de ce type de matériaux dont l'épaisseur varie de quelques nanomètres à une épaisseur micrométrique. Et comme évoqué dans les précédents paragraphes, ces derniers ont été utilisés comme des couches protectrices pour le traitement des surfaces face aux environnements agressifs et pour améliorer leurs propriétés. Ils ont été développés depuis 1977 par Leamy et al à l'aide du process de pulvérisation **[134].** Ensuite d'autres techniques ont été utilisées pour les élaborer telles que l'électrochimie **[135]** et la PVD **[136].**

VII.2. Les propriétés et principales caractéristiques

Les verres métalliques massifs présentent de nombreuses propriétés intrinsèques (physiques et chimiques) attractives grâce aux deux facteurs suivants :

- Les caractéristiques microstructurales : l'état amorphe dans l'absence de l'ordre atomique et les défauts de cristallinité (dislocations) qui agissent directement sur les propriétés mécaniques et électrochimiques.
- La transition vitreuse : ce qui permet au matériau de se trouver dans un état de liquide surfondu et avoir une grande viscosité. Cet état facilite le façonnage du verre

métallique en forme complexe avec une grande flexibilité en l'injectant dans des moules, cette méthode est connue par la déformation à chaud **[137].**

Ces verres métalliques se caractérisent également par des propriétés mécaniques meilleures que celles des alliages cristallins : une bonne dureté grâce à leurs caractéristiques microstructurales, dont la valeur se multiplie par trois ou quatre. Une augmentation de la limite d'élasticité et de la déformation plastique par rapport à leurs homologues ayant une structure cristalline, avec un module de Young quasi-constant, a été remarquée. Cela résulte d'une amélioration au niveau de la résilience du matériau et son aptitude à emmagasiner de l'énergie **[138]**. De plus, les verres métalliques ont montré d'autres propriétés intéressantes comme leur résistance à la corrosion **[139]**, leur état de surface lisse et brillant ce qui les rend utiles dans le domaine esthétique **[140]** ainsi que d'autres propriétés magnétiques. Ashby et al ont étudié les propriétés des verres métalliques en les comparant avec d'autres alliages. Ils ont résumé dans un tableau quelques propriétés attractives des verres métalliques ainsi que quelques défauts **[141]**.

Concernant les verres métalliques en couches minces, Chu et al ont publié un article scientifique qui récapitule les méthodes de préparation et les propriétés de ces matériaux amorphes. Ils ont relié les propriétés électriques et mécaniques des verres métalliques à base de Zirconium et de fer aux propriétés thermiques des structures métastables telles que la température de transition vitreuse, de cristallisation et la région de liquide surfondue **[142]**. Cela est du à la formation de nanocristallites après un recuit thermique contrôlé.

D'autre part, la fragilisation des verres métalliques massifs à base de fer pour une température inférieure à la température de transition vitreuse a été résolue par l'élaboration de couches minces qui ont montré de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion **[143].**

D'après la littérature, l'affirmation qu'un matériau métallique est un verre métallique (amorphe) se vérifie essentiellement par l'utilisation de trois techniques de caractérisation (DRX, MET et DSC). Les figures 22a, 22b, 22c, et 22d montrent les résultats attendus pour déduire l'état amorphe d'un matériau.

- Le diffractograme (DRX) : Il montre **des halos diffus** (des pics larges au lieu des pics nets dans le cas d'un matériau cristallin) qui indique l'absence de l'ordre atomique à longue distance.

- Le cliché de diffraction par transmission : l'image montre des anneaux diffus sous forme de cercles concentriques indiquant l'absence de l'ordre à longue distance.
- Le Thermogramme (DSC) : ce dernier obtenu par la technique DSC met en évidence la présence d'une transition vitreuse suivie d'un pic exothermique indiquant une cristallisation du verre métallique.

La figure 22d présente une liste des verres métalliques qui peuvent se former avec différents éléments chimiques et pour des compositions atomiques précises élaborés par la technique de pulvérisation cathodique. Dans leur étude, Breackman et Depla ont étudié la nature de la formation des structures amorphes en liant l'obtention de cette structure avec la composition et aux conditions expérimentales d'élaboration **[144]**.

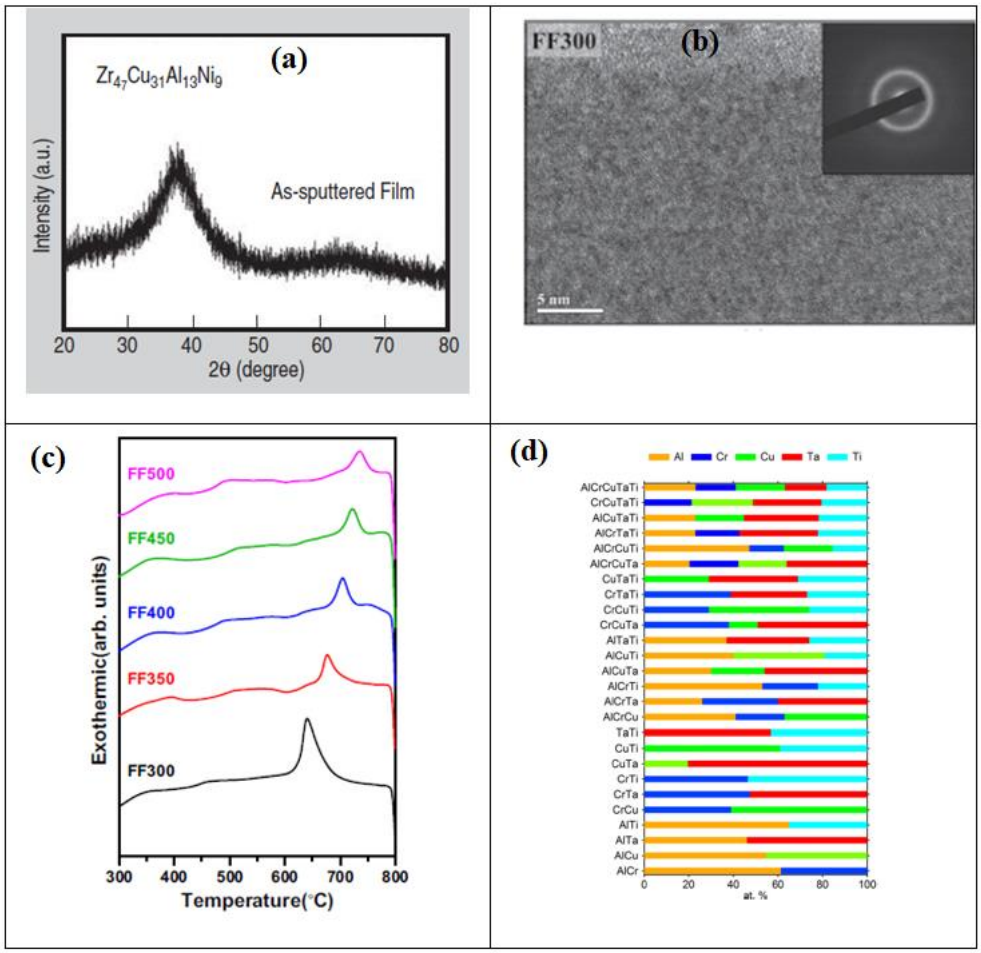


Figure I. 22 : Techniques utilisées pour confirmer l'état amorphe du matériau : (a) DRX, (b) TEM, et (c) DSC [142] pour (d) des alliages formant un verre métallique avec une certaine composition [144].

VII.3. Domaines d'application

En raison de leurs propriétés prometteuses, telles que les propriétés mécaniques, l'état de surface et la structure unique, les verres métalliques en matériaux massifs ont été utilisés dans plusieurs domaines tels que le sport, l'industrie et l'électronique. A titre d'exemple, on peut citer quelques objets pouvant être construits en verres métalliques : raquettes de tennis, téléphones portables, miroirs, etc. **[141, 145].**

Les verres métalliques sous forme de couches minces ont été employés dans diverses applications. En tant que revêtements protecteurs contre la dégradation des substrats dans des milieux corrosifs, les verres métalliques à base de titane, de cuivre, de fer et de zirconium ont démontré une résistance supérieure à la corrosion par rapport aux substrats métalliques comme le 306L, 304 et AISI 420 **[146-148]**. En raison de leurs propriétés hydrophobes et leur structure amorphe, ces verres métalliques ont également été utilisés comme matériaux antimicrobiens. Par exemple, les verres métalliques à base de zirconium ont montré une résistance antibactérienne contre Pseudomonas et Escherichia coli **[149]**. De plus, ils ont été utilisés pour protéger les substrats métalliques contre la fatigue mécanique. Les résultats montrent une amélioration de la durée de vie par l'augmentation du nombre de cycles jusqu'à la rupture des substrats revêtus par rapport à ceux non revêtus **[150].** Cette performance a été attribuée à plusieurs facteurs, notamment les propriétés mécaniques des verres métalliques de faible épaisseur (nanométrique) telles que la dureté élevée, la ductilité ainsi que leur adhérence au substrat, ce qui minimise l'amorçage des fissures. De plus, la surface lisse des substrats revêtus de verres métalliques contribue à réduire la nucléation des sites de fissuration à la surface du matériau, agissant ainsi sur la résistance à la fatigue mécanique.

VII.4. Les différents paramètres des verres métalliques influant sur la performance électrochimique et mécanique du matériau

Afin d'obtenir un verre métallique performant, il faut comprendre les différents paramètres qui influencent son comportement mécanique et électrochimique. On peut classer ces paramètres en deux catégories. Ceux liés à la technique d'élaboration tels que les paramètres et les conditions expérimentales et d'autres liés aux caractéristiques intrinsèques du revêtement. **Les tableaux 6 et 7** résument ces paramètres d'après la littérature.

Tableau I. 6 : Les paramètres influençant la performance électrochimique et mécanique des verres métalliques

	Paramètre	Réponse mécanique	Réponse électrochimique
Technique d'élaboration	**Température et Pression d'élaboration**	Comme évoqué dans le paragraphe « pulvérisation cathodique magnétron », ces deux facteurs modifient l'énergie des ions et des adatomes dans l'enceinte PVD, l'augmentation de la température et la diminution de la pression améliore la diffusion atomique, la densité du revêtement et l'adhésion avec le substrat, augmentant ainsi la dureté et la résistance à l'usure	L'amélioration de la densité de revêtement en agissant sur la température et la pression de travail augmente la performance des revêtements cathodiques en réduisant le taux de fissures et de porosité au sein du matériau. Cela réduit la filtration des agents corrosifs vers le substrat
	Distance porte substrat-cible	Ce facteur agit directement sur l'énergie des particules arrivant sur le porte-substrat. Plus la distance est courte, moins de collisions et plus les particules gardent une énergie plus élevée. Cela améliore la densité du revêtement, l'adhérence et les propriétés mécaniques.	Pour des dépôts cathodiques, une densité accrue et une meilleure adhésion diminuent les défauts, améliorant ainsi la résistance à la corrosion
	Epaisseur de revêtement	Un facteur à optimiser pour avoir une épaisseur adéquate sans introduire des contraintes très élevée et une délamination des revêtements, agissant sur les propriétés mécaniques comme la résistance à l'usure	Une épaisseur optimale assure une bonne protection à la corrosion en minimisant le risque de diffusion des agents corrosifs vers le substrat

Tableau I. 7 : Les paramètres influant la performance électrochimique et mécanique des verres métalliques

	Paramètre	Réponse mécanique	Réponse électrochimique
Caractéristiques intrinsèques	**Nature et composition du revêtement**	Les éléments chimiques constituant le revêtement ainsi que la composition déterminent en grande partie la dureté et d'autres propriétés intrinsèques comme la ténacité et la résistance à l'usure	Certains éléments chimiques sont spontanément passivables dans certains milieux corrosifs. Ceci aide à améliorer la performance face à la corrosion par la formation des couches protectrices passivantes, dans le cas d'un couplage galvanique. La composition du revêtement peut changer sa nature d'un alliage sacrificiel et à autre cathodique ou bien l'inverse
	Structure et microstructure	Une structure amorphe et une microstructure homogène d'un revêtement présentent une dureté uniforme qui renforce les propriétés mécaniques du matériau en l'absence des défauts de cristallinité et la présence de phases cristallines.	En l'absence de grains et défauts inter-granulaires, les revêtements ayant une structure amorphe sont plus résistants à la corrosion. La microstructure homogène réduit les chemins pour la pénétration des agents corrosifs, améliorant la résistance du substrat revêtu à la corrosion
	Contraintes internes	Les contraintes résiduelles engendrées lors de l'élaboration du revêtement doivent être contrôlées. La fissuration du revêtement et sa délamination pourraient impacter ses propriétés mécaniques	La réduction des contraintes internes aide à la minimisation de la propagation des défauts et améliore la résistance du revêtement à la corrosion surtout dans le cas d'une protection cathodique lors d'un couplage galvanique.

VIII. Les alliages intermétalliques à base de Al-Ti

Les alliages intermétalliques binaires à base de titane et d'aluminium ont été utilisés pour différentes applications nécessitant un matériau résistant à des températures élevées. Ils ont été développés depuis trois décennies afin de remplacer d'autres alliages utilisés dans le domaine aéronautique, qui présentent des limitations en termes de la résistance au fluage, à l'oxydation et à des températures supérieures à 600°C, comme les alliages à base de titane et les superalliages de nickel **[151, 152].**

Le développement des aluminures de titane a montré de bonnes caractéristiques telles qu'une faible densité, un point de fusion élevé qui dépend généralement de la composition, ainsi qu'une bonne résistance à l'oxydation **[153, 154]**. Les intermétalliques à base de Al-Ti sont des composés définis par fusion congruente ou non, résultant de la liaison métallique de ces deux éléments (Al et Ti) lors de la formation d'une structure cristalline à longue distance. Le diagramme de phase établi par Murray (voir figure 23) **[155]** montre essentiellement la présence de huit phases différentes :

- Phase liquide (L)
- Phase hexagonale de Titane (αTi) : pour des faibles teneurs d'aluminium, ce dernier se trouve en solution solide dans le titane.
- Phase cubique centrée de Titane (βTi) : pour une teneur d'aluminium assez élevée et à une température supérieure (882°C, figure 23), une transformation allotropique se produit pour former cette phase. L'aluminium se trouve toujours en solution solide dans le Titane.
- Phase cubique à faces centrées (αAl) : pour une faible teneur de Titane (< 2 at.%), ce dernier se trouve en solution solide dans l'aluminium.
- Quatre solutions solides intermédiaires : deux phases quadratiques (γAlTi) et ($TiAl_2$), une phase hexagonale (α Ti3Al) et un composé défini non congruent ($TiAl_3$).

D'après la littérature, plusieurs méthodes ont été utilisées pour la fabrication des intermétalliques à base de AlTi, on cite :

- La métallurgie des poudres **[156]**
- La fonderie **[157]**
- La métallurgie des lingots **[158]**

Le choix de la procédure adéquate est basé sur l'exigence du cahier des charges concernant le coût, la précision et la qualité des pièces, ainsi que leur niveau de complexité géométrique.

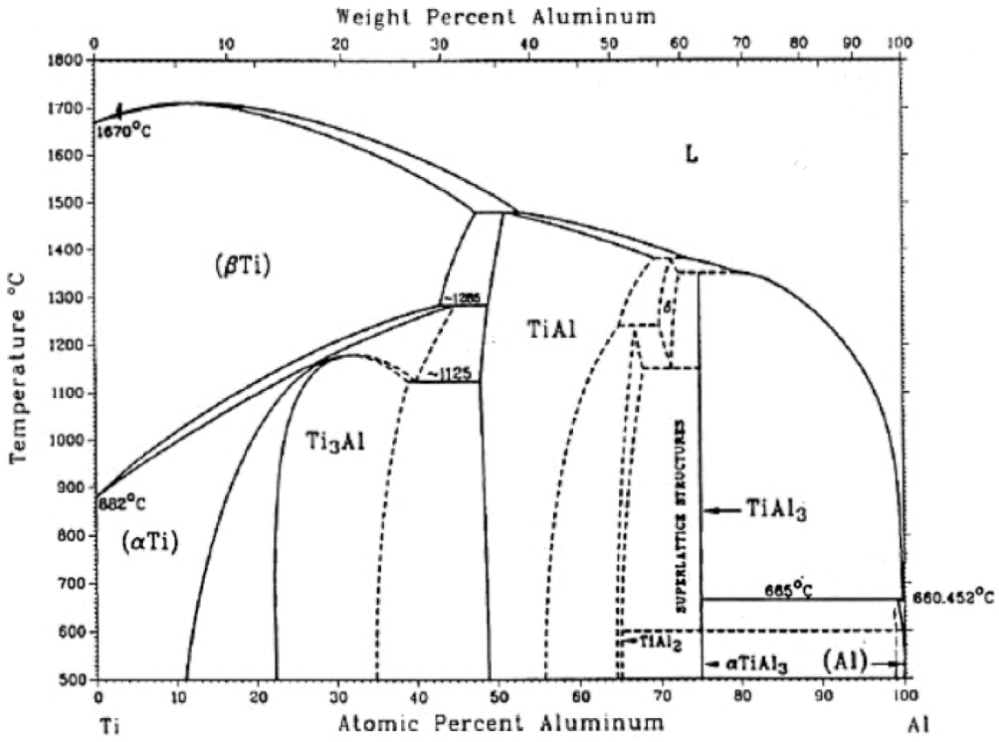


Figure I. 23 : Diagramme de phases Al-Ti [174].

Les alliages à base de titane et d'aluminium sont utilisés dans diverses applications telles que l'aéronautique et l'automobile. Grâce à leur résistance à des températures élevées, ces alliages présentent les principaux matériaux de fabrication des moteurs d'avions et des soupapes de moteurs de véhicules **[159].**

VIII.1. L'alliage Al-Ti en couche mince élaboré par la technique de pulvérisation cathodique

VIII.1. 1 Propriétés structurale, thermique et électrique

Les alliages métalliques à base d'aluminium en couches minces ont été développés depuis les deux dernières décennies du 20ème siècle. A l'aide de la technique de pulvérisation cathodique, Yoshioka et al étaient les premiers à réussis à déterminer la structuration de l'alliage Al-Ti en fonction de la teneur de Ti, ainsi que d'autres alliages d'aluminium (Al-Zr /Al-Nb /Al-Mo), dans le but d'étudier leur comportement face à la corrosion localisée (par piqûre) dans un milieu acide HCl **[160]**. Ils ont réalisé ces revêtements par l'utilisation d'une cible d'aluminium pur qui contient quelques pastilles des éléments de l'alliage à incorporer comme le titane. La figure 24 montre la formation d'une phase amorphe pour tous les alliages Al-X dans un large intervalle de composition. Cela a été expliqué par la facilité de la formation de cette phase amorphe dans des régions proches à la formation de la phase fcc (αAl) et pour une teneur élevée d'aluminium. Concernant l'alliage Al-Ti, la structure amorphe a été obtenue pour une teneur de titane qui varie entre 30 at.% et 60 at.%.

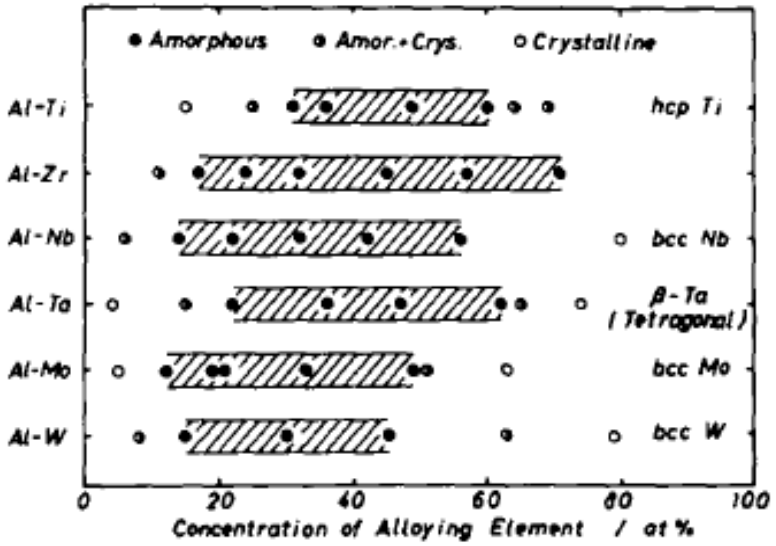


Figure I. 24 : Les différentes structures Al-X en variant la teneur en métal de transition X [160].

Dans les mêmes conditions et avec la même technique d'élaboration, Yan et al ont récapitulé les différentes structures que l'alliage Al-Ti peut avoir pour différentes teneurs en titane, comme le montre la figure 25 **[161].** Les mêmes résultats ont été obtenus : 3 phases se forment dans cet alliage dont la phase amorphe est présentée dans un intervalle en titane entre 30 at.% et 60 at.%. De leur côté, Abe et al ont étudié le phénomène de cristallisation de l'alliage amorphe Al-Ti (48 at.%) élaboré par la technique de pulvérisation magnétron par

l'utilisation de deux cibles différentes d'aluminium Al (99,99 % de pureté) et de titane Ti (99,99% de pureté**) [162].** L'analyse de diffraction des électrons associée à la zone sélectionnée (SEAD) à l'aide de la microscopie électronique en transmission (MET) a confirmé l'état amorphe de l'alliage Al-Ti (48 at.%), comme révèle la figure 26, par la présence d'un anneau large et diffus typique d'un matériau amorphe. Malgré le fait que deux cibles distinctes aient été utilisées, les images des zones sélectionnées montrent un contraste uniforme indiquant une répartition homogène de deux éléments chimiques Al et Ti dans le revêtement.

Al–xTi alloy (at.%)	Arc-melted	Sputtered
$x < 30$	–	α-Al
30Ti	$Al_3Ti + AlTi$	amorphous
36Ti	AlTi + unknown phase	amorphous
49Ti	$AlTi \gg AlTi_2$	amorphous
60Ti	$AlTi \ll AlTi_2$	amorphous
$64 < x < 69$	–	amorphous + α-Ti
$x \geqq 75$	–	α-Ti

Figure I. 25 : Tableau indiquant les structures possibles de l'alliage Al-Ti en utilisant deux techniques d'élaboration [161].

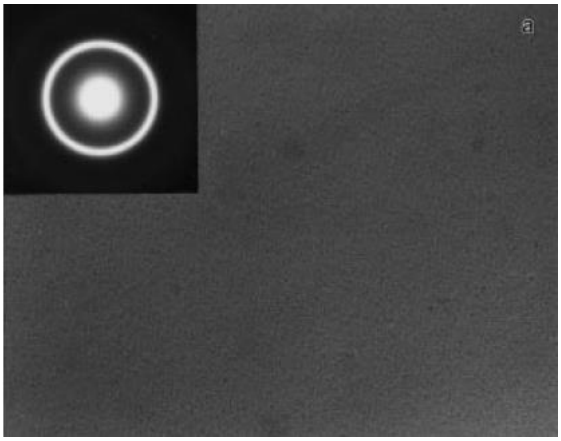


Figure I. 26 : Cliché MET d'une diffraction électronique d'une zone sélectionnée d'un alliage amorphe Al-Ti [162].

Les recherches sur cet alliage se sont intensifiées au début du 21ème siècle, en particulier concernant la phase amorphe, qui révèle des caractéristiques particulièrement intéressantes. Elle est considérée comme un précurseur pour la formation des nanocristallites lors de la cristallisation à certaines conditions et à des températures contrôlées **[163].** Le problème de fragilité observée de l'alliage Al-Ti pour une utilisation à une température supérieure à 700°C peut être résolu par un raffinement des grains cristallites **[164, 165]** d'où l'idée d'élaborer l'alliage à son état amorphe par une technique hors équilibre thermodynamique et de contrôler la cristallisation ainsi que l'évolution des tailles de grains. Dans ce contexte, Senkov et al ont étudié la stabilité thermique de revêtements amorphes à base de Al-Ti ayant une épaisseur de 150 μm élaboré par PVD à l'aide d'une cible de même alliage à pulvériser, la cinétique de cristallisation et l'évolution de la microstructure en fonction de la température **[166].** Par l'utilisation de la technique DRX et les analyses DTA, les résultats montrent une stabilisation thermique de la phase amorphe jusqu'à une température de 510°C. Des pics exothermiques indiquent une formation des phases cristallines pour des températures supérieures à 520°C, 530°C, 580°C et 800°C qui correspondent à une transformation de la phase amorphe en une phase cubique centrée (β) puis à une phase hexagonale (α) et enfin un matériau biphasé (quadratique γ et hexagonale α2), respectivement (Voir figure 27)**.** Pour différentes vitesses de chauffage, l'énergie d'activation responsable de cette transformation de phases en fonction de la température a été déterminée à l'aide de l'équation de Kissinger **[167].**

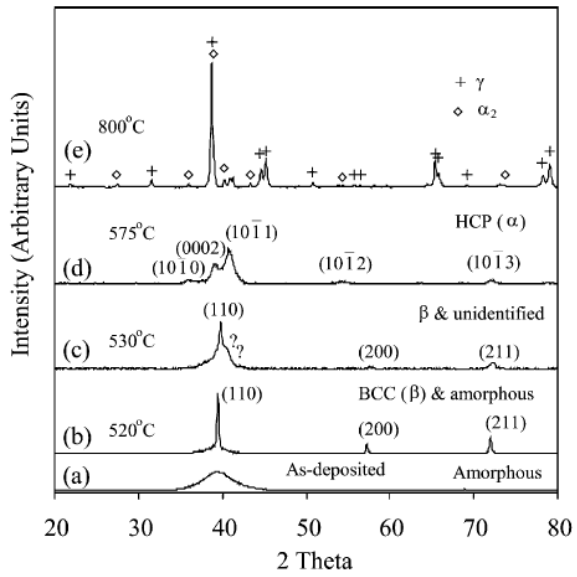


Figure I. 27 : Diffractogramme DRX de l'alliage Al-Ti avant et après traitement thermique à différentes températures [166].

Ces résultats ont été confirmés par les analyses de diffraction électronique (SEAD) en transmission. Les images des différentes phases formées ont également été utilisées pour étudier l'évolution de la microstructure de l'alliage amorphe Al-Ti durant le traitement thermique **[50].** La figure 28 révèle cette évolution. Le traitement thermique à une température supérieure à 510°C et avec une vitesse de chauffage inférieure à 20°C/min montre l'apparition de la phase (β) dans la matrice amorphe, dont les grains constituant l'alliage possèdent une forme sphérique avec une taille moyenne de 90 nm (figure 28b). A une température de 600°C, une formation de la phase hexagonale (α) avec des grains ayant une taille moyenne de 100 nm et des joints peu définis a été obtenue, comme l'indique la figure 28c. Pour une température supérieure à 640°C, la phase hexagonale (α) se transforme en deux phases : hexagonale (α2) et quadratique (γ), caractérisées par des grains de taille moyenne de 150 nm, comme le montre la figure 28d.

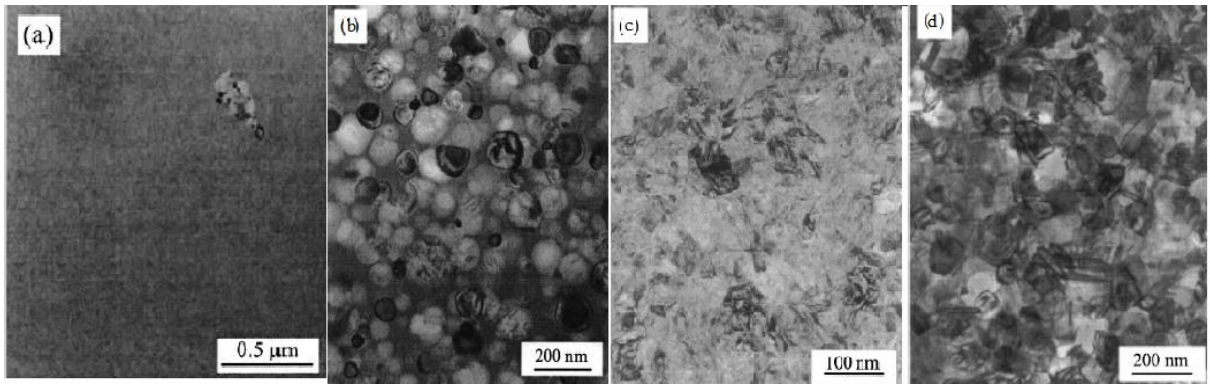


Figure I. 28: Evolution de la microstructure de l'alliage amorphe Al-Ti en couche mince en fonction de la température ($T_{ambiante}$ (a), 530°C (b), 575°C (c), 800°C (d)) [50]

De leur côté, Kim et al se sont intéressés à l'étude des propriétés électroniques de l'alliage amorphe AlTi et l'impact de la cristallisation sur sa résistivité électrique après un traitement thermique sous vide pendant 1h à différentes températures **[168].** Elaborés par la technique de pulvérisation cathodique en utilisant deux cibles composées (cible 1: 50 at.% Ti et 50 at.% Al, Cible 2 : 40 at.% Ti et 60 at.% Al), les revêtements amorphes $Ti_{37}Al_{63}$ et $Ti_{53}Al_{47}$ ont été caractérisés par les techniques DRX et MET pour confirmer l'état amorphe de ces revêtements et leur stabilité thermique et identifier les phases cristallines qui se forment à 500°C et 700°C. **Le tableau 8** regroupe les principaux résultats obtenus.

Tableau I. 8 : La stabilité thermique des alliages amorphes Ti37Al63 et Ti53Al47 et les phases cristallines formées après cristallisation [168]

	$Ti_{37}Al_{63}$	$Ti_{53}Al_{47}$
Stabilité thermique de la phase amorphe (°C)	< 400	< 600
Phases cristallines formées à 500°C	TiAl + $TiAl_2$	Amorphe + nano-cristallites non identifiés
Phases cristallines formées à 700°C	TiAl + $TiAl_2$	Ti_3Al + TiAl

La différence de composition entre deux revêtements fait que leur cristallisation dépend généralement du pourcentage atomique des éléments chimiques dans le matériau. En effet, la mobilité des atomes suite à l'agitation thermique dépend de la température et de la durée de recuit, ainsi que de leur diffusion pour former les phases cristallines, qui est liée à l'énergie d'activation de ces éléments **[169]**. Les phases cristallines formées après cristallisation sont compatibles avec le diagramme de phases de l'alliage binaire AlTi (voir figure 23) lorsque le système atteint l'équilibre thermodynamique.

La résistivité électrique de ces revêtements a été déterminée à l'aide de la méthode de mesure de quatre pointes (van der Pauw). Les figures 29a et 29b montrent la diminution de cette résistivité en fonction de la température de recuit de 220 μΩ.cm jusqu'à 110 μΩ.cm et 60 μΩ.cm après un recuit jusqu'à 700°C pour les amorphes $Ti_{37}Al_{63}$ et $Ti_{53}Al_{47}$, respectivement.

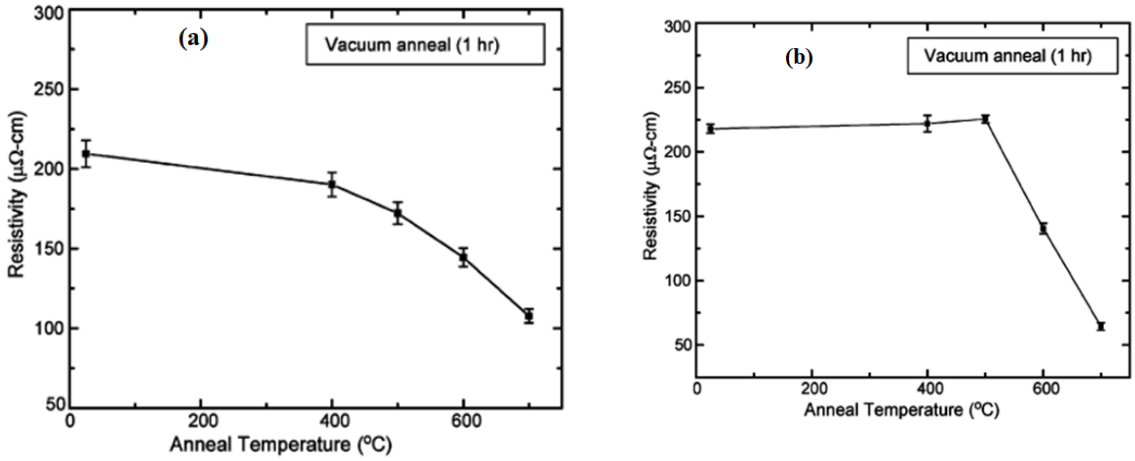


Figure I. 29 : Evolution de la résistivité électrique des alliages amorphes a) Ti37Al63 et b) Ti53Al47 en fonction de la température de recuit [169].

Kim et al ont expliqué la chute de la résistivité après un changement structural de l'état amorphe vers une cristallisation par la réduction des lacunes et des défauts à l'échelle atomique présents dans un matériau amorphe désordonné, qui bloquent la conduction électrique par le transfert fluide des porteurs de charges électriques (électrons), entraînant une résistivité élevée des revêtements amorphes **[170, 171].** Après cristallisation, l'arrangement atomique pour former les phases cristallines réduit ces défauts à l'échelle atomique, d'où la diminution de la résistivité. Le recuit à des températures plus élevées conduit à une réduction supplémentaire des défauts, même si ce traitement thermique n'introduit pas la formation de nouvelles phases. Néanmoins, dans le cas d'un revêtement multiphasé, le traitement thermique peut modifier la fraction volumique des phases existantes dans le revêtement, modifiant ainsi sa résistivité électrique totale. D'après la littérature, les intermétalliques TiAl, Ti_3Al et $TiAl_2$ possèdent des résistivités électriques différentes **[172, 173].**

VIII.1.2. Propriétés microstructurales, mécaniques et électrochimiques de l'alliage Al-Ti en couche mince

Dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques de l'aluminium, Sanchette et al ont poursuivi les travaux sur l'alliage Al-Ti en couche mince, élaboré par la technique de pulvérisation cathodique. En utilisant une cible composée, ils ont étudié les propriétés mécaniques et électrochimiques de cet alliage avec diverses compositions **[174, 175].**

Les figures 30a et 30b présentent les résultats obtenus de leurs travaux sur plusieurs alliages à base d'aluminium, parmi lesquels l'alliage AlTi. La microdureté de l'alliage Al-Ti en couche mince a été améliorée par l'incorporation progressive du titane pour atteindre une valeur maximale de 8 GPa pour une teneur de 37 at.%. Pour des teneurs en titane supérieures à 45 at.%, les propriétés mécaniques de l'alliage Al-Ti se dégradent, la dureté atteignant une valeur de 5 GPa pour une teneur de 80 at.%, indiquant que cette propriété dépend non seulement des éléments constituant le matériau, mais aussi de sa structure. Dans ce cas, on remarque que les valeurs les plus élevées de la dureté se trouvent au voisinage de la structure amorphe de l'alliage Al-Ti (voir figure 30a). Dans la même étude, Sanchette et al se sont intéressés au comportement électrochimique de l'alliage AlTi en solution NaCl et ont démontré que l'incorporation de titane améliore le potentiel d'abandon de l'alliage. La figure 30 (b) montre que, comparé à l'acier, cet alliage passe d'une protection sacrificielle (pour une teneur en titane inférieure à 30 at.%) à une protection cathodique en cas de contact galvanique. Ils ont expliqué cette transition par la formation de la structure amorphe qui anoblit et renforce le

revêtement grâce à la bonne homogénéisation des éléments aluminium et titane constituant le revêtement.

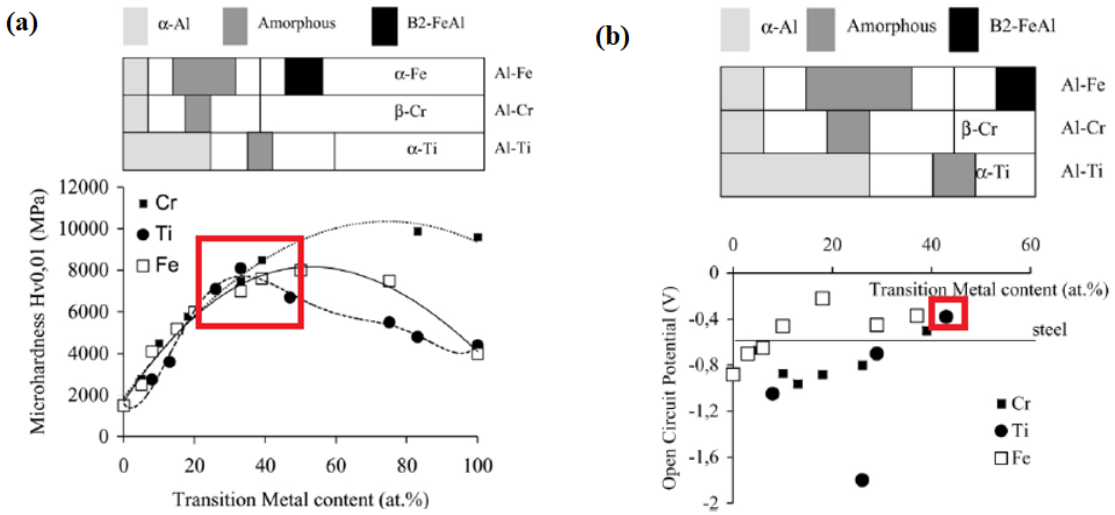


Figure I. 30 : Propriétés mécaniques (a) et électrochimiques (b) des alliages Al-X [174].

L'évolution de la microstructure et de la morphologie de l'alliage AlTi a également été étudiée. L'incorporation de titane a rendu le revêtement de plus en plus dense, comme l'indique la figure 31. Ce phénomène a été expliqué par l'effet de bombardement atomique du substrat, induit par l'ajout d'un élément (Ti) qui influence l'énergie cinétique des particules arrivant au substrat. Cela inclut les atomes du gaz plasmagène réfléchis, dont l'énergie et le flux dépendent du rapport de masse entre la masse atomique du matériau et celle de ce gaz **[176].** Donc, l'ajout de titane, un élément plus lourd que l'aluminium, augmente ce rapport de masse amplifiant par conséquent l'effet de bombardement atomique et conduisant à une densification du revêtement. On peut constater d'après la figure 31c que, pour une teneur en titane de 43 at.% correspondant à une structure amorphe, la coupe transversale analysée par la microscopie électronique à balayage (MEB) montre une morphologie hyperdense en l'absence totale d'une croissance colonnaire.

Pour résumer, les études précédentes ont confirmé l'état amorphe de l'alliage AlTi dans certaines conditions à l'aide des techniques de caractérisation avancées telles que la MET et la DRX. Cette structure amorphe se distingue par une stabilité thermique à des températures supérieures à 400°C, tout en offrant également un bon compromis entre des propriétés mécaniques robustes et une protection cathodique lors d'un couplage galvanique. Elle se caractérise en plus par une morphologie dense et homogène. Ces caractéristiques font de cette structure un candidat promoteur pour servir comme barrière à l'hydrogène et à la corrosion en

exploitant ces propriétés ainsi que d'autres propriétés intrinsèques des éléments qui la composent, citées dans les précédents paragraphes. Par conséquent, nous proposons d'utiliser cet alliage comme revêtement de base dans notre étude, en tirant parti de tous ces avantages malgré les contraintes liées aux techniques de dépôt PVD.

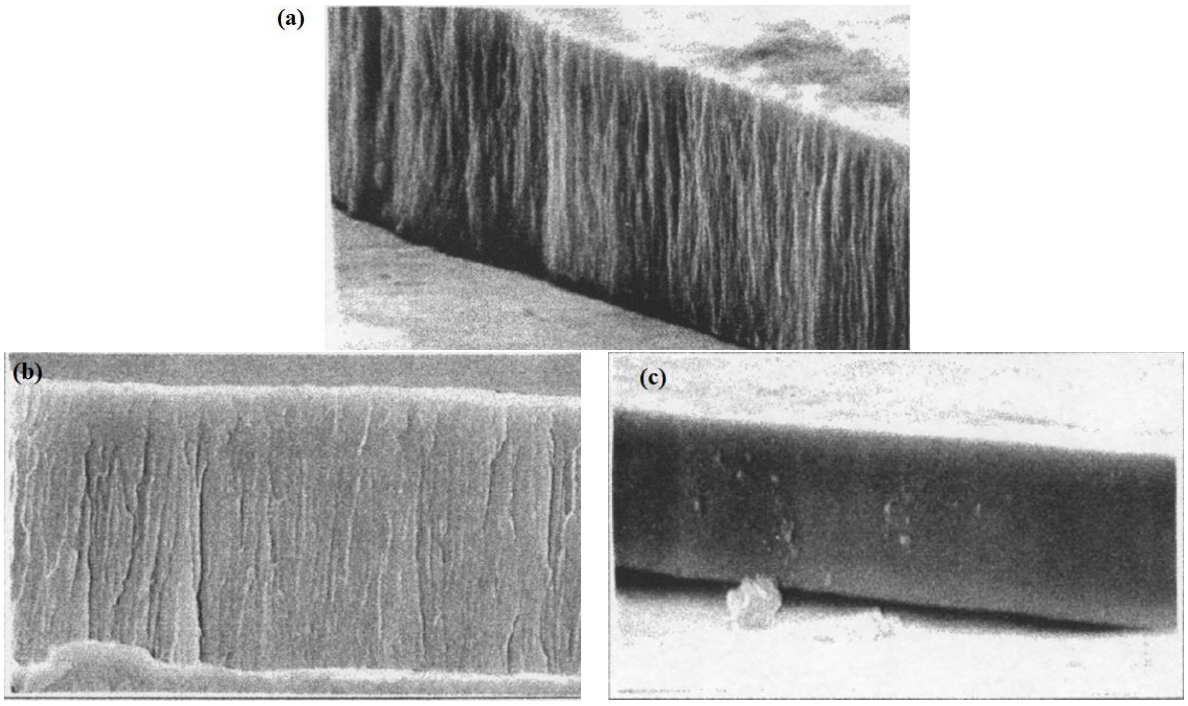


Figure I. 31 : Coupe-transversale de l'alliage Al-Ti avec différentes teneurs en titane : a) 3,5 at.%, b) 10 at. % et c) 43 at. % [174].

IX. Objectifs de la thèse

Cette thèse se concentre sur l'amélioration des propriétés de protection face à l'hydrogène et à la dégradation par corrosion d'un revêtement à base d'aluminium et de titane élaboré par la technique de pulvérisation cathodique magnétron PVD en y intégrant une faible teneur en tungstène. Inspiré des travaux antérieurs de Zhao et al **[120]**, qui avait démontré l'intérêt de l'ajout du tungstène par implantation dans des matériaux massifs et les travaux de Nemanic et al **[122]**, qui ont montré une bonne performance des revêtements de tungstène pur face à l'hydrogène, cette recherche vise à élaborer un nouvel alliage en couche mince doté des caractéristiques nécessaires pour agir comme une barrière efficace contre l'hydrogène. En privilégiant une structure amorphe, l'approche scientifique vise à éliminer les sites classiques de diffusion de l'hydrogène ainsi que les défauts de cristallinité qui peuvent impacter sa performance comme les joints de grains, les dislocations et les lacunes. Par une incorporation contrôlée de tungstène, le revêtement amorphe PVD en couche mince sera soumis à des analyses physico-chimiques pour évaluer les effets de ce dopage sur la structure, la microstructure, la stabilité thermique, les propriétés mécaniques et surfaciques des revêtements. Ensuite, des essais en conditions réelles, exposant le revêtement à l'hydrogène et à un milieu corrosif, permettront d'évaluer l'efficacité de l'ajout de tungstène et de comprendre comment son incorporation améliore sa réponse face à la diffusion de l'hydrogène et la dégradation par corrosion en deuxième lieu. Parallèlement, une étude comparative des propriétés physico-chimiques et des performances face à la corrosion des structures amorphes et cristallines pour des revêtements ayant les mêmes compositions chimiques sera réalisée. La figure 32 présente le plan de thèse en illustrant la démarche expérimentale d'élaboration et de caractérisations physico-électro-chimiques des revêtements Al-Ti-(W).

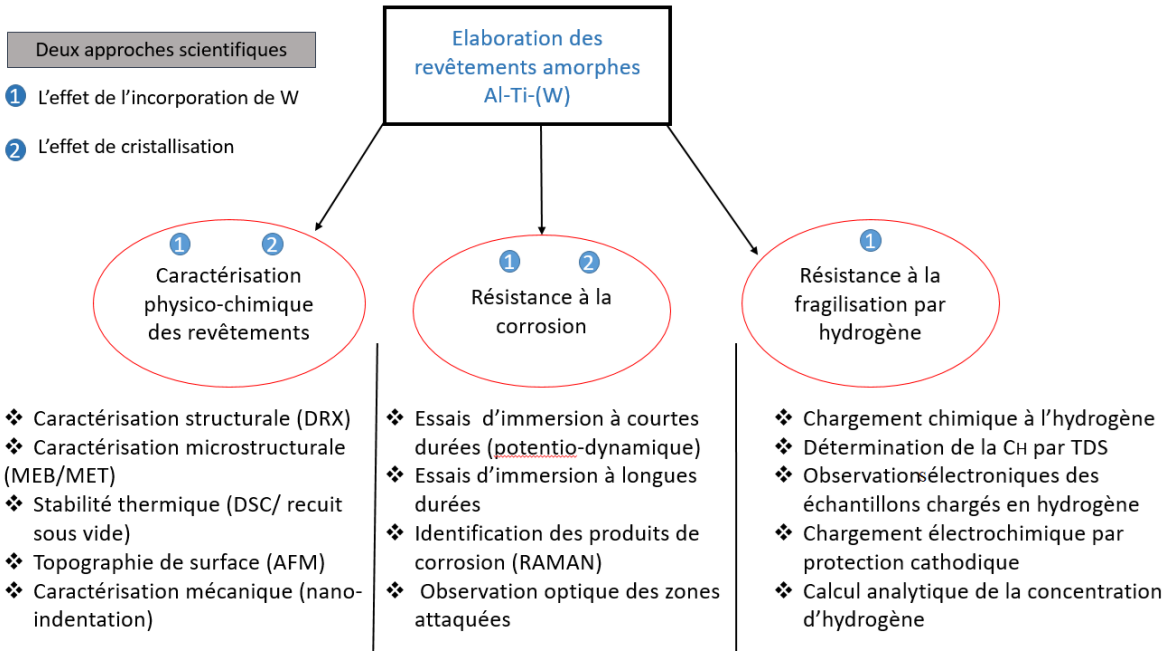


Figure I. 32: Illustration schématique du plan de thèse : Démarche expérimentale d'élaboration et caractérisations physico-électro-chimiques des revêtements Al-Ti-(W).

X. Références bibliographiques

[1] Paulo Emilio V. de Miranda, Science and engineering of hydrogen-based energy technologies, 2018, chapter 1, 1-38.

[2] Our World in Data, OWID, https://ourworldindata.org/energy-production-and-changingenergy-sources/.

[3] BP, Statistical Review of World Energy, https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/Excel/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-Underpinning-data.xlsx.

[4] International Energy Agency, IEA e Headline Energy Data, (2017), http://www.iea.org/ media/statistics/IEA_HeadlineEnergyData_2017.xlsx.

[5] M. Pascal, M. Corso, O. Chanel, C. Declercq, C. Badaloni, G. Cesaroni, S. Henschel, K. Meister, D. Ha-luza, P. Martin-Olmedo, S. Medina, "Assessing the public health impacts of urban air pollution in 25 Euro-pean cities: Results of the Aphekom project"; Science of the Total Environment, 2013, Vol.449, 390-400.

[6] P.E.V. de Miranda, E.S. Carreira, U.A. Icardi, G.S. Nunes, Brazilian hybrid electric-hydrogen fuel cell bus: Improved on-board energy management system international journal of hydrogen energy, 2017, Vol.42, 13949-13959.

[7] World scientists' warning to humanity, 1992, MA02238-9105, 3 pages, https://www.ucsusa.org/resources/1992-world-scientists-warning-humanity.

[8] Ripple, W. J.; Wolf, C; Newsome, T. M.; Galetti, M.; Alamgir, M.; Crist, E.; Mahmoud, M. I.; Laurance, W. F.; 15,364 scientist signatories from 184 countries. World Scientists' Warning to Humanity: A Second Notice. BioScience, 2017, Vol.67, 1026-1028.

[9] Abdalla, A. M.; Hossain, S.; Nisfindy, O. B.; Azad, A. T.; Dawood, M.; Azad, A. K. Hydrogen Production, Storage, Transportation and Key Challenges with Applications: A Review. Energy Conversion and Management, 2018, Vol.165, 602-627.

[10] Bryan Pivovar, Neha Rustagi, and Sunita Satyapal, Hydrogen at Scale (H2@Scale): Key to a Clean, Economic, and Sustainable Energy System, the Electrochemical Society Interface, 2018, Vol.27, 47-52.

[11] Christina Wulfand, Martin Kaltschmitt, Hydrogen Supply Chains for Mobility—Environmental and Economic Assessment, sustainability, 2018, Vol.10, 1699-1725.

[12] J. Capelle, Thesis, Étude de la nocivité d'un défaut de type éraflure sur une conduite destinée au transport de gaz naturel Soumise à une pression d'hydrogène, Lorraine University, 2008.

[13] Hydrogen - element information, properties and uses, Royal society and chemistry, https://www.rsc.org/periodic-table/element/1/hydrogen.

[14] Mazloomi, K.; Gomes, C. Hydrogen as an Energy Carrier: Prospects and Challenges. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, Vol.16, 3024-3033.

[15] Züttel, A.; Remhof, A.; Borgschulte, A.; Friedrichs, O. Hydrogen: The Future Energy Carrier. Philosophical Transactions of the Royal Society. A, 2010, Vol.368, 3329-3371.

[16] Astbury, G. R. A Review of the Properties and Hazards of Some Alternative Fuels. Process Safety and Environmental Protection, 2008, Vol.86, 397-414.

[17] Moradi, R. Groth, K. M. Hydrogen Storage and Delivery: Review of the State of the Art Technologies and Risk and Reliability Analysis. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, Vol.44, 12254-12269.

[18] Durbin, D. J.; Malardier-Jugroot, C. Review of Hydrogen Storage Techniques for on Board Vehicle Applications. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, Vol.38, 14595-14617.

[19] Aria, Ministry of ecology, energy, sustainable development, town, and country planning, Accidentology involving Hydrogen, 2001, https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/wp-content/files_mf/SY_hydrogen_GB_2009.pdf

[20] M.S. Ali, M. S. Hossain. Khan, R. A. Tuhin, M. A. Kabir, A. K. Azad, O. Farrok, Hydrogen energy storage and transportation challenges: A review of recent advances, Hydrogen Energy conversion and management. Energy Conversion and Management, 2024, Chapter.9, 255-287.

[21] H. Li, R. Niu, W. Li, H. Lu, J. Cairney, Hydrogen in pipeline steels: Recent advances in characterization and embrittlement mitigation, Journal of Natural Gas science and engineering, 2022, Vol.105, 104704.

[22] N. Rambhujun, M. Saad salman, T. Wang, C. Pratthana, Renewable hydrogen for chemical industry, MRS energy ans sustainability, 2020, Vol.33, 1-16.

[23] S. Singh, S. Jain, Venkateswaran PS, A. K. Tiwari, Mansa R. Nouni, V. Jitendra K. Pandey, S. Goel, Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, Vol.51, 623-633.

[24] David Parraa, Luis Valverde, F. Javier Pino, Martin K. Patel, A review on the role, cost and value of hydrogen energy systems for deep decarburization, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, Vol.101, 279-294.

[25] B. Johnston, M. C. Mayo, A. Khare. Hydrogen: the energy source for the 21st century, technovation, 2005, Vol.25, 569-585.

[26] D. Alwazeer, A. Cigdem, Use of molecular hydrogen in agriculture field, Turkish journal of agriculture, 2022, Vol.16, 14-20.

[27] Oriani, R.A. the Physical and Metallurgical Aspects of Hydrogen in Metals, Fourth International Conference on Cold Fusion, 1993, MN 55455,612-625, 5862

[28] Zhang, G.; Yukawa, H.; Watanabe, N.; Saito, Y.; Fukaya, H.; Morinaga, M.; Nambu, T.; Matsumoto, Y. Analysis of Hydrogen Diffusion Coefficient during Hydrogen Permeation through Pure Niobium. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, Vol.33, 4419-4423.

[29] M. I. Luppo, J. O. Garcia, The influence of microstructure on the trapping and diffusion of hydrogen in a low carbon steel, Corrosion science, 1991, Vol.32, 1125-1136.

[30] P. Guiraldenq, diffusion dans les métaux, technique pour l'ingénieur, 1994, M55 V3.

[31] H. Jürgen Grabke, E. Riecke, Absorption and diffusion of hydrogen in steels, Journal of material technology, 2000, Vol.34, 331-342.

[32] He, Y.; Li, Y.; Chen, C.; Yu, H. Diffusion Coefficient of Hydrogen Interstitial Atom in α-Fe, γ-Fe and ε-Fe Crystals by First-Principle Calculations. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, Vol.42, 27438-27445.

[33] Jiang, D. E.; Carter, E. A. Diffusion of Interstitial Hydrogen into and through Bcc Fe from First Principles. Phys. Rev, 2004, Vol.70, 6-1.

[34] Xie, D.; Li, S.; Li, M.; Wang, Z.; Gumbsch, P.; Sun, J.; Ma, E.; Li, J.; Shan, Z. Hydrogenated Vacancies Lock Dislocations in Aluminium. Nature Communucations, 2016, 7, 13341.

[35] Moriani; Palumbo; Tosti; Santucci; Pozio; Trequattrini; Paolone. An Innovative Procedure to Evaluate the Hydrogen Diffusion Coefficient in Metals from Absorption Measurements. Energies, 2019, Vol.12, 1652-1665.

[36] Forcey, K. S.; Ross, D. K.; Simpson, J. C. B.; Evans, D. S. Hydrogen Transport and Solubility in 316L and 1.4914 Steels for Fusion Reactor Applications. Journal of Nuclear Materials, 1988, Vol.160, 117-124.

[37] Bhadeshia, H. K. D. H. Prevention of Hydrogen Embrittlement in Steels. ISIJ International, 2016, Vol.56, 24-36.

[38] Ishikawa, T.; McLellan, R. B. The Diffusivity of Hydrogen in Aluminum. Acta Metallurgical, 1986, Vol.34, 1091-1095.

[39] Taxak, M.; Kumar, S.; Kalekar, B. B.; Krishnamurthy, N. Effect of Nickel Addition on the Solubility of Hydrogen in Tantalum. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, Vol.38, 7561-7568.

[40] Yan, E.; Sun, L.; Xu, F.; Xu, D.; Qiu, S.; Xiang, C.; Zhang, H.; Sun, Y. Changes in Microstructure, Solidification Path and Hydrogen Permeability of Nb–Hf–Co Alloy by Adjusting Hf/Co Ratio. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, Vol.41, 1391-1400.

[41] Kim, K. H.; Park, H. C.; Lee, J.; Cho, E.; Lee, S. M. Vanadium Alloy Membranes for High Hydrogen Permeability and Suppressed Hydrogen embrittlement, Scripta Materialia, 2013, Vol.68, 905-908.

[42] M. Nabilek, Fabrication methods for bulk amorphous alloys, Alloy materials and their allied applications, 2020, Chapter1.

[43] Kiuchi, K.; McLellan, R. B. The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron, Acta metallurgica, 1983, Vol.31, 961-984.

[44] Choo, W. Y.; Lee, J. Y. Thermal Analysis of Trapped Hydrogen in Pure Iron. Metall Trans A, 1982, Vol.13, 135–140.

[45] Lee, K. Y.; Lee, J.-Y.; Kim, D. R. A Study of Hydrogen-Trapping Phenomena in AISI 5160 Spring Steel. Materials Science and Engineering, 1984, Vol.67, 213-220.

[46] Pressouyre, G. M.; Bernstein, I. M. A Quantitative Analysis of Hydrogen Trapping. Metall Trans A, 1978, Vol.9, 1571-1580.

[47] Lynch, S. Hydrogen Embrittlement Phenomena and Mechanisms. Corrosion Reviews, 2012, Vol.30, 105-123.

[48] Moody, N. R.; Perra, M. W.; Robinson, S. L. Hydrogen Pressure and Crack Tip Stress Effects on Slow Crack Growth Thresholds in an Iron-Based Superalloy. Scripta Metallurgica.1988, Vol.22, 1261-1266.

[49]Symons, D. M. A Comparison of Internal Hydrogen Embrittlement and Hydrogen Environment Embrittlement of X-750. Engineering Fracture Mechanics. 2001, Vol.68, 751-771.

[50] Senkov, O. N.; Uchic, M. D. Microstructure Evolution during Annealing of an Amorphous TiAl Sheet. Materials Science and Engineering: A, 2003, Vol.340, 216-224.

[51] Lépinoux, J., Mazière, D., Pontikis, V, Saada, G, Multiscale Phenomena in Plasticity: From Experiments to Phenomenology, Modelling and Materials Engineering, Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2000, Vol.367, 529.

[52] ASM International Handbook, Alloy Phase diagrams, the materials information company, 1992**,** Vol.3.

[53] L. B. Pfeil, The Effect of Occluded Hydrogen on the Tensile Strength of Iron, The royal society publishing, 1926, Vol.112, 182-195.

[54] IAN M. Robertson, P. Sofronis, A. Nagao, M. L. Martin, S. Wang, D.W. Gross, K. E. Nygren, Hydrogen embrittlement understood, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, 2015,Vol.46b, 1085-1103.

[55] Djukic, M. B.; Bakic, G. M.; Sijacki Zeravcic, V.; Sedmak, A.; Rajicic, B., The synergistic action and interplay of hydrogen Embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion, Engineering Fracture Mechanics, 2019, Vol.216, 106528.

[56] Robertson, I. M., Sofronis, P., Nagao, A., Martin, M. L., Wang, S.; Gross, D. W.; Nygren, K. E. Hydrogen Embrittlement Understood. Metall Mater Trans A, 2015, Vol.46, 2323–2341.

[57] S.P. Lynch, N,R, Moody, A.W. Thompson, Mechanisms of hydrogen assisted cracking, A review in hydrogen effects on materials behavior and corrosion deformation interactions, 2003.

[58] T. C. lee, I. M. Robertson, H. K. Birnbaum, An Hven in situ deformation study of nickel doped with sulfur, Acta-Matallurgica, 1989, Vol.37, 407-415.

[59]C.D. Beachem, a New Model for Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen "Embrittlement"), Metallurgical transactions, 1972, Vol.3, 441-455.

[60] H. K. Birnbaum, P. Sofronis, Hydrogen-enhanced localized plasticity--a mechanism for hydrogenrelated fracture, Materials Science and Engineering, 1994, Vol.176, 191-202.

[61] H. K. Birnbaum, I.M Robertson, P. Sofronis, hydrogen effects on plasticity, in Multiscale phenomena in plasticity, 2000, Vol.367, 367-381.

[62] I. M. Roberston, the effect of hydrogen on dislocation dynamics, Engineering fracture mechanics, 2001, Vol.68, 671-692.

[63] A. Barnoush, H. Vehoff, Electrochemical nanoindentation: A new approach to probe hydrogen/deformation interaction, Scripta Materialia, 2006, Vol.55, 195-198.

[64] May L. Martin, Jamey A. Fenske, Grace S. Liu, Petros Sofronis, Ian M. Robertson, On the formation and nature of quasi-cleavage fracture surfaces in hydrogen embrittled steels, Acta Materialia, 2011, Vol.59, 1601-1606.

[65] S. Wang, May L. Martin, P. ofronis, S. Ohnuki, N. Hashimoto, Ian M. Robertson, Hydrogen-induced intergranular failure of iron, Acta Materialia , 2014, Vol.69, 275-282.

[66] S. Lynch, Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms, Corrosion review, 2012, Vol.30, 105-123.

[67] J.A. Clum, the role of hydrogen in dislocation generation in iron alloys, Scripta Metallurgica, 1975. Vol.9, 51-58.

[68] G. Lu, Q. Zhang, N. Kioussis, Hydrogen enhanced local plasticity in aluminum: an ab-initio study, physics review letter, 2001, Vol.87, 095501-1-095501-4.

[69] S. P. Lynch Environmentally assisted cracking, overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process, Acta Materalia, 1988, Vol.36, 2639-2661.

[70]S.P. Lynch, Metallographic contributions to understanding mechanisms of environmentally assisted cracking, Metallography, 1989, Vol.23, 147-171.

[71] M. Nagumo, K. Ohta, H. Saitoh, Deformation induced defects in iron revealed by thermal desorption spectroscopy, scripta Materalia, 1999, Vol.40, 313-319.

[72] A. oudriss, J. Creus, J. bouhattate, X. Feaugas, Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel, Acta Materialia, 2012, Vol.60, 6814-6828.

[73] M. Nagumo, K. Takai, Acta materalia, the predominant role of strain-induced vacancies in hydrogen embrittlement of steels: overview, Acta Materialia, 2019, Vol.165, 722-733.

[74] T, Neeraj, R. Srinivasan, J.Li, Hydrogen embrittlement of ferritic steels: observations on deformation microstructure, nanoscale dimples and failure by nanovoiding, Acta Materalia, 2012, Vol.60, 5160-5171.

[75] W. Gerberich, D. Stauffer, P. Sofronis, Effects of hydrogen on materials, ASM international, Materials Park, 2009, 38

[76] Sang-In Lee, Ji-Min Lee, Seung-Yong Leea, Han-Jin Kim, Tensile and fracture behaviors of austenitic high-manganese steels subject to different hydrogen embrittlement test methods, Materials science and engineering, 2019, Vol.766, 138367.

[77] Emilio Martínez-Pañedaa, Zachary D. Harrisb , Sandra Fuentes-Alonso, On the suitability of slow strain rate tensile testing for assessing hydrogen embrittlement susceptibility, Corrosion science, 2020, Vol.163, 108291.

[78] N.E. Nanninga, Y.S. Levy, E.S. Drexler, R.T. Condon, A.E. Stevenson, A.J. Slifka, Comparison of hydrogen embrittlement in three pipeline steels in high-pressure gaseous hydrogen environments, corrosion science, Pages 1-9, V59, (2012).

[79] D. Delafosse, T. Magnin, "Hydrogen induced plasticity in stress corrosion cracking of engineering systems", Engineering Fracture Mechanics, 2001, Vol.68, 693-729.

[80] Sandeep Kumar Dwivedi, Manish Vishwakarma, Effect of hydrogen in advanced high strength steel materials, International journal of Hydrogen energy, 2019, Vol.44, 28007-28030.

[81]E.V. Chatzidouros, A. Traidia, R.S. Devarapalli, D.I. Pantelis, T.A. Steriotis, M. Jouiad,E ffect of hydrogen on fracture toughness properties of a pipeline steel under simulated sour service conditions, International journal of Hydrogen energy, 2018, Vol.43, 5747-5759.

[82] L. Coudreuse, A. Ponsot, P. Bocquet, Fracture mechanic concepts in the case of hydrogen charged materials, 1994, 19-21.

[83] K. Kussmaul et al, "Fracture mechanical behaviour of the steel 15 MnNi 63 in argon and in high pressure hydrogen gas with admixtures of oxygen", International journal of Hydrogen energy, 1998, Vol.23, 577-582.

[84] A. Pradhan, M. Vishwakarma, S. Dwivedi, A review: The impact of hydrogen embrittlement on the fatigue strength of high strength steel, Materialstoday proceedings, 2020, Vol.26, 3015-3019.

[85] Y. Murakami, T. Kanezaki, Y. Mine, S. Matsuoka, Hydrogen Embrittlement Mechanism in Fatigue of Austenitic Stainless Steels, Metallurgical and Materials transactions A, 2008, Vol.39, 1327-1339.

[86] Joseph A. Ronevich, Christopher R. D'Elia, Michael R. Hill, Fatigue crack growth rates of X100 steel welds in high pressure hydrogen gas considering residual stress effects, engineering fracture mechanics, 2018, Vol.194, 42-51.

[87] J. Ćwiek, Prevention methods against hydrogen degradation of steel, Journal of achievements in Materials and manufacturing engineering, 2010, Vol.43, 214-221.

[88]R.I.M. Asri, W.S.W. Harun, M. Samykano, N.A.C. Lah, S.A.C. Ghani, F. Tarlochan, M. R. Raza Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review, Materials Science and Engineering: C, 2017, Vol.77, 1261-1274.

[89] C.L. Ma, T. Takasugi and S. Hanada, Suppression of environmental embrittlement of Ni, (Si,Ti) alloys by shot peening, Scripta Materalia, 1996, Vol.34, 1131-1138.

[90] E. Agyenim-Boateng, S. Huang, J. Shenga, G. Yuan, Z. Wang, J. Zhou, A. Feng Influence of laser peening on the hydrogen embrittlement resistance of 316L stainless steel, Surface and coating technology, 2017, Vol.328, 44-53.

[91] S. Bonagani, Vishwanadh B, S. Tenne, Naveen Kumar, Vivekanand Kain, Influence of tempering treatments on mechanical properties and hydrogen embrittlement of 13 wt% Cr martensitic stainless steel, International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2019, Vol.176, 103969.

[92] Y. Wang, S. Hu, Y. Li, G. Cheng, Improved hydrogen embrittlement resistance after quenching tempering treatment for a Cr-Mo-V high strength steel, International journal of hydrogen energy, 2019, Vol.44, 29017-29026.

[93] L. Caballero, J. M. Atienza, M. Elices, Thermo-Mechanical Treatment Effects on Stress Relaxation and Hydrogen Embrittlement of Cold-Drawn Eutectoid Steels, Metals and Materials international, 2011, Vol.17, 899-910.

[94] P. A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C. E. Weinell, Anticorrosive coatings: a review, Journal of coatings technology and research, 2009, Vol.6, 135-176.

[95] C. Villardi de oliveira, A. Alhussein, J, Creus, F. Schuster, Bifunctional TiO_2/AlZr Thin Films on Steel Substrate Combining Corrosion Resistance and Photocatalytic Properties, coatings, 2019, Vol.9, 564.

[96] M. Wetegrove, M. Jazmin Duarte, K. Taube, M. Rohloff, H. Gopalan, C. Scheu, G. Dehm, A. Kruth, Preventing Hydrogen Embrittlement: The Role of Barrier Coatings for the Hydrogen Economy, hydrogen, 2023, Vol.4, 307-322.

[97] Kaady, E.; Habchi, R.; Bechelany, M.; Zgheib, E.; Alhussein, A. Effect of Al2O3, ZnO and TiO2 Atomic Layer Deposition Grown Thin Films on the Electrochemical and Mechanical Properties of Sputtered Al-Zr Coating. Coatings, 2023, Vol.13, 65.

[98] M. Zhu, S. Achache, M. Emo, A. Ramirez, J. Pierson, F. Sanchette, Influence of the nucleation surface on the growth of epitaxial Al_2O_3 thermal CVD films deposited on cemented carbides, Materials and Design, 2022, Vol.216, 110601.

[99] M. Zhu, S. Achache, P. Boulet, A. virfeu, J. Pierson, F. Sanchette, Effects of deposition parameters on the microstructure and mechanical properties of Ti(C, N) produced by moderate temperature Chemical deposition (MT-CVD) on cemented carbides, Vacuum, 2022, Vol.195, 110650.

[100] K. Aouadi, C. Nouveau, A. Besnard, M. Charfa, R. souli, Influence of substrate bias voltage on corrosion and wear behavior of physical vapor deposition CrN coatings, Journal of materials engineering and performance ,2019, Vol.28, 1-11.

[101] R. Heimann, Thermal spraying of silicon nitride coatings using highly accelerated precursor powder particles, Surface and Coating technology, 2010, Vol.205, 943-948.

[102] J. Matejicek, J. Vaverka, V. Nemanic, Characterization of less common nitrides as potential permeation barriers. Fusion Engineering and Design, 2019, Vol.139, 74-80.

[103] M. Tamura, M. Noma, M. Yamashita, Characteristic change of hydrogen permeation in stainless steel plate by BN coating, Surface and coating technology, 2014, Vol.260, 148-154.

[104] V. Nemanic, P. Mcguiness, N. Daneu, Hydrogen permeation through silicon nitride films, journal of alloys and compounds, 2012, Vol.539, 184-189.

[105] T. Hernandez, A. Morono, F.J, Sanchez, C. Maffiotte, Study of deuterium permeation, retention, and desorption in SiC coatings submitted to relevant conditions for breeder blanket applications: thermal cycling effect under electron irradiation and oxygen exposure, Journal of nuclear materials, 2021, Vol.557, 153219.

[106] K.S. Forcey, A. Perujo, F. Reiter, The formation of tritium permeation barriers by CVD, Journal of nuclear materials, 1993, Vol.200, 417-420.

[107] K. Shi, S. Xiao, Q. Ruan, H. Wu, G. Chen, C. Zhou, hydrogen permeation behavior and mechanism of multi-layred graphene coatings and mitigation of hydrogen embrittlement of pipe steel, Applied surface science, 2022, Vol.573, 151529.

[108] D. Levchuk, F. Koch, H. Maier, H. Bolt, Deutrium permeation through Eurofer and alumina coated Eurofer, Journal of nuclear materials, 2004, Vol.328, 103-106.

[109] H. Nakamura, K. Isobe, M. Nakamichi, T. Yamanichi, Evaluation of deuterium permeation reduction factor of various coatings deposited on ferritic/Martensitic steels for development of tritium permeation barrier, Fusion engineering and design, 2010, Vol.85, 1531-1536.

[110] D. He, X. Liu, C. Zhang, Preparation of Cr203 film by MOCVD as hydrogen permeation barrier, Fusion engineering and design, 2014, Vol.89, 35-39.

[111] T. Chikada, A. Suzuki, F. Koch, H. Maier, T. Terai, Fabrication and deuterium permeation properties of erbia-metal multilayer coatings, Journal of nuclear materials, 2013, Vol442, S592-S596.

[112] D. Liu, T. Yang, Y. Liu, Thermal shock and tritium resistance of SiO2 coating on the inner wall of 316L stainless steel pipeline, Vacuum, 2021, Vol.185, 110032.

[113] G. Zhang, S. Dou, Y. Lu, Y. Shi, X. Lai, X. Wang, Mechanisms for adsorption, dissociation and diffusion of hydrogen in hydrogen permeation barrier of αAl_2O_3: the role of crystal orientation. International Journal of hydrogen Energy, 2014, Vol.38, 1157-1165.

[114] Y. Liu, S. Huang, J. Ding, Y. Yang, J. Zhao, Vanadium carbide coating as hydrogen permeation barrier: a DFT study, International Journal of hydrogen energy, 2019, Vol.44, 6093-6102.

[115] K. Aouadi Thèse, Développement d'une nouvelle génération de revêtements ultra-durs. Etude de leur comportement tribologique et anticorrosif, 2017.

[116] A. Zairi, Thèse, Elaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : propriétés mécaniques et tribologiques, 2013.

[117] E. Petrovicova, L. S. Schadler, Thermal spraying of polymers, International materials reviews, 2002, Vol.47, 169-190.

[118] NC. Menon AM. Kruizenga, KJ. Alvine, C. San Marchi, A. Nissen, K. Brooks, Behaviour of polymers in high pressure environments as applicable to hydrogen infrastructure, Pressure vessels and piping conference, 2016.

[119] J.K. Jung, IG. Kim, K. Kim, Evaluation of hydrogen permeation characteristics in rubbery polymers. Current Applied Physics, 2021, Vol.21, 43-49.

[120] J. Zhao, Z. Jiang, C. Lee, effects of tungsten on the hydrogen embrittlement behavior of microalloyed steels, Corrosion science, 2014, Vol.82, 380-391.

[121] RH. Jones, G.J. Thomas, Materials for the hydrogen economy, CRC Press, 2007, Vol.1, 352.

[122] V. Nemanic, B. Zajec, D. Dellasega, M. Passoni, Hydrogen permeation through disordered nanostructured tungsten films. Journal of Nuclear Materials, 2012, Vol.429, 92-98.

[123] H. Kim, BN. Popov, K.S. Chen, comparison of corrosion resistance and hydrogen permeation properties of Zn-Ni, Zn-Ni-Cd and Cd coatings on low carbon steel, corrosion science, 2003, Vol.45, 1505-1521.

[124] A. baptista, F.J. G. Silva, J. Porteiro, on the physical vapor deposition (PVD): Evolution of magnetron sputtering processes for industrial applications, Procedia manufacturing, 2018, Vol.17, 746-757.

[125] M. Ritala, M. Leskila, Chapter 2, Atomic layer deposition, Handbook of thin films, 2002, Vol.1, 103-159.

[126] W. Dahmeni, thèse, Techniques des dépôts des couches minces, Université Ibn Khaldoun de Tiaret, 2019. Chapitre 2.

[127] E. Bauer, I. Zeitschrift, Phânomenologische Theorie der Kristallabscheidung of Oberflâchen, Fur Krist, 1958, Vol.110, 372-394.

[128] J.A. Thornton, high rate thick film Growth, Annuel reviews Material science, 1977, Vol.7, 239-260.

[129] A. Anders, A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, thin solid films, 2010, Vol.518, 4087-4090.

[130] P. Duwez, R. H. willens, W. Klement, 'Non-Crystalline structure in solidified Gold-silicon Alloys, Nature, 1960, Vol.187, 869-870.

[131] H.W. Kui, A. L. Greer, D. Turnbull, formation of bulk metallic glass by fluxing, Applied physics letter, 1984. Vol.45, 615-616.

[132] J. F. LÖffler. Bulk metallic glasses, Intermetallics, 2003, Vol.11, 529-540.

[133] G. Kumar, A. Desai, J. Schroers, Bulk metallic glass, the smaller the better, Advanced Materials, 2010, Vol.23, 461-476.

[134] H.J. Leamy, A.G. Dirks, Columnar microstructure in vapor deposition thin films, Thin solid films, 1977, Vol.47, 219-233.

[135] C.A.C. Souza, J.E. May, A.T. Machado. Preparation of Fe-Cr-P-Co amorphous alloys by electrodeposition, Surface and coating technology, 2005, Vol.190, 75-82.

[136] A. Etiemble, C. Der. Loughian, M. Apreutesei, Innovative Zr-Cu-Ag thin film metallic glass deposed by magnetron PVD sputtering for antibacterial applications, Journal of alloys and compounds, 2017, Vol.707, 155-161.

[137] H. J. Jun, K. S. Lee, Y. W. Chang, deformation behavior and formability of Ti-Zr-Ni-Be bulk metallic glass within supercooled liquid region, Intermetallics, 2010, Vol.18, 1537-1543.

[138] V. N. Novikov, A. P. Sokolov, Correlation of fragility and Poisson's ratio: difference between metallic and nanometallic glass formers, Physical review, 2006, Vol.74, 064203.

[139] L. Deng, A. Gebert, L. Zhang, Mechanical performance and corrosion behavior of Zr-based bulk metallic glass produced by selective laser melting, Materials and design, 2020, Vol.189, 108532.

[140] N. Sohrabi, J. Jhabvala, G. Kurtuldu, Additive manufacturing of a precious bulk metallic glass, Applied Materials today, 2021, Vol.24, 101080.

[141] A. F. Ashby, A.L. Greer, Metallic glasses as structural materials, Scripta Materalia, 2006, Vol.54, 321-326.

[142] J.P. Chu, J. C. Huang, J.S.C. Jang, Y.C. Wang, P.K. Liaw, Thin film metallic glasses: Preparations, Properties, and applications, Journal of the minerals, Metals and Materials society, 2010, Vol.62, 19-24.

[143] L. T. Chen, J. W. Lee, Y. C. Yang, B. S. Lou, C. L, Li, Microstructure, mechanical and anticorrosion property evaluation of iron-based thin film metallic glasses, Surface and coatings technology, 2014, Volume.260, 46-55.

[144] B. R. Braeckman, D. Depla, on the amorphous nature of sputtered thin film alloys, Acta Materialia, 2016, Vol.109, 323-329.

[145] G.O. Dubajic, thèse, Verres métalliques : conception, synthèse et caractérisation des propriétés magnétiques et de transport, Université de Bordeaux 1, 2008.

[146] C. Y. Chuang, C. Y. Liao, J. W. Lee, Electrochemical characterization of Zr-based thin film metallic glass in hydrochloric aqueous solution, Thin solid films, 2013, Vol.529, 338-341.

[147] C. W. Chu, J. S. C. Jang, S. M. Chiu, Study of characteristics and corrosion behavior for the Zr-based metallic glass thin film fabricated by pulse magnetron sputtering process, thin solid films, 2009, Vol.517, 4930-4933.

[148] X. Wei, C. Ying, J. Wu, H. Jiang, B. Yan, Fabrication, corrosion, and mechanical properties of magnetron sputtered Cu-Zr-Al metallic glass thin film, Materials, 2019, Vol.12, 414.

[149] P.T. Chiang, G.J. Chen, S. R. Jian, Effects of buffer layers on adhesion and antimicrobial properties of amorphous ZrAlNiCuSi films, Materials technology, 2012, Vol.27, 107-109.

[150] C. L. Chiang, J. P. Chu, F. X. Liu, P. K. Liaw, R. A. Buchanan, A 200 nm thick glass-forming metallic film for fatigue-property enhancements, Applied physics letters , 2006, Vol.88, 131902.

[151] Y.M. Kim, Intermetallic alloys based on gamma titanium aluminide, Journals of metals, 1989, Vol.41, 24-30.

[152] Y.M. Kim, Ordered intermetallic alloys, Part III: gamma titanium aluminides, Journals of metals, 1994, Vol.46, 30-39.

[153] J. Dai, J. Zhu, C. Chen, F. Weng, High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review, Journal of alloys and compounds, 2016, Vol.685, 784-798.

[154] P. J. Masset, F. Bleicher, R. Bortolloto, G. Geiger, A. Kolisch, Improvement of the resistance of titanium aluminides to environmental embrittlement, ECS transactions, 2013, Vol.50, 127.

[155] J. L. Murray, Calculation of the titanium-Aluminium diagram, Metallurgical transactions A, 1988, Vol.19, 243-247.

[156] K. Ameyama, O. Okada, K. Hirai, N. Nakabo, Microstructure of a Ti-45 mol % Al mechanical alloyed powder and its α ->γ Massive transformation during consolidation, Materials transactions, 1995, Vol.36, 269-275.

[157] J. Haider, S. Gnanarajan, J. B. Dunlop, Direct production of alloys based on titanium aluminides, Intermetallics, 2009, Vol.17, 651-656.

[158] V. Guther, M. Allen, J. Klose, H. Clemens, Metallurgical processing of titanium aluminides on industrial scale, Intermetallics, 2018, Vol.103, 12-22.

[159] H. Clemens, S. Mayer, Intermetallic titanium aluminides in aerospace applications-processing, microstructure and properties, 2016, Vol.33, 560-570.

[160] H. Yoshioka, Q. Yan, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, Passivity and breakdown on sputter-deposited Amorphous Al-early transition metal alloys in 1 M HCl at 30°C, Corrosion science, 1990, Vol.31, 349-354.

[161] Q. Yan, H. Yoshioka, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, The pitting corrosion of sputter-deposited amorphous Al-Ti alloys in neutral chloride-containing solution, Journal of non-crystalline solids, 1990, Vol.125, 25-31.

[162] E. Abe, M. Ohnuma, M. Nakamura, The structure of a new ε phase formed during the early stage of crystallization of Ti-48 at. % Al amorphous film, Acta Materalia, 1999, Vol.47, 3607-3616.

[163] F. H. Froes, O. N. Senkov, E. G. Baburaj, Materials science and technology, Synthesis of nanocrystalline materials, 2001, Vol.301, 44-53.

[164] R. M. Imayev, N. K. Gabdullin, G. A. Salishchlev, O. N. Senkov, Effect of grain size and partial disordering on ductility of Ti3Al in the temperature range of 20-600°C, Acta Materialia, 1999, Vol.47, 1809-1821.

[165] M. A. Morris, M. Boeuf, Grain-size refinement of γ-Ti-Al alloys: effect on mechanical properties, Materials science and engineering: A, 1997, Vol.224, 1-11.

[166] O. N. Senkov, M. D. Uchic, S. Menon, D. B. Miracle, Crystallisation kinetics an amorphous AlTi sheet produced by PVD, Scripta Materalia, 2002, Vol.46, 187-192.

[167] H. E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis, Analytical chemistry, 1957, Vol.29, 1702-1706.

[168] H. C. Kim, N. D. Theodore, K. S. Gadre, J. W. Mayer, T. L. Alford, Investigation of thermal stability, phase formation, electrical and microstructural properties of sputter-deposited titanium aluminide thin films, Thin solid films, 2004, Vol.460, 17-24.

[169] Chr. Herzig, T. Przeorski, Y. Mishin, Self-diffusion in γ-AlTi: an experimental study and atomic calculations, Intermetallics, 1999, Vol.7, 389-404.

[170] J. H. Mooji, Electrical conduction in concentrated disordered transition metal alloys, Applied and materials science, 1973, Vol. 17, 521-530.

[171] Y. Shirai, K. Masaki, T. Inoue, S.R. Nishitani, Electrical resistivity of LI2 trialuminides containing 3d transition element, Intermetallics, 1995, Vol.3, 381-388.

[172] J. G. Li, B. C. Wei, M. X. Pan, D. Q. Zhao, Y. G. Zhang, C. Q. Chen, The relationship between resistivity and temperature in ordered Ti3Al and AlTi intermetallic compounds single crystals, Materials science and engineering: A, 1999, Vol.268, 193-196.

[173] D. Veeraraghavan, U. Pilchowski, B. Natarajan, V. K. Vasudevan, equilibria and transformations in Ti-(25-52) at.% Al alloys studied by electrical resistivity measurements, Acta Materalia, 1998, Vol.46, 405-421.

[174] F. Sanchette, A. Billard, Main features of magnetron sputtered aluminium- transition metal alloy coatings, Surface and coatings technology, 2001, Vol.142, 218-224.

[175] F. Sanchette, A. Billard, C. Frantz, Mechanically reinforced and corrosion resistant sputtered amorphous aluminum alloy coatings, Surface and coatings technology, 1998, Vol.98, 1162-1168.

[176] H. Windischmann, Intrinsic stress in sputter-deposited thin films, solid state and materials science, 1992, Vol.17, 547-596.

CHAPITRE 2

Caractérisations physico-chimiques de l'alliage ternaire Al-Ti-(W)

I. Introduction

Ce chapitre est axé sur le développement d'un nouvel alliage ternaire Al-Ti-W élaboré par la technique de pulvérisation cathodique magnétron. La méthodologie de travail par l'optimisation des paramètres d'élaboration de l'alliage amorphe sera d'abord définie. Ensuite, une gamme de composition de l'alliage ternaire sera fixée. L'influence de l'incorporation de W dans l'alliage binaire amorphe Al-Ti sur la microstructure, la topographie de surface, les contraintes résiduelles ainsi que les propriétés mécaniques sera étudiée. La structure amorphe des alliages ternaires sera confirmée par différentes techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique en transmission (MET). La stabilité thermique du verre métallique Al-Ti-W en couche mince ainsi que les structures cristallines formées à hautes températures, leurs topographies de surface et leurs propriétés mécaniques sont également évaluées et analysées.

II. Elaboration des revêtements Al-Ti par pulvérisation cathodique magnétron

II.1. Technique d'élaboration des revêtements par PVD

L'élaboration des revêtements PVD Al-Ti et Al-Ti-(W) a été réalisée à l'aide d'une machine DEPHIS4. **La figure 1a** présente une image de l'enceinte de la machine qui dispose de 4 cathodes de forme circulaire ayant un diamètre de 20 cm sur lesquelles les cibles des matériaux choisis à pulvériser sont posées. L'enceinte contient également un cache-cible, comme indique la **figure 1b**, utilisé souvent durant la phase de décapage ionique qui sert au nettoyage in-situ des cibles à utiliser. Les substrats à revêtir sont, d'abord, nettoyés dans un bain ultra-son d'éthanol puis d'acétone pendant un temps de 5 min dans le but d'enlever la poussière et la matière grasse. Ensuite, ils sont rincés à l'eau distillée puis séchés à l'aide de l'air comprimé. Maintenant, les substrats sont prêts à être positionnés sur le porte-substrat (voir **figure 1b**) dont la distance entre le centre de ce dernier et les substrats à revêtir est fixé à 12 cm. La distance entre les cathodes et le porte-substrat est réglable ainsi que la vitesse de rotation de ce dernier jusqu'à **une vitesse maximale de 10 rpm** (tours par minute). Cette rotation consiste à homogéniser la distribution atomique d'un revêtement lors de l'élaboration d'un alliage par l'utilisation de deux cibles distinctes (voir **figure1c**). L'argon est le gaz inerte et plasmagène utilisé pour la pulvérisation des cibles. L'élaboration des revêtements se fait

sous vide à l'aide d'une pompe turbo-moléculaire dont la pression de vide peut atteindre une valeur inférieure à 10^{-6} Pa.

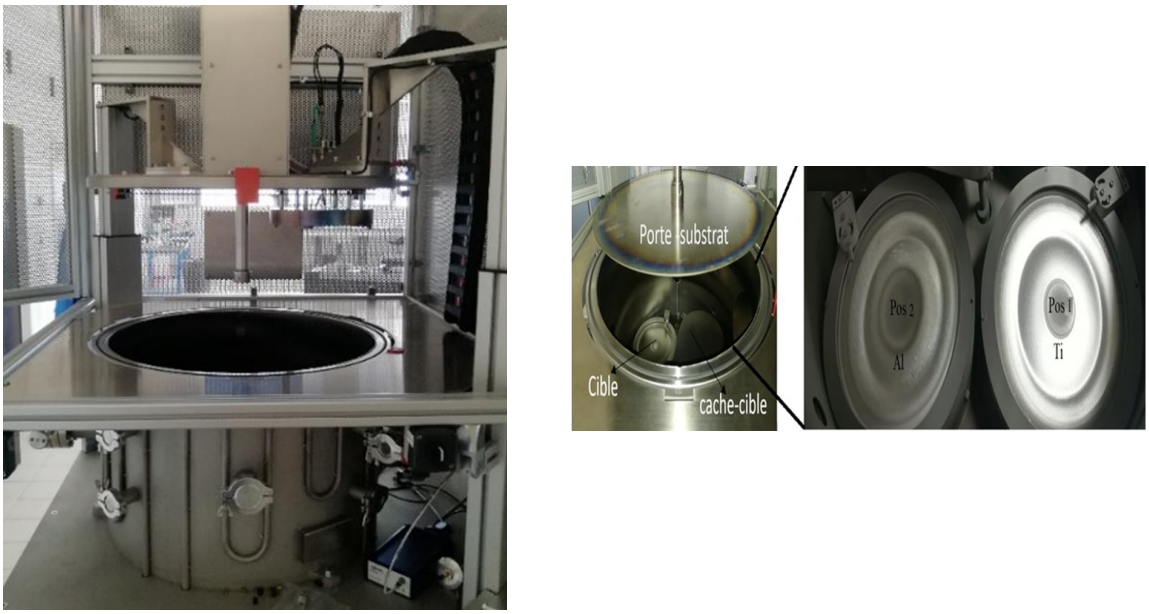


Figure II. 1 : Machine PVD DEPHIS4 utilisée pour élaboration des revêtements

II.2. Dépôts de l'alliage Al-Ti

La machine DEPHIS4 a été utilisée pour déposer l'alliage Aluminium-Titane sur des lames de silicium et du verre pour effectuer des caractérisations physico-chimiques des revêtements. La pression de vide de l'enceinte a atteint 8.10^{-6} mbar avant l'injection d'argon, avec un débit de 100 sscm d'argon et un laminage de 65 % pour assurer une pression de travail de 0,35 Pa. Les cibles d'aluminium Al (99,99 % de pureté) et de Titane (99,99% de pureté) ont été placées côte à côte comme l'indique la **figure 1c**. Cette position est maintenue fixe pour toutes les expériences afin de garantir les mêmes conditions d'élaboration. Les paramètres d'élaboration des revêtements binaires Al-Ti sont regroupés dans **le tableau 1.**

Tableau II. 1 : Paramètres d'élaboration de l'alliage Al-Ti

Pression de résiduelle (mbar)	8.10^{-6}
Pression de travail (Pa)	0,35
Distance Cible –porte substrat (cm)	10
Vitesse de rotation (rpm)	10
Débit d'argon (sccm)	100
Laminage (%)	65
Durée de décapage ionique des cibles (min)	15
Courant de décapage (A)	1
Durée d'élaboration (min)	60

Le courant appliqué sur la cible de titane est fixé à 2,7 A qui correspond à une tension de 235V et une puissance de 635 W. Cette valeur a été choisie pour avoir un taux de pulvérisation assez élevé. Néanmoins, le courant appliqué sur la cible d'aluminium a été varié progressivement de 0 A jusqu'à une valeur de 3 A. La composition de chaque revêtement a été analysée par la technique EDX à l'aide d'un MEB de paillasse dont les valeurs sont illustrées dans **le tableau 2**.

Tableau II. 2: Paramètres d'élaboration et composition des couches minces Al-Ti

Echantillon	I_{Ti} (A)	I_{Al} (A)	Ti (V)	Al(V)	Puissance Ti (W)	Puissance Al (W)	Ti (at.%)	Al (at.%)	Durée d'élaboration (min)
1.Ti	2,7	0	235	-	635	-	100	0	60
2. Ti-Al		1		205,9		205,5	70	30	
3.Ti-Al		1,5		230		346	52,88	47,12	
4.Ti-Al		1,66		239		478	44,29	55,71	
5.Ti-Al		2,5		244,7		661	33,27	66,73	
6.Ti-Al		3		248		743	14,47	85,53	

Les résultats EDX montrent une augmentation de la teneur en aluminium dans l'alliage Al-Ti avec l'augmentation du courant appliqué sur la cible de 0 at.% jusqu'à un pourcentage de 85,53 at.%. L'objectif de ces manipulations consiste à balayer le maximum possible des compositions de l'alliage Al-Ti pour étudier la structure complète de cet alliage pour les différentes teneurs en Aluminium.

II.3. Caractérisation structurale de l'alliage binaire Al-Ti par DRX

II.3.1. Principe et conditions expérimentales

La diffraction des rayons X est une technique souvent utilisée pour déterminer la structure cristallographique d'un matériau cristallin. Autrement dit, elle détermine la façon d'un arrangement atomique dans un réseau cristallin en se basant sur la loi de Bragg suivante [**1**] :

$$n\,\lambda == 2.dhkl.\sin\theta \quad (1)$$

Ici n présente l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} est la distance interréticulaire qui correspond aux indices de miller (h k l) et Θ l'angle d'incidence des rayons X.

Cette technique peut également fournir des informations sur l'orientation des cristallites, les différentes phases existantes dans le matériau ainsi que sa texturation. Le principe de cette technique est basé sur l'excitation du matériau (ou d'un revêtement) par des rayons X à l'aide d'un émetteur (un tube de radation). Ensuite, un récepteur reçoit la réponse du matériau sous la forme d'un faisceau réfracté dont le mode de balayage utilisé dans la plupart des cas est Θ-2Θ en utilisant la configuration Bragg-Brentano. L'angle 2Θ présente l'angle qui se forme entre les deux faisceaux émis et réfléchis. Le résultat de cette expérience est obtenu sous forme d'un diffractogramme qui traduit l'évolution de l'intensité des pics de diffraction en fonction de l'angle 2Θ. Chaque pic correspond à un plan de diffraction d'une phase cristalline pour un angle 2Θ quelconque.

Dans notre étude, les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées à l'aide d'une machine Brucker D8 advance, XRD qui possède un tube de radiation de type cuivre Cu-Kα (1,5418 Å). Un filtre de nickel (Ni) 0,02 mm et une fente de 1 mm ont été utilisés pour ajuster le faisceau incident. Le pas de scan a été fixé à 0,02° et le temps de balayage a été choisi à 1s. La configuration de travail utilisée est en mode symétrique Θ-2Θ avec un balayage de 30°-150°. La base de données des fiches JCPDS a été utilisée pour indexer les pics ainsi que le logiciel OriginLab pour traiter la position et l'élargissement des pics.

II.3.2. Résultats

La figure 2 présente un diffractogramme de l'alliage Al-Ti avec les différentes teneurs en aluminium. Pour une pulvérisation de titane pur, une phase (αTi) a été définie par la présence d'un pic intense à 2Θ = 38,2° et un autre faible pic à 2Θ = 82°, correspondant aux plans

cristallographiques (1010) et (1120), respectivement. L'incorporation d'une quantité faible d'aluminium jusqu'à une teneur de 30 at.% n'a pas introduit de changement au niveau de la structure hexagonale de titane. Néanmoins, une diminution de l'intensité des pics cristallographiques a été observée. L'aluminium incorporé dans le matériau se trouve en solution solide dans la maille cristalline de titane.

Le diffractogramme montre que l'ajout progressif d'aluminium favorise une disparition des pics cristallographiques de titane indiquant l'atteinte d'une limite de solubilité d'Aluminium dans la structure hexagonale (αTi). Après une incorporation de 47 at.% d'aluminium puis 55,7 at.%, une structure amorphe est apparue avec l'absence totale des pics et des phases cristallines. Lorsque la quantité d'aluminium dans l'alliage Al-Ti devient dominante, une réapparition d'une autre phase cristalline a eu lieu. Pour des teneurs supérieures à 65 at.% d'aluminium, des pics de diffraction sont présents déclarant la formation d'une phase αAl cubique à faces centrées (cfc). Cette structure cristalline a été identifiée clairement lorsque la teneur d'aluminium dépasse une valeur de 80 at.% avec des pics à 2Θ = 38,2°, 44° , 65°, 78°, et 83°, correspondant, aux plans cristallographiques (111), (200), (220), (311) et (222), respectivement. Dans ce cas, le titane, qui est en teneur minoritaire, est probabement dissous en solution solide dans la phase CFC d'aluminium.

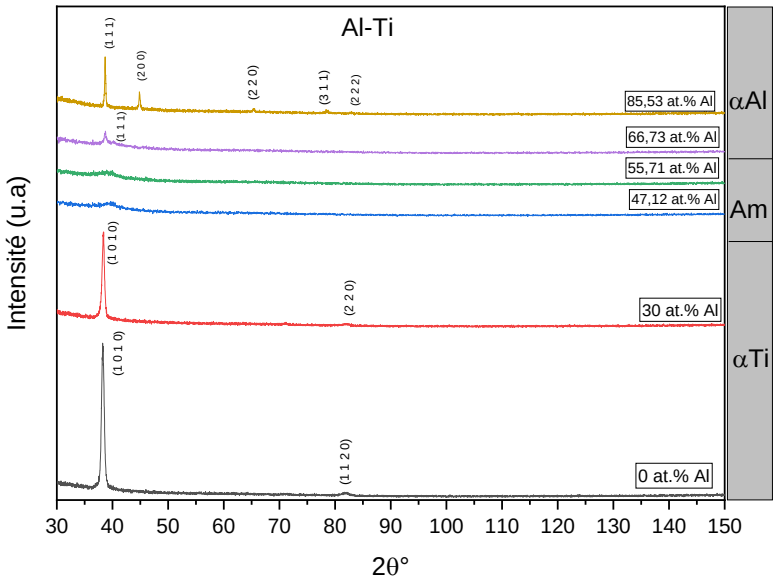


Figure II. 2: Diagrammes de diffraction des RX de l'alliage Al-Ti déposé sur plaque de verre

Pour résumer, l'alliage Aluminium-Titane élaboré par la technique de pulvérisation cathodique magnétron à faible température, en utilisant deux cibles distinctes, peut conduire à trois structures possibles : une structure hexagonale (αTi) pour une faible teneur d'aluminium,

une structure amorphe pour une teneur d'aluminium qui varie entre 40 at.% et 60 at.% et une structure cubique à faces centrées (cfc) (αAl) pour une teneur élevée en aluminium supérieure à 65 at.%.

Les résultats obtenus confirment ceux de l'étude de Sanchette et al **[2]** sur la caractérisation structurale et microstructurale des alliages binaires en couches minces à base d'aluminium et des métaux de transition comme le chrome, le titane et le fer élaborés par la même technique, la pulvérisation cathodique magnétron. Malgré le fait que la configuration de l'élaboration des revêtements soit différente, Sanchette et al ont trouvé une caractérisation structurale similaire à la nôtre de l'alliage Al-Ti, élaboré à partir d'une seule cible composite (Aluminium +Titane). Ils ont montré que la phase amorphe obtenue se forme généralement suite à une sursaturation de la solubilité en solution solide de l'un de ces deux éléments dans l'autre. Ils ont également confirmé l'absence de tout composé intermétallique formé de cet alliage dans les conditions d'élaboration à basse température qui est considéré comme des conditions hors équilibre thermodynamique.

II.4. Méthodologie de travail

La démarche méthodologique de cette étude vise à intégrer le tungstène, pour des raisons justifiées dans le chapitre bibliographique, au sein d'une matrice amorphe Al-Ti, conformément aux paramètres préalablement fixés dans la section précédente. En exploitant, bien évidemment la précision constatée de la technique de pulvérisation cathodique pour un contrôle optimal de la composition d'un revêtement, notre objectif est de parvenir à une structure amorphe AlTi hautement maîtrisée. Ensuite, une incorporation de tungstène via une troisième cible sera introduite. Dans ce chapitre l'accent sera mis sur le maintien de l'intégrité de la structure amorphe afin d'étudier rigouresement les implications de cet ajout sur la microstructure ainsi que sur les propriétés fonctionnelles des revêtements Al-Ti-(W) obtenus.

III. Elaboration et caractérisations morphologique et structurale des revêtements Al-Ti-(W)

III.1. Elaboration des alliages ternaires Al-Ti-(W) par pulvérisation cathodique magnétron

L'alliage ternaire Al-Ti-W a été élaboré par pulvérisation cathodique magnétron à partir des trois cibles métalliques : aluminium, titane et tungstène de haute pureté. Ces cibles sont

placées sur des cathodes dont leurs positions sont 3, 2 et 1 respectivement comme illustre **la figure 3**. Les conditions d'élaboration telles ques : la pression de vide (8.10^{-6} mbar), le débit de gaz plasmagène Ar injecté (100 sccm), la pression de travail (0.35 Pa), la distance entre le centre des cibles et le porte substrat (10 cm) ainsi que la vitesse de rotation de ce dernier (10 rotations par minute) restent constantes. Ces valeurs sont issues de la phase préliminaire d'optimisation des conditions de dépôts des alliages binaires Al-Ti.



Figure II. 3 : Description de la position des cibles dans la machine PVD utilisée pour l'élaboration des ternaires Al-Ti-(W).

Les paramètres d'élaboration des dépots ternaires sont regroupés dans **le tableau 3**.

Tableau II. 3: Paramètres d'élaboration de l'alliage Al-Ti-(W)

Pression de vide (mbar)	8.10^{-6}
Pression de travail (Pa)	0,35
Distance Cible –porte substrat (cm)	10
Vitesse de rotation (rpm)	10
Débit d'argon (sccm)	100
Laminage (%)	65
Epaisseur souhaitée (µm)	4
Décapage des cibles (min)	15
Nettoyage des substrats (Ethanol/Acétone) (min)	5
Polissage mécanique de substrat (P)	4000

Le nettoyage des cibles par un décapage ionique est une phase primordiale avant chaque expérience. Le but du décapage ionique est d'enlever les couches d'oxydes natifs qui se

produisent spontanément sur la surface des cibles lors de leur contact à l'air. Cette phase peut durer quelques minutes jusqu à une stabilisation complète du plasma froid. Selon l'état de la cible, les micro-arcs di-électriques affichés sur le logiciel associé à la machine présentent un indicateur sur la durée de décapage à fixer. L'aspect visuel peut également valider la durée de décapage ionique des cibles, par le changement de la couleur du plasma au voisinage de la cible indiquant évidemment un changement au niveau de la nature surfacique de celle-ci. Dans notre étude, 15 min de décapage sont suffisantes pour assurer un nettoyage des cibles.

Afin d'améliorer l'adhérence entre le substrat et la couche mince et afin d'éviter sa délamination, une polarisation du porte-substrat est nécessaire. Cette dernière est généralement effectuée par l'application d'une tension du type bias de -45 Volts sur le porte-substrat, ce qui correspond à une puissance de 200 W durant les premières minutes de déposition.

Le courant de décharge appliqué sur les cibles d'aluminium et titane reste constant à 1.66 A et 2.7 A, respectivement, alors que l'incorporation de l'élément tungstène dans le revêtement s'est effectuée par une variation de courant appliqué sur la cible de tungstène entre 0 et 1,3 A comme indiqué dans le **tableau 4**. Afin de maintenir une épaisseur constante pour toutes les couches minces, le temps d'élaboration a été ajusté en fonction de la vitesse de croissance du dépôt. Ceci explique la variation de la durée d'élaboration avec l'intensité de courant appliquée sur la cible de tungstène.

Tableau II. 4 : Paramètres d'élaboration et composition des couches minces Al-Ti-(W) .

Intensité de courant Appliqué (A)			*Durée d'élaboration (min)*	*Composition (at. %)*				*Rapport des éléments chimiques*
Al	***Ti***	***W***		***Al***	***Ti***	***W***	$\frac{Ti}{Al}$	$\frac{W}{(W+Ti+Al)}$
1,66	*2,7*	*-*	*176*	*54,3±2,1*	*45,7±1,8*	*-*	*0,84*	*0*
		0,2	*170*	*50,8±1,6*	*45,3±1,5*	*3,8 ± 0,6*	*0,89*	*0,038*
		0,5	*148*	*48,9±1,3*	*39,3±1,1*	*11,7±1,5*	*0,80*	*0,11*
		0,8	*138*	*45±1,1*	*37,5±1,1*	*17,5±2,6*	*0,83*	*0,17*

La composition chimique des alliages ternaires a été déterminée par des mesures EDS couplées à des observations de morphologie de surface par microscopie électronique à balayage (MEB). **Le tableau 4** regroupe les compositions des éléments constituant les

alliages ternaires obtenus lors de la variation des paramètres d'élaboration. Les spectres EDS ne montrent pas la présence signficative d'oxygène et de carbone ; ces éléments seront négligés dans l'évaluation de la composition respective des éléments métalliques. De plus, il n'a pas été remarqué d'incorporation d'autres impuretés métalliques qui seraient inhérentes au procédé d'élaboration.

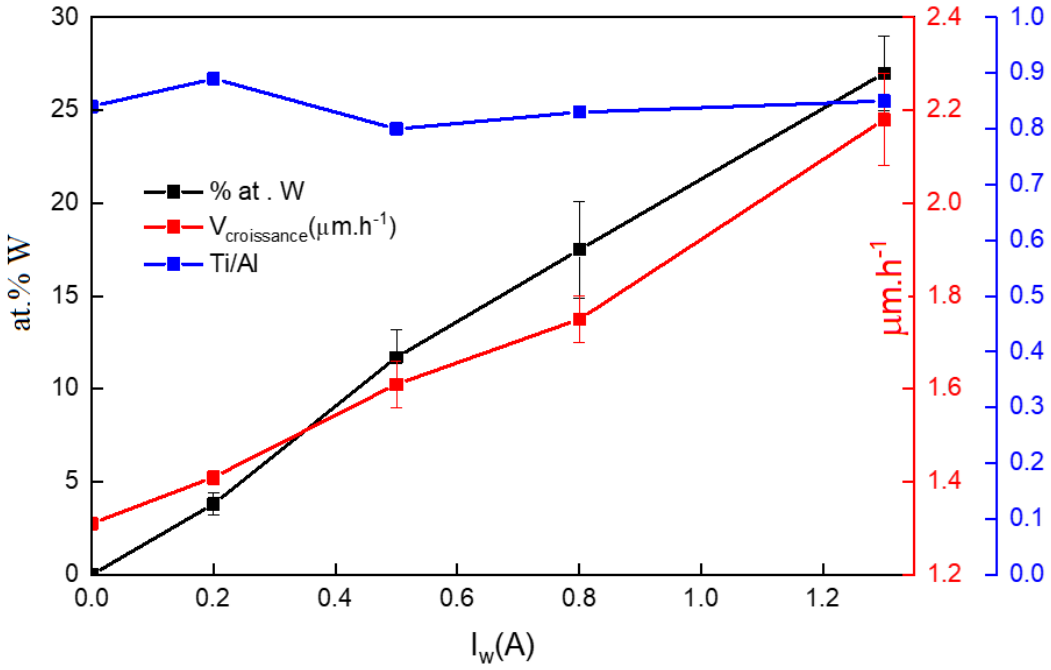


Figure II. 4: Evolution de la vitesse de croissance du revêtement en fonction de l'intensité du courant appliquée sur la cible de tungstène.

La figure 4 présente les évolutions de la vitesse d'élaboration des films et les compositions respectives de ces derniers lors de la variation du courant sur la cible de tungstène. Elle montre une stabilisation du rapport Ti/Al à une valeur d'environ 0.8 lors de l'incorporation de tungstène.

La vitesse de croissance est calculée pour chaque composition après une heure de pulvérisation sur des substrats de verre et de silicium, sous forme des tests blancs, à l'aide d'un profilomètre Altisurf 500 qui nous permet de déterminer l'épaisseur de revêtement obtenu sur le substrat durant le temps d'élaboration. Ensuite, le temps de pulvérisation sera optimisé par rapport à la vitesse de croissance pour obtenir l'épaisseur souhaitée, 4 micromètres dans notre étude.

La vitesse de croissance de la couche et le rapport W/(Al+Ti+W) ont été augmentés de 1,35 $\mu m.h^{-1}$ à 1,75 $\mu m.h^{-1}$ et de 0 à 0,27 respectivement. Cette croissance est attendue après une

addition d'une intensité de décharge supplémentaire dans l'enceinte appliquée sur la cible de W qui va engendrer plus de matière pulvérisée tandis que la quantité de titane et d'aluminium reste quasi-constante pour toutes les compositions. L'épaisseur des films pour toutes ces compositions a été recalculée à l'aide du profilomètre afin de confirmer une épaisseur uniforme d'environ 4 μm et d'éviter l'influence de ce paramètre sur la fonctionnalité des compositions Al-Ti-(W), comme mentionné dans **le tableau 3**.

III.2. Morphologie des alliages ternaires

III.2.1. Morphologie de surfaces

La figure 5 présente des images MEB qui montrent la morphologie de surface des revêtements Al-Ti-(W). La surface de l'alliage de référence Al-Ti amorphe a une morphologie lisse contenant des traces des grains indiquant la présence d'une croissance dense avec des colonnes qui ne sont pas tellement définie. Après l'incorporation de 4 at% de tungstène, un léger changement de la morphologie a été remarqué. **La figure 5b** montre une surface plus lisse du revêtement, une diminution de la taille des grains apparents dans quelques zones de la surface et l'absence des défauts de croissance tels que les porosités ouvertes et les micro-fissures. Pour les revêtements Al-Ti-W (= 11 at.%) et Al-Ti-W(= 17 at.%), une disparition des grains observés dans les deux premières configurations a été remarquée indiquant une croissance plus dense des revêtements. Les images MEB dans les **figures 5c** et **5d** ne révèlent pas assez d'informations à cette échelle seulement une morphologie de surface lisse, non colonnaire et homogène.

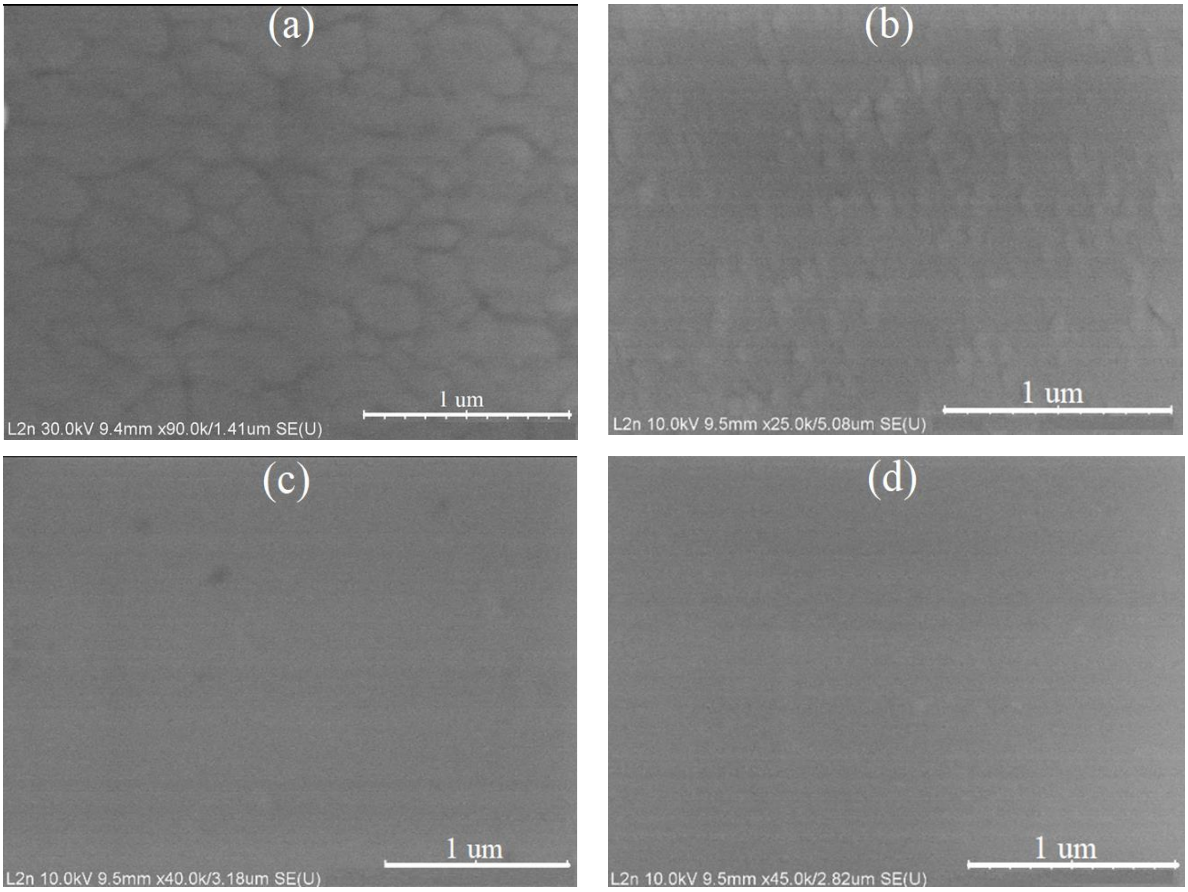


Figure II. 5: Images MEB des surfaces des revêtements : (a) Al-Ti, (b) Al-Ti-W (= 4 at.%), (c) Al-Ti-W(= 11 at.%) et (d) Al-Ti-W(= 17% at.%)

Pour étudier la topographie de surface des revêtements Al-Ti-(W), la microscopie à force atomique AFM (Atomic force microscopie) est souvent utilisée. Cette technique consiste à imager en balayant une surface de l'échantillon par la détermination des forces des interactions qui s'établissent entre les atomes de surface constituant le matériau de l'échantillon et la pointe de l'AFM. Les essais ont été réalisés à l'aide d'une machine « Brucker », dans les conditions ambiantes du laboratoire, en utilisant le mode « Tapping ». La topographie de la surface a été déterminée suite à un balayage sur une superficie de 2 x 2 μm^2, comme indique **la figure 6.**

Les résultats des images AFM confirment la même topographie de surface observée par les images MEB. Une surface lisse est observée pour l'alliage Al-Ti contenant des ondulations. Une morphologie lisse est maintenue après l'ajout de 4 at.% de tungstène avec l'apparition de nodules répartis sur la surface. La figure 5c correspondant à l'alliage 11 at.% de tungstène montre un changement au niveau de la topographie de surface. Contrairement aux images

MEB, une morphologie de type « choux-fleur » a été remarquée par une agglomération des différents atomes constituant le revêtement. Concernant l'alliage Al-Ti-(W = 17 at.%), l'image AFM révèle une topographie lisse de surface avec quelques nodules, une topographie proche de celle de l'alliage Al-Ti-(W = 4 at.%).

La rugosité de surface est un paramètre physique important dont l'impact sur certaines propriétés, notamment électrochimiques et mécaniques, est non négligeable. Les analyses de rugosité ont été realisées à l'aide des mêmes images AFM. Cette rugosité est représentée par le paramètre le plus précis RMS qui est défini par la moyenne quadratique de la rugosité d'une surface d'un matériau. Ces images ont été traitées et la rugosité RMS a été calculée en utilisant le logiciel « Gwyddion ».

La figure 6 illustre, également, les valeurs moyennes de la rugosité de surface des revêtements Al-Ti-(W) ainsi que leur incertitude. La moyenne quadratique de la rugosité de surface (RMS) a été calculée à partir de 3 zones distinctes de chaque film.

D'après les valeurs de rugosité RMS, une légère augmentation de la rugosité de 1,09 à 3,12 nm est observée lors de l'incorporation du tunsgtène jusqu'à 11 at.%, puis la rugosité diminue pour une teneur de 17 at.% en tungstène. L'évolution de la rugosité avec la teneur en W est probablement en lien avec une évolution de la microstructure des films ternaires.

L'absence de défauts de cristallinité tels que les joints de grains dans une structure amorphe d'un alliage Al-Ti favorise l'obtention d'une surface lisse. Généralement, la rugosité des verres métalliques dépend de la composition du revêtement **[3, 4].** L'incorporation de W a conduit à une légère augmentation de la rugosité de surface. Ceci pourrait être expliqué par deux facteurs ; d'une part par l'augmentation de la mobilité des atomes à la surface du matériau, d'autre part, par l'augmentation du bombardement de la surface du matériau par des espèces pulvérisées ayant une énergie cinétique et puissance plus élevées [**5, 6**].

D'après la littérature, on constate que la rugosité de surface des films Al-Ti-(W) est similaire à celle d'autres revêtements en couches minces telles que les verres métalliques à base de Zr **[7,8]** et les alliages à haute entropie ayant une structure amorphe comme par exemple le revêtement $Fe_{44}Cr_{15}Mo_{14}Co_7C_{10}B_5Si_5$ **[9].**

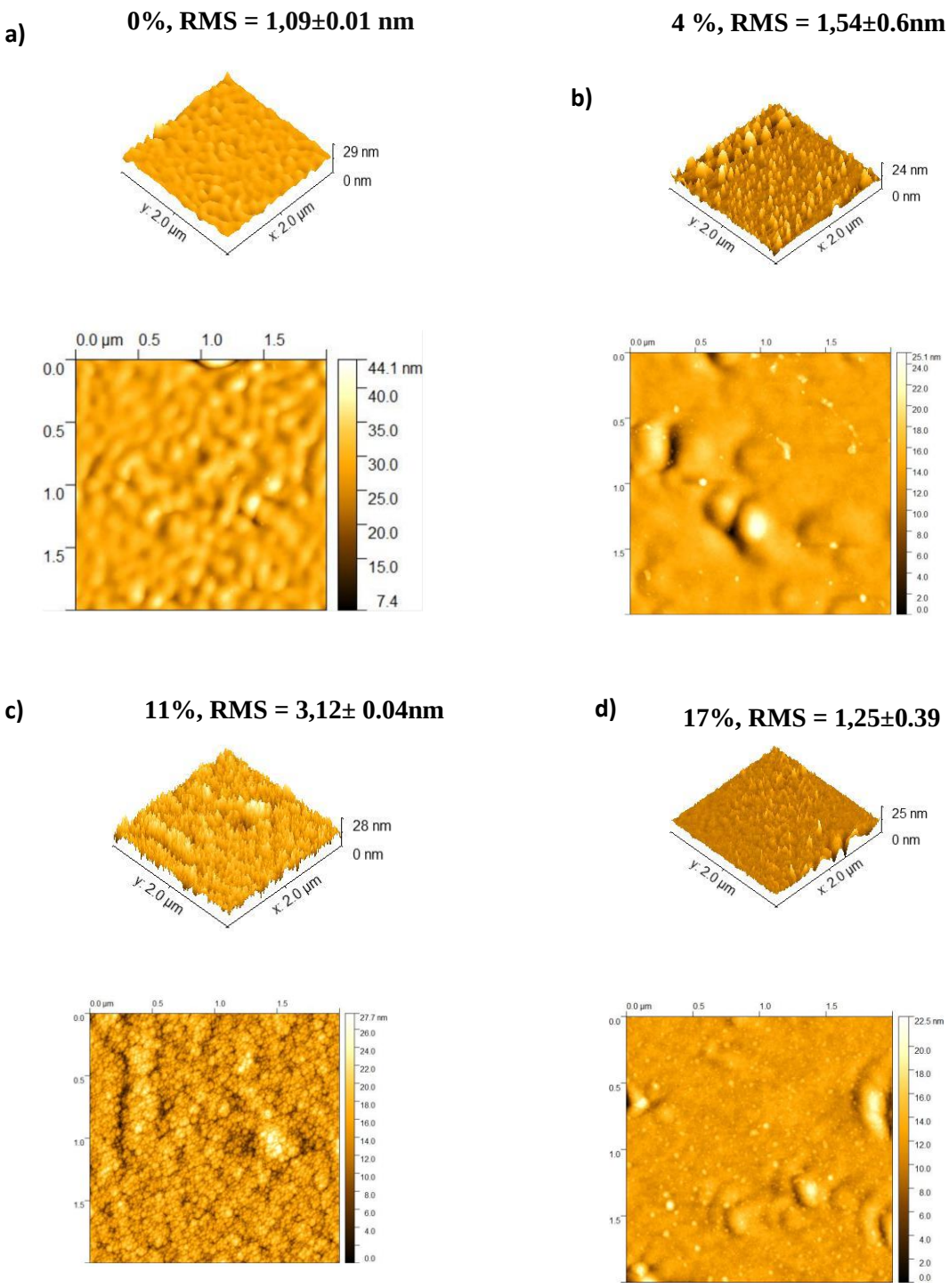


Figure II. 6: Topographie de surface des revêtements amorphes Al-Ti-(W) : a) 0 % W, b) 4 % W, c) 11 % W, et d) 17 % W.

III.2.2. Morphologie des dépôts en coupe transverse

La morphologie en coupe transverse des revêtements Al-Ti-(W) élaborés sur des substrats de type silicium a été observée par microscopie électronique à balayage. **La figure 7** montre les images en coupe transverse des ternaires Al-Ti-(W). Une microstructure dense et sans fissures ni porosités macroscopiques a été observée quelle que soit la teneur en tungstène. Une épaisseur uniforme d'environ 4 µm dans les différentes zones analysées a été confirmée.

Cette croissance compacte des couches est prévisible puisque l'élaboration a été effectuée à une faible pression de travail (0.35 Pa dans notre cas). Cette pression reste un facteur pratique qui a une influence sur la qualité des revêtements en agissant directement sur l'énergie cinétique des adatomes qui arrivent au substrat à revêtir [**10]**. L'incorporation de W dans le revêtement augmente sa compacité par l'augmentation du flux et l'énergie atomique dans l'enceinte, paramètre proportionnel au rapport Mt/Mg où Mt est la masse atomique du matériau de la cible et Mg représente la masse de l'argon dans notre cas **[2**]. Le tunsgtène est plus lourd que l'aluminium et le titane, par conséquent, une augmentation de la puissance au niveau de la cible W génère un rapport Mt /Mg plus élevé. Il en résulte une augmentation de l'effet de bombardement sur la couche en cours de croissance. Ce phénomène est connu par «The atomic penning » qui favorise une augmentation de la compacité de la couche **[11]**.

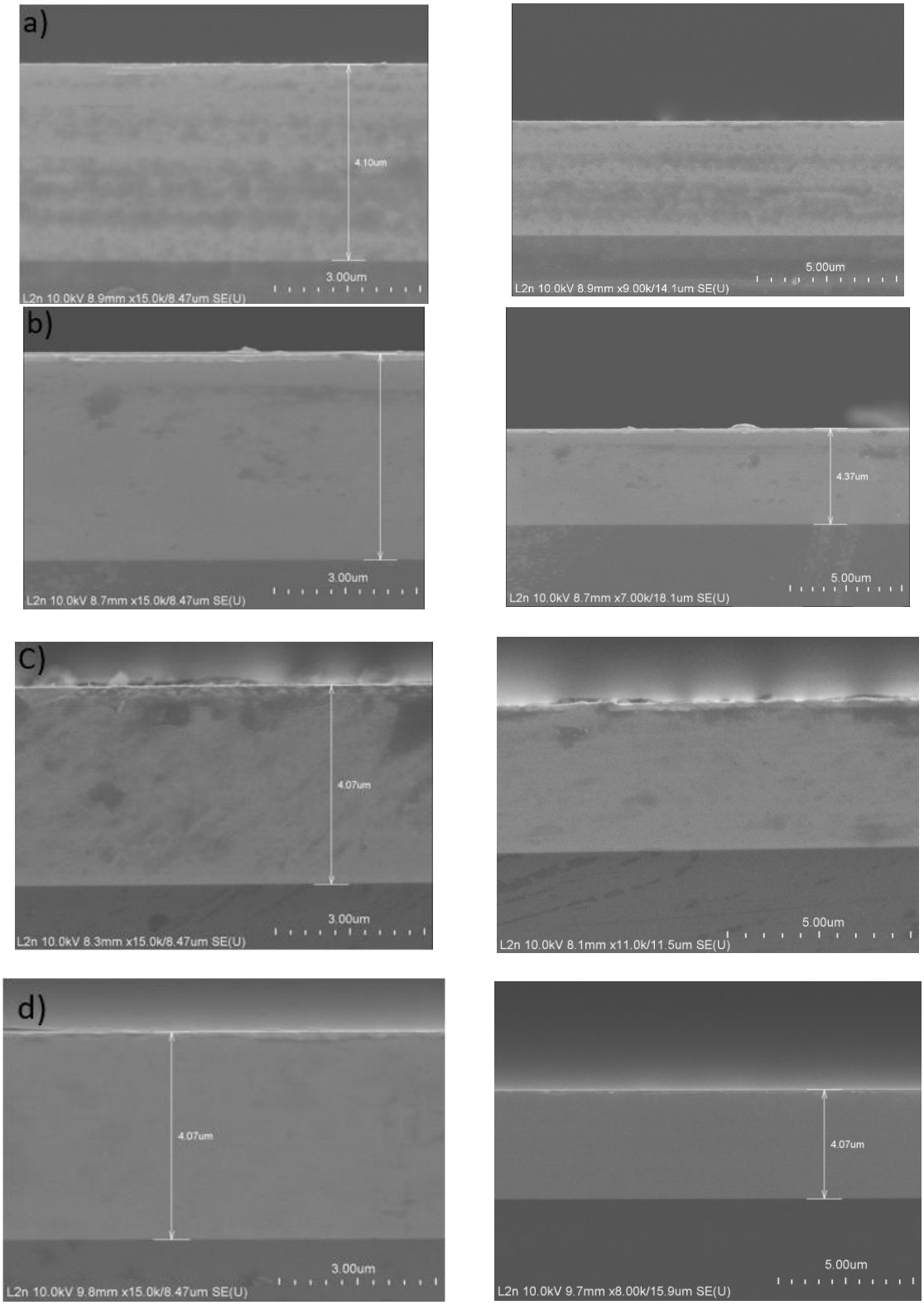


Figure II. 7: Images MEB (Coupe transverse) d'alliages Al-Ti contenant a) 0 % W, b) 4 % W, c) 11 % W, et d) 17 % W.

Les analyses EDX menées sur les coupes transverses montrent une répartition des éléments métalliques dans l'épaisseur de la couche qui sera étudiée dans les prochains paragraphes par la technique de microscopie électronique à transmission (MET). La présence des impuretés comme l'oxygène est négligeable dans cette étude puisque l'élaboration des revêtements par PVD a été réalisée à une pression de vide très basse. L'EDX effectué par MEB montre un pourcentage d'oxygène < 1 at% dans le revêtement Al-Ti-(W= 17 at%) (voir l'annexe). Dans cette thèse, on se concentre plutôt sur l'effet de l'ajout de tungstène dans la matrice amorphe Al-Ti.

III.3. Caractérisation structurale des revêtements Al-Ti-(W)

La structure cristallographique des revêtements Al-Ti-(W), élaborés sur des lames de verre, a été caractérisée par diffraction des rayons X dont le principe et le dispositif sont précisément décrits dans la première partie de ce chapitre. La configuration de travail utilisée est en mode symétrique Ɵ-2Ɵ avec un balayage de 20°-150°. Le temps et le pas de balayage sont de 1s et 0.02°, respectivement.

La figure 8 illustre les diffractogrammes des dépôts Al-Ti-(W) avec les différentes teneurs en tungstène. L'ajout de W jusqu'à un pourcentage atomique de 17% ne modifie pas la structure amorphe de l'alliage binaire Al-Ti. Cette structure amorphe se manifeste par la présence d'un pic large ayant une position entre 35-43° comme indique **la figure 8**. Une augmentation supplémentaire de la teneur en W induit un changement au niveau de la structure du revêtement avec l'apparition, en plus d'une phase amorphe, de nouvelles phases cristallines telle que la phase tétragonale $AlTi_3$ obtenue pour une concentration de 27 % at. en W.

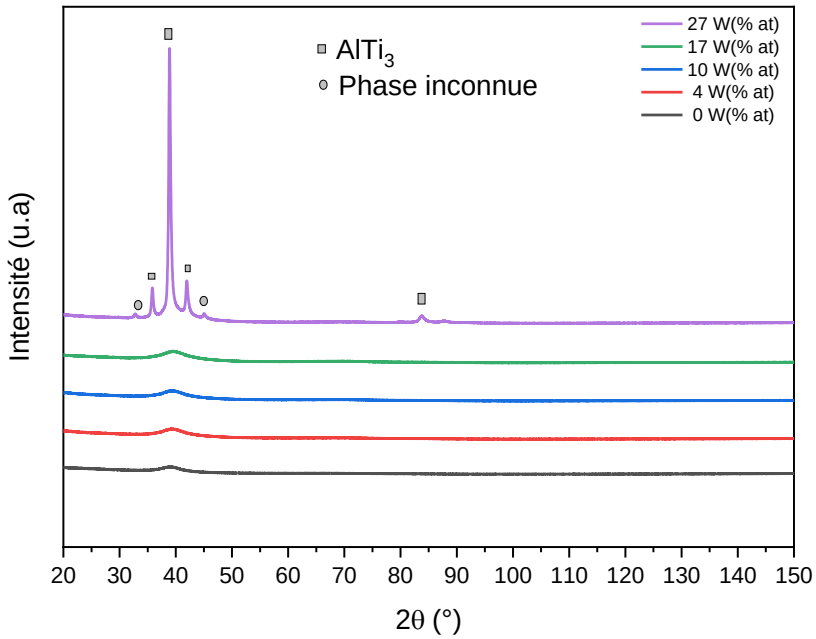


Figure II. 8: Diagrammes de diffraction des RX des dépôts Al-Ti-(W) déposés sur plaque de verre .

Dans la suite de ce chapitre, seuls les revêtements Al-Ti-(W) obtenus dans la gamme de composition conduisant à une structure amorphe seront investigués. L'effet du dopage en W sur l'état métalurgique de ces revêtements sera caractérisé dans un premier temps.

La figure 9 présente des zooms pour une plage angulaire entre 30° et 43° issus des diffractogrammes précédents caractérisant des structures amorphes. Le but est d'analyser l'impact de l'ajout de tungstène sur la position et l'élargissement du large pic caractérisant l'état amorphe des revêtements. Ce pic est généralement utilisé pour le calcul de la distance entre les plus proches atomes voisins selon la formule d'Ehrenfest **[12-14].**

$$r = {}^{(0{,}615.\lambda)}/_{sin\theta} \qquad (2)$$

Ici, λ (0.154 nm) et Θ sont respectivement la longueur d'onde des rayons X et l'angle associé à la position de l'intensité maximale du pic large.

Le premier constat déduit de **la figure 9** est un léger décalage de l'intensité maximale du large pic vers des angles de diffraction plus élevés lors de l'augmentation de la teneur en W, ce qui indique une évolution au niveau de la distance entre les plus proches atomes voisins à l'intérieur de la matrice amorphe. Cette distance a été calculée et présentée dans **le tableau 5**. Lorsque la teneur en W augmente, la distance r diminue progressivement d'une valeur de 2.85

Å pour l'alliage binaire Al-Ti jusqu à une valeur de 2.78 Å pour l'alliage ternaire à 17%at. en W. Cela résulte un empilement des atomes qui induit une densification du revêtement.

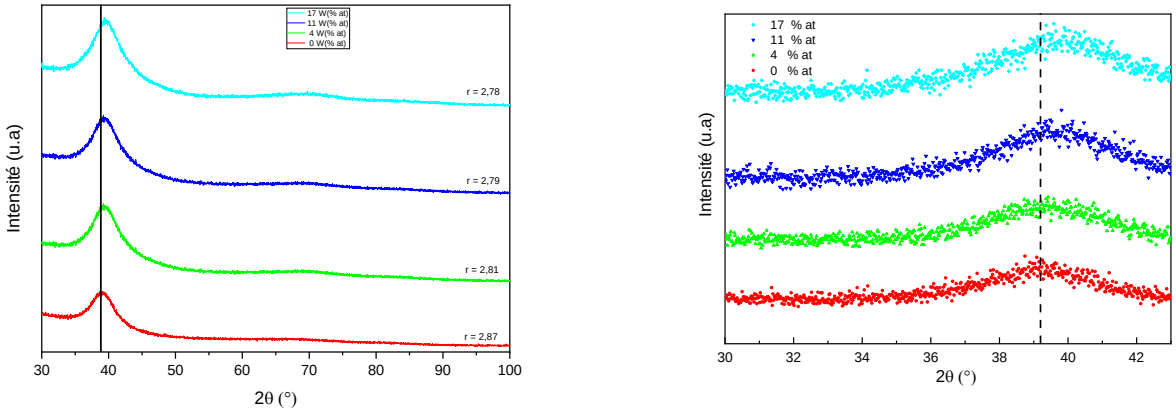


Figure II. 9: Images Zoom sur les bosses amorphes de diffractogramme DRX des revêtements Al-Ti-(W).

Tableau II. 5 : Distance inter-atomique entre les plus proches atomes voisins pour les couches minces Al-Ti-(W).

Teneur en W (at.%)	0	4	11	17
Θ (°)	19,58	19,7	19,82	19,90
r (Å)	2,87	2,81	2,79	2,78

D'après Inoue et al. **[15]**, il existe trois conditions principales pour former un verre métallique :

1) le matériau doit être composé par plus de trois éléments chimiques.
2) une différence significative des rayons atomiques, supérieure à 12 % entre les éléments chimiques du matériau.
3) une entalphie de mélange négative entre les éléments constituant le matériau.

L'alliage Al-Ti-W contient 3 éléments chimiques différents ; on est donc en limite basse de la première condition de formation d'une structure amorphe selon les critères d'Inoue. Concernant la seconde condition, le tableau 6 regroupe les rayons atomiques des trois

éléments Al, Ti et W ainsi que les différences (en %) entre chaque paire d'atomes. Pour rappel, la différence en % entre les rayons atomiques des éléments A et B s'exprime sous la forme **[15]:**

$$\text{différence A-B} = \frac{(r_A - r_B)}{r_B}.100$$

Le tableau 6 indique que la différence en % des valeurs de rayon atomique entre éléments chimiques n'est pas assez importante. On peut constater que la différence maximale est obtenue pour la paire atomique W-Ti qui est inférieure à 8%. Par conséquent, les différences des valeurs de rayon atomique des éléments Al, Ti et W ne pourront pas être considérées comme force motrice dans la formation d'une structure amorphe. Considérons alors la troisième condition dans les critères d'Inoue [15] pour la formation d'une structure amorphe. Les enthalpies de mélange des paires atomiques [16] des éléments Al, Ti et W sont listées dans **le tableau 7**. Les paires W-Ti, W-Al et Ti-Al présentent toutes des enthalpies de mélange négatives, ce qui favorise la formation d'une structure amorphe lorsque ces éléments sont mélangés.

Parmi les 3 conditions décrites pour la formation d'une stucture amorphe **[15],** seule la condition portant sur la différence entre les rayons atomiques des éléments chimiques n'est pas respectée pour les alliages Al-Ti-W. Cependant, nos resultats expérimentaux montrent que les alliages ternaires Al-Ti-W, pour les plages de compositions explorées, sont des verres métalliques. Il semble que dans notre système composé de trois éléments, l'enthalpie de mélange représente le principal critère qui favorise l'état amorphe. L'état amorphe des revêtements Al-Ti en couches minces élaborés par pulvérisation magnétron a été observé par Billard et al. **[17**] qui ont étudié et classé la structure Al-Ti en fonction de la teneur en aluminium, comme évoqué dans la première partie du chapitre. Les mêmes résultats ont été confirmés par Sanchette et al**. [18]** concernant l'alliage Al-Ti avec le rapport Al/Ti de 1.27. L'ajout de W jusqu'à un pourcentage atomique de 17 % n'a pas modifié la structure amorphe de l'alliage Al-Ti. D'autres recherches ont expliqué la formation de la structure amorphe pour les couches minces élaborées dans des conditions hors équilibre thermodynamique par PVD comme une phase intermédiaire qui se manifeste lors du dépassement de la limite de la solubilité d'un élément dans une solution solide. Dans la littérature, on trouve plusieurs alliages à faible entropie qui présentent une structure amorphe lors de leurs combinaisons [**19,20]**.

Tableau II. 6 : La différence entre les rayons atomiques entre les éléments constituant l'alliage Al-Ti-(W).

Element chimique		***Al***	***Ti***	***W***
Rayon atomique (pm)		*143*	*147*	*137*
Difference entre les rayons atomiques (%)	***Al***	_	*2.72*	*4.37*
	Ti	*2.8*	_	*7.3*
	W	*2.78*	*6.8*	_

Tableau II. 7 : L'enthalpie de mélange ∆Hmix (KJ/mole) entre les éléments constituant l'alliage Al-Ti-(W).

Les atomes constituants l'alliage Al-Ti-W	***W-Ti***	***W-Al***	***Ti-Al***
L'enthalpie de mélange ΔH_{mix} (KJ/mole)	*-6*	*-2*	*-30*

III.4. Caractérisation fine de la microstucture des alliages Al-Ti-W

Dans le but de caractériser la morphologie, la structure ainsi que la répartition atomique dans l'alliage ternaire Al-Ti-(W) à l'échelle atomique, des analyses par microscopie électronique en transmission MET ont été réalisées. Cette étude s'est focalisée sur l'alliage ternaire à 17at% en W. Un alliage Al-Ti-17% at W a été élaboré sur un substrat de type acier 100C6 puis une lame mince a été extraite en utilisant la méthode de découpe à l'aide d'un faisceau focalisé d'ions FIB (Focused Ion beam).

III.4.1. Préparation d'une lame par FIB (focused Ion Beam)

La méthode de la coupe FIB, par l'utilisation d'un MEB-FIB Helios NanoLab 600i, consiste à découper une lamelle de matière (100 nm * 4 µm * 15 µm) à l'aide d'un faisceau focalisé d'ions de type gallium accélérés à 30 kV. Les étapes suivies pour la réalisation de la lame mince sont les suivantes :

- Déposer une couche protectrice de platine (15x2x2 µm) sur la surface de l'échantillon afin de la protéger face aux faisceaux d'ions lors de la découpe de lamelle.
- Trancher, découper puis faire amincir la lamelle à une épaisseur d'environ 1,5 µm.
- Découper les contours de la lame puis effectuer une soudure d'accroche sur le micro-manipulateur.
- Réaliser l'extraction de la lame du corps massif et l'approche de la ½ grille de TEM sur une position définie.
- Faire une soudure de la lame sur la position choisie puis une libération du micromanipulateur.
- Amincissement de la lame à 30kV en diminuant l'épaisseur et le courant progressivement.
- Fin de l'amincissement à 30kV jusqu à une épaisseur <100 nm.

Une lame FIB est maintenant prête pour l'observation MET après une touche finale d'amincissement à basse tension à 5kV puis à 2 kV et 1 kV. La morphologie de surface de ce ternaire Al-Ti-W 17% at a été observée durant la préparation de la lame. **La figure 10** confirme la microstructure compacte, dense sans porosités ouvertes, de fissuration ou des défauts de croissance flagrants (présence des colonnes) au sein du revêtement. On peut constater aussi que le changement de la nature du substrat n'a pas modifié la morphologie du revêtement. Les images FIB confirment les résultats obtenus par le MEB.

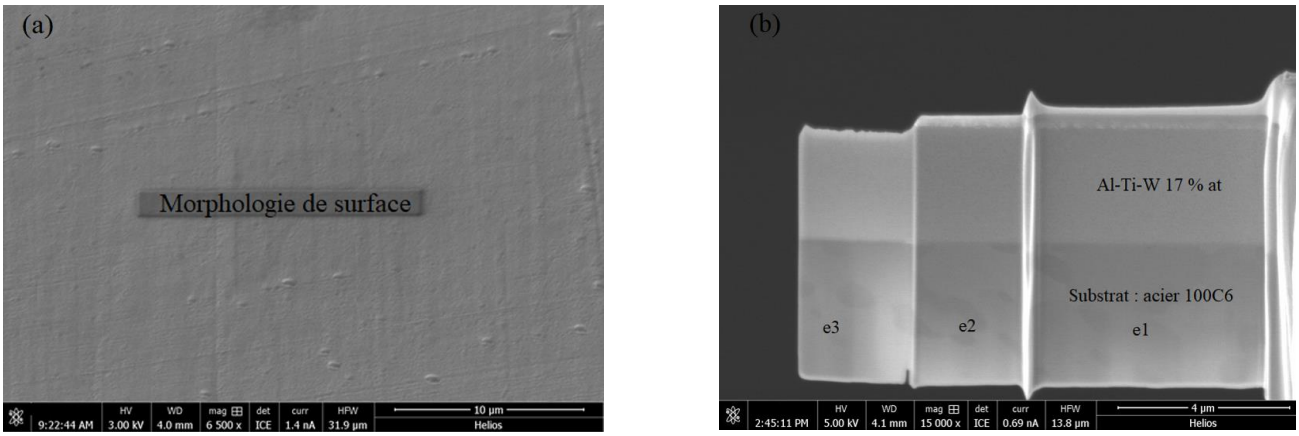


Figure II. 10: a) La morphologie de surface de Al-Ti-(W = 17 at%) ; b) Une lame FIB prête pour des analyses MET.

III.4.2. Observation par microscopie électronique à transmission

Les analyses par microscopie électronique à transmission (MET) ont été réalisées à l'aide d'un MET/STEM JEM - ARM 200F Cold FEG fonctionnant à 200 kV et équipé d'une sonde à aberration sphérique (Cs) et des correcteurs d'image (résolution ponctuelle de 0,12 nm en mode MET et de 0,078 nm en mode METB).

La figure 11a montre une image MET en coupe transverse du revêtement Al-Ti-W (17% at). Le mode d'observation en champ clair (Bright Fields TEM) confirme une croissance dense avec une très bonne adhérence entre le substrat et le film. **La figure 11a** présente une image MET à haute résolution de la même composition de film mince accompagnée d'un cliché de diffraction des électrons associé à la zone sélectionnée (SAED) (voir figure **11b**). On peut constater une structure amorphe de ce revêtement qui se traduit sur le cliché par la présence d'un anneau large et diffus.

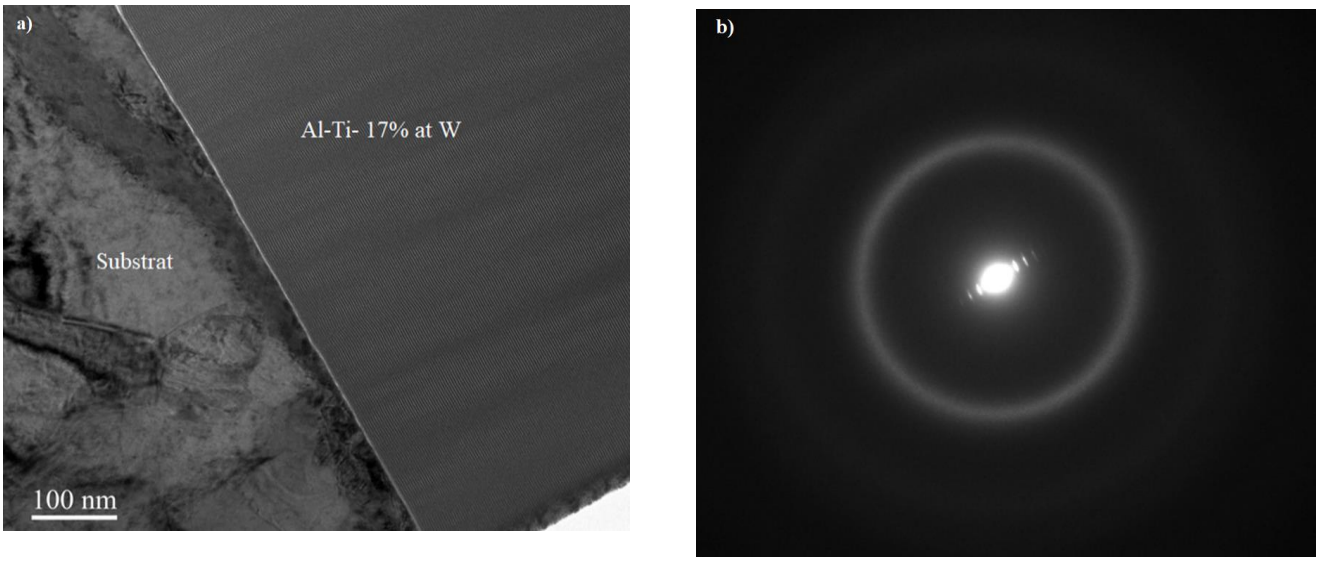


Figure II. 11: a) Coupe transverse de Al-Ti-W(17 at%) sur un substrat métallique, b) Cliché de diffraction des électrons du revêtement Al-Ti-W(17 at%).

La figure 12 a et b présente des images MET dans deux zones différentes : Une première zone correspond à l'interface entre le substrat en acier et le dépôt Al-Ti-W et la deuxième zone correspond à l'interface supérieure entre la couche mince et la couche de platine. Les deux observations montrent une croissance continue et homogène du revêtement Al-Ti-W 17 at % sur ces deux zones. De plus, il est mis en évidence une sous-structuration sous forme de nano-couches qui se répètent d'une façon périodique avec une période dont l'épaisseur est d'environ 2,77 nm, comme cela est noté dans **la figure 12c**.

Un agrandissement du cliché de diffraction montre la présence des taches lumineuses ayant une direction similaire à celle de la croissance des couches comme le révèle **la figure 12 (c et d).** Ces taches sont équidistantes avec une distance d'environ 2,7 nm. En considérant ces taches comme des plans de diffraction, la distance entre le centre de cliché de diffraction, qui correspond à la direction normale du faisceau électronique (l'axe de Zone), et ces taches a été calculée. La distance entre la première tache et l'axe de zone est 2,77 nm.

Cette distance diminue en s'éloignant de l'axe de zone pour atteindre une valeur de 1,4 nm pour la deuxième tache. Ensuite, une valeur de 0,9 nm pour la troisième comme indique la **Figure 12 (c et d).** Cela corrèle bien avec la distance interréticulaire entre des plans de diffraction appartenant à la même famille de plans selon Bragg. Néanmoins, ces taches ne correspondent pas aux plans cristallins de diffraction mais elles correspondent à une diffraction des interfaces entre les nano-couches répétitives du matériau proche de l'axe de

zone dont la distance entre deux taches successives correspond exactement à l'épaisseur d'une nano-couche de revêtement.

Expérimentalement, l'épaisseur de la période a été corrélée à la quantité de matière déposée sur le substrat lors de la pulvérisation des trois cibles : l'aluminium, le titane et le tungstène durant une rotation complète du porte-substrat. Pour la composition du ternaire Al-Ti-W (17 at%), analysée par la microscopie électronique à transmission, le temps de dépôt T a été estimé à 138 minutes pour avoir une épaisseur de film e_F d'environ 4 microns. La rotation du porte substrat a été toujours fixée à une valeur maximale de 10 tours par minute pour assurer une bonne homogénéisation du revêtement. Donc, l'épaisseur de la nano-couche de Al-Ti-W (17 at %) déposée sur l'acier pour une rotation du porte-substrat est calculée par la formule suivante :

$$e\left(\frac{nm}{rp}\right) = \frac{e_F(nm)}{T\ (\text{min}) * Vr\ (rpm)} \approx \frac{4000}{138 * 10} = 2{,}89\ nm/tour \qquad (3)$$

La valeur de l'épaisseur de la nano-couche (2,89 nm), calculée en se basant sur les paramètres d'élaboration des films, est très proche de celle mesurée par les analyses MET, avec une légère différence qui s'explique par les erreurs de mesures telles que : la mesure de l'épaisseur totale du revêtement par profilomètrie, l'influence de cette mesure sur la durée de dépôt et aussi les mesures en se basant sur les observations MET.

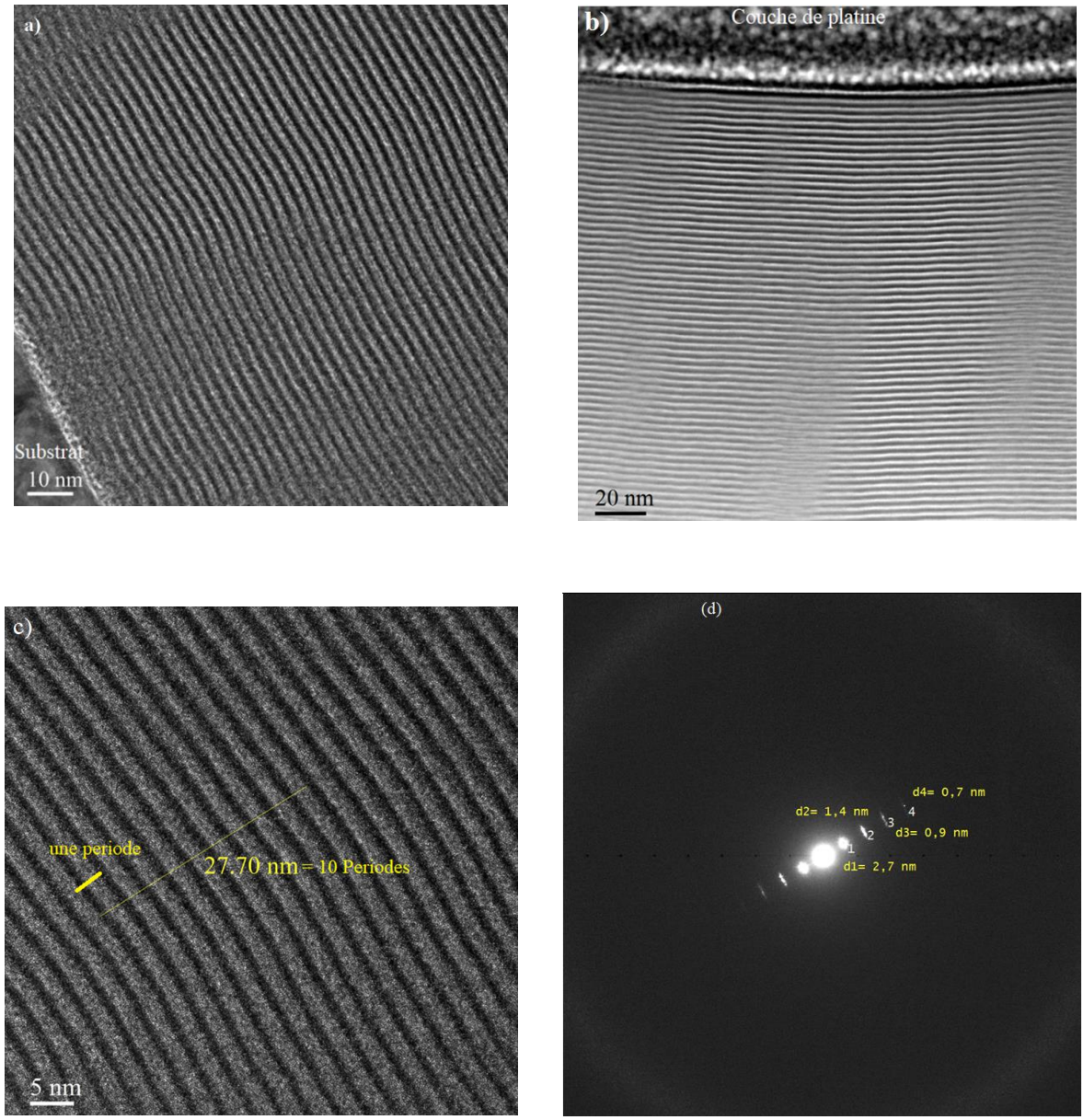


Figure II. 12: Images MET d'une coupe transverse de revêtement Al-Ti-(W = 17 at %) : La croissance de la couche mince a) à partir du substrat 100C6 ; b) à l'interface revêtement-platine ; c) au centre de la couche ; d) Zoom sur le cliché de diffraction.

La figure 13 présente une image MET à haute résolution, principalement en mode champ sombre annulaire à angle élevé (HAADF). Cette image montre un gradient de W au sein de la période, représenté par une partie claire et une partie sombre. La partie claire présente une zone dont les constituants sont plus lourds que la zone sombre. Par conséquent, la partie riche en tungstène est apparue claire et une diminution ou bien une absence au niveau de la teneur en W rend la zone suivante plus sombre.

La figure 13 montre le profil de composition chimique le long de l'épaisseur du revêtement Al-Ti-W (17 at.%) en traversant plusieurs périodes nanométriques. Le rapport Ti/Al reste presque constant à une valeur moyenne de 0.87 sur toute la ligne et quelle que soit la position du faisceau électronique dans la période. Par contre la teneur en tungstène varie de 24 % at dans les zones claires jusqu à 15 % at dans les zones sombres. Dans une seule période, la zone sombre présente une faible épaisseur qui est estimée à environ 0.9 nm (**figure 12c**). La taille du faisceau pour les analyses EDX sous MET dépasse 1 nm. Dans ce cas, on peut supposer que la quantité de W dans la zone sombre est bien inférieure à 15 % at voire une absence totale de cet élément.

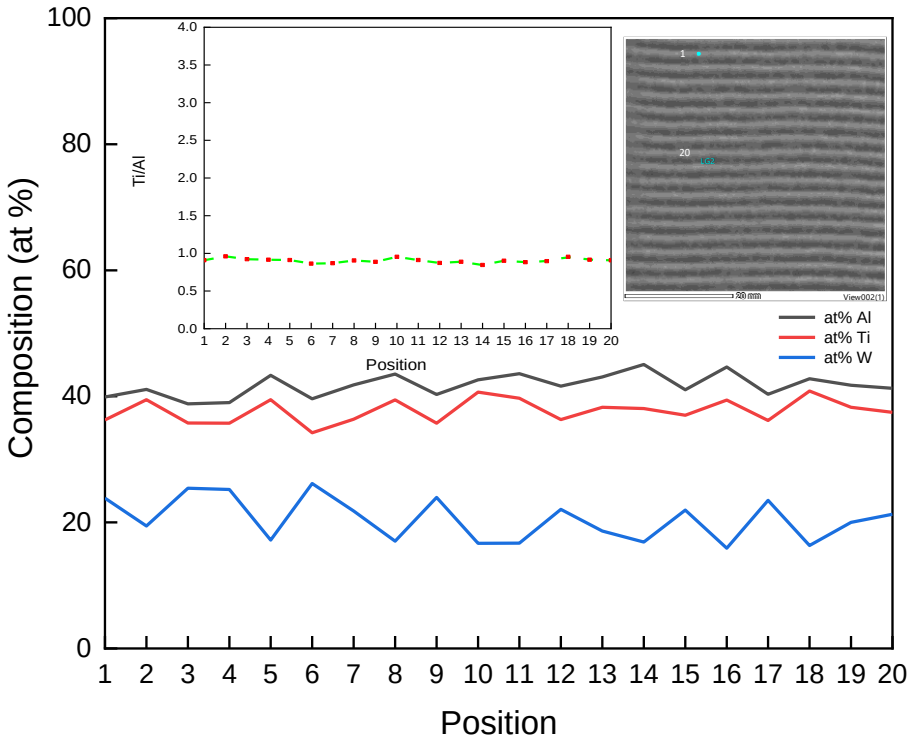


Figure II. 13: Profil de composition chimique du revêtement Al-Ti-W(17 at.%) en coupe transverse

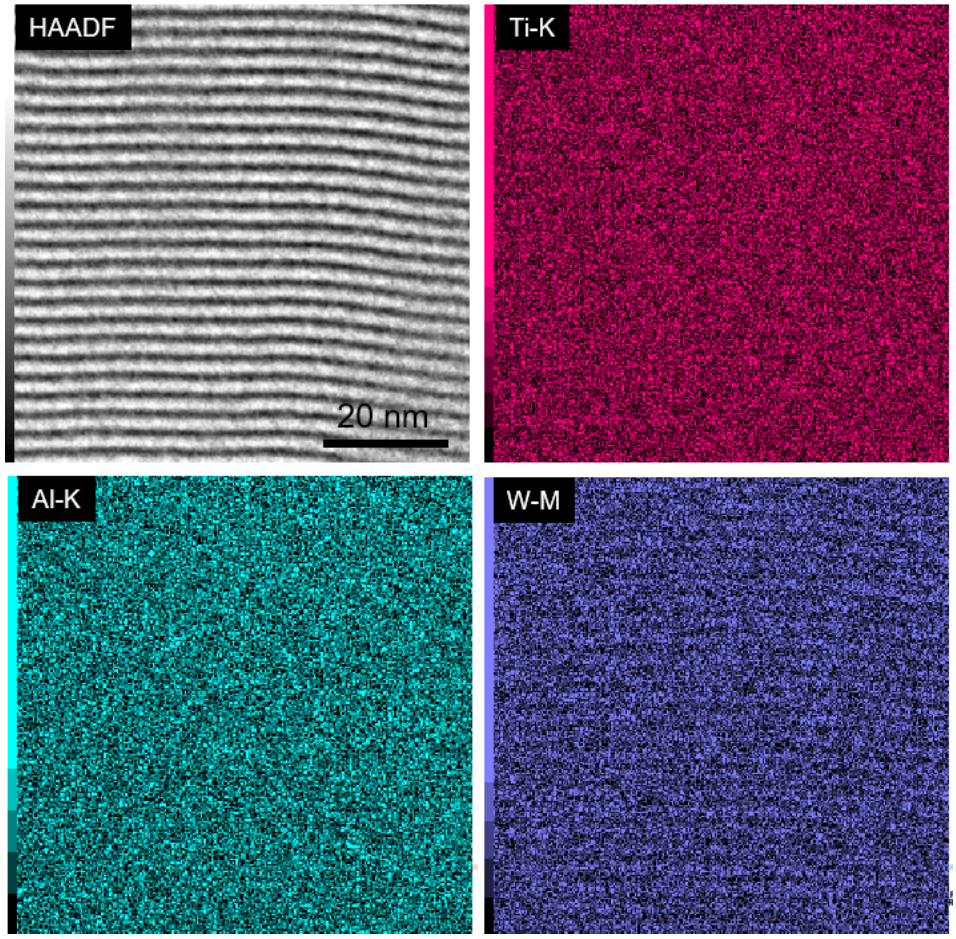


Figure II. 14: La cartographie de la distribution des éléments chimiques dans le revêtement Al-Ti-W(17% at).

La cartographie X a permis de confimer l'hétérogénéité de la distribution de l'élement W dans le matériau Al-Ti-W (17 at.%) par la présence de franges sombres qui traduit une plus faible teneur en W dans ces zones comme indique **la figure 14**. Par contre les deux autres éléments chimiques (titane et aluminium) montrent une répartition homogène dans le revêtement.

III.4.3. Une croissance multi-couches du revêtement Al-Ti-(W)

Les différentes méthodes d'analyse montrent que le revêtement ternaire Al-Ti-W (17 at.%) possède une microstructure en multicouches nanométriques ayant une croissance périodique dont la période est d'environ 2,7 nm. Une période est alors constituée d'une zone riche en tungstène et d'une autre zone caractérisée par soit une teneur très faible de cet élement, soit par son absence totale dans cette zone.

Dans le but de mieux comprendre la croissance en multicouches nanométriques, une expérience a été mise en place dans le but d'étudier la quantité et la nature des éléments

déposés sur un substrat de type silicium (**figure 15**) lorsque le plateau tourne dans l'enceinte et lors de la pulvérisation des trois cibles Al, Ti et W. Le porte-substrat tournant permet de changer la position d'un tel substrat chaque instant **T** jusqu'au retour à son point de départ. Réellement, le substrat occupe une infinité de positions quand il tourne mais dans notre cas et pour simplifier l'expérience, nous avons fixé 16 substrats sur le plateau porte-substrat dans 16 positions éloignées du centre du plateau (axe de l'enceinte) par une distance de 12 cm et de l'un à l'autre par un angle polaire de 22,5°, comme mentionné dans **la figure 15**. L'élaboration du revêtement ternaire Al-Ti-W (17 at.%) a été realisée dans les mêmes conditions de travail sauf cette fois, le porte substrat est maintenu fixe et on a repéré les substrats par la première position P0 qui occupe le centre de la cible de tungstène et par une flèche pour indiquer le sens de positionnement.

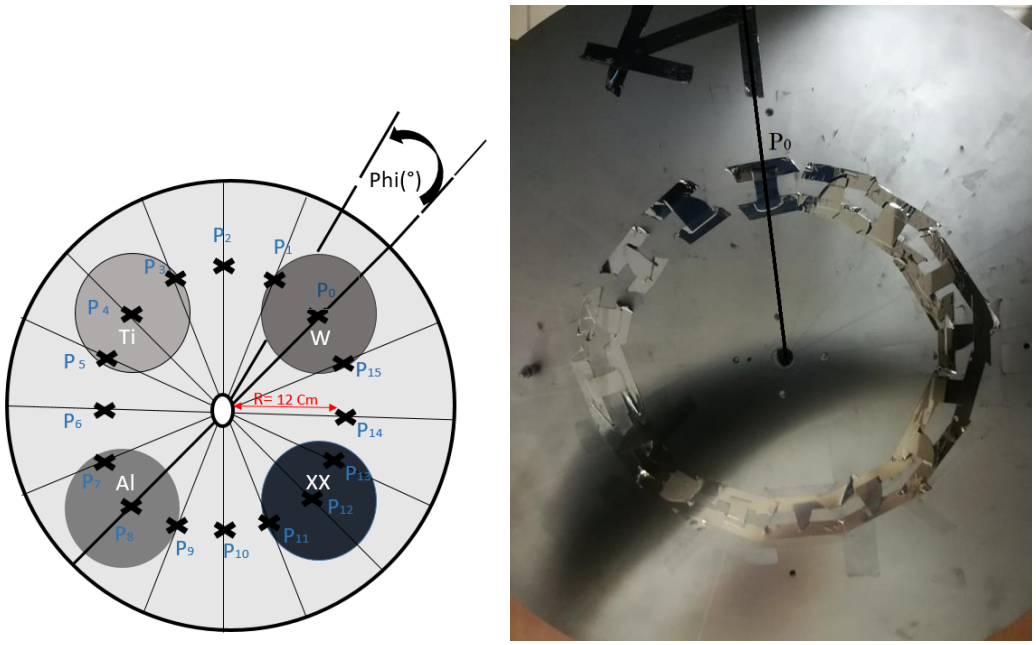


Figure II. 15: Emplacement des substrats de silicum sur le porte-substrat.

Après une heure de pulvérisation, les substrats ont été récupérés puis analysés par EDX afin de déterminer la composition chimique du revêtement en fonction de sa position fixe sur le plateau. **La figure 16a** illustre la variation du pourcentage atomique des trois éléments aluminium, titane et tungstène en fonction de leur position sur le plateau.

Les distributions spatiales de l'aluminium et du titane sur le plateau sont presque similaires tels qu'ils coexistent sur la plupart des positions avec des quantités variables. Néanmoins, le

tungstène W présente une dispersion très restreinte sur l'ensemble des substrats puisqu'il n'a pas été détecté sur les substrats dont la position est située entre P_4 et P_{10} et plus précisément dans les zones qui se trouvent au-dessus de la cible de titane et d'aluminium. Deux facteurs sont responsables de cette distribution spatiale. Tout d'abord, l'intensité du courant appliqué sur les trois cibles est différente, par conséquent, l'angle solide du flux de vapeur de titane et d'aluminium est plus élargi que celui du W car les intensités de courant appliquées sont respectivement de 2,7 A, 1,66 A et 0,8 A sur les cibles. Ce facteur a été étudié par Billard et al. a montré que l'angle de la distribution (l'angle solide) dépend de la tension de décharge appliquée sur la cible **[17]**. Cette hypothèse a été confirmée en variant l'intensité de courant appliqué sur la cible de tungstène de 0,2A jusqu'à 0,8A. **La figure 16b** révèle une distribution atomique du tungstène dans chaque position par rapport aux autres éléments (Aluminium et Titane). Les résultats montrent une diminution au niveau des positions (zones) où le tungstène est absent Δφ avec l'augmentation de l'intensité de courant appliqué sur les cibles.

Le deuxième facteur est la diminution de la masse molaire de l'élément à pulvériser qui conduit à une dispersion plus élargie du flux de vapeur métallique. Ce dernier est directement lié au taux de pulvérisation du matériau à déposer. Comme le tungstène présente la plus forte masse molaire parmi les 3 éléments, avec une masse molaire de 183,85 g/mol, le flux de vapeur métallique pulvérisé est alors très restreint par rapport aux deux autres éléments. Donc une faible énergie de l'ion incident (Ar^+) qui est lié à la densité faible de courant appliqué (0.8 A), ainsi qu'une masse atomique élevée du tungstène explique la dispersion restreinte de cet élément. Par conséquent une partie de la période nanométrique a connu une absence de W d'où la présence que des éléments plus légers tels que l'aluminium et le titane qui possèdent une masse molaire très faible en comparant avec le tungstène d'où cette partie de la période apparait sombre dans les imageries MET comme évoqué dans la partie précédente. L'épaisseur de la zone sombre peut être calculée à partir de **la figure 16**. Puisque l'épaisseur totale e_p de la période répétitive du revêtement est d'environ 2,7 nm, calculée à partir de l'équation (3), correspond à la quantité de matière déposée lors d'un tour complet de substrat pour un $\Delta\varphi_t = 360°$. Pour un tour $\Delta\varphi = 112.5°$ qui correspond également à l'angle polaire entre la position P_5 et P_{10} , une zone dans laquelle l'élément W est absent (voir **figure 16b**). L'épaisseur de cette zone sombre $\mathbf{e_s}$ peut-être estimée en utilisant la formule suivante :

$$e_s = \frac{ep * \Delta\varphi}{\varphi t} = 0.86\ nm \qquad (4)$$

Cette valeur est très concordante avec la valeur calculée à partir des images MET à l'aide du logiciel ImageJ.

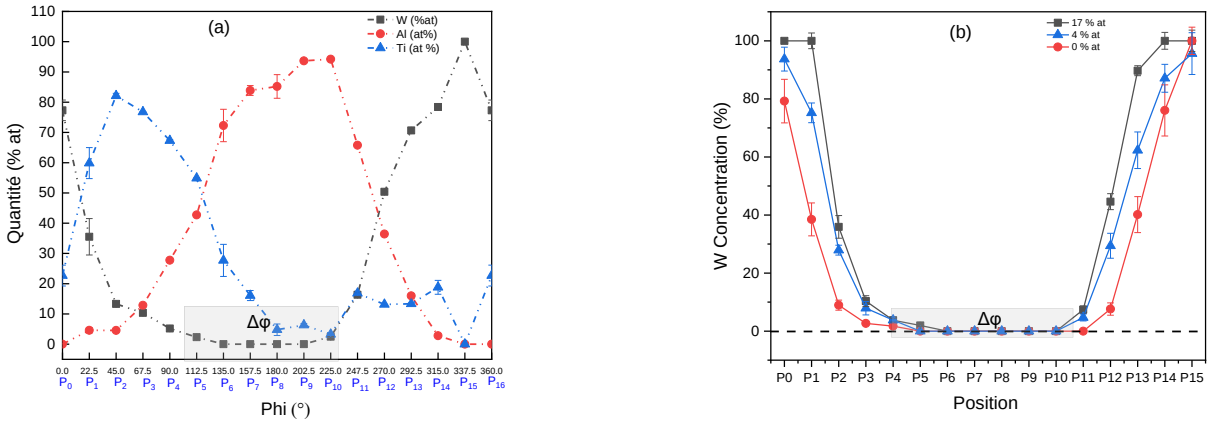


Figure II. 16: (a) Dispersion spatiale de la vapeur métallique des trois élements Al, Ti et W en fonction de Phi (l'angle polaire du porte-substrat), et (b) Concentration de W pour différentes intensités de courant..

IV. Propriétés mécaniques des revêtements Al-Ti-(W) amorphes

IV.1. Mesure des contraintes résiduelles dans les ternaires Al-Ti-(W)

Les contraintes résiduelles générées dans les revêtements en couches minces Al-Ti-(W), lors de leur croissance, ont été déterminées par la méthode de Stoney **[21].** Puisque le matériau étudié possède toujours une structure amorphe, seule cette méthode peut être appliquée.

La valeur de la contrainte résiduelle pour l'alliage binaire Al-Ti amorphe d'environ 4 µm d'épaisseur sur substrat en acier 100C6 est d'environ +44 MPa, indiquant une contrainte de traction qui converge vers des valeurs négatives lors de l'ajout d'aluminium pour favoriser la densification du revêtement Al-Ti. Un comportement similaire a été observé par Sanchette et Billard après une co-pulvérisation d'aluminium et de titane pour former un alliage binaire Al-Ti **[2]**.

La nature des contraintes a été modifiée après l'ajout de tungstène dans le film Al-Ti amorphe. Comme indiqué dans la **figure 17**, l'incorporation de W dans l'alliage Al-Ti génère des contraintes de compression dont la valeur la plus élevée est d'environ -24 MPa, ce qui correspond au revêtement contenant 11 at % de W. L'origine de ces contraintes est liée à

l'augmentation de la masse molaire totale de la vapeur métallique à déposer sur le substrat lors de la pulvérisation des 3 cibles. Un comportement similaire a été observé par Wang et al **[22]** qui ont étudié l'incorporation de W dans les films amorphes DLC (diamant like carbon). Les résultats montrent que l'incorporation du tungstène avec une teneur supérieure à 3,6 at.% dans la structure amorphe a introduit des contraintes de compression qui atteignent une valeur de 2,5 GPa. Cela a été expliqué par la formation des liaisons entre les atomes de carbone et tungstène plus longue que celles entre les atomes de carbone d'où la création des contraintes de compression.

Les valeurs des contraintes résiduelles de compression sont faibles pour le ternaire Al-Ti-W jusqu'à une teneur en W de 17 at %. D'une part, cela peut s'expliquer par l'absence de contraintes structurales générées par les défauts de cristallinité (des joints de grains, dislocations...). En regardant la **figure 17a**, on peut constater que la valeur maximale des contraintes résiduelles (-900 MPa) a été mesurée pour l'alliage Al-Ti-W (27 at.%). Nous avons remarqué la délamination de ce film qui est due à l'état des contraintes élevées. D'autre part, la croissance en multi-couches nanométriques des revêtements Al-Ti-W, comme discuté dans l'analyse fine de la microstructure de l'alliage ternaire à 17 at.% de W, provoque une hétérogénéité au niveau des contraintes résiduelles le long de l'épaisseur du film. Ainsi, une alternance dans chaque période entre des contraintes de traction (dans la zone qui présente une absence de W) et des contraintes de compression (dans la zone riche en tungstène) comme indiqué dans la **figure 17b** pourrait se produire.

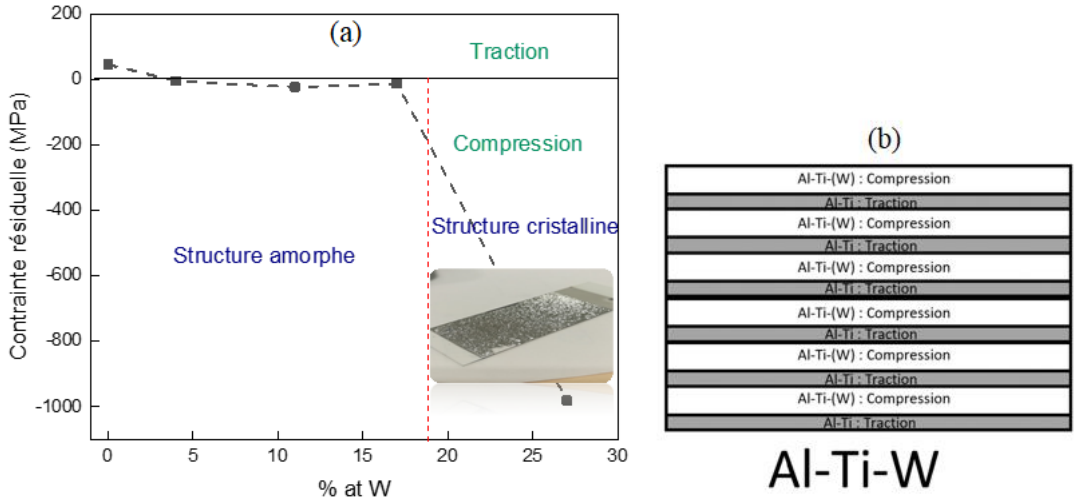


Figure II. 17: a) Evolution des contraintes résiduelles avec l'ajout de tungstène dans le revêtement Al-Ti-(W), et b) illustration schématique d'alternance des nano-couches

La méthode de Stoney, qui est basée sur le calcul des courbures avant et après l'élaboration du matériau, est considérée comme une méthode macroscopique dont les valeurs faibles des contraintes résiduelles ne veulent pas dire que le matériau est libre de contraintes. Comme dans notre cas, les contraintes existent mais de type opposé. Le passage d'une contrainte globale de traction à une contrainte de compression par le dopage de W confirme une augmentation de la compacité du revêtement lors de l'incorporation du tungstène.

IV.2. Dureté et Module d'Young des alliages ternaires amorphes

IV.2.1 Principe et conditions expérimentales

Les propriétés mécaniques des revêtements Al-Ti-(W), telles que le module de Young (E) et la dureté (H), ont été mesurées à l'aide d'une machine Nano Indenter XP, MTS Systems équipée d'un nano-indenteur de type Berkovitch (Eind = 1140 GPa, νind = 0,07). La détermination de la raideur de contact pour calculer le module d'élasticité s'est faite par la méthode dynamique CSM (Continuous Stiffness Measurement). Cette méthode consiste à superposer au signal de force F une oscillation de faible amplitude à une fréquence donnée pour déterminer d'une manière continue la raideur. Ce principe est détaillé dans **la thèse** de G. Guillonneau, 2012 **[23].**

Pour minimiser l'influence de la rigidité du substrat, des essais préliminaires ont été réalisés pour les différents échantillons afin de contrôler la profondeur de pénétration qui doit être inférieure à 10 %.at de l'épaisseur de la couche mince **[24]**. Seize pénétrations ont été effectuées pour chaque échantillon et seules les valeurs moyennes ont été prises en considération.

IV.2.2 Résultats

Les évolutions de la dureté H, du module d'Young Er, et du rapport H / Er des films Al-Ti-(W) contenant différentes quantités de W sont présentées dans **la figure 18 et le tableau 8**.

La dureté des revêtements Al-Ti-(W) présente une valeur quasiment constante lors de l'augmentation de la teneur en tungstène. Elle atteint une valeur minimale de 8,59 GPa lors d'une addition de 11 at% de W et une valeur maximale de 9,35 GPa pour le revêtement contenant la plus grande quantité de W (17 at%). Concernant le module d'élasticité, la même figure indique une augmentation de 117 à 132 GPa lors de l'incorporation de W dans les revêtements Al-Ti.

Dans les films minces amorphes, les propriétés mécaniques dépendent essentiellement de la composition du film et de la densité du matériau, qui est généralement liée à l'énergie de cohésion des atomes constituant le matériau. D'après l'analyse structurale par DRX, on a constaté que l'addition progressive de W a réduit la distance interatomique entre les atomes les plus proches comme indiqué dans **le tableau 5**, ce qui a conduit à une densification du film. Cela conduit à une augmentation légère de la dureté du film ainsi qu'à une évolution significative du module d'Young. La dureté et le module d'Young sont très sensibles à la

qualité des revêtements déposés, y compris la porosité et la rugosité. Ce phénomène a été remarqué pour la composition de revêtement Al-Ti-W contenant 11 at% de W où sa topographie de surface a impacté ses propriétés mécaniques. Le rapport H/Er affiché dans la **figure 18**, montre une diminution de 0,077 à 0,068 avec l'ajout de tungstène, indiquant une dégradation des propriétés élastiques des revêtements Al-Ti-W.

Chang et al ont remarqué un comportement similaire de la dureté des verres métalliques à base de zirconium lors de l'incorporation de tungstène **[13]**. L'ajout de cet élément a induit une augmentation de la dureté de 6,9 GPa pour l'amorphe Zr-W-Ti contenant 20 at.% de W jusqu'à 7,6 GPa après l'ajout de 30 at.%. Le module d'Young n'a subi qu'une légère variation dont les valeurs varient entre 109 GPa et 114 GPa. La même hypothèse a été adoptée pour expliquer la variation des propriétés mécaniques de l'alliage. C'est que l'incorporation de tungstène a généré une diminution de la distance interatomique, basée sur la relation d'Ehrenfest, résultant d'une densification du matériau d'où une amélioration des propriétés mécaniques comme la dureté.

Dans le cas contraire, Kowong et al ont étudié l'incorporation de titane dans le verre métallique Zr-W-Ti et son influence sur les propriétés mécaniques du revêtement **[25]**. Une dégradation de ses propriétés a été observée : Une diminution de la dureté de 8,6 GPa jusqu'à 7,2 GPa et du module de Young de 121,3 GPa jusqu'à 93,4 GPa après l'ajout de 15 at% de Titane. Dans cette étude, ils ont montré qu'il existe une relation directe entre les propriétés mécaniques des revêtements amorphes et l'agencement des atomes dans la structure. L'ajout de titane dans le revêtement a introduit un décalage dans l'empilement atomique dans le revêtement d'où une augmentation du volume libre. Cela a été confirmé par le calcul de la distance entre les atomes voisins dans le matériau qui a augmenté de 0,269 nm à 0,276 nm après une augmentation de la teneur en titane.

La présence de l'oxygène comme un contaminant dans le matériau amorphe peut impacter evidémment ses propriétés mécaniques. Les atomes d'oxygène peuvent réagir, dans certaines conditions, avec les atomes constituant le matériau amorphe pour former des clusters sous forme d'oxydes. Cela peut affaiblir l'empilement atomique et augmenter des zones volumiques libres des atomes **[26]**. Pour les verres métalliques élaborés sous vide par la technique PVD, le pourcentage des impuretés est tellement faible (< 3 at%.) pour une pression de vide inférieure à 10^{-4} Pa **[27, 28]** ce qui rend son impact négligeable et n'est pas étudié dans la plupart des études**.** Egalement pour notre travail où la pression de vide atteint 10^{-6} Pa,

les impuretés ainsi que leur influence sur les propriétés mécaniques n'ont pas été prises en considération.

Tableau II. 8: Propriétés mécaniques des revêtements Al-Ti-(W).

W (at.%)	0	4	11	17
H (GPa)	*9,05±0,09*	*9,12±0,19*	*8,59±0,24*	*9,35±0,34*
E_r (GPa)	*117±1,33*	*125,72±1,79*	*125,46±1,52*	*131,79±2,91*
H/Er	*0,077*	*0,072*	*0,068*	*0,070*

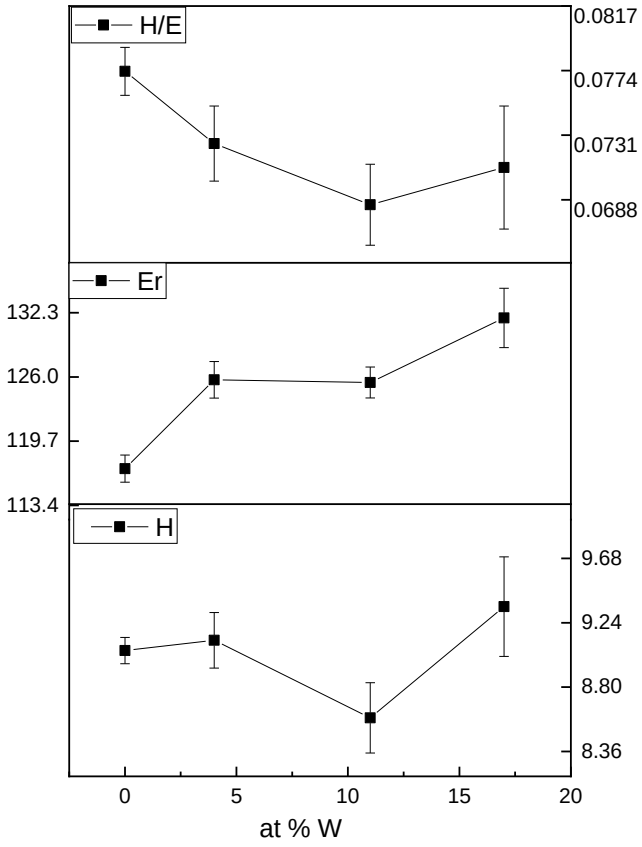


Figure II. 18: Propriétés mécaniques : H, Er, et H/Er des revêtements Al-Ti-(W).

Par rapport à la littérature, la dureté et le module d'élasticité des revêtements amorphes AlTi-(W) developpés dans ce travail sont plus élevés que les valeurs des films minces Al-W (H = 7,1 GPa) **[29]**, et très proches des propriétés des films Fe-Zr-Ti (H = 7-9,3 GPa ; E = 102-124 GPa) **[30]**.

V. Mouillabilité des revêtements Al-Ti-(W)

V.1. Principe

Dans notre étude, la machine « Dataphysics OCA » destinée à mesurer l'angle de contact (CA) a été utilisée dans le but d'analyser des propriétés de surfaces des revêtements Al-Ti-(W). Ces essais consistent à mesurer le mouillage accompagné par une analyse de l'interface entre les revêtements Al-Ti-(W) et des liquides de types différents tels que l'eau, le thiodiglycol et le diiodométhane. L'angle de contact entre le liquide et la surface du revêtement sera déterminé à l'aide d'une image capturée par le capteur photographique CCD (charge coupled device), seules les valeurs de l'angle de contact seront présentées dans le manuscrit.

Le but de cette étude est de comparer les effets de l'incorporation de tungstène et de la topographie de surface sur l'énergie de surface des revêtements. La mesure de cette grandeur est particulèrement pertinente dans l'étude de la durabilité des dépôts et de leur comportement par rapport à l'électrolyte comme source potentielle d'hydrogène et milieu des réactions d'oxydo-réduction. L'énergie de surface a été calculée en utilisant le modèle d'Owens-Wendt qui comprend deux composantes : dispersive et polaire qui seront déterminées à partir de la pente et du point d'intersection avec l'axe des ordonnées de la courbe liant les énergies de surface des liquides choisis **[31]**.

V.2. Résultats

La figure 19 illustre l'évolution de l'angle de contact de gouttelettes d'eau à la surface des revêtements Al-Ti-(W) déposés sur des substrats en silicium avec différentes concentrations en W. L'angle de contact croit avec l'augmentation de W de 84° pour le binaire Al-Ti non dopé jusqu'à des valeurs supérieures à 90° pour les revêtements dopés. Le dopage de tungstène conduit à un caractère légèrement hydrophobe pour le ternaire Al-Ti-(W). On peut noter qu'au-delà de 11 at.% en W, l'angle de contact rediminue légèrement, certainement en lien avec la diminution progressive de la rugosité de surface. Néanmoins, le revêtement Al-Ti-(W) a gardé son caractère hydrophobe.

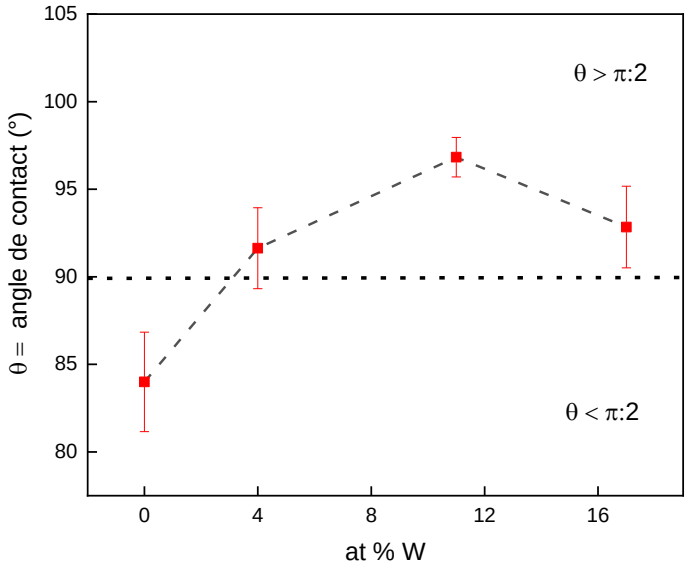


Figure II. 19: Angles de contact entre des gouttelettes d'eau et des couches minces amorphes Al-Ti-(W).

La figure 20 révèle la variation de l'énergie de surface et de la rugosité des revêtements en fonction de la teneur en W. La diminution de l'énergie de surface est associée à une augmentation de la rugosité du matériau, ainsi l'énergie de surface minimale de 24,54 J/m^2 correspond à la rugosité de surface (3,12 nm) et l'angle de contact (96,83) les plus élevées.

Généralement, la topographie de la surface avec sa rugosité et sa porosité joue un rôle majeur dans l'évolution de la mouillabilité du matériau comme de nombreuses études l'ont démontré **[32, 33]**. Une surface nanostructurée peut former une infinité de poches d'air piégé qui induisent une augmentation de l'angle de contact entre le liquide et la surface du matériau car l'air présente un milieu hydrophobe efficace **[34]**. Dans notre cas, lorsque le liquide tel que l'eau a été déposé sur la surface du revêtement, des poches d'air piégées à l'interface liquide/matériau vont renforcer l'hydrophobicité des revêtements avec l'effet de dopage de W.

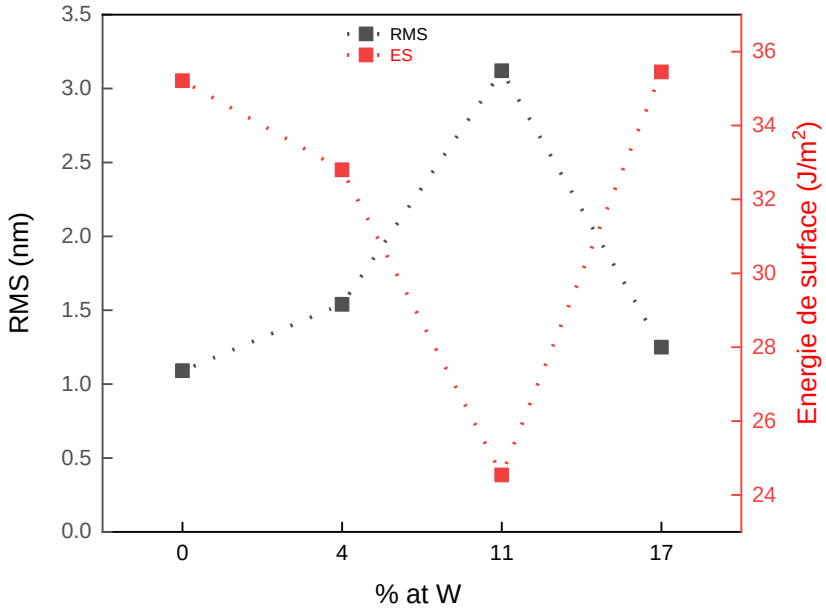


Figure II. 20 : Evolution de l'énergie de surface des revêtements par rapport à la rugosité des revêtements Al-Ti-(W).

Plusieurs facteurs peuvent impacter la mouillabilité de surface d'un matériau tels que la variation de la chimie de surface, la morphologie ainsi que sa rugosité. Dans notre cas, il est clair que l'incorporation de tungstène par la modification de la composition de surface a donné le caractère hydrophobe au revêtement ternaire Al-Ti-(W). L'effet de la rugosité sur ce caractère a été déduit par la diminution de l'angle de contact après l'incorporation de 11 at% de tungstène.

VI. Stabilité thermique des revêtements ternaires amorphes Al-Ti-(W)

VI.1. Analyse calométrique différentielle à balayage (DSC)

VI.1.1 Conditions exprémentales

L'analyse thermique des revêtements Al-Ti-(W) a été effectuée par la technique DSC dans le but d'étudier l'effet de l'ajout de tungstène sur la stabilité thermique de l'alliage ternaire. Les essais ont été réalisés à l'aide d'une machine « Sestys EVO System TGA 1600 ». Le revêtement à tester est mis dans un creuset d'alumine d'un volume de 90 µl **(figure 21).** Ensuite, après une pesée et une détermination de la quantité du matériau dans le creuset, ce dernier sera placé dans un four où le cycle thermique se produit dans une atmosphère inerte d'argon avec un flux volumique de 200 ml/min. Durant ce cycle thermique, la phase de

chauffage a commencé par la variation de la température de 25°C jusqu'à 800°C avec une vitesse de 15 K/min. Ce cycle se termine par une phase de refroidissement dont la vitesse est fixée à 30 K/min.

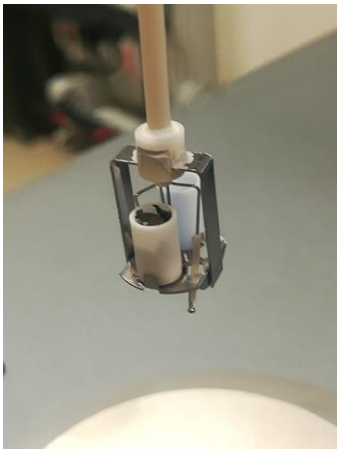


Figure II. 21: Image d'un creuset contenant un film amorphe Al-Ti-(W) préparé pour l'analyse DSC

Un deuxième cycle thermique va enchainer le premier pour assurer la cristallisation des revêtements amorphes et la disparition des pics de cristallisation. Dans notre étude, les essais DSC ont été réalisés deux fois pour garantir une bonne répétabilité des résultats.

VI.1.2 Résultats

La figure 22 illustre les spectres DSC des différentes compositions d'alliages Al-Ti-(W). Plusieurs paramètres ont été extrapolés à partir des pics exothermiques des courbes DSC comme la température de transition vitreuse Tg, la température de cristallisation Tx, le pic de la température de cristallisation Tp et la différence ΔT entre Tx et Tg qui définit la région de liquide surfondue. L'ensemble des paramètres déduits de l'analyse des spectres DSC sont regroupés dans **le tableau 9**.

Le thermogramme obtenu pour le binaire Al-Ti montre l'apparition d'un léger pic endothermique qui correspond à une transition vitreuse à une température de 423°C, suivie d'un seul pic exothermique indiquant le début de cristallisation du matériau à une température (Tx) de 466°C et confirmant l'état amorphe du binaire élaboré par la technique PVD.

L'ajout de 4 at.% de tungstène dans le revêtement a introduit une modification au niveau du thermogramme obtenu par l'analyse DSC par rapport à l'alliage binaire Al-Ti : un décalage au niveau des pics endothermiques de la transition vitreuse et exothermique de cristallisation vers des températures plus élevées a été remarqué. Les températures Tg et Tx ont été détectées à 540 °C et 567 °C, respectivement.

L'ajout de 11 at.% et 17 at.% de W a décalé en plus les pics exothermiques de cristallisation de revêtements ternaires Al-Ti-(W) vers des températures plus élevées. Néanmoins, on a un changement au niveau du nombre et de la largeur des pics detectés : Le thermogramme du revêtement Al-Ti-W avec l'incorporation de 11 at % de W présente une singularité car le pic exothermique est doublé. Ceci pourrait être expliqué par la formation de plus d'une phase cristalline. Une forme de courbe similaire a été montrée dans l'étude du revêtement Ni-P-(W) **[35]**. L'élargissement des pics de cristallisation pourrait être expliqué par le changement au niveau de la microstructure par une croissance en multi-couches du matériau avec l'incorporation de tungstène, comme évoqué dans le paragraphe de caractérisation fine de Al-Ti-(W). Cela rend le revêtement moins homogène (au niveau de la composition chimique) et provoque par conséquent un intervalle de température plus important pour assurer une cristallisation totale du revêtement.

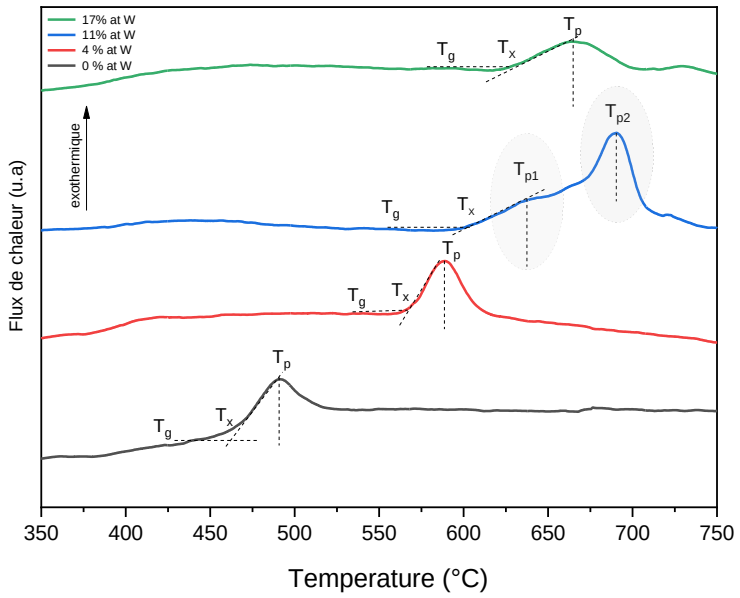


Figure II. 22: Scan DSC des revêtments Al-Ti-W(17 at. %) : le flux thermique en fonction de la température.

L'augmentation de la teneur en tungstène de 0 à 17 %. at conduit à une augmentation des paramètres : Tg, Tx et Tp de 423 °C, 466 °C et 490 °C, respectivement, à 595 °C, 630 °C et (665/690) °C, tandis que la variation de ΔT est aléatoire et indépendante de la teneur en tungstène. Les valeurs extrèmes de ΔT sont de 27 °C et 44 °C correspondant à des revêtements contenant respectivement 4 et 11at.% de W. Il est important de souligner que la valeur de ΔT de l'alliage binaire Al-Ti est de 43°C, soit des conditions proches de l'alliage ternaire à 11at.% de W.

Le déplacement des pics exothermiques vers une température plus élevée avec l'incorporation de l'élément W s'explique par l'augmentation de l'énergie d'activation thermique des couches minces. Ce phénomène a été observé par Lin et al **[36]** qui ont étudié l'addition de 2.3 at.% de tungstène dans des couches minces amorphes à base de cuivre. L'ajout de W a entraîné une augmentation de la température de formation des phases cristallines. La stabilisation de la structure amorphe a augmenté de 173 °C.

Tableau II. 9 : Les paramètres expérimentaux pour les analyses DSC des revêtements Al-Ti-(W).

Pourcentage de W dans le film Al-Ti-(W) (at %)	0	4	11	17
Creuset vide (mg)	206,7	209	206,7	206,4
Creuset plein (mg)	210,8	215,5	214,2	214,3
Vitesse de chauffage (K/min)	15			
Vitesse de refroidissement (K/min)	30			
Débit d'Argon (ml/min)	200			
Température de chauffage (C°)	25-800			
Tp (°C)	490	588	637/690	665
Tg (°C)	423	540	556	595
Tx (°C)	466	567	600	630
ΔT (°C)	43	27	44	35

VI.2. Détermination de l'énergie d'activation thermique des alliages Al-Ti-(W)

Afin de déterminer l'énergie d'activation thermique des revêtements contenant différentes teneurs en W, une masse de 10 mg de matériau a été délaminée du substrat de type molybdène puis analysé par DSC chaque fois en variant la vitesse de chauffage de 10 K/min jusqu'à 45 K/min comme montre **la figure 23**. Les analyses DSC n'ont pas été réalisées pour le revêtement Al-Ti-W (17 at.%).

Dans des conditions de chauffage continu, l'énergie d'activation a été déduite par l'équation de Kissinger **[37, 38]**.

$$Ln\left(\frac{r}{T_P^2}\right) = -\frac{E}{R} * \frac{1}{Tp} + constante \qquad (5)$$

où r, E, R et Tp sont la vitesse de chauffage, l'énergie d'activation, la constante de gaz parfait et la température du pic exothermique, respectivement. L'allure de $Ln\left(\frac{r}{T_P^2}\right)$ en fonction de $1/T_P$ permet de calculer l'énergie d'activitation liée à l'évolution du système à partir de la pente de la courbe obtenue.

La figure 23 présente les thermogrammes obtenus par l'analyse DSC pour les revêtements Al-Ti, Al-Ti-W (4 at.%) et Al-Ti-W (11 at.%). Une minuscule différence au niveau de la température du pic de cristallisation Tp entre les **figures 22 et 23** pour les mêmes compositions et pour la vitesse de chauffage (15 K/min) a été remarquée. Celle-ci est expliquée par une petite variation de la composition des revêtements lors de sa productivité.

Lorsque la vitesse de balayage augmente, tous les pics exothermiques sont decalés vers des températures plus elevées**.** Les courbes DSC à différentes vitesses de balayage confirment que l'incorporation progressive de tungstène a augmenté la stabilité thermique des revêtements amorphes Al-Ti-(W). Pour le film contenant 11 at.% de W, le thermogramme présente un seul pic de cristallisation, quelle que soit la vitesse de balayage, alors que dans **la figure 22** nous avons obtenu un thermogramme contenant deux pics exothermiques : nous ne pouvons pas fournir une explication à ces résultats, néanmoins, il est essentiel de souligner qu'ils demeurent cohérents avec l'objectif défini par cette étude.

La figure 24 illustre les graphes traduisant l'evolution de ln (r/Tp^2) en fonction de 1/Tp. Les courbes obtenues sont des droites avec une assez bonne correlation dont les pentes correspondent aux valeurs de l'énergie d'activation thermique du revêtement amorphe. Les valeurs de l'énergie d'activation thermique sont 321,92 KJ/mol, 351,18 KJ/mol et 487,8 KJ/mol pour les revêtements Al-Ti, Al-Ti-W (4 at.%) et Al-Ti-W (11 at.%), respectivement.

La figure 25 traduit l'evolution de l'énergie d'activitation du processus de cristallisation en fonction de la teneur en tungstène dans l'alliage ternaire. Cette figure montre que l'incorporation progressive de tungstène dans le matériau conduit à une augmentation de l'énergie d'activation thermique de 321,92 kJ/mol pour le revêtement binaire Al-Ti amorphe jusqu à 487,8 kJ/mol pour le ternaire Al-Ti-W ayant une concentration en W de 11 at.% Cela rend les revêtements riches en tungstène plus stables dans leur structure metastable amorphe dont la nucléation et la croissance des phases cristallines nécessitent plus d'énergie (charge thermique) pour avoir lieu. Ces résultats confirment l'hypothèse évoquée dans le paragraphe précédent, à savoir que la cause réelle de l'augmentation de la température de cristallisation du matériau Al-Ti-(W) par l'ajout de W est l'augmentation de l'énergie d'activation thermique.

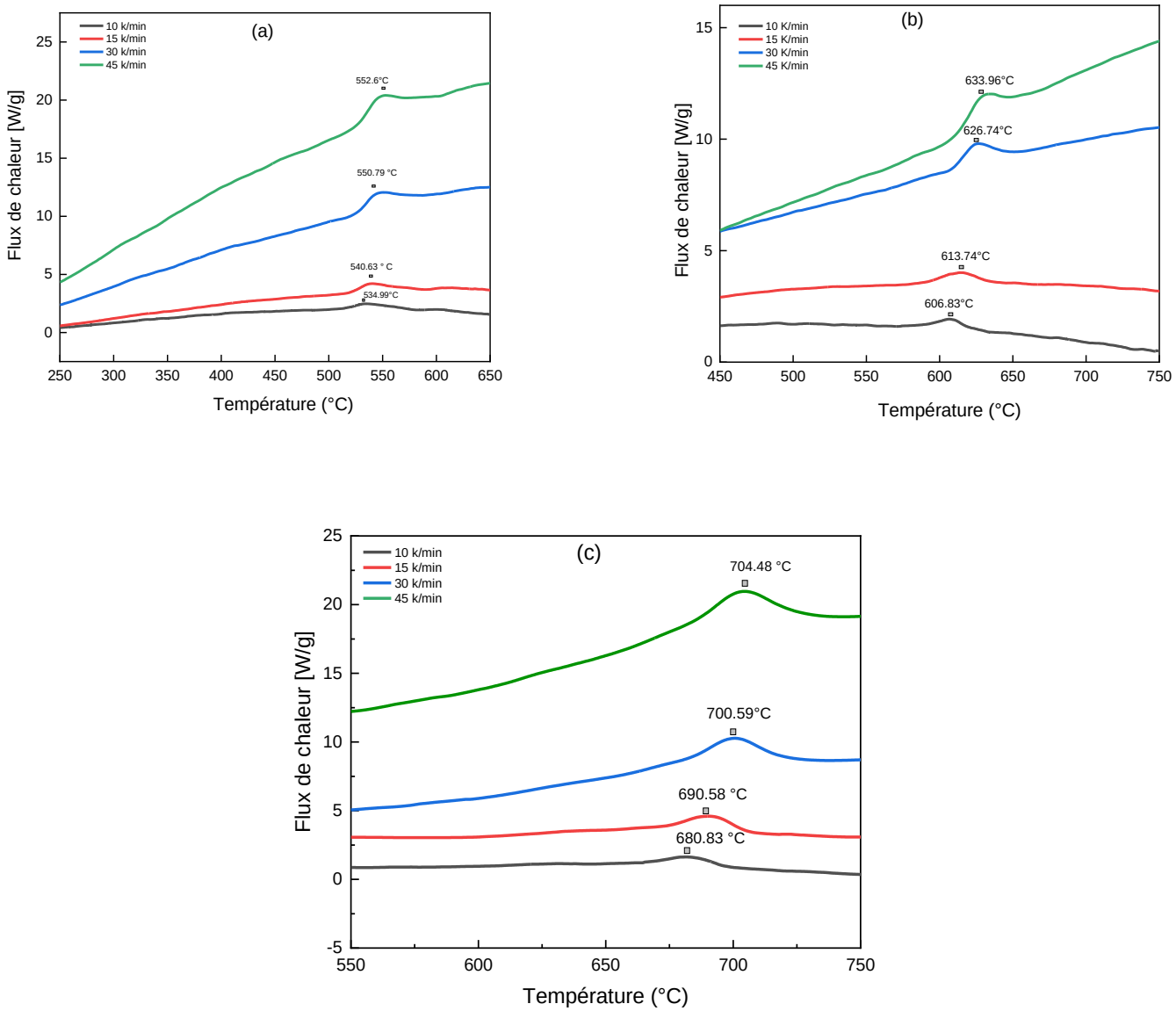


Figure II.23 : Courbes DSC de Al-Ti-W (0 at.%) (a) et Al-Ti-W (4 at.%) (b), Al-Ti-W (11 at.%) (c) à différentes vitesses de chauffage

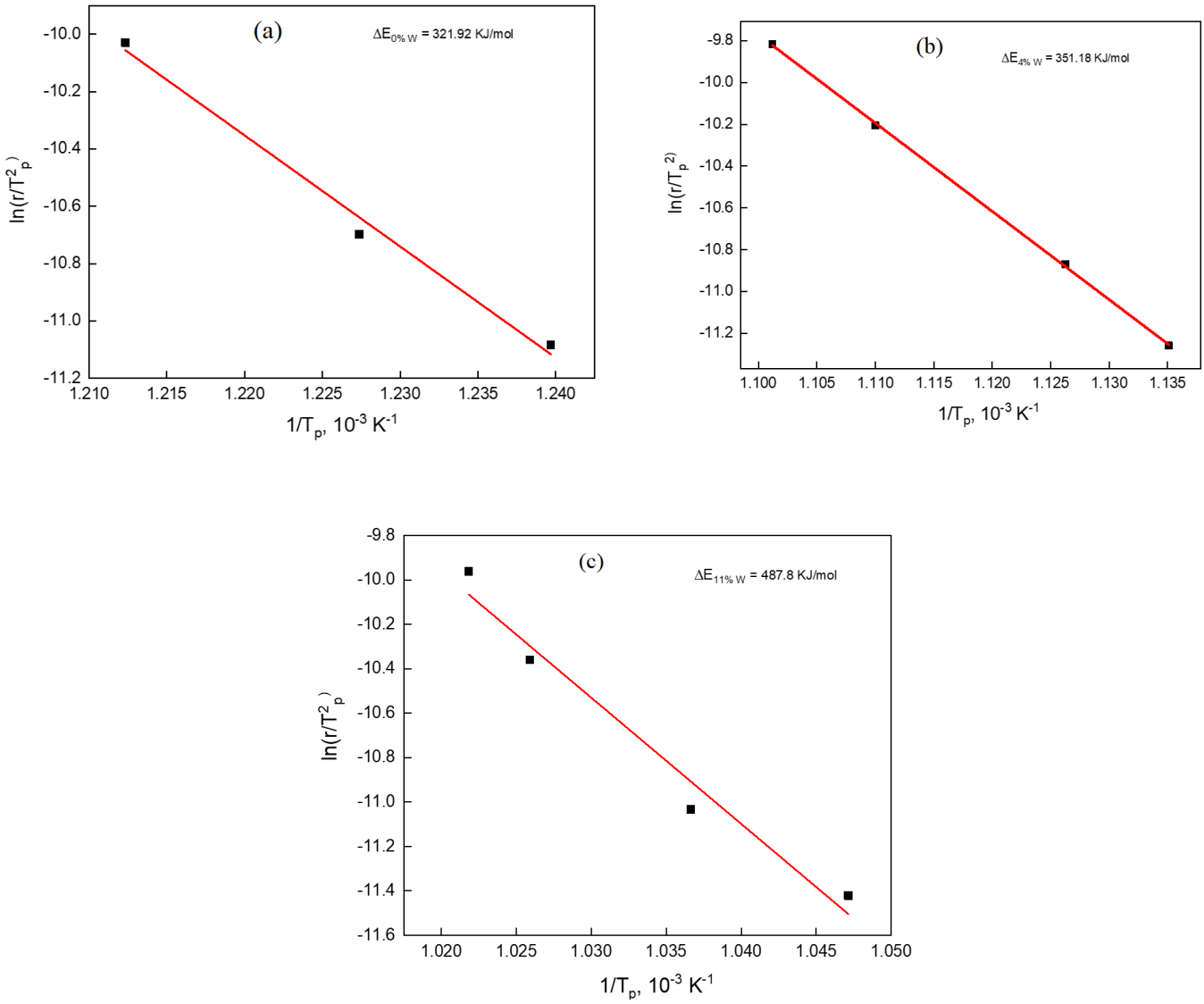


Figure II.24 : Courbes de ln(r/Tp2) en fonction de 1/Tp en se basant sur l'équation de Kissinger : (a) 0 at.%, (b) 4 at.%, (c) 11 at.%.

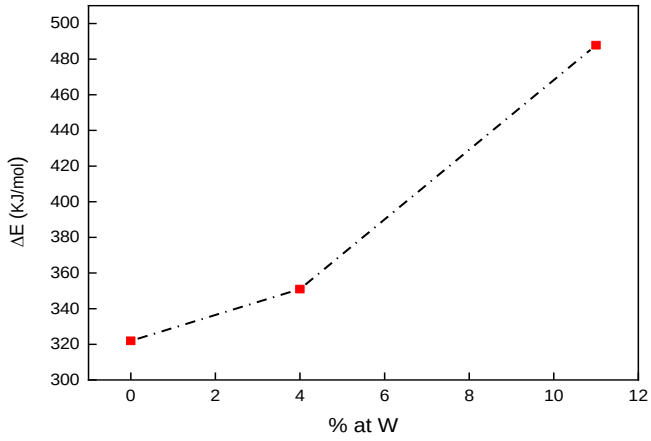


Figure II. 25: Evolution de l'énergie d'activation thermique en fonction de l'ajout de W dans le revêtement Al-Ti-(W).

En conclusion, l'étude de la stabilité thermique des revêtements amorphes Al-Ti-(W) par la technique DSC, a révélé que l'ajout du tungstène a renforcé cette stabilité jusqu'à une température supérieure à 160°C. Maintenant, il est essentiel de passer à une étude qui consiste à déterminer les phases cristallines qui pourraient apparaitre lors d'un traitement thermique à des températures supérieures à celles de cristallisation concernant ces revêtements. Cela nous permettra de comprendre et comparer les propriétés d'un matériau lors d'un changement structural et étudier son comportement dans des conditions thermiques spécifiques.

VI.3. Détermination des phases cristallines et leurs paramètres de maille

VI.3.1. Technique expérimentale

La stabilité thermique des revêtements a été aussi étudiée à l'aide d'un four sous vide (**figure 26**) par une augmentation progressive de la température ambiante jusqu'à des températures qui dépassent les températures de cristallisation de chaque composition. Le but de cette démarche est de confirmer les résultats de DSC et d'identifier les phases obtenues après la cristallisation du matériau.

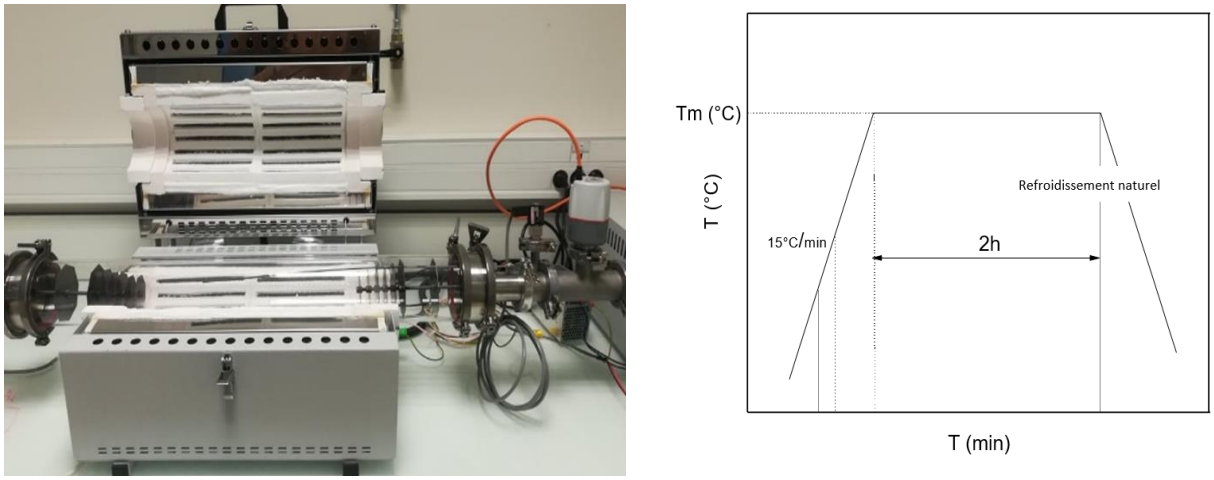


Figure II. 26: Le processus de traitement thermique sous vide des revêtements amorphes Al-Ti-(W)

Les revêtements Al-Ti-(W) déposés sur des lames de verre ont été placés dans un four sous vide où la pression de vide est de l'ordre de 5.10^{-5} mbar. Le cycle de chauffage est similaire à celui appliqué pour les analyses DSC. La vitesse de chauffage du four est de 15°C/min et la durée de maintien de la température ciblée est de 2h, puis un refroidissement lent à four coupé aura lieu jusqu'à un retour à la température ambiante (**figure 26**).

VI.3.2. Résultats :

Les figures 27 à 30 montrent les diffractogrammes DRX des couches minces Al-Ti-(W) obtenus après le traitement thermique de cristallisation à différentes températures pour les 4 configurations étudiées.

Le revêtement binaire Al-Ti présente une structure amorphe caractérisée par une bosse large comme indiqué dans la figure 27. A 500 °C, une phase intermétallique quadratique γ-AlTi est apparue selon la base de données PDF 03-065-5414 de l'international Center for Diffraction Data (ICDD) et la structure amorphe s'est quasiment entièrement transformée en structure cristalline. D'après la littérature, les valeurs de la température de cristallisation de $Al_{63}Ti_{37}$ et $Ti_{53}Al_{47}$ sont respectivement de 600 °C et 400 °C. Les pics de diffraction des revêtements après cristallisation indiquent la présence des phases γ-AlTi et α_2-$TiAl_3$ **[39, 40].** Ces résultats sont proches de ceux de notre revêtement $Al_{54}Ti_{46}$ étudié dans ce travail. La cristallisation de l'alliage binaire se produit au-delà de 500°C avec la formation d'une phase γ-AlTi.

L'incorporation de 4 at% de W entraine un décalage de la température de cristallisation qui se produit alors au-delà de 600 °C. En effet, la structure cristalline apparait à une température de recuit de 600 °C comme le montre la **Fig. 28** avec la présence de deux phases : γ-AlTi et une nouvelle phase β TiW ayant une structure cubique centré selon ICDD PDF 03-065-6898 avec une intensité très faible.

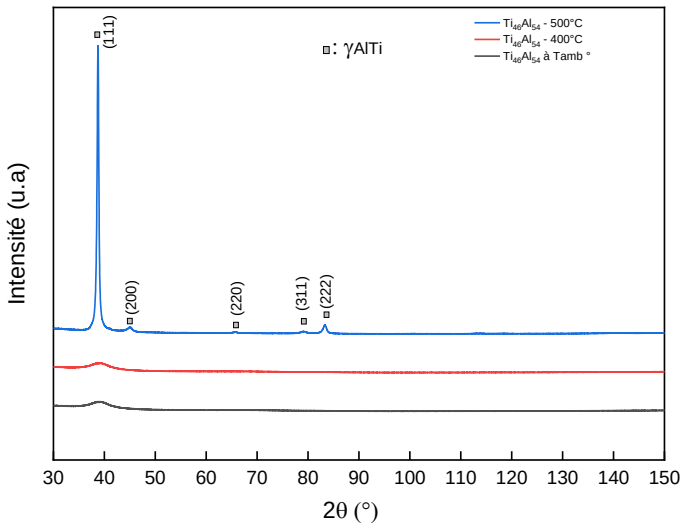


Figure II. 27: Diffractogrammes DRX des revêtements binaires Al-Ti à différentes températures de recuit

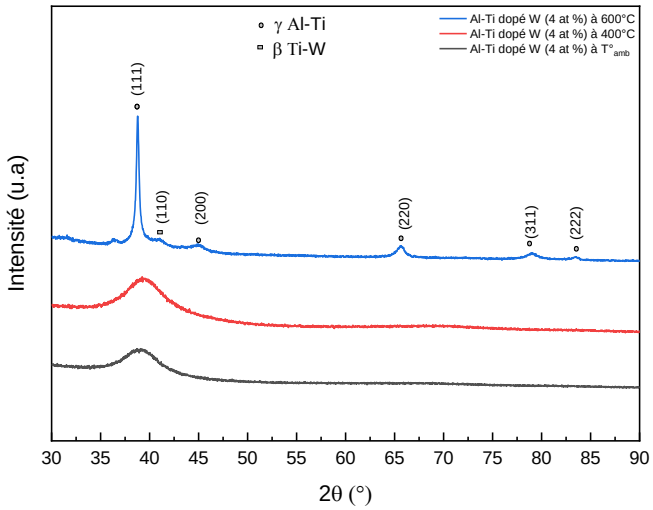


Figure II. 28 : Diffractogrammes DRX des revêtements Al-Ti-(W = 4 % at) à différentes températures de recuit

L'ajout de 11% at de W conduit à un léger décalage de la température de cristallisation mais surtout à une augmentation au niveau de l'intensité de la nouvelle phase cubique centré β TiW, comme indique **la figure 29**. Cette phase est devenue dominante avec une orientation préférentielle selon le plan (110). L'existence considérable des deux phases confirme l'analyse DSC et explique le chevauchement des deux pics exothermiques montrés dans la section précédente pour le film contenant 11 at% de W pour une vitesse de chauffage de 15 K/min. La stabilité thermique du film amorphe contenant 17 at% de W (**figure 30**) a atteint 550 °C et la cristallisation du revêtement a été remarquée après un recuit à 650 °C présentant seulement l'apparition d'une phase BCC β TiW. Ce phénomène a été obtenu par Mizuhara et al. **[41]** qui ont étudié l'alliage ternaire massif AlTi-(W) à haute température et ont conclu que l'élément W agit comme stabilisateur de la phase β lorsque sa teneur dépasse 1 at% dans le système Al-Ti-(W). Pour les films minces, il est évident que l'ajout de 17 at% d'élément W stabilise la phase β TiW à partir de 650°C.

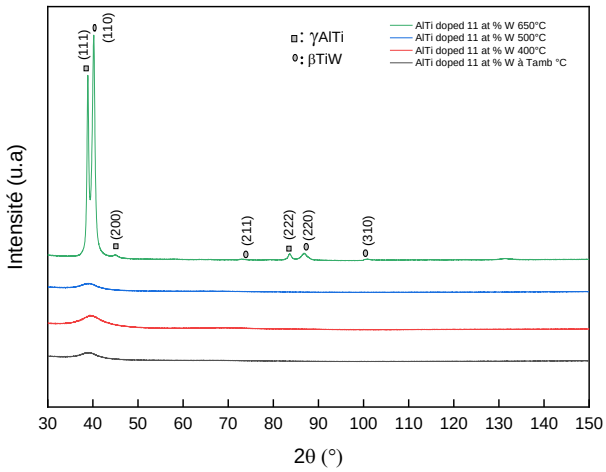


Figure II. 29: Diffractogrammes DRX des revêtements Al-Ti-(W = 11 % at) à différentes températures de recuit

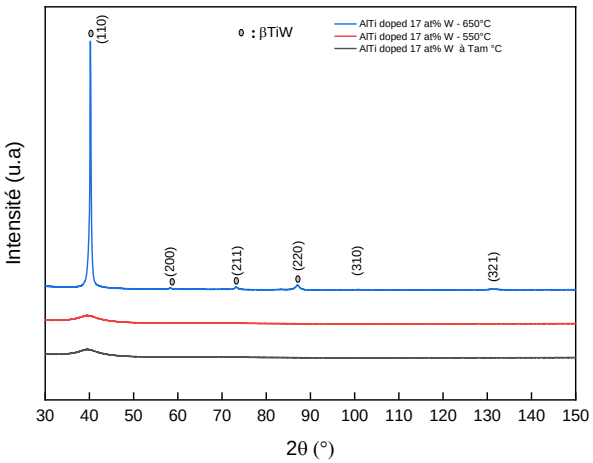


Figure II. 30: Diffractogrammes DRX des revêtements Al-Ti-(W = 17% at) à différentes températures de recuit.

Le tableau 10 illustre les paramètres de maille des phases constituant les revêtements ainsi que la fraction volumique de chaque phase pour chaque composition. Les diffractogrammes obtenus à partir des analyses des diffractions X ont permis de déterminer ces paramètres en utilisant les formules suivantes :

$$\text{Système cubique :} \quad \frac{1}{Dhkl2} = \frac{h2 + k2 + l2}{a2}$$

$$\text{Système quadratique :} \quad \frac{1}{Dhkl2} = \frac{h2 + k2}{a2} + \frac{l2}{C2}$$

Ici, Dhkl représente la distance interréticulaire d'un plan de diffraction dont sa valeur a été calculée à partir de la loi de Bragg. D'autre part les fractions volumiques des phases pour chaque composition ont été déterminées à partir du rapport entre l'intensité des pics de diffraction les plus intenses qui répresente l'orientation préférentielle des cristallites (cristaux) dans le matériau.

D'après les calculs on peut constater que les valeurs des paramètres de maille **a** et **c** de la phase quadratique sont quasi-égaux ce qui nous permet de la considérer comme une structure cubique simple ayant un paramètre de maille d'environ 4 Å. L'ajout de tungstène a conduit à l'apparition de la phase cubique centré βTiW avec un paramètre de maille **(a**) d'environ 3,16 Å. Cela peut rendre la compacité au niveau de la maille cristalline plus importante par l'augmentation de nombre d'atomes par maille ainsi que la réduction au niveau de son paramètre d'où son volume également.

Tableau II. 10: Les paramètres des mailles et les fractions volumiques des phases constituant les revêtements Al-Ti-(W).

Compositions (%at)	Fraction volumique des phases (%)				Paramètres des mailles (Å)					
	γAl-Ti (P4/mm m)		βTiW (Im-3m)		γAl-Ti				βTiW	
	V_γ	ε (V_γ)	V_β	ε (V_β)	a	ε (a).10^4	c	ε (c).10^4	a	ε(a). 10^4
Al-Ti	100	0	-	-	4,002	5,79	4,052	9,599	-	
Al-Ti-W (4% at)	97,02	2,16	2,98	1,67	4,008	5,798	4,068	1,043	3,158	2,897
Al-Ti-W (11% at)	22,98	2,12	77,02	0	3,978	8,326	4,054	11,892	3,167	2,949
Al-Ti-W (17% at)	-	-	0	100	-				3,163	5,195

La figure 31 fait la synthèse des résultats obtenus dans cette partie VI du chapitre 2. En fait, l'étude de la stabilité thermique des revêtements amorphes Al-Ti-(W) nous a permis de réaliser ce diagramme récapitulatif illustant la structure de l'alliage Al-Ti-(W) en variant la teneur du tungstène et en fonction de la température de traitement **(figure 31).** Pour une température basse qui est inférieure ou égale à la température d'élaboration des revêtements par PVD, l'alliage binaire a maintenu sa structure amorphe jusqu'à une incorporation de 17 at.% de tungstène en gardant un rapport atomique Ti/Al quasi-constant.

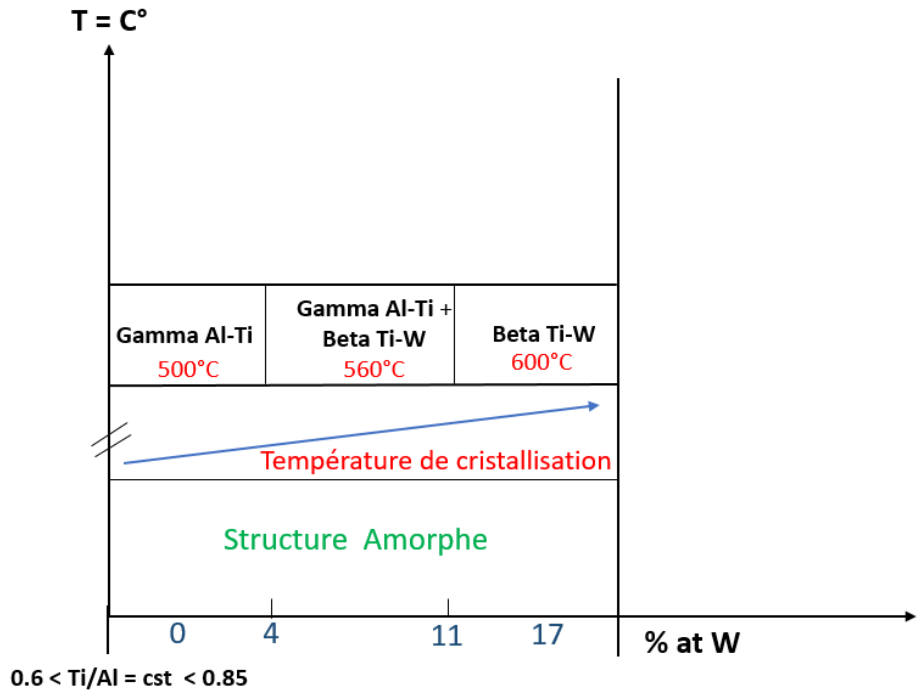


Figure II. 31: Diagramme de phases récapitulatif du revêtement Al-Ti-(W)

La technique DSC ainsi que le traitement thermique sous vide ont été effectués pour déterminer la température de cristallisation du revêtement Al-Ti-(W) et les phases cristallines qui se forment lors de la cristallisation. La cristallisation du binaire Al-Ti amorphe a conduit à la formation de la structure quadratique γ-AlTi. Ensuite, avec l'ajout des premières teneurs en tungstène, une apparition d'une deuxième phase cristalline β-TiW a eu lieu. Par la suite, cette deuxième phase devient de plus en plus dominante jusqu'à obtenir un matériau monophase quand un pourcentage de 17 at.% de tungstène sera incorporé. Ces résultats confirment l'importance du tungstène comme un élément stabiliseur de la structure amorphe d'un revêtement ainsi que son caractère bêta-gène pour les structures cristallines.

VII. Caractérisation métallurgique et propriétés des ternaires Al-Ti-(W) après traitement thermique

La détermination des phases formées lors de la cristallisation des alliages Al-Ti-(W) sera mise en relation avec les évolutions de la topographie de surface et des propriétés fonctionnelles de ces films. Puis, dans cette section, des analyses fines de la microstructure des alliages ternaires à 11 et 17 at.% en W ont été réalisées par MET après traitement de cristallisation à 650°C.

VII.1. Topographie de surface des ternaires Al-Ti-(W) cristallins

La figure 32 présente les topographies de surface des dépôts Al-Ti-(W) après cristallisation. Les images AFM révèlent les micrographies de surface des revêtements pour une surface de 9 μm^2, déposés sur un substrat de type silicium après un traitement thermique à T = 650°C. La topographie de surface montre un changement au niveau de la rugosité de surface par rapport aux images AFM des revêtements ayant une structure amorphe.

Ainsi, la valeur maximale de rugosité RMS est de 10,37 nm pour une teneur en tungstène de 11% at alors que la rugosité minimale est obtenue pour le revêtement Al-Ti-W(4 at %) avec une rugosité RMS de 5,54 nm. La cristallisation des revêtements par la formation des différentes phases cristallines telles que la phase quadratique γ-AlTi et la phase cubique β-TiW identifiées dans les paragraphes précédents induit une variation de la topographie de surface. Cette modification se manifeste par une augmentation de la rugosité de surface.

L'arrangement atomique lors de l'apport de l'énergie thermique grâce au recuit à 650°C induit la création de sites de cristallisation dont l'énergie d'activation augmente avec l'addition de W dans le revêtement comme évoqué précédemment. Cet arrangement atomique cause une déformation au niveau de la structure formée parallèlement avec l'augmentation progressive de la température.

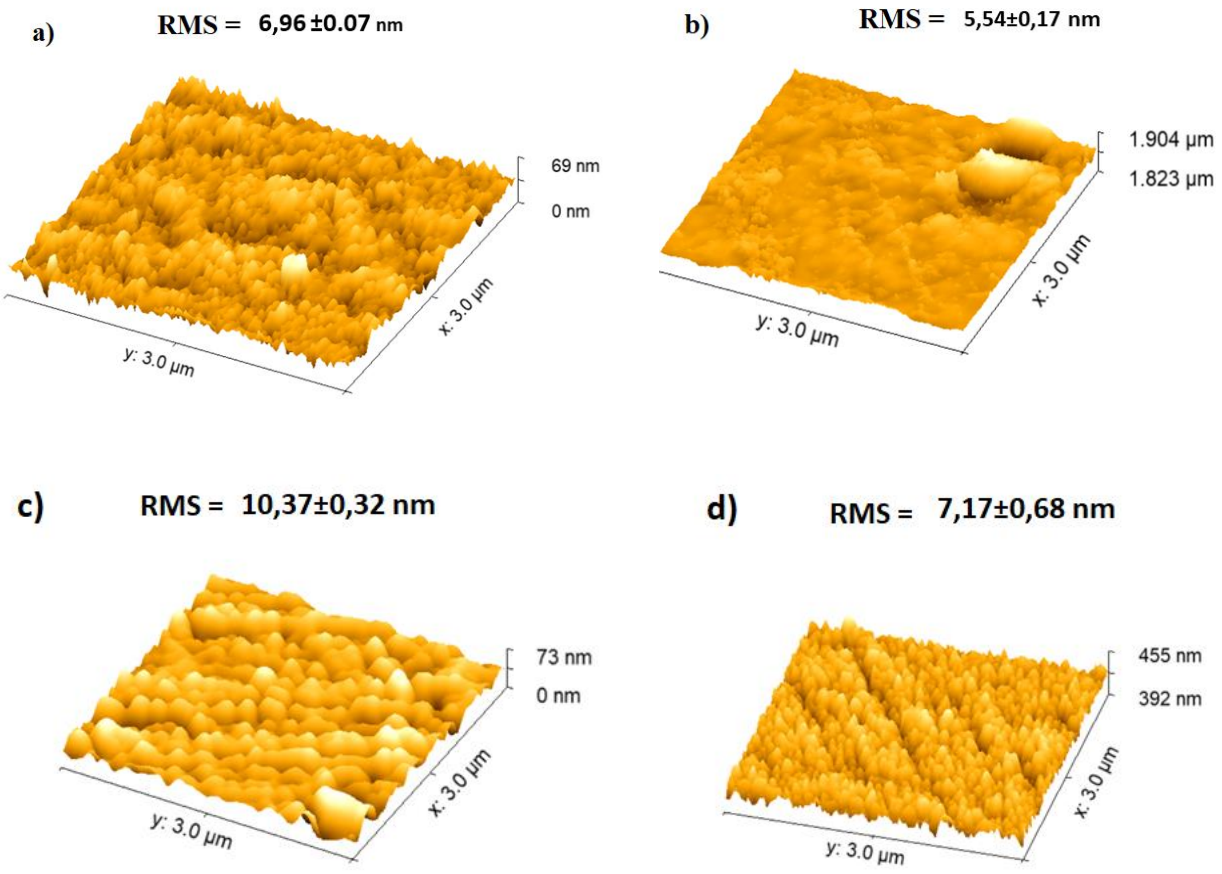


Figure II. 32 : Topographie de surface des revêtements ayant une structure cristalline Al-Ti-(W) : a) 0 % W, b) 4 % W, c) 11 % W, et d) 17 % W.

Dans ce cas, la formation de deux phases simultanément dans le matériau provoque des densités de défauts de cristallinité plus importantes que dans le cas d'un matériau monophasé. Parmi ces défauts, nous pouvons citer la densité des dislocations d'où une variation importante au niveau de la topographie de surface pour le revêtement Al-Ti-W(11% at) dont la coexistence de deux phases γ-AlTi et β-TiW avec des fractions volumiques considérables de 22,98% et 77,09%, respectivement, comme indique le **tableau 10**.

VII.2. Propriétés des ternaires Al-Ti-(W) cristallins

Dans la suite, on s'intéresse à l'évolution des propriétés mécaniques des revêtements Al-Ti-(W) traités thermiquement sous vide à une température de 650 °C en fonction de l'addition de l'élément W. La figure 33 et le tableau 11 illustrent la variation de la dureté H et du module d'Young réduit Er en fonction du pourcentage atomique de tungstène pour les revêtements ayant les mêmes compositions mais des structures différentes (amorphes (lignes interrompues) et cristallines (lignes continues)). On remarque que la cristallisation des

revêtements amorphes Al-Ti-(W) induit une amélioration des propriétés mécaniques des alliages. Pour les alliages binaires Al-Ti, la dureté augmente de 9,05 GPa à 12,11 GPa, tandis que pour le ternaire Al-Ti-W(17 % at), la dureté évolue de 9,35 GPa à 13,77 GPa. Les modules d'Young réduits ont aussi été améliorés évoluant de 117 GPa à 187,78 GPa et de 131,79 GPa à 191,4 GPa pour les mêmes compositions de revêtements, respectivement. Ces améliorations sont expliquées par la germination et la nucléation des nanocristallites dans la matrice amorphe qui coalescent lors de l'augmentation de la température et se terminent par la formation des phases cristallines. La cohésion cristalline est généralement plus élevée dans les précipités et les intermétalliques formés par rapport à celle de la matrice désordonnée **[42, 43]**. Une évolution similaire a été remarquée par Apreutesei et al **[44]** lors de l'étude de l'effet structural sur les propriétés mécaniques des alliages binaires en couche mince Zr-Ni et Zr-Co. Une augmentation de la dureté et du module d'Young d'un pourcentage de 17 % a été obtenue après la cristallisation de deux alliages binaires amorphes. Apreutesei et al ont lié cette amélioration des propriétés mécaniques des revêtements PVD à l'arrangement atomique ordonné lors de la formation des phases cristallines qui améliore la compacité du matériau.

L'ajout de tungstène dans l'alliage Al-Ti ayant une structure cristalline quadratique γ-AlTi mène à une amélioration au niveau de la dureté et du module d'élasticité par la transformation de phase qui a eu lieu, comme indique la **figure 33 et le tableau 11**. L'apparition de la phase β-TiW dans le matériau à partir d'un ajout de 11 % at de W, avec une fraction molaire d'environ 77,02 %, comme indique le **tableau 10** a amélioré la dureté et le module d'élasticité de l'alliage ternaire Al-Ti-(W). Cela peut être expliqué par l'augmentation de la compacité du matériau par la présence dominante de cette phase. Avec une orientation préférentielle par le plan le plus dense (110) et un paramètre de maille (a = 3,16 Å**)** inférieur à celui de la structure tétragonale γ-AlTi (a ≈ c ≈ 4 Å) dont son orientation préférentielle est selon le plan (111), une cohésion atomique est responsable de l'augmentation au niveau des propriétés mécaniques du matériau.

Tableau II. 11: Propriétés mécaniques des revêtements Al-Ti-(W) cristallins.

W (at.%)	0	4	11	17
H (GPa)	12,11±0,27	10,878±0,27	13,142±0,27	13,77±0,30
E_r (GPa)	187,78±2,18	183±4,15	185,27±2,4	191,4±2,68

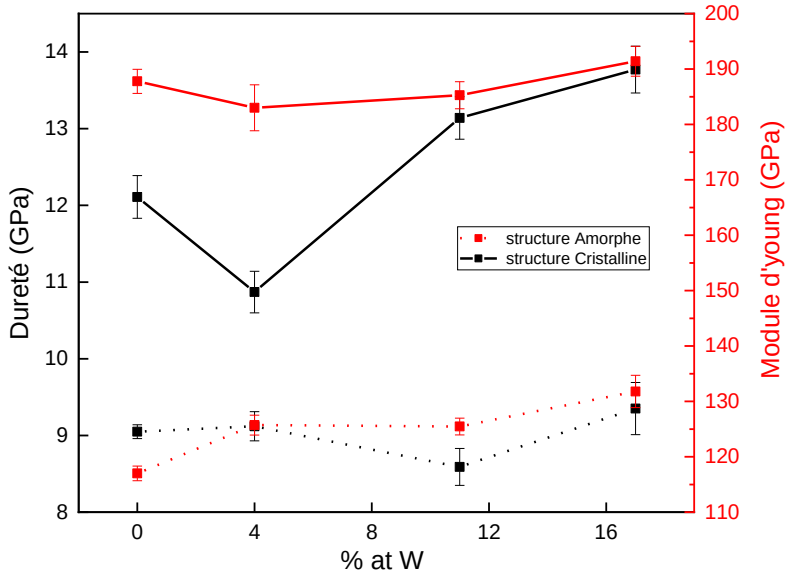


Figure II. 33 : Evolution des propriétés mécaniques des revêtements Al-Ti-(W).

VII.3. Analyse fine des microstructures des ternaires Al-Ti-W après traitement thermique à 650°C

VII.3.1. Analyse du ternaire Al-Ti-W (11% at)

Les analyses MET du revêtement Al-Ti-W (11 at%) déposé sur le substrat 100C6 ont été effectuées après un recuit sous vide de 2h à une température de 650°C. La **figure 34** présente une coupe transverse du revêtement accompagné par un cliché de diffraction. Ces images montrent que la structure, la microstructure ainsi que la croissance du revêtement sont totalement différentes de celles du matériau amorphe. La **figure 34a** montre une microstructure du revêtement Al-Ti-W (11 at%) dense sans porosité tout au long de l'épaisseur du revêtement avec une apparition de petits grains bien cristallisés ayant une taille qui varie entre 10 et 20 nm, comme indique **la figure 34b**. La même figure montre une présence des grains sombres et d'autres clairs répartis dans le revêtement.

Les deux modes d'observation : MET en champs clair et sombre **(figure 34c)** confirment l'existence de deux phases différentes dans le matériau qui sont observables par leur différence de contraste selon le mode utilisé.

La structure de ce revêtement est caractérisée par le cliché de diffraction SEAD (**figure 34a**) qui présente des anneaux clairs et fins indiquant la nature polycristalline de l'alliage Al-Ti-(W) (11 at. %).

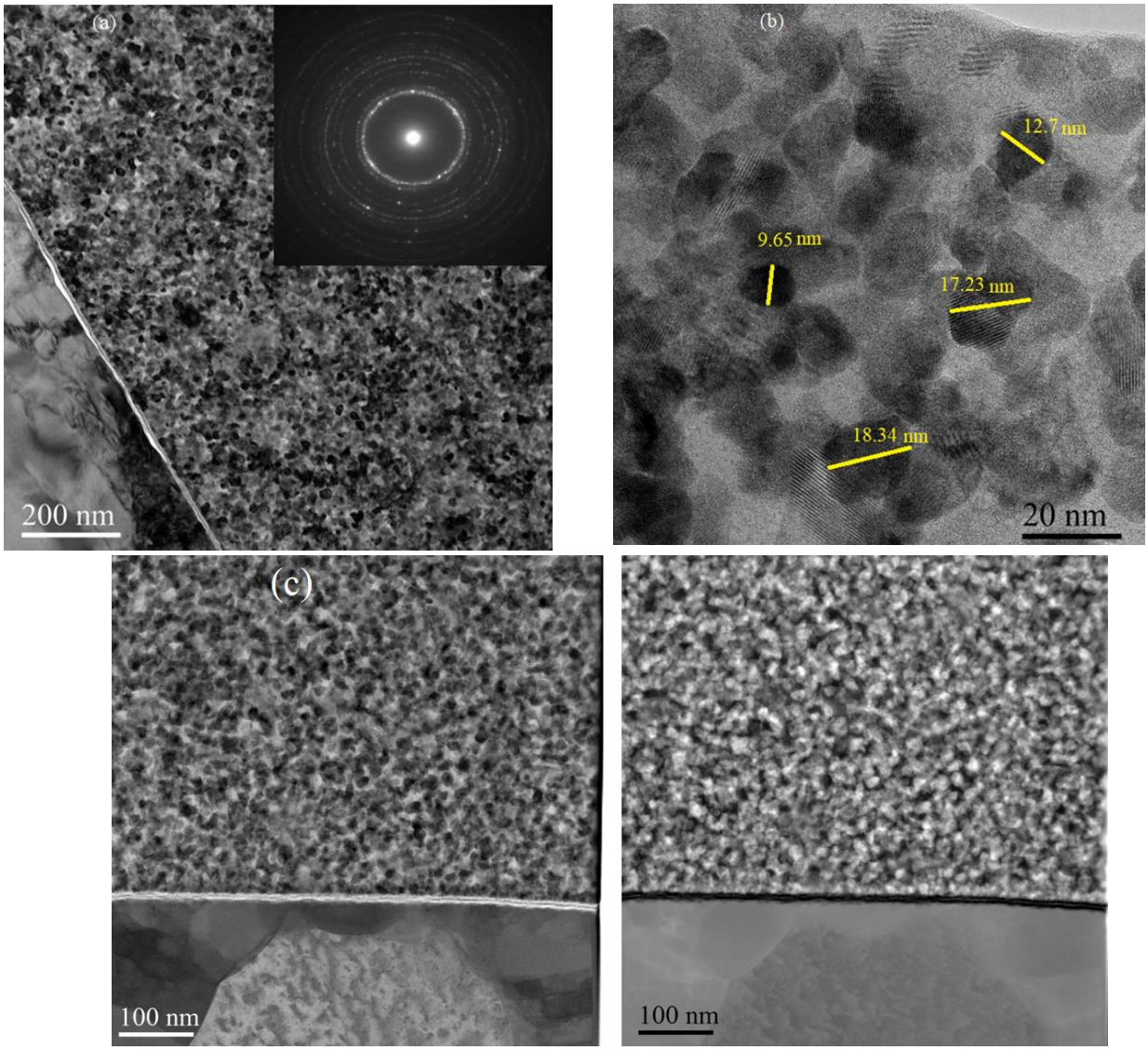


Figure II. 34: Coupe transverse de Al-Ti-W (11 at%) cristallin sur un substrat métallique (a) : avec cliché correspondant, (b) Dimensions des grains, (c) interface substrat (100C6)/ revêtement en champ clair et sombre.

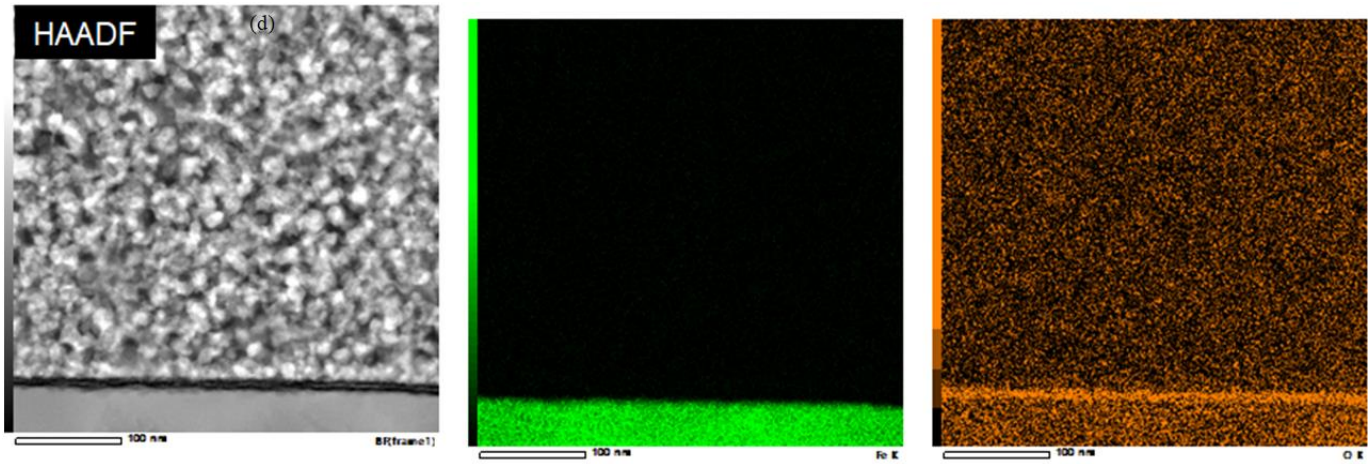


Figure II. 35: Images MET sur la microstructure et la structure du revêtement Al-Ti-W (11 %at) traité thermiquement à 650°C

La **figure 35** montre une image STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy – High Angle Annular Dark Field) représentant une coupe au niveau de l'interface du substrat 100C6 et du revêtement et indiquant la présence d'une couche nanométrique d'une épaisseur < 10 nm. Cette couche serait liée à l'oxydation du revêtement lors du recuit suite au dégazage de l'oxygène piégé dans le substrat lors du chauffage à haute température. Les carthographies EDX confirment cette hypothèse **: la figure 35** montre une accumulation de l'oxygène à l'interface dépôt/substat, le dépôt ayant alors une plus forte affinité avec cet élément ce qui a entrainé une réaction et une formation de la couche d'oxyde. Le phénomène de diffusion des éléments constituant le revêtement dans le substrat ou bien l'inverse n'a pas été observé après le recuit puisque les carthographies EDX n'ont pas montré la présence de fer dans le revêtement, ni la présence des éléments constituant le revêtement dans le substrat métallique 100C6.

La figure 36 montre une image MET HAADF accompagnée par une cartographie EDX de l'alliage ternaire Al-Ti-W (11 at.%). La distribution des trois éléments (Aluminium, Titane et Tungstène) dans le revêtement confirme l'existence de plusieurs phases. Des zones sombres ne contenant pas de tungstène ont été observées. Néanmoins, les deux autres éléments marquent leur présence d'une façon plus homogène dans ces zones. D'autres zones claires ont été remarquées qui sont riches en tungstène et d'une teneur de titane plus élevée par rapport aux zones sombres. Des clichés FFT (Fast Fourier Transformation) sont nécessaires pour

déterminer les phases cristallines dans ces zones à l'aide du logiciel GATAN et confirmer les résultats déjà obtenus par la technique DRX.

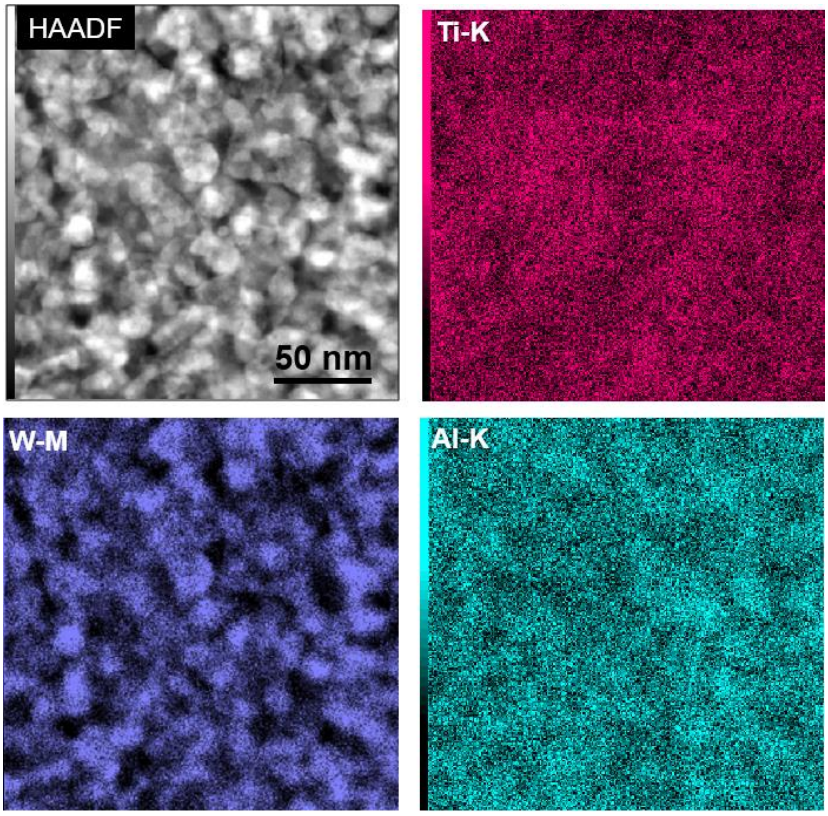


Figure II. 36: Cartographie X des éléments constituant le revêtement Al-Ti-(W(11 at.%)).

La figure 37 montre une image HRTEM (High Resolution-Transmission Electron Microscopy) en champ sombre accompagnée par un cliché FFT d'une zone qui ne contient pas de tungstène. Ce cliché montre la présence des plans {111} et {202} avec un axe de zone [-1 0 1]. Des distances interréticulaires d'environ 0,23 nm et 0,14 nm ont été relevées pour les plans {111} et {202}**,** respectivement, qui correspondent bien à la présence de la phase γAl-Ti quadratique. Ces résultats confirment ceux obtenus par la technique DRX.

Dans les zones riches en tungstène, **la figure 38** montre une image HRTEM (High Resolution-Transmission Electron Microscopy) en champ sombre accompagné par un cliché FFT. Ce cliché montre la présence des plans {110} et {01-1} avec un axe de zone [1 1 1]. Une distance interréticulaire d'environ 0,225 nm a été relevée pour les plans {110} et {01-1} qui correspondent bien à la présence de la phase cubique βTi-W. Ces résultats confirment ceux obtenus par la technique DRX. La présence de l'aluminium en faible teneur dans ces

zones, comme indique la cartographie, peut être sous la forme d'une solution solide dans le réseau cristallin.

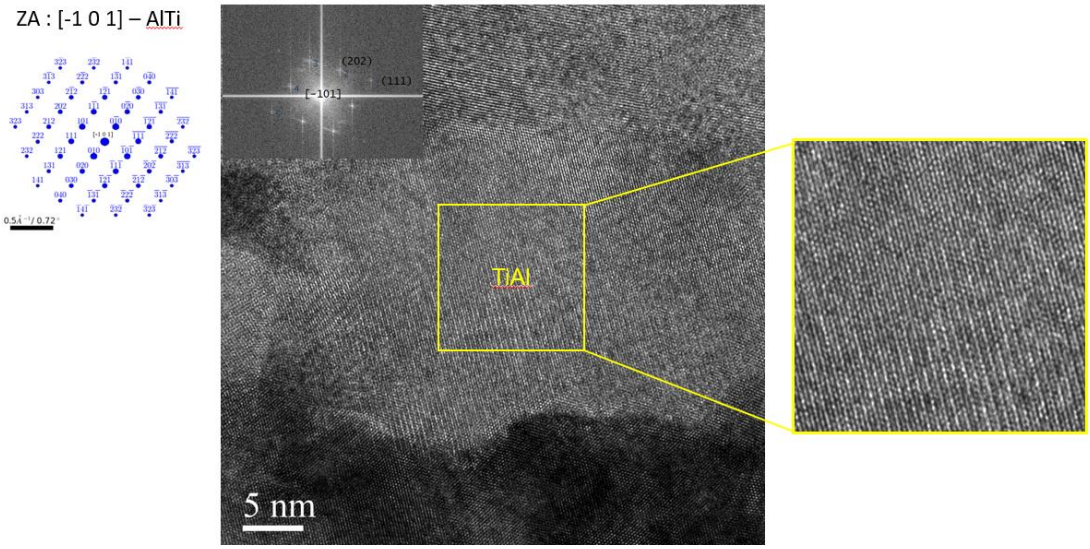


Figure II. 37: Image HRTEM de la zone qui ne contient pas du tungstène et FFT correspondante

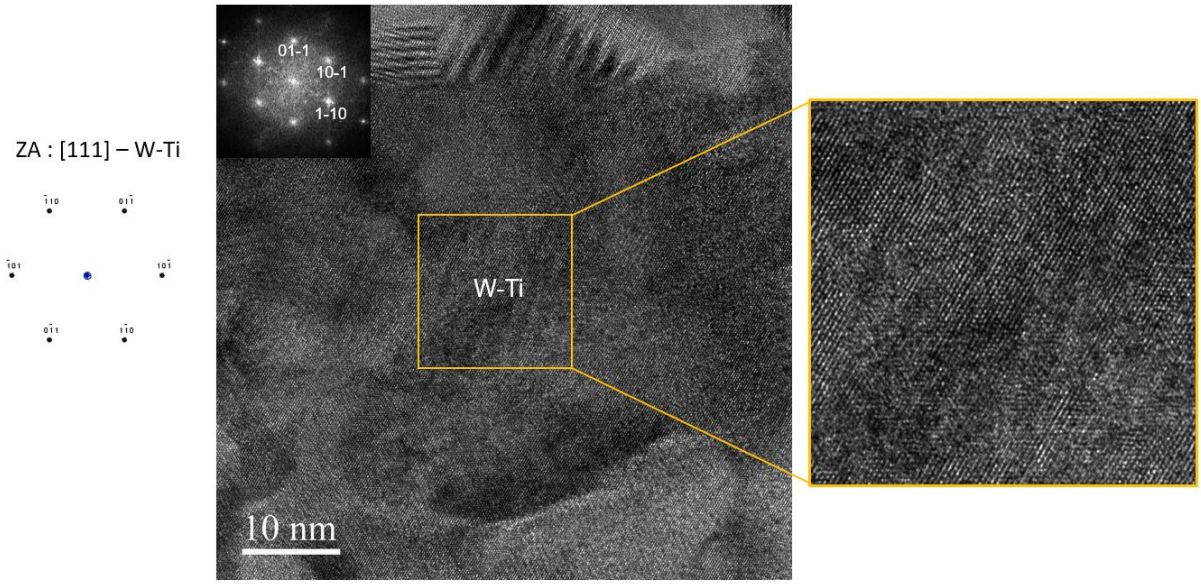


Figure II. 38: Image HRTEM de la zone riche en tungstène et FFT correspondante

Les analyses MET de la composition Al-Ti-W (17% at) déposé sur le substrat 100C6 ont été effectuées après un recuit sous vide de 2h à une température de 650°C. **Les figures 39 et 40** présentent une coupe transverse du revêtement en modes STEMHAADF et TEM en champ clair, respectivement. Contrairement à la composition Al-Ti-W (11% at), les observations de la **figure 39** montrent une morphologie dense avec une croissance homogène au niveau du contraste (composition) depuis l'interface avec le substrat 100C6 et le long de toute l'épaisseur du film. La taille des grains varie entre 196 et 228 nanomètres comme indique la

figure 39b. Une taille de grain moyenne plus grande que celle de la composition Al-Ti-W (11% at).

La figure 40 présente une image en coupe transverse du revêtement accompagné d'un cliché de diffraction (SEAD). Ce cliché montre la présence des anneaux de cristallinité indiquant un caractère polycritallin du revêtement. Les distances interréticulaires ont été calculées d'environ 0,25 nm, 0,15 nm, 0,12 nm, 0,11nm qui correspondent aux plans {110}, {200}, {211}, {220}, respectivement. Ces plans correspondent bien à la présence de la phase βTi-W. Ces résultats confirment ceux obtenus par DRX pour cette composition.

La figure 40 présente une image HRTEM d'un grain accompagné par un cliché FFT dans le but d'identifier la phase du revêtement dans un grain (zone plus localisée). Ce cliché confirme la phase βTi-W par la présence des plans {0 1 -1}, {1 0 -1}, {1 -1 0} avec un axe de zone [111].

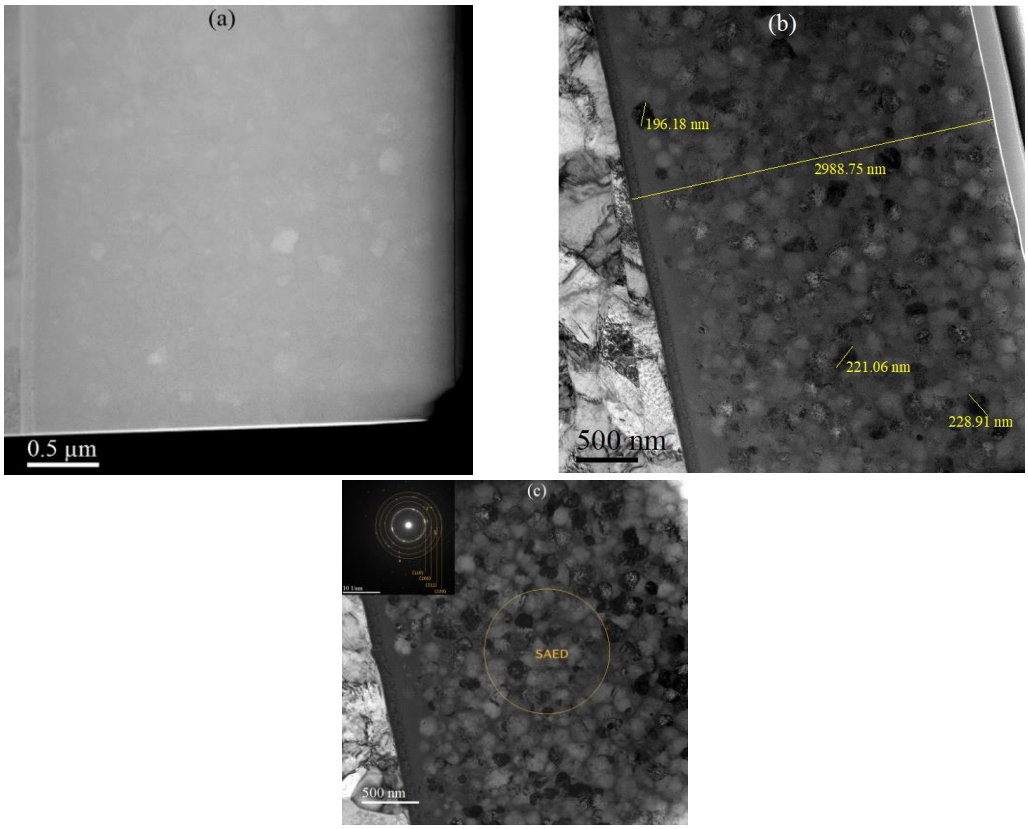


Figure II. 39: Coupe transverse de Al-Ti-W(17 at%) cristallin sur un substrat métallique : (a) : en champ clair, (b) : avec les dimensions des grains, (c) cliché de diffraction correspondant.

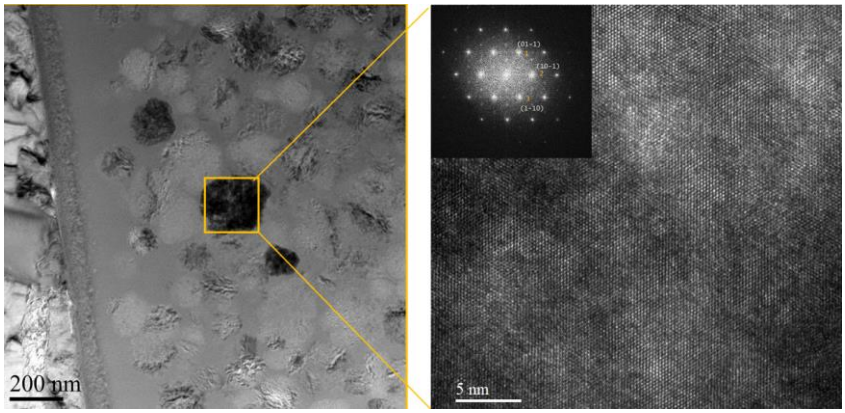


Figure II. 40: Image HRTEM d'un grain du revêtement Al-Ti-(W) et FFT correspondante

VII.3.2. Analyse du ternaire Al-Ti-W (17% at)

Pour le ternaire Al-Ti-W (17 % at), une couche d'oxyde d'épaisseur 80 nm a été observée à l'interface substrat-revêtement comme dans l'échantillon à 11 at% de W. Cette couche nanométrique correspond à une oxydation du revêtement due à un dégagement d'une faible quantité d'oxygène piégée dans le substrat lors d'un traitement thermique à 650°C. Durant le processus de traitement thermique, cette quantité d'oxygène libérée a réagi avec les atomes constituant le revêtement pour produire cette couche d'oxyde.

Les analyses EDX et la cartographie en coupe transverse du revêtement Al-Ti-W (17 at %) ont été effectuées dans différentes zones du matériau, comme révèlent **les figures 41, 42 et 43**. Contrairement au revêtement Al-Ti-W (11 %at), la composition de ce revêtement dans ces différentes zones montre une homogénéité au niveau de la distribution atomique des 3 éléments tout au long de l'épaisseur de la couche. Elle représente également des valeurs compatibles avec la composition du revêtement Al-Ti-(W = 17% at) amorphe, illustré dans le **tableau 4**, ce qui permettra d'étudier l'effet du changement structural sur leurs fonctionnalités pour des revêtements ayant une composition égale.

La figure 44 révèle une analyse EDX de la couche d'oxyde formée à l'interface entre le revêtement et le substrat, seul la composition en éléments constituant le revêtement a été présentée. Cette couche contient une teneur en titane plus importante que celle en aluminium et tungstène, avec une teneur atomique dépassant les 50 at%. Ce résultat est prévisible puisque le titane possède une forte sensibilité vis-à-vis de l'oxygène par rapport aux deux autres éléments chimiques **[45]**.

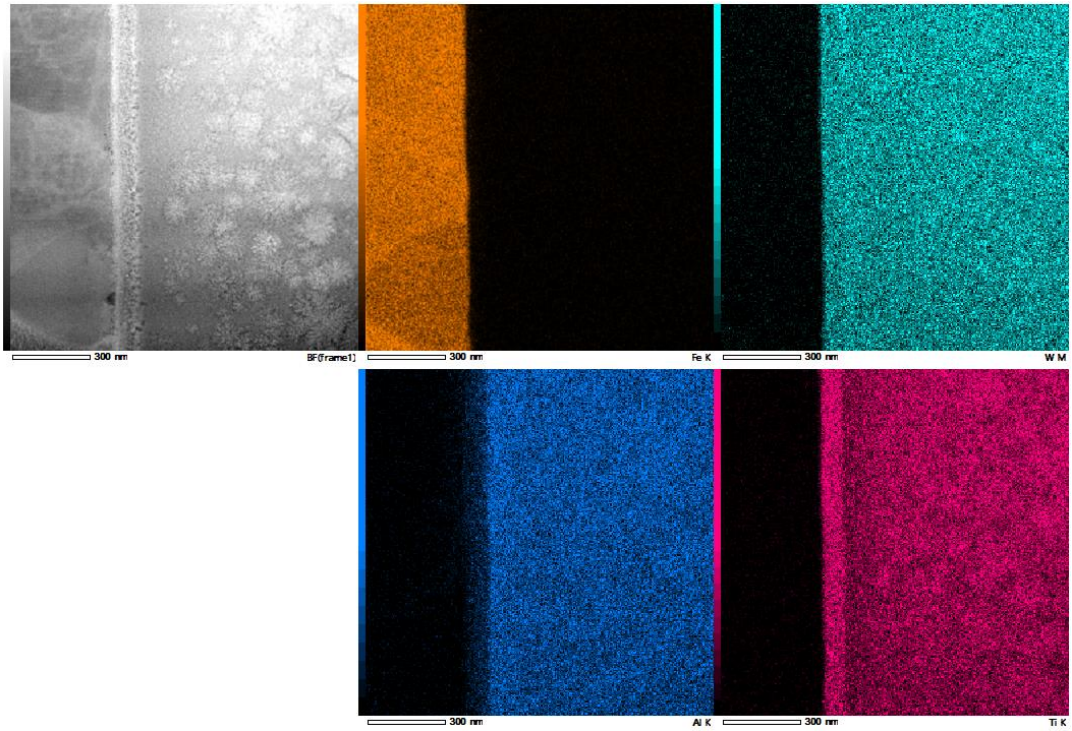
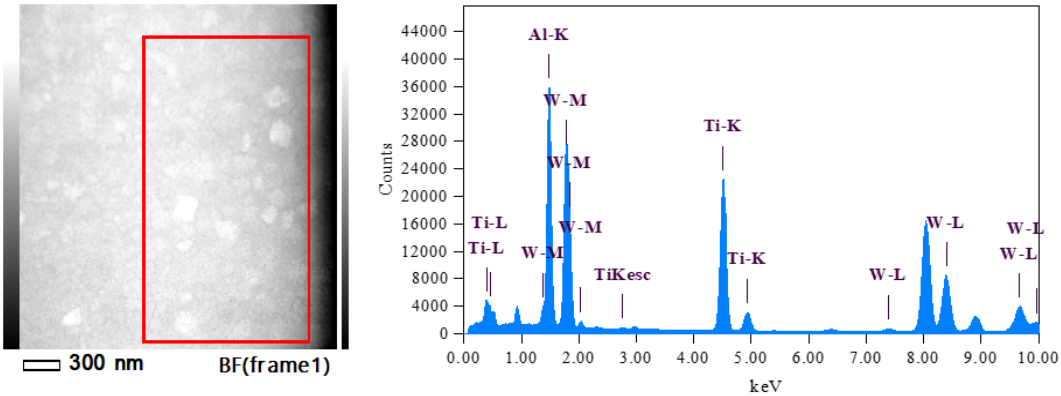
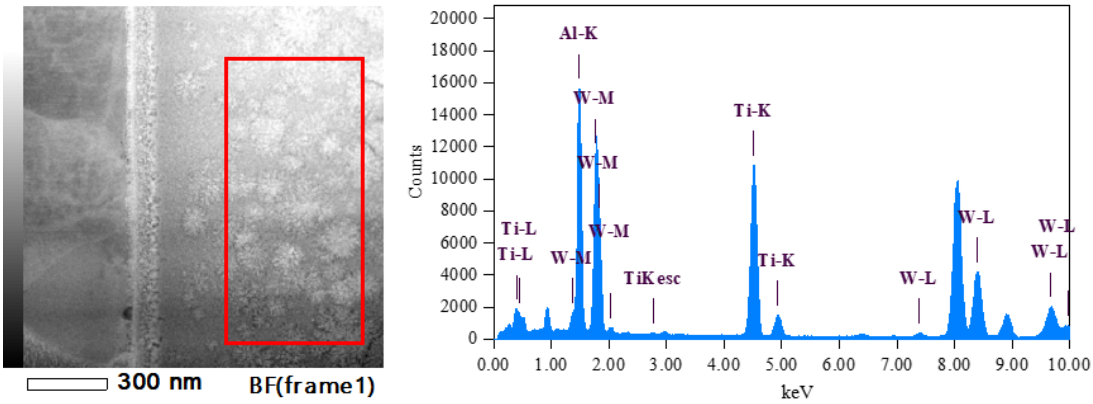


Figure II. 41: Cartographie en coupe transverse du revêtement Al-Ti-W(17 at. %).



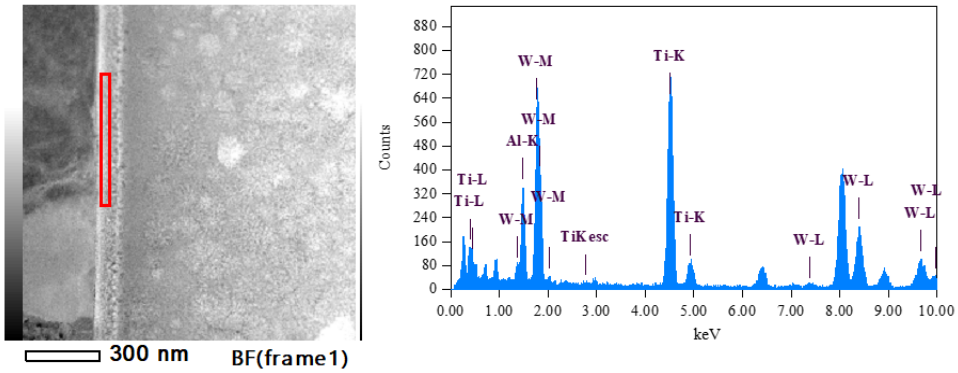
Element	(keV)	Mass%	Counts	Atom%
Al K	1.486	20.39	254746.77	47.28
Ti K	4.508	26.50	260557.69	34.64
W M	1.774	53.11	209159.45	18.08
Total		100.00		100.00

Figure II. 42: Spectre EDX et composition chimique du revêtement Al-Ti-W(17 at.%) côté interface supérieure.



Element	(keV)	Mass%	Counts	Atom%
Al K	1.486	19.47	111822.80	45.36
Ti K	4.508	27.90	126121.86	36.65
W M	1.774	52.63	95301.92	18.00
Total		100.00		100.00

Figure II. 43: Spectre EDX et composition chimique du revêtement Al-Ti-W(17 %at) côté interface substrat métallique.



Element	(keV)	Mass%	Counts	Atom%
Al K	1.486	9.11	2013.45	23.97
Ti K	4.508	37.33	6489.64	55.35
W M	1.774	53.55	3729.15	20.67
Total		100.00		100.00

Figure II. 44 : Spectre EDX et composition chimique de la couche d'oxyde du revêtement Al-Ti-W (17 at.%) formée après un traitement thermique à 650°C.

VIII. Conclusion

L'incorporation de tungstène dans la matrice amorphe Al-Ti a introduit une modification sur les propriétés physico-chimiques du matériau. Les analyses des compositions chimiques par EDX des revêtements élaborés par pulvérisation cathodique magnétron ont montré que la teneur de l'élément dopé peut être contrôlée par l'augmentation de l'intensité de la décharge appliquée sur la cible de tungstène de 0 A à 0.8 A tel que le rapport W/(Al+Ti+W) obtenu varie entre 0 et 0,17. Le système de pulvérisation en utilisant trois cibles distinctes nous a permis de contrôler aussi le rapport Al/Ti qui est maintenu quasi constant par l'application d'une intensité de courant constante de 1,66 A et 2,7 A sur la cible d'aluminium et de titane, respectivement. Ce rapport a varié légèrement autour d'une valeur moyenne de 0.8 ce qui a facilité l'étude de l'effet de tungstène sur les propriétés physico-chimiques du revêtement.

La structure des revêtements Al-Ti-(W) analysée par diffraction des rayons X, a mis en évidence que l'état amorphe du binaire Al-Ti était maintenu lors du dopage en tungstène jusqu'à une teneur de 17 at%. Pour une teneur de 27 at. % de tungstène dans le revêtement, l'apparition de plusieurs phases dont la phase cristalline $AlTi_3$ a été observée. Le dopage en tungstène a densifié le revêtement, ce qui se manifeste par la diminution de la distance entre les plus proches voisins de 2,87 Å à 2,78 Å.

La morphologie des revêtements Al-Ti-(W) à l'échelle micrométrique a montré une croissance homogène et très dense avec une absence de structure colonnaire et de macro-fissures ainsi qu'une bonne adhérence avec le substrat. A l'échelle nanométrique, les analyses MET du revêtement Al-Ti-W (17 at.%) ont confirmé la qualité des revêtements observés par le MEB d'une part ainsi que sa structure amorphe. D'autre part une croissance périodique a été remarquée avec une période d'environ 2,8 nm dans laquelle un gradient de W est observé. Ce gradient de W provient de la distribution spaciale restreinte du tungstène à cause de sa masse molaire élevée ainsi que l'intensité de la décharge appliquée qui est assez faible.

Les contraintes résiduelles et les propriétés mécaniques des revêtements Al-Ti-(W) ont été déterminées en utilisant la formule de Stoney et la technique de nano-indentation, respectivement. Les deux essais confirment le fait que le tungstène a généré une compacité au niveau du revêtement. Cela se manifeste par l'évolution des contraintes résiduelles vers des contraintes de type compressives ainsi que l'augmentation légère de la dureté et une augmentation du module d'élasticité de 9,05 GPa à 9,35 GPa et de 117 GPa à 131,79 GPa, respectivement, grâce à l'augmentation au niveau de la cohésion dans la matrice amorphe.

La topographie de surface des revêtements et sa mouillabilité ont été interprétées à partir de la détermination de leurs rugosités et de leurs énergies de surface en fonction du pourcentage de la teneur en tungstène à l'aide de la technique AFM et celle de la mesure des angles de contact. Les résultats ont montré que le dopage en tungstène n'a pas engendré une variation remarquable au niveau de la rugosité dont les valeurs RMS varient entre 1 nm et 3,12 nm annonçant une surface lisse des revêtements Al-Ti-(W) amorphes. Les mesures de l'angle de contact ont montré que ce paramètre dépend non seulement de la rugosité mais aussi de la nature de l'élément dopant. L'angle de contact augmente lorsque la rugosité et la teneur en W dans le revêtement augmente donnant un caractère hydrophobe à la surface.

La stabilité thermique a été étudiée par la technique DSC et par un traitement thermique dans un four sous vide. Les résultats montrent que le dopage en tungstène a stabilisé l'état amorphe par l'augmentation de l'énergie d'activation thermique de cristallisation. La température de cristallisation du matériau a augmenté de 466 °C pour un verre métallique Al-Ti jusqu'à 633°C pour un revêtement dopé avec 17% at de W. Les phases cristallines formées à partir de la température de cristallisation ont été identifées et leurs paramètres de mailles ont été obtenus à partir des diffractogrammes des rayons X. Les résultats montrent que le tungstène a joué un rôle de stabiliseur de la phase cubique centré β-TiW en augmentant son pourcentage dans le matériau alors que la phase cristalline formée après le chauffage de Al-Ti amorphe est uniquement la phase tétragonale γ-AlTi dont la structure s'approche d'une cubique simple puisque ses paramètres de maille a et c sont presque égaux.

Enfin, l'effet structural sur les propriétés physico-chimiques pour le revêtement Al-Ti-(W) a été aussi étudié. Les résultats des analyses morphologiques (MET et AFM) et mécaniques (H, Er) ont permis de comparer l'effet de cristallisation sur ces paramètres par rapport aux revêtements Al-Ti-(W) amorphes ainsi que l'effet de l'incorporation de W dans une structure cristalline. La topographie de surface caractérisée par la rugosité a subi une légère évolution, néanmoins, la surface est considérée toujours lisse puisque la valeur de la rugosité n'a pas dépassé 15 nm quelle que soit la composition du revêtement. La dureté et le module de Young ont montré un comportement similaire puisque la cristallisation du matériau induit une augmentation des propriétés mécaniques grâce à la formation des phases cristallines qui améliorent la cohésion inter-atomique lors de leur arrangement. Les analyses MET ont montré une microstructure complètement différente de celle de l'amorphe. Concernant le revêtement Al-Ti-W (11 at.%) une morphologie dense contenant des grains d'environ 20 nm a été observée. La cartographie et la diffraction électronique dans chaque grain confirment la

présence des deux phases cristallines γ-AlTi et β-TiW ce qui se corrèle bien avec les analyses par diffraction X. L'addition de 17% de tungstène au revêtement Al-Ti recuit à 650°C durant 2h a généré une augmentation au niveau des tailles de grains de 20 nm à 200 nm. Une morphologie dense est toujours présente avec une phase dominante de β-TiW ainsi qu'une répartition plus homogène des trois éléments constituant le revêtement.

IX. Références bibliographiques

[1] N. Broll, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, Techniques d'analyse, Techniques de l'ingénieur, 1996, Vol.2, 0–18.

[2] F. Sanchette and A. Billard, Main Features of Magnetron Sputtered Aluminium–Transition Metal Alloy Coatings, Surface and Coatings Technology, 2001, Vol.218, 142–144.

[3] M. Cervena, R. Cerstvy, T. Dvorak, J. Rezek, P. Zeman, Metastable structures in magnetron sputtered W–Zr thin-film alloys, Journal of Alloys and Compounds, 2021, Vol.888, 161558.

[4] P. Zeman, M. Zitek, S. Zuzjakova, R. Cerstvy, Amorphous Zr-Cu thin-film alloys with metallic glass behavior, Journal of Alloys and Compounds, 2017, Vol.696, 1298–1306.

[5] Y. Jin, W. Wu, L. Lib, J. Chen, J. Zhang, Y. Zuo, J. Fu, Effect of sputtering power on surface topography of dc magnetron sputtered Ti thin films observed by AFM, Journal of Applied Surface Science, 2009, Vol. 255, 4673–4679.

[6] F. Challali, D. Mendil, T. Touam, T. Chauveau, V. Bockelee, A.G. Sanchez, A. Chelouche, M.-P. Besland, Effect of RF sputtering power and vacuum annealing on the properties of AZO thin films prepared from ceramic target in confocal configuration, Journal of Material Science Semiconductor Process, 2020, Vol.118, 105-217,

[7] C. W. Chu, J. S. C. Jang, G. J. Chen, and S. M. Chiu, Characteristic Studies on the Zr-Based Metallic Glass Thin Film Fabricated by Magnetron Sputtering Process, Surface and Coatings Technology, 2008, Vol.202, 5564-5566.

[8] C. W. Chu, J. S. C. Jang, S. M. Chiu, and J. P. Chu, Study of the Characteristics and Corrosion Behavior for the Zr-Based Metallic Glass Thin Film Fabricated by Pulse Magnetron Sputtering Process, Thin Solid Films, 2009, Vol.517, 4930-4933.

[9] A. Obeydavi, Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Performance of Fe44Cr15Mo14Co7C10B5Si5 Thin Film Metallic Glass Deposited by DC Magnetron Sputtering, 2020, Vol.527, 119718.

[10] J.A. Thornton, high Rate thick film growth, Annual Review of materials research, 1977, Vol.7, 239-260.

[11] H. Windischmann, Intrinsic stress in sputter-deposited thin films, Journal of Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 1992, Vol.17, 547-596.

[12] O. P. Rachek, X-Ray Diffraction Study of Amorphous Alloys Al–Ni–Ce–Sc with Using Ehrenfest's Formula, Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, Vol.352, 3781-3786.

[13] J.-C. Chang, J.-W. Lee, B.-S. Lou, C.-L. Li, and J. P. Chu, Effects of Tungsten Contents on the Microstructure, Mechanical and Anticorrosion Properties of Zr–W–Ti Thin Film Metallic Glasses, Thin Solid Films, 2015, Vol. 584, 253-256.

[14] S.V. Madge, D.V. Louzguine-Luzgin, J.J. Lewandowski, A.L. Greer, Toughness, extrinsic effects and Poisson's ratio of bulk metallic glasses, Acta Materalia, 2012, Vol.60, 4800.

[15] A. Inoue, Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, Acta Materalia, 2000, Vol.48, 279-306.

[16] A. Takeuchi and A. Inoue, Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element, Materials Transactions, 2005, Vol.46, 2817-2829.

[17] A. Billard, F. Perry, Pulvérisation cathodique magnétron, Techniques de l'ingénieur, 2005, Vol.1, M1654 V1.

[18] F. Sanchette, A. Billard, and C. Frantz, Mechanically Reinforced and Corrosion-Resistant Sputtered Amorphous Aluminium Alloy Coatings, Surface and Coatings Technology, 1998,Vol.98, 1162-1168.

[19] P. Zeman, M. Zítek, Š. Zuzjaková, and R. Čerstvý, Amorphous Zr-Cu Thin-Film Alloys with Metallic Glass Behavior, Journal of Alloys and Compounds, 2017, Vol.696, 1298-1306.

[20] M. Ghidelli, A. Volland, J.-J. Blandin, T. Pardoen, J.-P. Raskin, F. Mompiou, P. Djemia, and S. Gravier, Exploring the Mechanical Size Effects in Zr65Ni35 Thin Film Metallic Glasses, Journal of Alloys and Compounds, 2014, Vol.615, 90-92.

[21] M. Ardigo, M. Ahmed, A. Besnard, Stoney formula: Investigation of curvature measurements by optical profilometer**,** Advanced Materials reasearch, 2014, Vol. 999, 361-366**.**

[22] A.-Y. Wang, K.-R. Lee, J.-P. Ahn, and J. H. Han, Structure and Mechanical Properties of W Incorporated Diamond-like Carbon Films Prepared by a Hybrid Ion Beam Deposition Technique Carbon, 2006, Vol.44, 1826-1832.

[23] Thèse G. Guillonneau, Nouvelles techniques de nano-indentation pour des conditions expérimentales difficiles : très faibles enfoncements, surfaces rugueuses, température, Université centrale de Lyon, (2012).

[24] G. Han, Karuppasamy Pandian Marimuthu, Hyungyil Lee, Evaluation of thin film material properties using a deep nanoindentation and ANN, Materials & Design, 2022, Vol.221, 111000.

[25] R. Kowong , S. Denchitcharoen , T. Lertvanithphol , N. Triamnak , C. Chananonnawathorn , B. Lohwongwatana , J. Chaiprapa , C. Songsiriritthigul , A. Treetong , A. Klamchuen P. Songsiriritthigul , P. Muthitamongkol .Y. Chia b, K. Jaruwongrungsee , N. Nuntawong , M. Horprathum, Structural and mechanical behavior of Zr-W-Ti thin film metallic glasses prepared by multitarget co-magnetron sputtering, Journal of Alloys and Compounds, 2023, Vol. 936, 168330**.**

[26] J. Zhang, X. Wang, M. Li, from brittle to ductile transition: the influence of oxygen on mechanical properties of metallic glasses, Journal of Alloys. Compounds, 2021, Vol.876, 160023.

[27] C. Chuang , Jyh-Wei Lee, Chia-Lin Li, Jinn P. Chu , Mechanical properties study of a magnetron-sputtered Zr-based thin film metallic glass, Surface and coating technology, 2013, Vol.215, 312–321.

[28] Li-Ting Chen , Jyh-Wei Lee, Yung-Chin Yang, Bih-ShowLou, Chia-Lin Li , Jinn P. Chu, Microstructure, mechanical and anti-corrosion property evaluation of iron-based thin film metallic glasses, Surface and Coatings Technology, 2014, Vol.260, 46–55.

[29] N. Radić, A. Tonejc, M. Milun, P. Pervan, J. Ivkov, and M. Stubičar, Preparation and Structure of AlW Thin Films, Thin Solid Films, 1998, Vol.317, 96-99.

[30] B.-S. Lou, Y.-C. Yang, J.-W. Lee, and L.-T. Chen, Biocompatibility and Mechanical Property Evaluation of Zr-Ti-Fe Based Ternary Thin Film Metallic Glasses, Surface and Coatings Technology, 2017, Vol.320, 512-519.

[31] M. Żenkiewicz, Methods for the Calculation of Surface Free Energy of Solids, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2007, Vol.24, 137-145.

[32] J.-H. Chu, J. Lee, C.-C. Chang, Y.-C. Chan, M.-L. Liou, J.-W. Lee, J. S.-C. Jang and J.-G. Duh, Antimicrobial Characteristics in Cu-Containing Zr-Based Thin Film Metallic Glass, Surface and Coatings Technology, 2014, Vol.259, 87-93.

[33] S. T. Kassa, C.-C. Hu, Y.-C. Liao, J.-K. Chen, and J. P. Chu, Thin Film Metallic Glass as an Effective Coating for Enhancing Oil/Water Separation of Electrospun Polyacrylonitrile Membrane, Surface and Coatings Technology, 2019, Vol.368, 33-41.

[34] Z. Li, F. Meng, and X. Liu, Wettability Control by DLC Coated Nanowire Topography, Nanotechnology, 2011, Vol.22, 135302.

[35] G. Zhao, R. Wang, S. Liu, T. Wang, D. Wu, Y. Zhang, J. Chen, and Y. Zou, Microstructure Analysis of Element W in Improving the Ni–P Deposit Thermal Stability, Journal of Materials Research and Technology, 2020, Vol.9, 5474-5486.

[36] C. H. Lin, J. P. Chu, T. Mahalingam, T. N. Lin, and S. F. Wang, Thermal Stability of Sputtered Copper Films Containing Dilute Insoluble Tungsten: Thermal Annealing Study, J. Mater. Res, 2003, Vol.18, 1429-1434.

[37] H.-R. Wang, Y.-L. Gao, Y.-F. Ye, G.-H. Min, Y. Chen, and X.-Y. Teng, Crystallization Kinetics of an Amorphous Zr–Cu–Ni Alloy: Calculation of the Activation Energy, Journal of Alloys and Compounds, 2003, Vol.353, 200-206.

[38] R. M. R. Wellen and E. L. Canedo, On the Kissinger Equation and the Estimate of Activation Energies for Non-Isothermal Cold Crystallization of PET, Polymer Testing, 2014 Vol.40, 33-38.

[39] H. C. Kim, N. D. Theodore, K. S. Gadre, J. W. Mayer, and T. L. Alford, Investigation of Thermal Stability, Phase Formation, Electrical, and Microstructural Properties of Sputter-Deposited Titanium Aluminide Thin Films, Thin Solid Films, 2004, Vol.460, 17-24.

[40] O. N. Senkov and M. D. Uchic, Microstructure Evolution during Annealing of an Amorphous TiAl Sheet, Materials Science and Engineering: A, 2003, Vol.340, 216-224.

[41] Y. Mizuhara, K. Hashimoto, and N. Masahashi, Microstructure and Phase Stability of TiAl–W Ternary Alloy, Intermetallics, 2003, Vol.11, 807-816.

[42] Y. P. Deng, Y. F. Guan, J. D. Fowlkes, S. Q. Wen, F. X. Liu, G. M. Pharr, P. K. Liaw, C. T. Liu, and P. D. Rack, A Combinatorial Thin Film Sputtering Approach for Synthesizing and Characterizing Ternary ZrCuAl Metallic Glasses, Intermetallics, 2007, Vol.15, 1208-1216.

[43] M. Apreutesei, C. Esnouf, A. Billard, and P. Steyer, Impact of Local Nanocrystallization on Mechanical Properties in the Zr-59 at. % Cu Metallic Glass Thin Film, Materials & Design, 2016, Vol.108, 8-12.

[44] M. Apreutesei, C. Boissy, N. Mary, M. Arab Pour Yazdi, A. Billard, and P. Steyer, Binary Zr–Ni/Co Metallic Glass Films: Role of the Structural State on Their Durability, Acta Materialia, 2015, Vol.89, 305-314.

[45] W. J. Shen, M. H. Tsai, K. Y. Tsai, C. C. Juan, C. W. Tsai, J. W. Yeh, and Y. S. Changa,Superior Oxidation Resistance of (Al0.34Cr0.22Nb0.11Si0.11Ti0.22) 50N 50 High-Entropy Nitride, Journal of The Electrochemical Society, 2013, Vol.160, 531-535.

Chapitre 3

Caractérisation de la résistance à la corrosion des revêtements Al-Ti-(W)

I. Introduction

Dans ce chapitre nous allons étudier le comportement des revêtements en couches minces Al-Ti-(W) élaborés par la pulvérisation cathodique magnétron face à la corrosion dans un milieu salin. L'influence de l'ajout de tungstène dans la matrice amorphe référente Al-Ti sur sa résistance à la corrosion sera investiguée et l'impact des changements métallurgiques et structuraux sur la dégradation de l'acier revêtu.

Ce chapitre sera organisé en trois parties :

La première partie constitue un court rappel sur les principes expérimentaux utilisés pour étudier la performance des revêtements ainsi qu'une brève description des paramètres opérationnels et des conditions expérimentales choisies dans le cadre de cette étude.

La deuxième partie présente les résultats des essais de polarisation cyclique dans le but d'étudier la résistance à la corrosion localisée de ces alliages.

La troisième partie est centrée sur des tests d'immersion de longue durée (72h).

La performance des revêtements a été étudiée par des essais ponctuels de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et des essais de polarisation linéaire sur un faible intervalle de potentiel autour du potentiel d'abandon afin d'extraire la résistance de polarisation. La caractérisation des surfaces exposées à l'environnement aqueux corrosif a été effectuée avec des observations (MEB et optique) et des analyses (Raman) afin de détecter et d'identifier les produits de corrosion et de mieux comprendre le mécanisme de dégradation des substrats revêtus.

II.1. Le principe des techniques expérimentales de corrosion

II.1.1 Les essais de polarisation cyclique

L'essai de polarisation cyclique, connu aussi sous le nom d'essai potentio-dynamique, est une technique conventionnelle souvent utilisée dans le domaine de l'électrochimie pour étudier le comportement d'un matériau exposé à une solution électrolytique. Cela s'effectue par l'application, généralement, d'un balayage de potentiel. Il s'agit d'un tracé du logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel appliqué, comme le révèle **la figure 1**, en faisant un balayage aller-retour afin de déterminer la tendance de la surface du matériau qui risque une corrosion générale et/ou localisée. La courbe obtenue nous permet d'extraire plusieurs paramètres tels que le potentiel de corrosion (Ecorr) et la densité de courant de corrosion (Icorr) par l'extrapolation du point d'intersection des deux droites de Tafel (présentées dans **la figure 1** par des droites rouges). Ces droites de Tafel présentent les tangentes des branches cathodique et anodique de la courbe de polarisation tracées à partir de l'extérieur d'un intervalle de ±50 mV autour de Ecorr.

La corrosion localisée est évaluée par d'autres paramètres extraits de la courbe de polarisation cyclique, durant un balayage aller, notamment la densité de courant de passivation et le potentiel de piqûre. Le premier est défini comme une densité de courant invariante et/ou très faible tout au long d'un intervalle de potentiel appliqué dans la branche anodique. L'apparition des piqûres se manifeste par une augmentation brutale et rapide de la densité de courant associée à une petite variation du potentiel. Un balayage retour est nécessaire pour confirmer la corrosion du matériau par piqûres. Ce retour se produit quand le balayage-aller atteint un seuil de densité de courant prédéfini d'où une hystérésis qui se forme confirmant la corrosion locale par piqûres de la surface attaquée.

Le balayage retour conduit à d'une intersection de la courbe de polarisation avec le balayage aller au point (Erep), deux cas sont envisagés :

- **Erep > Ecorr** : Une intersection de balayage retour avec le plateau de passivation au point (Erep) qui présente un potentiel de re-passivation.
- **Erep < Ecorr** : la repassivation du matériau n'est pas possible, ce cas révèle une dégradation sévère de la surface exposée.

L'essai de polarisation est souvent lancé après avoir immergé l'échantillon à tester dans la solution électrolytique et enregistré l'évolution du potentiel d'abandon pendant une durée certaine pour assurer une bonne stabilisation de sa valeur. Ce temps d'immersion doit être fixe

pour toutes les compositions, en cas d'une étude comparative, afin de garantir les mêmes conditions pour tous les échantillons. Dans notre cas, le temps de stabilisation est fixé à1h.

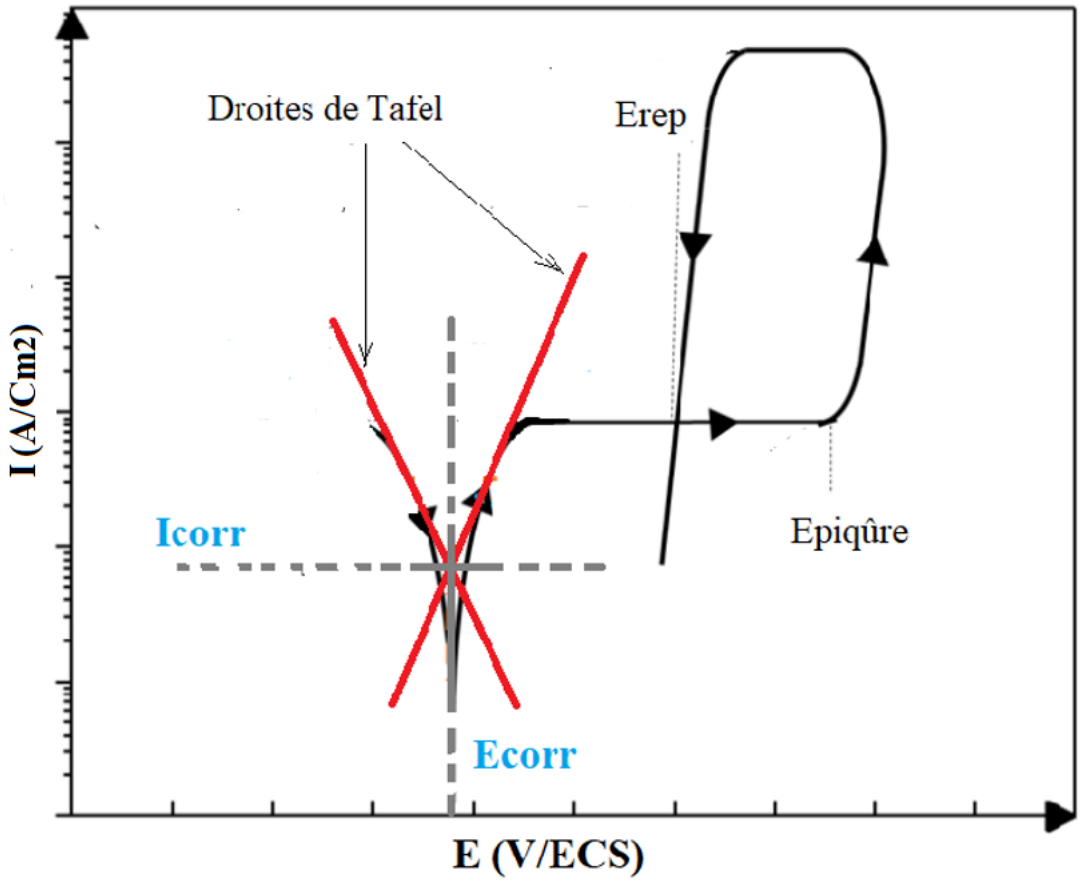


Figure III. 1: Courbe de polarisation cyclique et paramètres de corrosion associés.

II.1.2. Détermination de la Résistance de polarisation (Rp)

La résistance de polarisation (Rp) est un paramètre physique qui traduit la résistance du matériau face à une dégradation forcée par l'application d'un courant extérieur. Cette technique est souvent utilisée dans l'électrochimie car elle donne une idée sur la cinétique de corrosion et permettra, par conséquent, de comparer les performances des différentes compositions de nos revêtements. Elle est considérée comme une technique non-destructive, contrairement aux essais de polarisation, puisque les conditions de polarisation anodique sont restreintes. La Rp est définie comme la pente de la partie linéaire au voisinage du potentiel de corrosion (Ecorr) et l'évolution de sa valeur est inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion (Icorr) d'après la relation de Stern-Geary **[1]** :

$$Rp = \frac{1}{2{,}303.Icorr} \cdot \frac{bc.ba}{(ba+bc)} \quad (1)$$

Ici bc et ba représentent les pentes des droites de Tafel de la branche cathodique et anodique, respectivement.

II.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique non destructive habituellement utilisée dans le but de caractériser les systèmes électrochimiques et de pouvoir isoler les phénomènes chimiques et physiques (transfert de masse, transfert de charge) qui se manifestent lors des essais de corrosion de courtes et longues durées. L'essai consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale de faible amplitude autour du potentiel de corrosion (Ecorr) avec une excitation dans une gamme de fréquences large. Par conséquent, une réponse obtenue sous forme d'un courant sinusoïdal est caractérisée également par une phase et une amplitude. Les diagrammes d'impédance sont représentés par les deux tracés suivants :

- **Diagramme de Bode** : c'est un tracé qui traduit l'évolution de l'impédance en module (|Z|) et la phase (Φ) qui aura lieu entre le potentiel et le courant obtenu en fonction de la fréquence (f).

- **Diagramme de Nyquist** : C'est un tracé qui traduit l'évolution de l'opposé de la partie imaginaire (-Im(Z)) de la représentation complexe de l'impédance (Z) en fonction de la partie réelle (Re(Z))

L'intervalle de fréquence a été choisi de telle sorte que l'essai d'impédance soit le plus court possible pour éviter la perturbation au niveau du potentiel d'abandon. Le choix de la gamme de fréquences prend en considération également les phénomènes à étudier et à vérifier car les processus lents sont détectables à basses fréquences (par exemple : la résistance de polarisation) alors que les processus rapides sont détectables à hautes fréquences (par exemple : la résistance ohmique de l'électrolyte).

Une modélisation par l'utilisation des circuits électriques équivalents rend les résultats expérimentaux (diagrammes d'impédance de Bode et Nyquist) plus concrets et nous permet de caractériser l'interface entre l'électrolyte et la surface du matériau ainsi que les phénomènes locaux à son voisinage. Pour une configuration simple, un matériau massif en contact avec une solution électrolytique peut être décrit par un circuit électrique équivalent de Randles (voir **figure 2**) contenant 3 éléments électriques : Re, Rp, et C qui présentent

respectivement la résistance de l'électrolyte, la résistance de polarisation et la capacité de double couche. Cette dernière est souvent remplacée par un CPE (constant phase element) en raison de l'imperfection de la surface du matériau réelle (rugosité, inclusions, défauts de cristallinités).

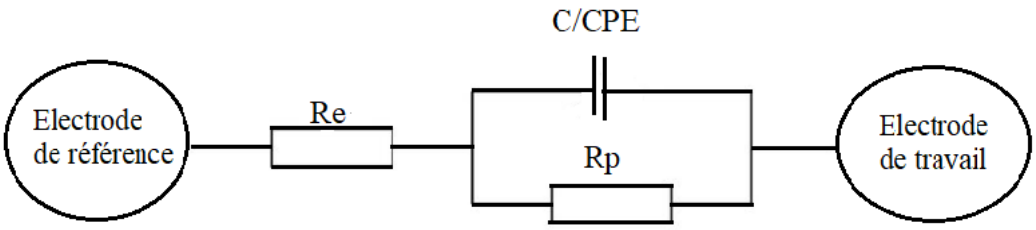


Figure III. 2: Circuit de Randles.

Le circuit électrique équivalent peut avoir d'autres configurations et contenir d'autres éléments électriques. Ceci dépend des phénomènes physiques, chimiques ainsi que de l'état de la surface du matériau et de son évolution au cours du temps d'immersion. Un revêtement sur la surface d'un matériau massif entraine une modification du circuit électrique en prenant en considération la microstructure, la morphologie du revêtement pour une meilleure modélisation et détermination des paramètres expérimentaux qui nous permettent de séparer les différentes contributions sur le mécanisme de corrosion et la performance du revêtement protecteur.

La valeur de la capacité effective (Ceff) de double couche réelle (CPE) est déterminée par l'utilisation de l'équation générale suivante :

$$Ceff = Q^{\frac{1}{\alpha}}.\left(Re^{(1-\alpha)} + Rp^{(1-\alpha)} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad \textbf{(2)}$$

Dans le cas d'une électrode idéalement polarisable, la résistance de transfert de charge étant infini à cause de l'absence d'un courant électrique traversant l'électrode quel que soit le potentiel imposé, l'équation (2) devient :

$$Ceff = Q^{\frac{1}{\alpha}}.\left(Re^{(1-\alpha)} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad \textbf{(3)}$$

Les paramètres Q et α, deux constantes, peuvent être déterminés graphiquement en utilisant les équations suivantes :

Pour déterminer α :

α représente la pente de la variation du logarithme de l'imaginaire de l'impédance (z) en fonction de logarithme de la fréquence :

$$\alpha = -\frac{\log(Im(Z))}{\log(f)} \quad \textbf{(4)}$$

Pour déterminer Q :

Q est déterminé à partir de la variation de la partie imaginaire (Z) en fonction du logarithme de la fréquence, le plateau dans le domaine de fréquence souhaité présente la bonne valeur de Q.

$$Q = \text{Sin}((\pi.K)/2).\frac{-1}{Im(Z).(2.\pi.f)^{\alpha}} \quad \textbf{(5)}$$

Ces paramètres peuvent être également déterminés par la modélisation des résultats expérimentaux à travers un circuit électrique équivalent adéquat. L'utilisation des logiciels tels que Zview ou EISSa nous permet de faire un fitting entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle proposé. Une faible incertitude ($< 10^{-4}$) reste le seul paramètre qui garantit la fiabilité du modèle ainsi que l'exactitude des valeurs des paramètres obtenus.

II.2. Protocole et conditions expérimentales des essais de corrosion

Les essais de corrosion ont été réalisés dans une cellule en verre contenant 250 ml d'une solution à 3 wt% en NaCl (pH = 7). Un montage électrochimique conventionnel à trois électrodes comprenant une grille de platine comme contre électrode, une électrode de référence au calomel saturé (ECS) et une électrode de travail représentée par le substrat métallique, a été utilisé. La surface exposée est de 1 cm^2 comme on peut le constater sur la photo du dispositif présenté en **figure 3**. Le montage est connecté à un potentiostat-galvanostat de marque « Origalys ». Les mêmes conditions expérimentales ont été reproduites pour tous les essais dans le but d'assurer un environnement constant et unique pour toute nature de surface exposée.



Figure III. 3: Cellule de corrosion : Montage à 3 électrodes utilisé pour réaliser les essais de corrosion

Dans un premier temps, des essais potentiodynamiques ont été réalisés pour identifier le comportement en corrosion des revêtements en couche mince Al-Ti-(W). Ces essais consistent en un suivi du potentiel d'abandon (OCP) sur une durée d'une heure, puis d'un essai de polarisation cyclique selon les conditions suivantes : un balayage en potentiel de -0,1 V/OCP jusqu'à 1 V /ECS à une vitesse de balayage de 0,5 mV/s. Cela nous permet de déterminer les différents modes de corrosion qui se produisent à la surface des échantillons exposés au milieu corrosif. Un balayage retour a été effectué pour évaluer le comportement des revêtements après corrosion en faisant un chemin inverse des potentiels dès que le courant atteint d'une valeur de 1 mA/cm^2 et jusqu'à un potentiel final de -0,1 V/OCP.

Dans un second temps, des essais d'immersion de longue durée ont été effectués. L'évolution du potentiel à courant nul a été évaluée sur une durée de 72h et des mesures ponctuelles de résistance de polarisation ont été réalisées en appliquant un balayage en potentiel de ±20 mV/OCP à une vitesse de balayage de 0,2 mV/s pour des durées d'immersion de 1h, 8h, 24h et 72h. Afin de mieux comprendre le mécanisme de dégradation des revêtements, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été effectuée lors d'une immersion totale de 72h en milieu salin. Les essais de SIE ont été réalisés au potentiel d'abandon, avec une amplitude en potentiel de 10 mV et un balayage en fréquence variant de 60 kHz à 10mHz. Les mesures sont réalisées après 1h, 8h, 24h et 72h. Les données expérimentales ont été modélisées à l'aide d'un circuit électrique équivalent qui permet d'expliquer les phénomènes physiques se produisant durant la corrosion. Les paramètres de ce circuit ont été déterminés

par l'utilisation du logiciel Zview2. Les principes de ces techniques expérimentales ont été présentés de manière détaillée dans la première partie de ce chapitre.

III. Comportement à la corrosion des revêtements après 1h d'immersion en milieu salin

III.1. Evolution du potentiel d'abandon des revêtements Al-Ti-(W)

La figure 4 présente l'évolution du potentiel d'abandon sur une heure d'immersion des dépôts Al-Ti-(W) amorphes déposés sur un substrat inerte (lame de verre). L'évolution du potentiel d'abandon de l'acier 100C6 est comparée à celles des dépôts afin d'évaluer le comportement du dépôt en cas d'un couplage galvanique à travers des défauts et imperfections des films.

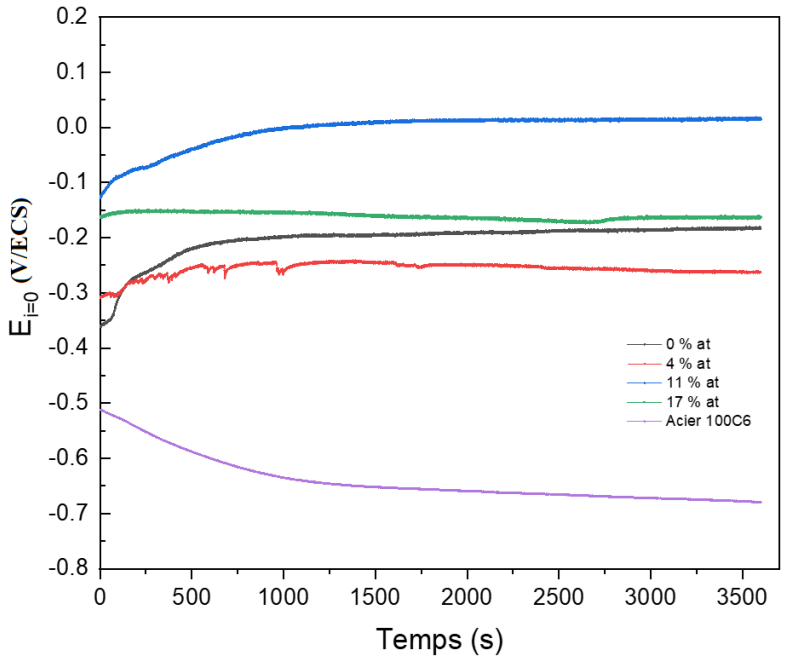


Figure III. 4: Evolution du potentiel d'abandon des revêtements Al-Ti-(W) amorphes déposés sur des lames de verre.

Le potentiel d'abandon de l'acier décroit rapidement depuis -0,51 V/ECS vers -0,68 V/ECS après 30 min d'immersion, puis se stabilise autour de cette valeur de potentiel. Cette évolution est typique pour les aciers en solution saline qui traduit le recouvrement de la surface par des produits de corrosion [**2**]. Les potentiels d'abandon des dépôts Al-Ti-(W) sont plus nobles que celui de l'acier, suggérant que ces derniers jouent en rôle de cathode en cas de couplage avec le substrat à travers les défauts. Le dépôt Al-Ti présente un anoblissement rapide du potentiel d'abandon dans les premières minutes d'immersion suggérant une passivation de l'alliage. Le

potentiel d'abandon évolue de -0,36 V/ECS vers -0,2 V/ECS après une heure d'immersion. Ce comportement est très similaire à celui d'un dépôt PVD de titane pur sur un substrat inerte comme présenté dans la référence **[3]**. Pour le dépôt contenant 4% at. de W, le potentiel d'abandon reste quasiment stable lors de l'immersion. Un anoblissement important est observé pour l'échantillon contenant 11% at de W. Ce anoblissement peut être mis en relation avec une plus forte rugosité relevée pour cette nuance, induisant un plus grand nombre de sites réactionnels qui favoriseraient la passivation de l'alliage. Le potentiel d'abandon s'anoblit rapidement pour se stabiliser après 30 min d'immersion vers des valeurs de quelques mV/ECS. Pour l'échantillon contenant 17% at. de W, le potentiel d'abandon reste quasiment stable pendant l'immersion vers -0,15 V/ECS. La différence de comportement de cette nuance peut s'expliquer par la structuration multicouche qui a été mise en évidence suite aux observations MET (chapitre 2). Les profils de composition en éléments Al et Ti sont quasi-homogènes dans l'épaisseur, tandis qu'une variation notable de composition en W a été observée entre les couches. Après avoir identifié la nature intrinsèque des revêtements Al-Ti-(W) par l'évolution de leurs potentiels d'abandon dans la solution NaCl, une étude de la performance des aciers revêtus face à la corrosion a été réalisée.

La figure 5 décrit l'évolution du potentiel d'abandon des aciers revêtus après 1h d'immersion en milieu salin. Les valeurs initiales et finales des potentiels d'abandon lors de l'immersion dans la solution saline sont présentées dans le **tableau 1**.

Tableau III. 1: Potentiels d'abandon à t = 0 et 1h des échantillons en milieu salin.

Echantillons	E_0 (V/ECS)	E_{1h} (V/ECS)
Acier 100C6	-0,511	-0,679
Al-Ti	-0,475	-0,551
Al-Ti-4W	-0,529	-0,598
Al-Ti-11W	-0,525	-0,509
Al-Ti-17W	-0,846	-0,715

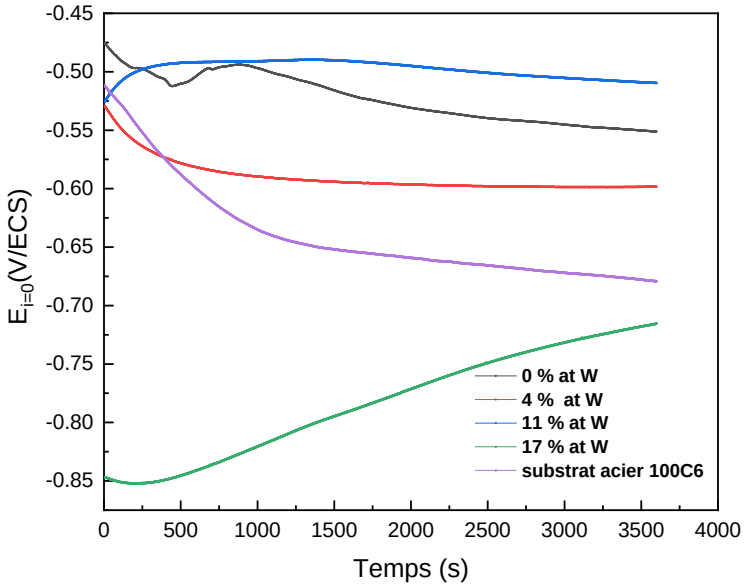


Figure III. 5: Evolution du potentiel d'abandon des revêtements Al-Ti-(W) amorphes déposés sur des substrats métalliques (100C6).

Pour le dépôt Al-Ti, le potentiel d'abandon décroit lentement lors de l'immersion pour atteindre des valeurs proches d'environ -0,54 V/ECS après 1h d'immersion. Un comportement similaire a été remarqué dans les travaux de Sanchette et al. dédiés au comportement à la corrosion des alliages binaires Al-Ti obtenus par EBPVD (Electron beam PVD) **[4, 5]**.

Les revêtements Al-Ti-(W) montrent un comportement mixte concernant l'évolution des potentiels d'abandon. Pour une faible teneur en W de 4 % at, le potentiel d'abandon décroît pendant les 5 premières minutes d'immersion puis se stabilise vers une valeur de -600 mV. L'évolution du potentiel d'abandon est comparable à celle de l'alliage binaire Al-Ti, mais décalée vers des valeurs plus négatives soit en lien avec l'incorporation de tungstène **[6]**, soit en lien avec une plus forte densité de défauts ouverts. En augmentant la teneur en W dans le revêtement (une teneur de 11% at ou 17 % at), le comportement semble être modifié.

Le ternaire à 11% at de W présente un potentiel d'abandon qui s'anoblit lors de l'immersion pour se stabiliser vers -0,5 V/ECS. Ceci suggère que les défauts débouchants se colmatent lors de l'immersion limitant l'effet galvanique entre le film et le substrat. Le potentiel d'abandon initial du ternaire à 17% at. de W à -0,85 V/ECS est particulièrement faible comparé à la valeur du potentiel initial intrinsèque de cet alliage mesuré à -0,15 V/ECS. Cet écart est peut-

être lié à la microstructure particulière de ce ternaire sur substrat acier. Le potentiel d'abandon s'anoblit lors de l'immersion conservant cependant des valeurs plus négatives par rapport au potentiel d'abandon du substrat.

D'une manière globale, le potentiel d'abandon des revêtements Al-Ti-(W) est supérieur à celui de l'acier ce qui peut nous donner une idée sur le mécanisme de corrosion du substrat revêtu à travers la porosité existante. Plusieurs facteurs peuvent jouer sur l'évolution des potentiels d'abandon : le couplage galvanique revêtement/acier par le taux de porosité ouverte du dépôt, la topographie de surface (rugosité) et la nature des éléments constituant le matériau. Pour mieux comprendre le mécanisme de dégradation des alliages Al-Ti-(W) et l'effet de l'incorporation de tungstène, des essais de polarisation et d'immersion de longue durée sont nécessaires.

III.2. Courbes de polarisation des alliages Al-Ti-(W) amorphes après 1h d'immersion

Les essais de polarisation cyclique ont été effectués sur le substrat en acier et les revêtements Al-Ti-(W) dans une solution NaCl à une concentration de 30 $g.L^{-1}$ à température ambiante.
Ces essais permettent de déterminer la densité de courant de corrosion en exploitant les droites de Tafel, comme détaillé dans le premier paragraphe de ce chapitre, ainsi que les valeurs du potentiel de corrosion. D'autres paramètres peuvent être déduits des courbes de polarisation tels que la densité de courant de passivation et le potentiel de corrosion localisé. Toutes les grandeurs électrochimiques sont regroupées dans le **tableau 2**. Les valeurs de résistance de polarisation R_p ont été estimées à partir des pentes de Tafel.
Les courbes de polarisation du substrat et du revêtement binaire Al-Ti sur substrat acier sont présentées dans **la figure 6**.
Le substrat en acier 100C6 montre un comportement typique d'une corrosion uniforme avec un potentiel de corrosion d'environ -0,62 V, valeur comparable à celle de la littérature **[7]** et une densité de courant d'environ 3 $\mu A/cm^2$. Une corrosion généralisée de l'acier est observée avec la formation de produits de corrosion à base d'oxo-hydroxyde de fer. Lors du balayage retour, la même allure de courbe a été observée avec un potentiel de corrosion en retour similaire. On note une très légère hystérésis lors du balayage retour en lien avec l'augmentation de la rugosité de surface suite à la réaction d'oxydation.

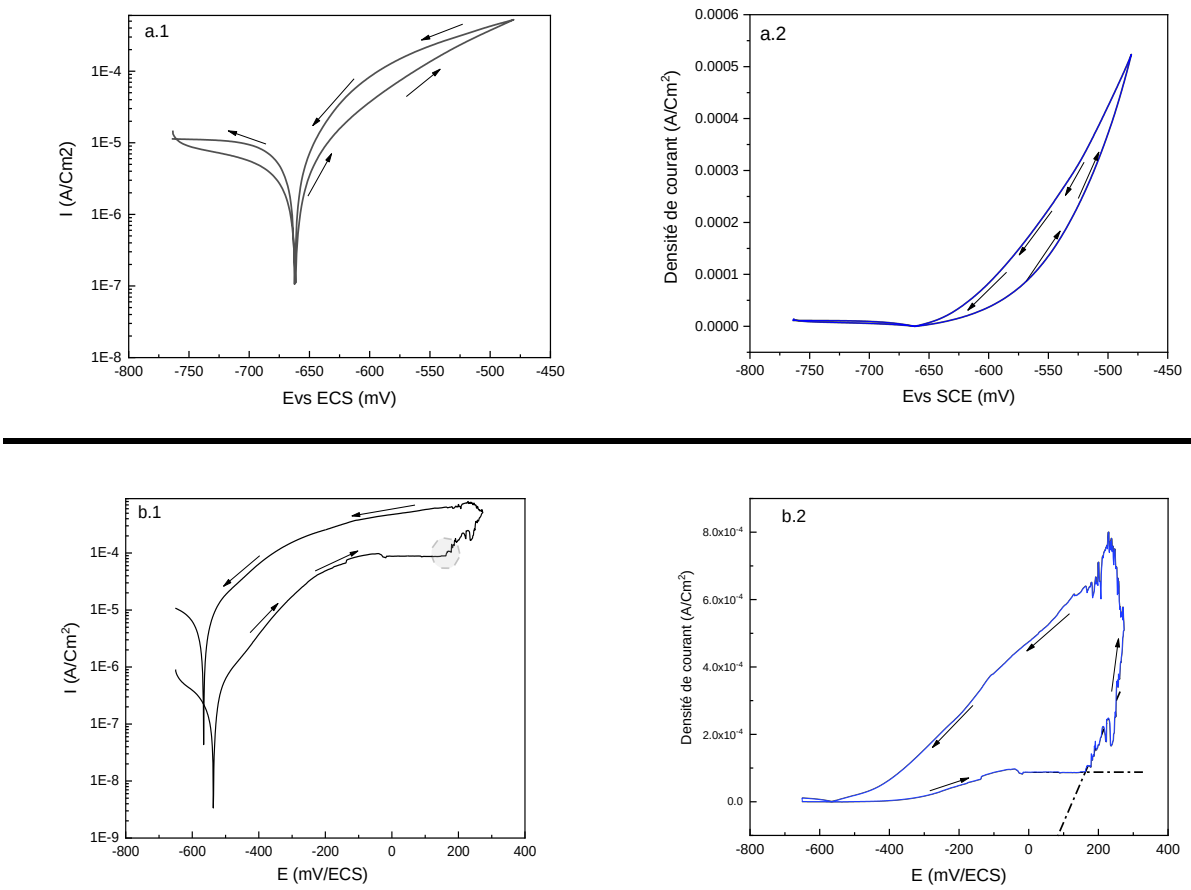


Figure III. 6: Courbes de polarisation du substrat en acier 100C6 (a) et de l'alliage binaire de référence Al-Ti déposé sur le substrat 100C6 (b) après 1h d'immersion en milieu salin.

Tableau III. 2: Paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisation du substrat métallique et des revêtements Al-Ti-(W) amorphes après 1h d'immersion en milieu salin.

Echantillons	100C6	0 %W	4 %W	11%W	17%W
E_{corr} (mV/ECS)	-662	-538	-606	-540	-734
i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	3	0,3	0,05	0,01	0,03
ba (mV/dec)	73	80	144	157	193
bc (mV/dec)	238	279	132	105	202
R_p ($k\Omega.cm^2$)	8,1	90,1	598,9	2735,6	1430,4
i_{pass} ($\mu A/cm^2$)	-	80	30	20	30
E_{piq}(mV/ECS)		173	432	572	715

La courbe de polarisation cyclique du revêtement binaire de référence Al-Ti montre une allure différente par rapport à celle de l'acier. Le potentiel de corrosion est mesuré à environ -538 mV/ECS. Ce potentiel est plus négatif que le potentiel de corrosion intrinsèque de l'alliage

Al-Ti, suggérant une interaction avec le substrat acier à travers les porosités ouvertes du film. La densité de courant augmente régulièrement dans le domaine anodique traduisant la dissolution localisée de l'acier jusqu'à la formation d'un palier de passivation vers -0,1 V/ECS traduisant le comportement de l'alliage Al-Ti avec une densité de courant de passivation d'environ 80 $\mu A/cm^2$. Un phénomène de corrosion localisée se produit vers un potentiel de 0,17 V/ECS. Le balayage retour montre une hystérésis marquée et un décalage au niveau du potentiel de retour vers une valeur plus négative qui peut être expliqué par la modification de la topographie de surface, par la présence de piqûres et la modification de la nature de la surface du matériau. Ce retour révèle également l'absence du phénomène de re-passivation du revêtement Al-Ti sous les conditions de polarisation fixées.

Les courbes de polarisation des revêtements Al-Ti-(W) sur substrat en acier sont présentées dans **la figure 7**. L'incorporation de tungstène dans la matrice Al-Ti conduit à une allure de courbe de polarisation cyclique similaire par rapport à l'alliage binaire Al-Ti. Les grandeurs électrochimiques extraites des courbes de polarisation et regroupées dans le **tableau 2** montrent que l'ajout de tungstène induit un très faible décalage au niveau du potentiel de corrosion jusqu'à 11% at de W et une diminution notable de la densité de courant de corrosion. La diminution de la densité de courant de corrosion, combinée à une augmentation de la pente de Tafel anodique associée à la réaction d'oxydation du fer à travers les porosités du dépôt résultent de la densification du dépôt Al-Ti lors de l'incorporation de tungstène. L'incorporation de W influe particulièrement le comportement en corrosion localisée de l'alliage Al-Ti avec une augmentation notable du potentiel de piqûres avec la teneur en tungstène, conformément aux résultats des travaux de Figuet et al sur des alliages Ni-W **[6]**.

L'ajout de 4 % de W dans le revêtement Al-Ti a amélioré la résistance de polarisation d'une valeur d'environ 90 $k\Omega.cm^2$ jusqu'à une valeur de 600 $k\Omega.cm^2$. Un décalage au niveau du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négative a été remarqué. Celui-là est dû à un couplage galvanique qui se crée entre le substrat et le revêtement à travers la porosité ouverte. L'incorporation de tungstène améliore la résistance à la corrosion localisée de l'alliage Al-Ti. Le potentiel de piqûres évolue de 173 à 432 mV/ECS, suggérant que cet élément affecte la composition, la nature ou la structure de la couche passive formée sur l'alliage. Un constat similaire a été reporté sur les alliages Ni-W lorsque la teneur en W augmente **[6].**

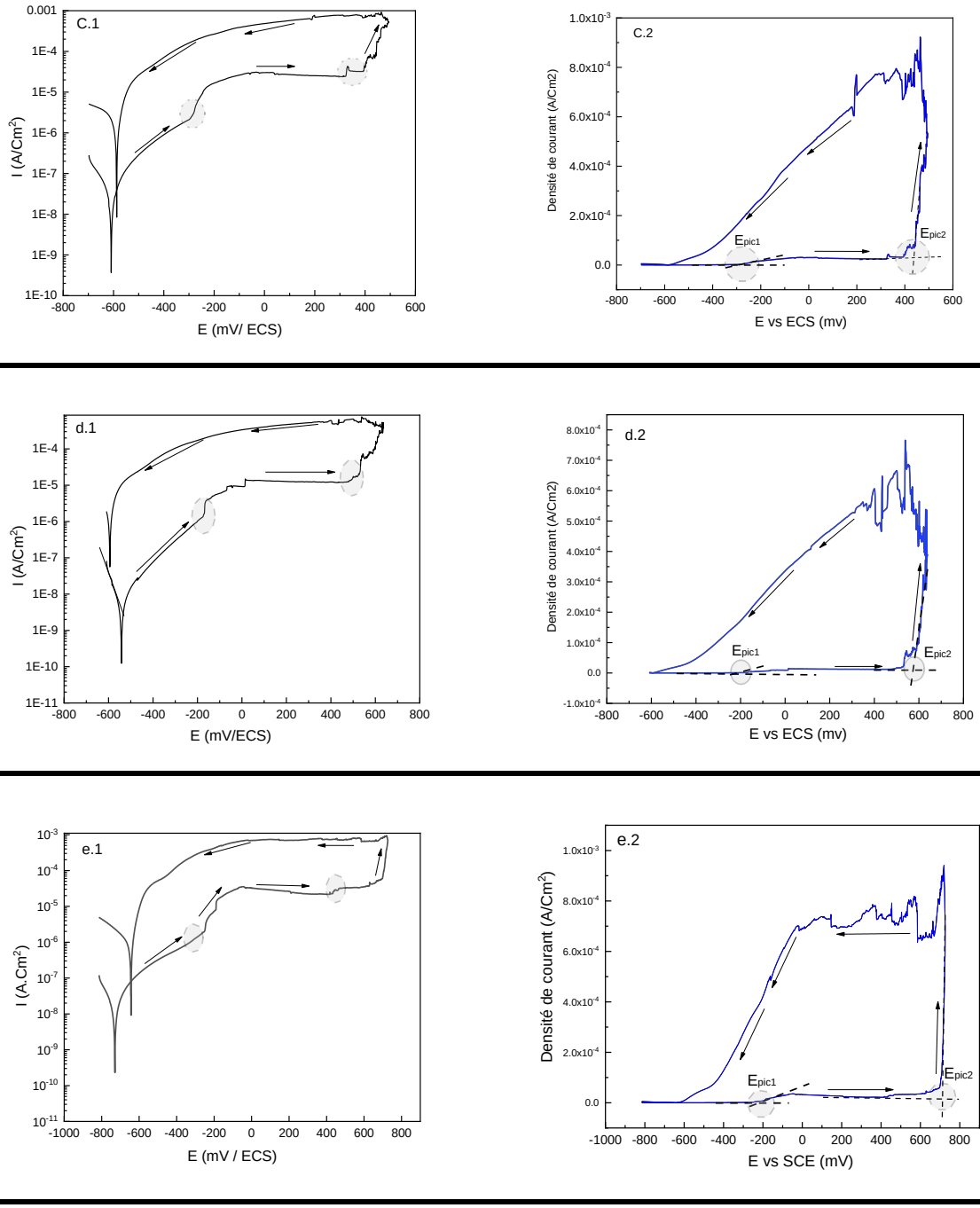


Figure III. 7: Courbes de polarisation des alliages Al-Ti-(W) sur substrat en acier après 1h d'immersion en milieu salin : (c) 4% at. W, (d) 11% at. W et (e) 17% at. W.

L'incorporation de 11% at de W a fortement augmenté la résistance de polarisation Rp qui atteint une valeur d'environ 2,74 MΩ.cm^2. Cette composition de revêtement présente la meilleure résistance à la corrosion, puisque l'incorporation de 17% at. de W conduit à une diminution de la Rp, ceci peut être en lien avec la structuration multicouche obtenue lors de l'incorporation de tungstène (voir chapitre 2).

La figure 8 présente les évolutions de la densité de courant dans le domaine de passivation et le potentiel de corrosion localisée en fonction de la quantité de tungstène. L'ajout de tungstène induit un anoblissement du potentiel de piqûration de 180 mV pour le revêtement binaire Al-Ti jusqu'à une valeur supérieure à 700 mV pour la composition Al-Ti-W (17% at). La densité de courant de passivation diminue dès l'insertion de tungstène pour se stabiliser autour de 20-30 µA.cm^{-2}. Ceci confirme que le tungstène influence la résistance à la corrosion localisée, ce dernier pourrait s'incorporer dans la composition des couches de passivation **[8]** rendant alors ce film à base d'oxyde moins sensible à l'adsorption des ions de chlorures.

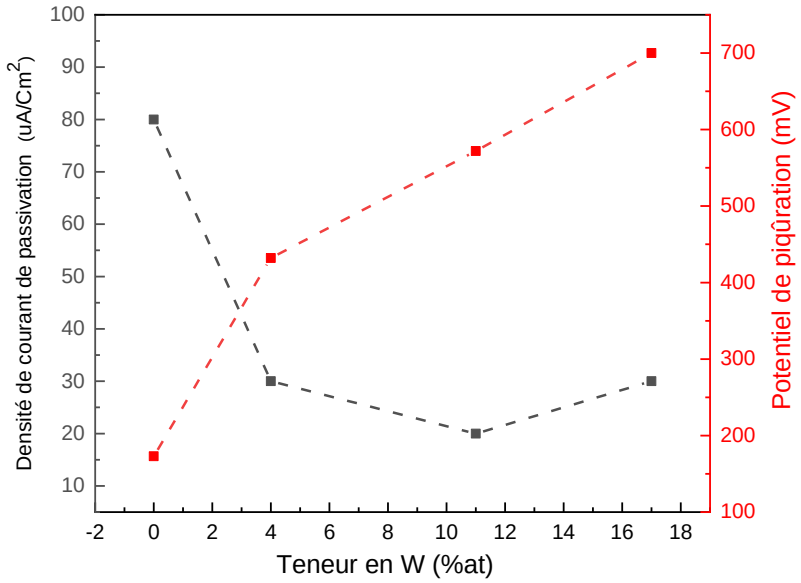


Figure III. 8: Evolution de la densité de passivation et du potentiel de piqûration des revêtements PVD Al-Ti-(W) amorphes en fonction de la teneur en tungstène

Les hystérésis illustrées dans **les figures 6 et 7** traduisent l'énergie nécessaire pour modifier la composition de l'électrolyte dans les piqûres et réduire l'impact de ces dernières dans la réponse de la surface. Ces hystérésis montrent des boucles dont la superficie est quasi similaire pour les revêtements jusqu'à 11 at% de W. Pour le revêtement Al-Ti-W (17 at.%), une boucle plus grande que les autres compositions est observée malgré la plus forte valeur du potentiel de piqûration. Les travaux de Chang et al **[9]** sur la performance du tungstène pour les verres métalliques en couches minces Zr-Ti-(W) à travers des essais potentiodynamiques sont comparables à nos résultats. D'autres travaux sur l'effet de tungstène incorporé dans des revêtements Ni-(W) élaborés par PVD magnétron montrent un comportement totalement différent face à la corrosion dans la même solution saline NaCl (30 g.L^{-1}) **[6]** où l'ajout de

tungstène a activé la réactivité du revêtement et a augmenté la densité de courant des revêtements. Dans ces travaux, l'incorporation de tungstène a induit une modification au niveau de la structure du matériau, de sa texture et de certains paramètres métallurgiques (augmentation des régions inter-cristallites (joints de grains, jonctions triples). Tous ces paramètres couplés peuvent agir sur la résistance à la corrosion des revêtements, d'où la difficulté d'interpréter l'effet intrinsèque de l'ajout de tungstène dans le revêtement PVD Ni-W.

III.3. Observations et analyses des surfaces dégradées après les essais de polarisation

III.3.1. Observation optique des surfaces

Après les essais potentiodynamiques, des observations optiques ont été réalisées et les images des revêtements Al-Ti-(W) et du substrat en acier 100C6 décrivant leur état de surface après la corrosion sont présentés dans la **figure 9**.

Concernant le substrat non revêtu, une dégradation uniforme du matériau massif est observée. Les produits de corrosion, qui recouvrent la quasi-totalité de la surface exposée au milieu salin sont généralement des oxo-hydroxydes de fer de type lépidocrocite γ-FeOOH, un produit de corrosion de couleur orange vif classiquement rencontré lors des premiers instants d'immersion dans une solution saline **[10]**. L'observation de la surface après exposition au milieu corrosif du revêtement PVD Al-Ti amorphe montre un état de surface meilleur que celui du substrat non revêtu. Une corrosion localisée a été remarquée par la présence de piqûres réparties sur toute la surface exposée comme indique **la figure 9b**. Les piqûres présentent une forme circulaire avec un diamètre d'environ 500 µm et elles sont entourées par des produits de corrosion de couleur sombre qui proviendraient de l'acier.

L'ajout de tungstène améliore considérablement l'état de surface après exposition à la solution chlorurée et la taille des piqûres a diminué par rapport au revêtement Al-Ti de référence (**figures 9c, d et e)**. Ces résultats sont cohérents avec les courbes de polarisation qui montrent une amélioration au niveau de la résistance de polarisation. De plus, un changement de couleur autour des piqûres (**figure 9b**) et sur quelques endroits de la surface exposée indique une formation de produits de corrosion de types oxydes de nature et ou structure différente.

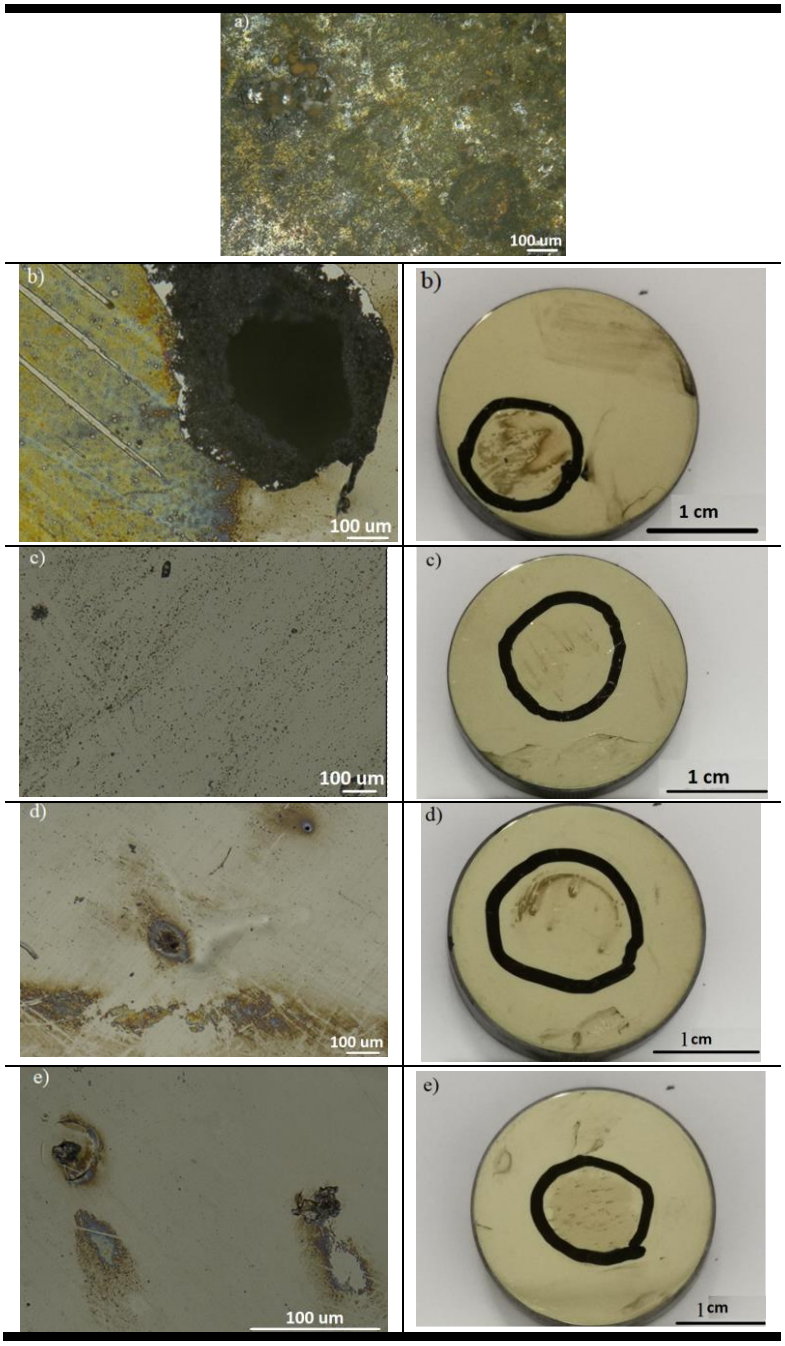


Figure III. 9: Observations optiques de l'état de surface après les essais potentiodynamiques : (a) substrat et les revêtements amorphes : (b) Al-Ti ; (c) Al-Ti-W(4 %at) ; (d) Al-Ti-W(11 %at.) ; et (e) Al-Ti-W(17 %at.).

III.3.2. Analyse des produits de corrosion formés après polarisation

Après les essais potentiodynamiques, les produits de corrosion sont analysés par deux techniques : diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie de micro-Raman. Les diffractogrammes des échantillons revêtus après polarisation n'ont pas présenté de pics de diffraction supplémentaires par rapport à ceux du substrat revêtu avec les dépôts amorphes

Al-Ti-(W); cela est du principalement à l'épaisseur très faible des produits de corrosion et de la couche de passivation sur l'alliage ternaire Al-Ti-(W). Ces spectres ne seront donc pas présentés.

La figure 10 présente les spectres Raman des revêtements Al-Ti-(W) pour les différentes teneurs en tungstène de 0%, 4%, 11% et 17% respectivement. Pour chaque échantillon, plusieurs points de mesure ont été réalisés à l'intérieur et autour des piqûres détectées à la surface. Les spectres qui correspondent au revêtement binaire de référence Al-Ti (0% at) montrent des produits de corrosion identiques à l'intérieur et à l'extérieur des piqûres **(figure 10a**). Ces produits présentent des couleurs sombres et orangées. Ces spectres, comprenant 5 pics dont les bandes sont à 140 cm^{-1}, 248 cm^{-1} (la plus intense), 374 cm^{-1}, 523 cm^{-1} et 647 cm^{-1} respectivement, font ressortir la présence de la lépidocrocite γ FeOOH **[11,12]**. Ces produits de corrosion sont une conséquence de la dégradation du substrat métallique à travers la porosité ouverte existante dans le revêtement et/ou lors de la propagation des piqûres jusqu'au substrat en appliquant des potentiels plus élevés que le potentiel de piqûration.

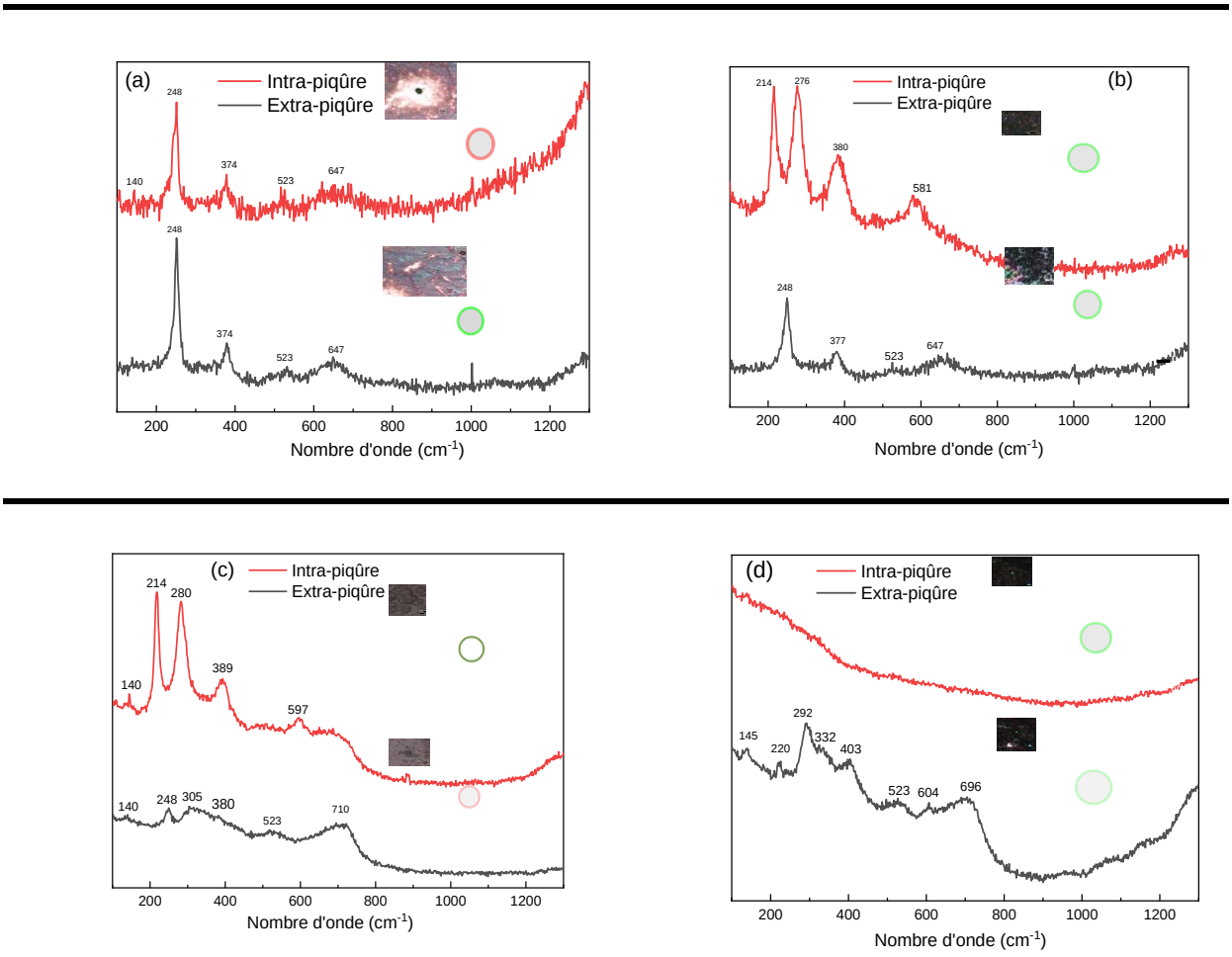


Figure III. 10: Les spectres Raman des produits de corrosion issus des substrats métalliques revêtus par les dépots amorphes Al-Ti-(W) après les essais potentiodynamiques : (a) Al-Ti-W(0 %at) ; (b) Al-Ti-W(4 %at) ; (c) Al-Ti-W(11 %at.) ; et (d) Al-Ti-W(17 %at.).

La réaction anodique se localise à l'intérieur des défauts avec une acidification rapide en fond de cavité dépendant principalement de la géométrie du défaut. La réaction cathodique se produit à la surface du dépôt plus noble, provoquant alors une élévation locale du pH ce qui favorise la précipitation des produits de corrosion du fer au voisinage des défauts « actifs ».

Le même aspect a été observé pour le revêtement Al-Ti-(W) qui contient 4%at de tungstène. Le spectre en noir (**figure 10b**), représentatif de l'analyse des produits autour des piqûres, indique la présence de la lépidocrocite γ-FeOOH, qui se dépose sur la zone cathodique suite à l'élévation locale de pH. Les analyses réalisées à l'intérieur des piqûres de petites dimensions montrent un spectre totalement différent. Des bandes de vibration à 214 cm^{-1}, 278

cm^{-1}, 380 cm^{-1} et 580 cm^{-1} sont observées et correspondent à la présence de l'hématite (α Fe_2O_3) comme produit de corrosion **[13]**. En le comparant avec la littérature, un léger décalage des pics de l'hématite a été remarqué ; cela est expliqué par la formation de l'hématite « modifiée » dont la structure initiale a subi une modification due à la présence de défauts structuraux dans la couche d'oxyde. Il faut souligner que la puissance du faisceau laser n'a pas été modifiée car la présence de l'hématite suspecte une transformation de composés métastables par l'échauffement du laser. Les piqûres de plus petites dimensions conduisent à une dissolution intense du substrat (S_A (surface anodique)) << S_C (surface cathodique)). La chimie de l'électrolyte dans le milieu confiné évolue très rapidement ce qui peut favoriser la germination/croissance de produits de corrosion du fer mal cristallisé comme la ferrihydrite.

L'augmentation progressive du pourcentage de tungstène incorporé dans le revêtement n'a pas induit de changement notable au niveau de la nature des produits de corrosion détectés. **La figure 10c** présente le spectre Raman analysé sur plusieurs points de la surface exposée à la solution saline et dont le produit de corrosion majoritaire détecté autour des piqûres est la lépidocrocite. Le spectre qui décrit la présence de la lépidocrocite possède des pics plus larges par rapport aux deux premières compositions du revêtement Al-Ti-(W). Ce type de spectre est expliqué par une faible « cristallinité » de la lépidocrocite formée lors de la dégradation du substrat **[14]**. A l'intérieur des piqûres, le spectre résultant indique la présence de l'hématite modifiée comme précédemment.

La **figure 10d** présente les spectres Raman du ternaire Al-Ti-W (17%). Les analyses menées autour des piqûres indiquent la formation de la lépidocrocite suite à une dissolution du substrat après l'infiltration de la solution saline à travers les défauts et la porosité ouverte. A l'intérieur des piqûres, plusieurs points ont été analysés et les spectres ne permettent pas d'identifier des produits de corrosion peut être en raison d'une très faible quantité de matière.

Les couches d'oxydes à base de titane, d'aluminium et de tungstène, qui se sont formées lors de la passivation du matériau, n'ont pas été détectées par la technique Raman. Cela s'explique par l'épaisseur faible de ces oxydes qui les rend indétectables par rapport à celles des oxydes et des hydroxydes de fer qui deviennent dominants au moment du couplage galvanique.

IV. Comportement à la corrosion des revêtements Al-Ti-(W) amorphes lors d'une immersion de longue durée

Cette partie repose sur l'évaluation de la surface du substrat et des revêtements amorphes Al-Ti-(W) après une immersion de trois jours sans appliquer de polarisation externe. Le suivi du potentiel d'abandon est réalisé lors de l'immersion, et des mesures de la résistance de polarisation (Rp) sont effectuées par l'intermédiaire d'une polarisation linéaire de ±20 mV/Eab à une vitesse de balayage de 0,2 mV/s afin d'obtenir des paramètres cinétiques. La répétabilité est réalisée en remplaçant l'essai de polarisation linéaire par des essais de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Ces mesures nous donneront une idée sur l'évolution de la cinétique de dégradation lors de l'immersion.

IV.1. Evolution du Potentiel d'abandon et de la Résistance de polarisation lors de l'immersion de longue durée

Les évolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation Rp du substrat 100C6 et des revêtements amorphes Al-Ti-(W) en fonction de la durée d'immersion sont présentées dans **la figure 11**.

Le potentiel d'abandon de l'acier commence par une valeur d'environ -0,5V/ECS, qui est en accord avec les résultats des essais de polarisation présentés précédemment. Lors de l'immersion, le potentiel d'abandon de l'acier décroit vers des valeurs négatives, puis il se stabilise après 5h d'immersion vers une valeur de -0,7V/ECS. Les observations montrent une corrosion uniforme de la surface en contact avec la solution saline. Les produits de corrosion, généralement sous forme d'oxydes hydratés et/ou d'oxo-hydroxydes de fer vont recouvrir progressivement la surface du substrat, réduisant l'accès de l'oxygène dissous vers le substrat et induisant le décalage du potentiel d'abandon vers le domaine cathodique. Les valeurs de Rp sont de quelques $k\Omega.cm^2$ et ces valeurs n'évoluent que très faiblement lors de l'immersion, suggérant un faible effet protecteur des produits de corrosion recouvrant la surface de l'acier lors de l'immersion.

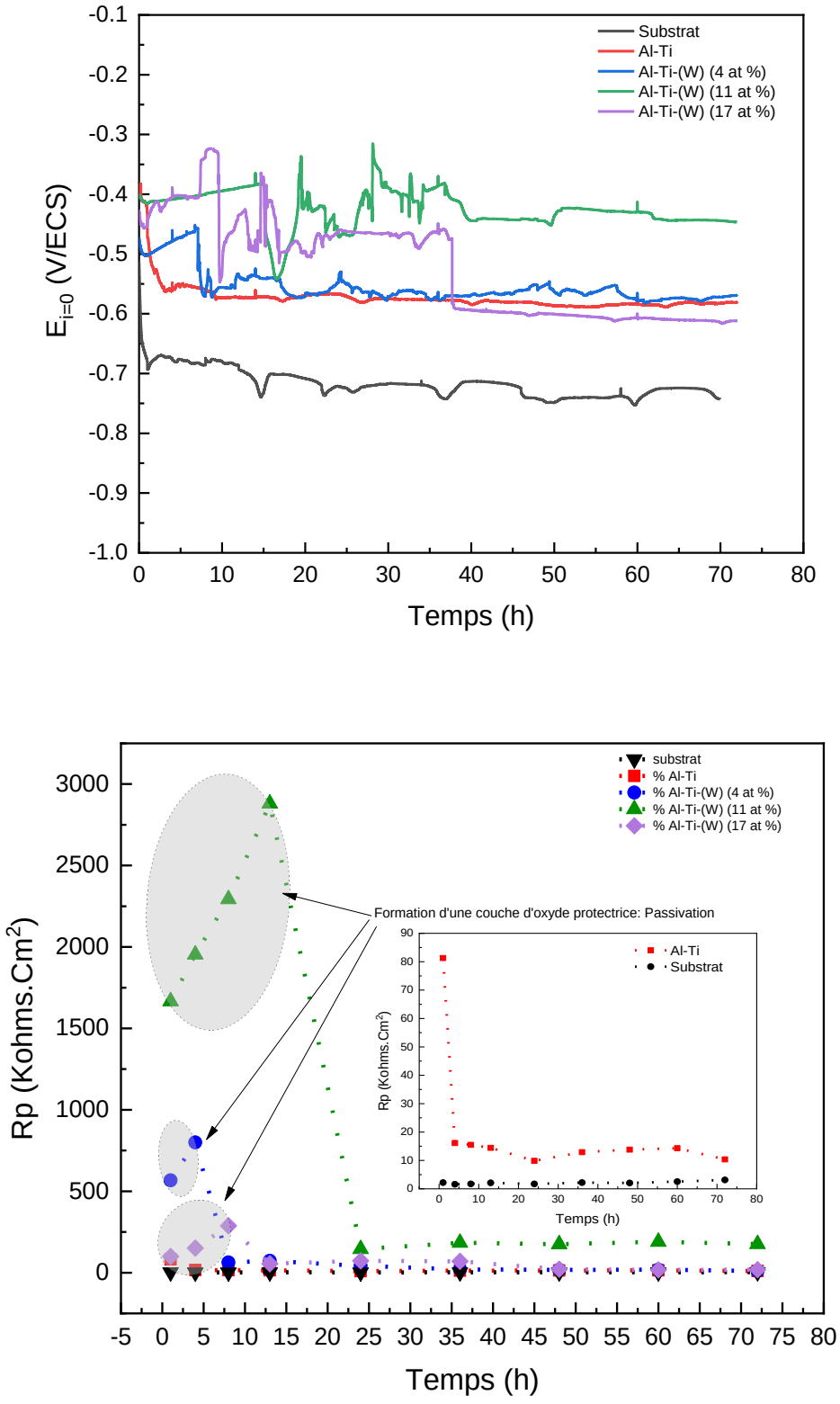


Figure III. 11: Evolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation du substrat et des revêtements amorphes Al-Ti-(W) en fonction de la durée d'immersion en milieu salin

Le revêtement de référence Al-Ti montre une évolution du potentiel d'abandon similaire à celle du substrat. Le potentiel d'abandon diminue de -0,4V/ECS jusqu'à une valeur de -0,55V/ECS puis reste stable lors de l'immersion. La décroissance du potentiel est significative d'une dégradation localisée du substrat à travers les porosités ouvertes. Après quelques heures d'immersion, le potentiel d'abandon est décalé vers des valeurs plus négatives (- 0,55V/ECS). La Rp de l'alliage binaire Al-Ti en début d'immersion est d'environ 80 $k\Omega.cm^2$ puis elle diminue brusquement vers des valeurs d'environ 10-20 $k\Omega.cm^2$. Cette diminution rapide est liée à la corrosion localisée du substrat à travers les porosités ouvertes. La formation des produits de corrosion au sein des porosités permet de ralentir la dégradation du substrat. Mais, la présence d'un taux important de porosités ouvertes rend le revêtement amorphe Al-Ti inapte à conférer une bonne résistance à la corrosion et favorise dans ce cas la corrosion galvanique entre le substrat et la couche mince.

L'incorporation de W dans le revêtement Al-Ti-(W) change complétement l'allure de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion. Un décalage des valeurs de potentiel vers des grandeurs plus positives a été observé, indiquant une meilleure résistance de ces alliages ternaires face au milieu corrosif probablement en lien avec la densification remarquée suite à l'incorporation de tungstène. Le potentiel d'abandon de l'alliage Al-Ti-(W) à 4% at de W présente une valeur initiale de potentiel d'environ -0,5 V/ECS puis ce dernier s'anoblit légèrement vers -0,45V/ ECS après 6h d'immersion. Dans cet intervalle de potentiel, deux phénomènes peuvent se produire, la corrosion localisée du substrat à travers les défauts et/ou la formation du film passif sur l'alliage ternaire. Les valeurs de Rp augmentent pendant cette période d'immersion pour atteindre des valeurs d'environ 800 $k\Omega.cm^2$ après 5 heures d'immersion suggérant un blocage partiel de la dégradation dans les défauts ouverts et/ou une passivation partielle du film ternaire. A partir de 7h d'immersion, une diminution importante du potentiel d'abandon vers des valeurs plus négatives et de la résistance de polarisation a été remarquée due à l'apparition des piqûres et la reprise de la corrosion localisée de l'acier à travers la porosité ouverte. On note que les valeurs de Rp atteignent des valeurs similaires à celles du binaire amorphe Al-Ti au bout des 72 h d'immersion.

Pour le revêtement Al-Ti-W (11 at.%), un anoblissement du potentiel d'abandon est observé, passant de -0,4V/ECS au début de l'immersion à une valeur de -0,35V/ECS après 13h d'immersion. La valeur initiale de la résistance de polarisation est proche de 1500 $k\Omega.cm^2$, ce

qui suggère un faible taux de défauts ouverts dû à la densification induite par l'incorporation de tungstène. Pendant les 15 premières heures d'immersion, les valeurs de Rp augmentent graduellement jusqu'à 3000 kΩ.cm^2, traduisant la formation d'un film d'oxyde protecteur à la surface de l'alliage ternaire. A partir de 13h d'immersion, des oscillations importantes de potentiel sont observées. Ces oscillations suggèrent la formation de défauts traversant et une compétition se produit entre la formation de défauts suite à la corrosion localisée de l'alliage ternaire et la formation du film protecteur qui pourrait ralentir l'activité de ces défauts. Malgré les oscillations de potentiel, le potentiel d'abandon reste à des valeurs proches de -0,4 V/ECS lors de l'immersion. A partir de 13h d'immersion, les valeurs de Rp diminuent rapidement en raison de la dégradation localisée du film ternaire, puis se stabilisent à des valeurs supérieures aux autres configurations.

Concernant le revêtement Al-Ti-W (17 at.%), un comportement similaire a été remarqué avec une résistance à la corrosion moins bonne comparée au revêtement Al-Ti-W (11 at.%). Pendant les premières heures d'immersion, une augmentation de la valeur du potentiel d'abandon vers des valeurs plus nobles a été remarquée pour atteindre une valeur de -0,32 V/ECS ; une valeur qui correspond à un potentiel de passivation. En parallèle, les valeurs de Rp augmentent très faiblement en lien avec la formation du film protecteur qui présente une nature et/ou structure différente lorsque la teneur en W augmente. Après 10h d'immersion, les valeurs de Rp ont des valeurs comparables à celle du substrat non revêtu, suggérant une dissolution rapide de ce dernier à travers les défauts ouverts.

Ces essais d'immersion de longue durée ont montré l'intérêt de l'incorporation du tungstène dans l'alliage binaire Al-Ti. La densification permet de diminuer le taux de défauts ouverts et de limiter l'infiltration de l'électrolyte à travers ces défauts. De plus, la sensibilité à la corrosion par piqûres est probablement réduite par la modification de la composition, de la nature et/ou de la structure du film passif lors de l'incorporation du tungstène, comme cela été reporté dans les travaux de M. Lagarde **[15]** et D. Figuet **[6].**

IV.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été effectuée lors d'une immersion de 72h en milieu salin. Dans cette partie, deux paramètres seront étudiés : l'influence de la durée d'immersion puis l'incorporation de tungstène dans les alliages Al-Ti-(W).

IV.2.1. Influence de la durée d'immersion

L'influence de la durée d'immersion sur la réactivité de la surface exposée a été étudiée à partir de l'évolution des données de SIE pour 4 durées d'immersion : 1h ; 8h ; 24h et 72h. Les résultats sont présentés dans **les figures 12 et 13** sous forme de diagrammes de Nyquist et Bode.

Jusqu'à 24h d'immersion, le diagramme de Nyquist de l'acier non revêtu présente une boucle capacitive associée à la corrosion de l'acier lors de l'immersion dans la solution saline. Lors des premières heures d'immersion, le diamètre de la boucle diminue légèrement. Cette diminution peut être associée à l'évolution de la rugosité lors de la corrosion du substrat ce qui provoque une augmentation du nombre de sites réactionnels. Après 24h d'immersion, la taille de la boucle capacitive augmente graduellement liée à la formation des produits de corrosion qui vont ralentir l'accès de l'oxygène dissous. Le diagramme de Bode révèle une modification de la fréquence caractéristique de la boucle capacitive combinée à une diminution du déphasage pour les grandes durées d'immersion, traduisant le recouvrement et l'augmentation de la rugosité de la surface par les produits de corrosion.

Concernant le revêtement de référence Al-Ti, les diagrammes d'impédance de Bode et de Nyquist sont présentés en figure 12 (b). Quelle que soit la durée d'immersion, le diagramme de Nyquist se compose d'une boucle capacitive dont le diamètre global diminue avec la durée d'immersion. Le diagramme de Bode permet de mieux séparer les mécanismes réactionnels et ainsi d'identifier deux constantes de temps. Un premier mécanisme est détectable à haute fréquence, entre 100 et 10 kHz, qui traduirait la réponse de l'électrolyte dans les porosités, et un mécanisme à moyenne fréquence, entre 0,1 et 10 Hz, est identifié et associé au mécanisme de transfert de charge lié à la réaction d'oxydation du substrat à travers les porosités.
Après une heure d'immersion, le diamètre de la boucle capacitive est d'environ 40 $k\Omega.cm^2$, soit du même ordre de grandeur par rapport aux mesures de résistance de polarisation. Le diamètre de la boucle capacitive diminue et se stabilise à partir de 24h d'immersion vers une dizaine de $k\Omega.cm^2$. Cette évolution est similaire à celle observée précédemment pour les mesures des résistances de polarisation.

La figure 13 présente l'évolution des diagrammes de Nyquist et de Bode des revêtements Al-Ti dopés en tungstène pour trois compositions : 4, 11 et 17 % at en W.

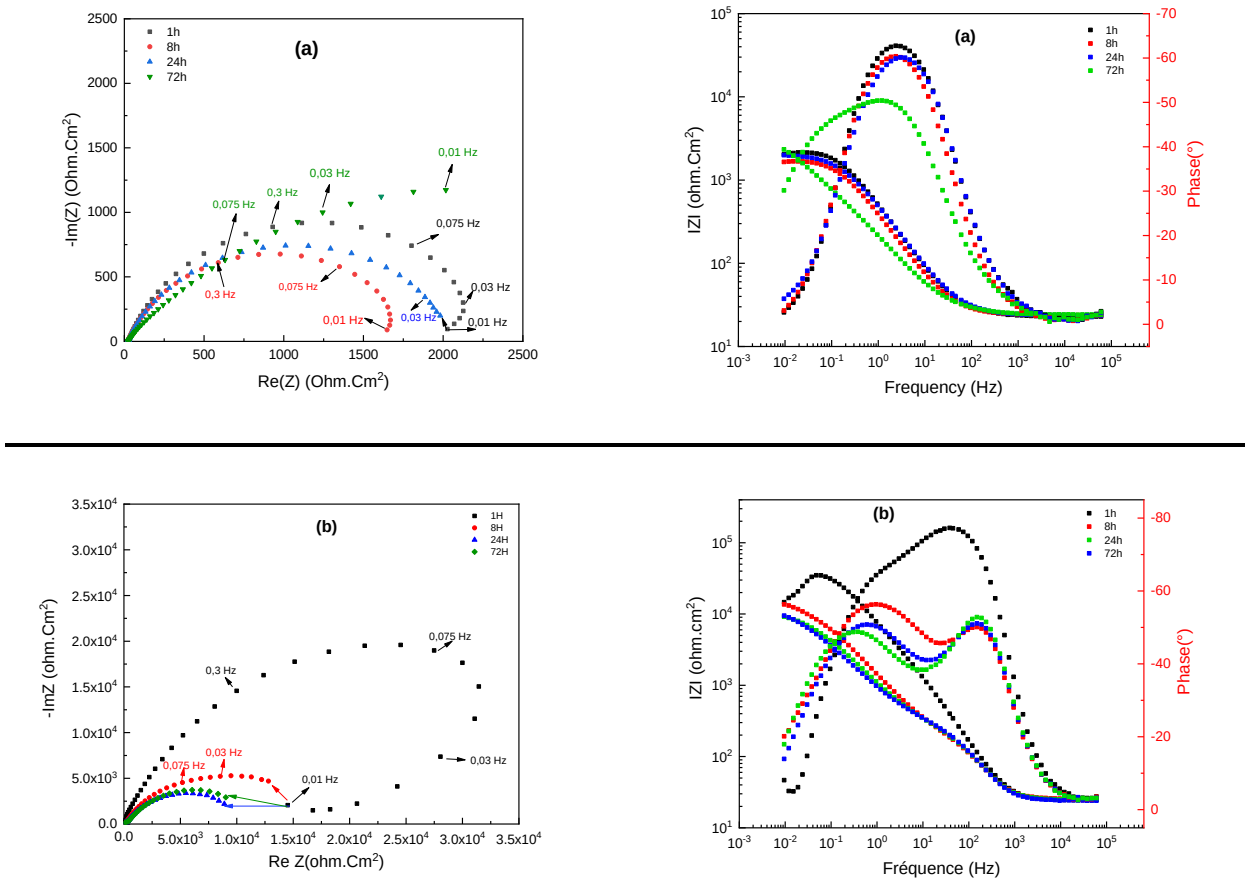
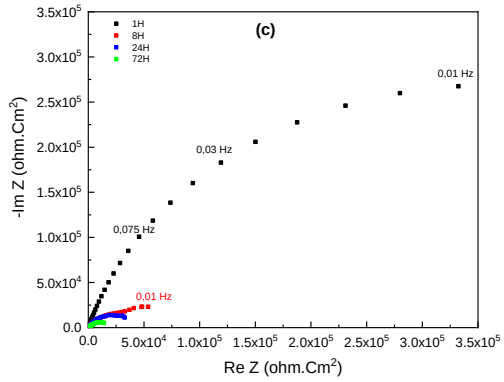
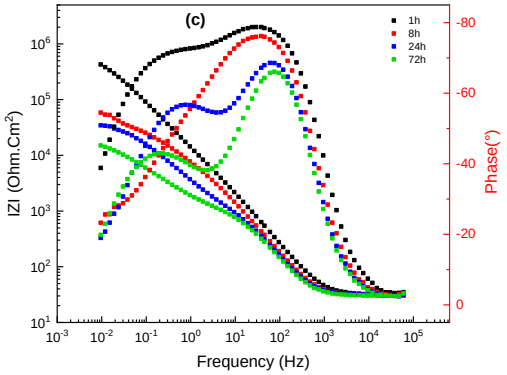


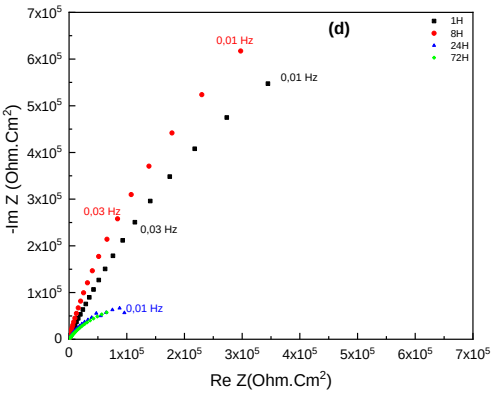
Figure III. 12: Diagrammes de Nyquist et de Bode du substrat métallique 100C6 (a) et du revêtement amorphe Al-Ti (b). Les temps d'immersion 1h, 8h, 24h et 72h sont respectivement de couleur noire, rouge, bleu et vert.

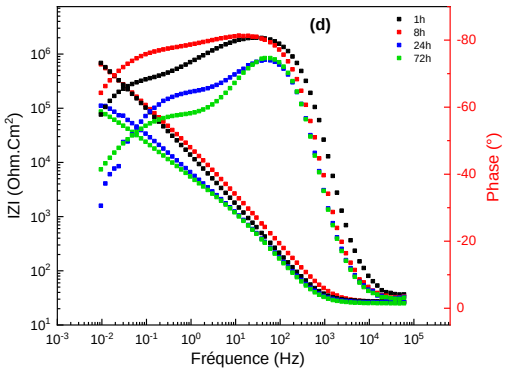
Pour la composition à 4 % at. de W, une allure similaire des diagrammes d'impédance a été observée par rapport au revêtement de référence Al-Ti. Après une heure d'immersion, une boucle capacitive très large, présentant un comportement résistif est observée sur le diagramme de Nyquist. Le diagramme de Bode permet d'identifier deux constantes de temps traduisant le comportement à haute fréquence de l'électrolyte dans les porosités du film et à moyenne fréquence le comportement du substrat à travers ces défauts. Après une heure d'immersion, l'impédance à basse fréquence de l'échantillon revêtu est estimée à environ 500 $k\Omega.cm^2$, valeur conforme aux mesures des résistances de polarisation. L'incorporation de

tungstène permet d'obtenir un film plus dense avec moins de défauts. Cependant, après 8h d'immersion, une diminution importante de la résistance à basse fréquence est observée, traduisant la dégradation localisée du substrat à travers les défauts ouverts du film. Cette diminution se poursuit de manière plus lente lors de l'immersion pour finalement atteindre des valeurs de l'ordre de quelques $k\Omega.cm^2$. La corrosion localisée du substrat à travers les défauts conduit à une modification de la composition de l'électrolyte dans les cavités combinées à une acidification progressive qui accentue la réaction d'oxydation.









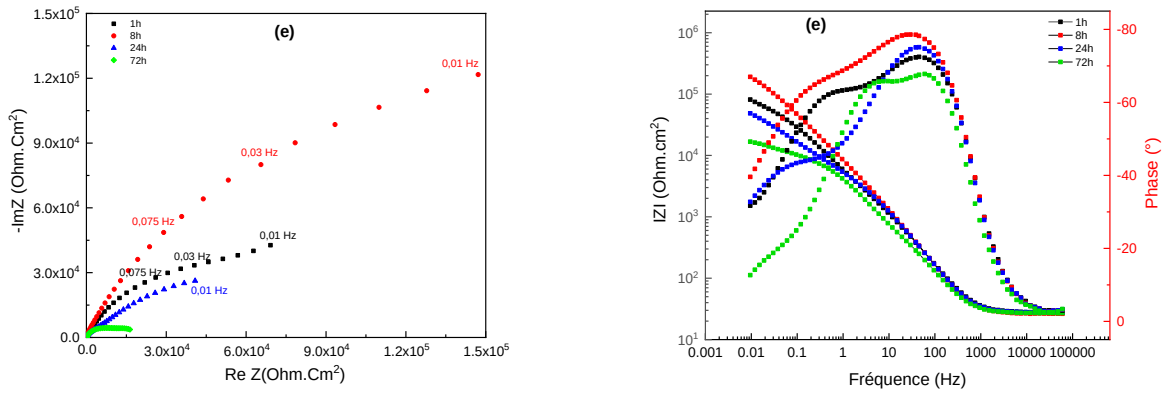


Figure III. 13: Diagrammes de Nyquist et de Bode des revêtements Al-Ti-(W) à 4 %at (c), à 11 %at (d) et à 17 %at (e). Les temps d'immersion 1h, 8h, 24h et 72h

Pour les dépôts contenant 11 % at. de W, les diagrammes de Nyquist présentent une boucle capacitive traduisant un comportement résistif du revêtement jusqu'à 8 heures d'immersion par la formation d'une couche passive au cours du temps d'immersion. Les diagrammes de Bode montrent un déphasage qui s'étale pour un large intervalle de fréquence avec deux constantes de temps. Les constantes de temps sont similaires à celles des échantillons revêtus précédents. On note cependant que le comportement résistif semble augmenter lors des 8 premières heures d'immersion, traduisant un « colmatage » des porosités ouvertes par des produits de corrosion du fer et par la formation du film « passif » sur le ternaire. Les valeurs initiales de l'impédance à basse fréquence sont très élevées, soulignant l'effet marqué de l'incorporation du tungstène dans la densification du film Al-Ti. Après 24h d'immersion, on observe une diminution de l'impédance de l'échantillon revêtu probablement en lien avec l'amorçage et la propagation de piqûres à la surface du film ternaire et/ou avec une reprise de l'activité du substrat à travers les défauts préexistants. Il faut noter que la valeur basse fréquence de l'impédance du ternaire à 11% at. de W est d'environ 100 kΩ.cm^2, soulignant la bonne résistance à la corrosion de cette configuration.

Pour les dépôts contenant 17 % at. de W, les diagrammes de Nyquist présentent également une boucle capacitive traduisant un comportement résistif du revêtement après 1h d'immersion. Les diagrammes de Bode montrent également un déphasage qui s'étale pour un large intervalle de fréquence avec deux constantes de temps. Dès 8 h d'immersion, on note une diminution progressive de l'impédance basse fréquence de l'échantillon revêtu, traduisant

une dissolution accélérée de l'acier à travers les défauts préexistants ou de défauts initiés par l'amorçage et la propagation des piqûres formées sur le film ternaire.

L'incorporation de tungstène permet une densification de l'alliage binaire Al-Ti, tout en conservant la structure amorphe du film. La densification du film permet de limiter la dépendance du comportement à la corrosion des aciers revêtus envers la porosité ouverte. Ainsi, la teneur à 11% at. de W présente les plus fortes valeurs d'impédance à basse fréquence.

IV.2.2. Influence de l'ajout de tungstène

Dans cette partie, l'évolution de l'impédance avec l'incorporation de l'élément tungstène a été étudiée à différentes durées d'immersion. Ces dernières sont fixées à 1h, 8h et 72h.

Après une heure d'immersion, la corrosion est en partie liée à la dégradation de la surface de revêtement. Selon la forme et le nombre de porosité ouverte, l'impact de la corrosion localisée du substrat peut être négligeable à cette durée d'immersion. A partir de 8 h d'immersion, des phénomènes physico-chimiques commencent à apparaitre liés à la formation des produits de corrosion tels que la formation des couches d'oxydes des éléments constituant le revêtement ou les produits de corrosion de l'acier à travers les défauts. Après 72h d'immersion, la cinétique de corrosion devient plus importante car le temps est suffisant pour que le substrat se corrode et que d'autres phénomènes physico-chimiques liés aux produits de corrosion du revêtement et du substrat apparaissent. Ces trois durées d'immersion nous permettent de comprendre le comportement des revêtements avec différentes teneurs en tungstène par une présentation des diagrammes de Nyquist des revêtements Al-Ti-(W) comme indique la **figure 14**.

Après 1h d'immersion, l'incorporation de tungstène améliore la résistance du revêtement face au milieu corrosif. Ceci est confirmé par l'évolution du diamètre des boucles capacitives qui augmente en fonction de l'ajout de tungstène pour atteindre une taille maximale à une concentration de 11% at ce qui traduit une meilleure résistance au transfert des charges à basse fréquence. Avec une teneur en tungstène de 17% at, une diminution de la taille de la boucle capacitive est observée. Cela est du à d'autres facteurs comme le taux de porosité et leur profondeur. Après 8 h d'immersion, un comportement similaire est obtenu et le

revêtement contenant 11% at. de W présente la meilleure résistance par rapport aux autres compositions. Le revêtement ayant une teneur de 4 % at de W a subi une diminution drastique au niveau de la résistance aux phénomènes due à l'accentuation de la corrosion du substrat à travers les défauts du film.

Les résultats après 3 jours d'immersion dans le milieu salin NaCl révèlent une chute significative de la résistance à la corrosion des revêtements Al-Ti, Al-Ti-W (4 at.%) et Al-Ti-W(17 at.%), jusqu'à ce qu'ils convergent vers des tailles de boucles capacitives similaires comme le montre la **figure 14**. Le dépôt à 11% at. de W présente toujours une bonne résistance à la corrosion avec un diamètre de boucle capacitive assez important.

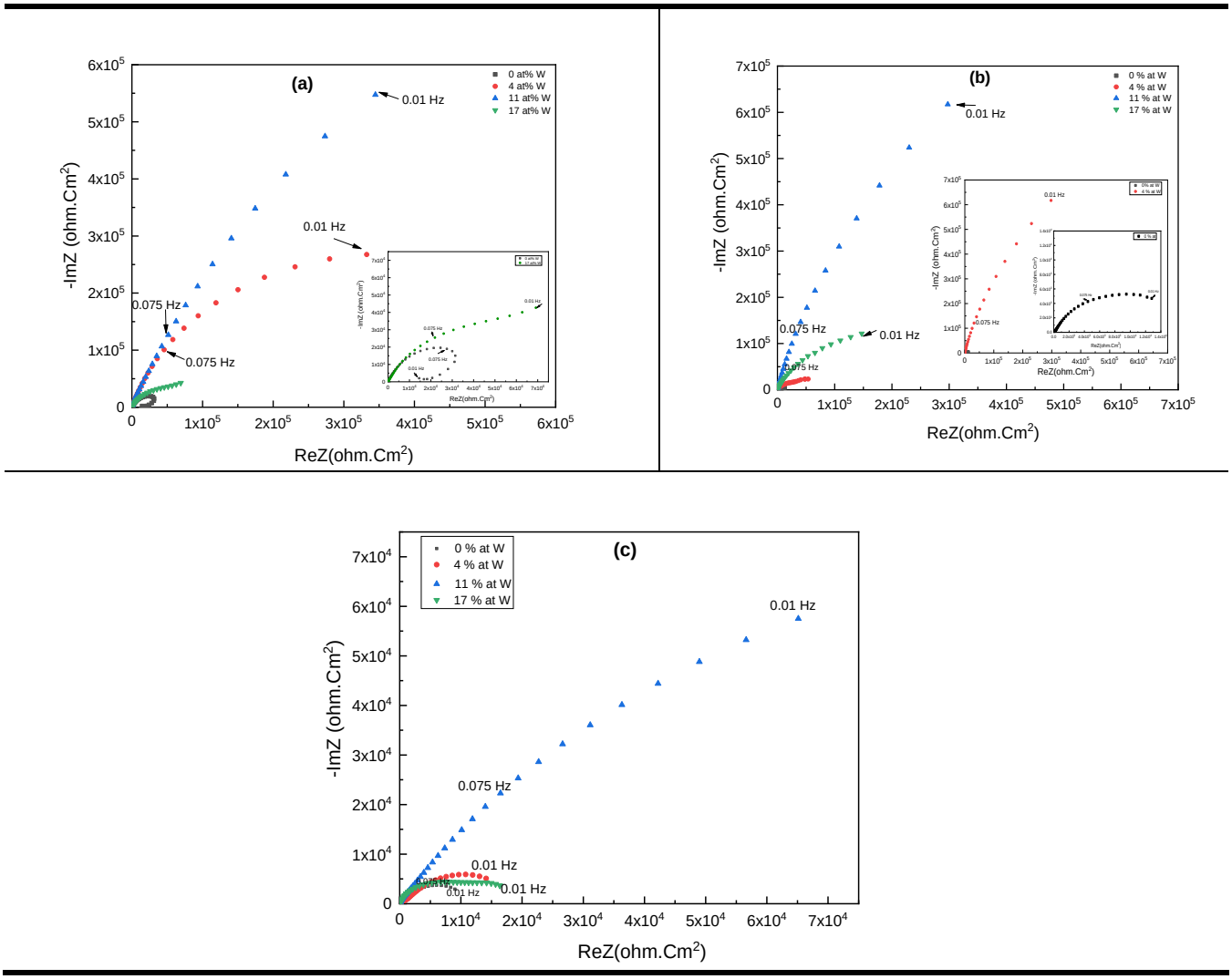


Figure III. 14: Diagrammes de Nyquist pour les revêtements Al-Ti-(W) amorphes à 1h (a), 8h (b) et 72h (c) d'immersion dans la solution NaCl.

Tous ces résultats sont alors cohérents avec les mesures stationnaires de la résistance de polarisation Rp présentées dans la partie précédente. Ils confirment aussi que la dégradation en solution NaCl des verres métalliques en couche mince Al-Ti-(W) sur substrat d'acier est principalement dictée par deux mécanismes : la formation des couches d'oxydes sur le film et l'évolution de la porosité au cours du temps d'immersion. Ces résultats sont évoqués dans la première partie par des essais de polarisation où on a montré que l'incorporation de tungstène augmente le potentiel de corrosion localisée et diminue le courant de passivation traduisant la formation d'une couche d'oxyde protectrice qui ralentit la dégradation du matériau.

IV.2.3. Modélisation des spectres SIE des revêtements Al-Ti-(W)

Les diagrammes d'impédance du système électrochimique peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent (CEE). Pour ce faire, le circuit électrique décrit les différents processus qui se déroulent à l'interface électrode de travail/électrolyte. Chaque composant de ce circuit représente un phénomène physique où le branchement de ces composants s'effectue d'une façon parallèle et/ou en série selon le déroulement des phénomènes. Ces modèles sont très utilisés afin d'expliquer les processus électrochimiques se produisant aux interfaces revêtement/solution et substrat/solution. L'objectif essentiel de ces modèles est tout d'abord d'ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres électrochimiques décrivant les différentes étapes réactionnelles. Ensuite, cette approche permet de mieux comprendre le système étudié en séparant l'influence de chaque paramètre sur la réponse du système et suivre leur évolution au cours du temps d'immersion. Généralement les principaux composants utilisés pour établir un circuit électrique équivalent sont : une résistance (R), une capacité (C) et une inductance (L). D'autres composants sont parfois introduits comme l'impédance de Warburg qui traduit des phénomènes de diffusion en volume. Dans notre cas, le circuit électrique équivalent qui décrit au mieux notre système est présenté dans la **figure 15** avec les composants suivants :

- **Re** : Résistance de l'électrolyte qui représente la « chute ohmique » dans la solution NaCl entre l'électrode de travail et la contre électrode lorsqu'un courant passe.
- $\mathbf{R_{po}}$: Résistance de l'électrolyte dans les pores, traduisant un milieu dont l'environnement chimique est différent du cœur de la solution qui est considéré comme homogène.
- $\mathbf{CPE_1}$: Un élément de phase traduisant le comportement capacitif du film et semble être dû aux inhomogénéités de surface du revêtement Al-Ti-(W).

CPE_2 : Un élément de phase traduisant le comportement de l'interface solution/acier dans les pores.

R_t : La résistance de transfert de charge associée à la dégradation du substrat à travers les porosités ouvertes.

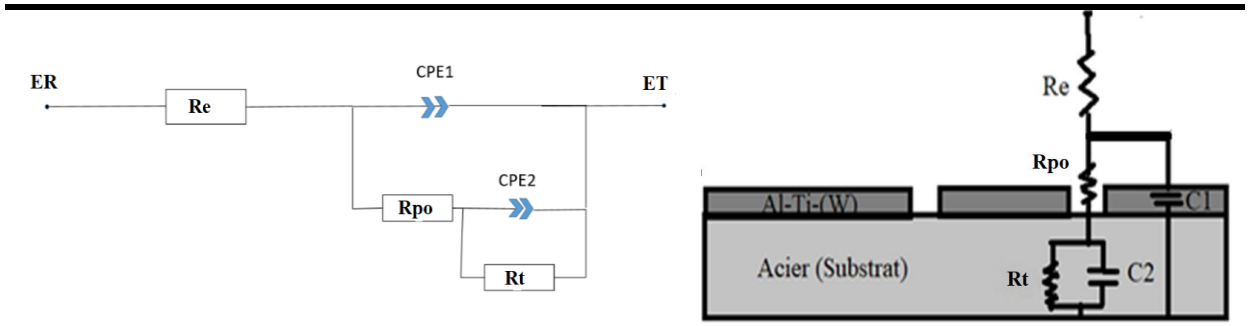


Figure III. 15: Circuit électrique équivalent traduisant le comportement des revêtements Al-Ti-(W) lors d'une immersion de longue durée (72h)

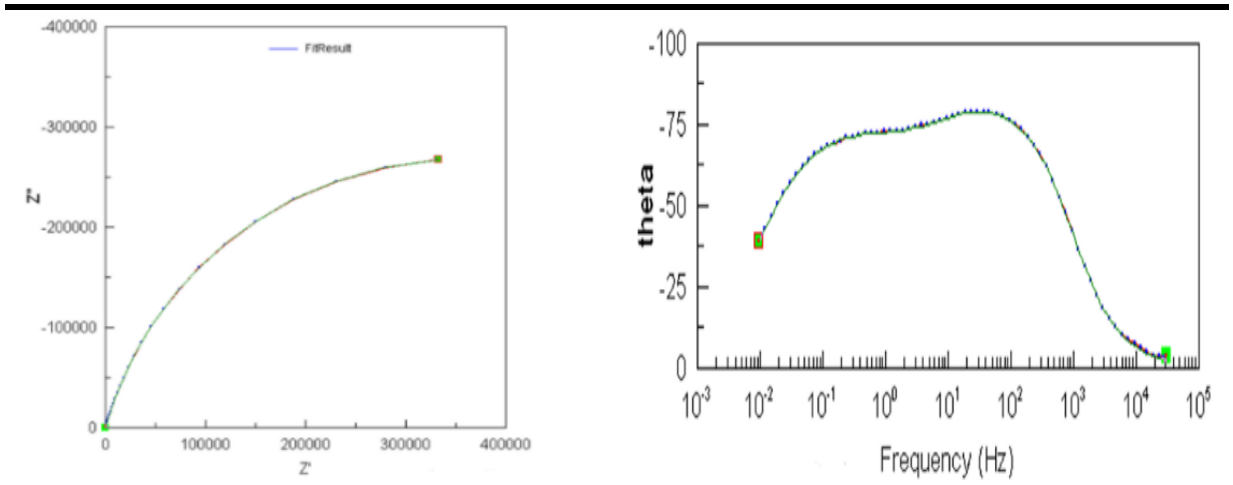


Figure III. 16: Exemple de modélisation des diagrammes d'impédance dans le cas de revêtement Al-Ti amorphe.

Dans le cas où le transfert de charge n'est pas négligeable, la capacité effective de chaque CPE est calculée à partir de la relation de Brug **[16]** qui est définie par l'équation suivante :

$$Ceff = Q^{\frac{1}{\alpha}}\left(Re^{(1-\alpha)} + Rp^{(1-\alpha)}\right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad \textbf{(6)}$$

Les valeurs de Ceff sont également classées dans le tableau 3 dont l'incertitude a été calculée par la méthode de propagation d'incertitude. La modélisation des courbes expérimentales a été réalisée à l'aide du logiciel Zview et les résultats de fitting pour le revêtement binaire de

référence Al-Ti sont présentés à titre d'exemple dans **la figure 16**. Les paramètres électrochimiques issus de la modélisation des résultats expérimentaux sont affichés dans le tableau 3 avec dans la dernière colonne, le paramètre X^2 représentant l'erreur associée à la modélisation et qui est un bon indicateur de la fiabilité des paramètres obtenus.
Les valeurs de la résistance de l'électrolyte associé à la solution saline sont comprises entre 26 et 30 $\Omega.cm^2$. Ces valeurs sont quasi-constantes sur toute la durée de l'immersion, confirmant une évolution très faible de la composition chimique de la solution en volume lors de la dégradation des pièces revêtues. Ces valeurs de résistance d'électrolyte sont très proches de celles obtenues dans la littérature pour une solution saline équivalente **[17]**.

Pour des revêtements cathodiques, Rpo **re**présente la résistance de l'électrolyte dans les pores de revêtement. Cette grandeur nous donne des informations sur la nature de l'environnement chimique dans la porosité ainsi que son évolution au cours du temps d'immersion.
Après une 1h d'immersion, les valeurs de la résistance de l'électrolyte dans les pores des dépôts Al-Ti augmentent de 4050 à 39150 $\Omega.cm^2$ respectivement lorsque la teneur en tungstène évolue de 0 à 11% at. Ceci est conforme avec les caractérisations métallurgiques qui soulignaient une densification des dépôts binaires par l'incorporation de tungstène. Dans le cas de la composition ternaire à 17 at.% en W, la valeur de Rpo est la plus faible, à environ 2340 $\Omega.cm^2$ peut être en lien avec la structuration « multicouche » qui a été mise en évidence lors des analyses MET. Les valeurs de Rpo diminuent progressivement au cours de l'immersion traduisant une corrosion localisée plus active du substrat à travers les défauts. Dans le cas de l'alliage amorphe Al-Ti, Rpo diminue d'une valeur de 4050 jusqu'à une valeur de 212 $\Omega.cm^2$ après 8h d'immersion. Une évolution similaire a été remarquée pour le revêtement Al-Ti-W (4% at) dont la résistance de l'électrolyte décroit brutalement de 15033 jusqu'à une valeur de 2044 $\Omega.cm^2$ lors des 8 premières heures d'immersion, puis les valeurs de Rpo diminuent de manière plus graduelle en raison probable de l'ouverture ou propagation de nouveaux défauts de surface.
Dans le cas de l'alliage ternaire à 11% at. de tungstène, une augmentation de Rpo se produit pendant les premières heures d'immersion, évoluant de 39146 à 46903 $\Omega.cm^2$. Cette configuration présente un faible taux de porosité ou des porosités ouvertes de faible dimension qui vont se colmater partiellement par l'action combinée de la formation des produits de corrosion du substrat et de la couche passive sur l'alliage Al-Ti-(W). Après 24h d'immersion, les valeurs de Rpo traduisent une corrosion localisée active du substrat à travers

les défauts. Pour l'alliage ternaire à 17% at. de tungstène, les valeurs de Rpo montrent la présence d'une densité importante de défauts de faible dimension qui peuvent se colmater lors des premières heures d'immersion par les deux actions combinées précédentes.

Tableau III. 3: Paramètres électrochimiques issus des modélisations des spectres d'impédance électrochimique.

AlTiW(0%)	Re ($\Omega.cm^2$)	Rpo ($\Omega.cm^2$)	Rt ($\Omega.cm^2$)	Q1 $.10^{-5}$ ($F.S^{(\alpha)}$)	α1	C1 ($\mu F.cm^{-2}$)	Q2 $.10^{-4}$ ($F.S^{(\alpha)}$)	α2	C2 ($\mu F.cm^{-2}$)	$X^2.10^{-4}$
1H	25	4050	60238	1,37	0,92	21,5	0,26	0,66	36,3	0,83
8H	25	212	15902	2,18	0,91	32	1,6	0.7	289	1,1
24H	24	295	10580	2,89	0,88	38,5	2,4	0.71	439,1	3
72H	25	350	16800	2,6	0,89	36,7	2,6	0.68	618,4	7,9
AlTiW(4%)	**Re ($\Omega.cm^2$)**	**Rpo ($\Omega.cm^2$)**	**Rt ($\Omega.cm^2$)**	**Q1 $.10^{-5}$ ($F.S^{(\alpha)}$)**	**α1**	**C1 ($\mu F.cm^{-2}$)**	**Q2 $.10^{-4}$ ($F.S^{(\alpha)}$)**	**α2**	**C2 ($\mu F.cm^{-2}$)**	**$X^2.10^{-4}$**
1H	31	15033	709330	0,96	0,92	17	0,07	0,72	14,2	0,69
8H	31	2044	125870	1,26	0,94	21,5	0,73	0,42	1591,4	9,24
24H	31	1337	41485	1,51	0,94	25	6,36	0,71	2855,6	2,23
72H	30	1063	19911	1,78	0,93	27,9	20,83	0,66	16625,5	1,3
AlTiW(11%)	**Re ($\Omega.cm^2$)**	**Rpo ($\Omega.cm^2$)**	**Rt ($\Omega.cm^2$)**	**Q1 $.10^{-5}$ ($F.S^{(\alpha)}$)**	**α1**	**C1 ($\mu F.cm^{-2}$)**	**Q2 $.10^{-4}$ ($F.S^{(\alpha)}$)**	**α2**	**C2 ($\mu F.cm^{-2}$)**	**$X^2.10^{-4}$**
1H	26	39146	1534000	0,81	0,93	15,4	0,0059	0,66	0,88	1,7
8H	27	46903	35366001	1,16	0,94	22,5	0,04	0,68	14,4	0,92
24H	26	2809	197790	1,45	0,93	24,9	0,27	0,66	68,7	4,68
72H	25	2447	249540	1,43	0,94	25,2	0,47	0,61	237,2	0,8
AlTiW(17%)	**Re ($\Omega.cm^2$)**	**Rpo ($\Omega.cm^2$)**	**Rt ($\Omega.cm^2$)**	**Q1 $.10^{-5}$ ($F.S^{(\alpha)}$)**	**α1**	**C1 ($\mu F.cm^{-2}$)**	**Q2 $.10^{-4}$ ($F.S^{(\alpha)}$)**	**α2**	**C2 ($\mu F.cm^{-2}$)**	**$X^2.10^{-4}$**
1H	27	2337	111630	1,58	0,92	26,1	0,31	0,65	65,7	3,2
8H	26	7357	386290	1,47	0.94	26,4	0,17	0,63	53,7	1,4
24H	27	4070	115650	1,56	0,93	26,3	0,74	0,57	392,1	1,35
72H	27	573	12991	1,70	0,94	27	0,42	0,65	35,9	7,1

La résistance de transfert de charge Rt présente une évolution similaire à celle de Rpo. Les compositions de Al-Ti-W (11% at et 17% at) montrent une augmentation de la résistance Rt pour les premières heures d'immersion assurant la protection de surface du substrat. Les valeurs de Rt déterminées par cette modélisation et qui représentent expérimentalement l'impédance de système à basses fréquences, sont comparables avec les valeurs de résistance de polarisation déterminées par une étude stationnaire. La capacité **C1** peut être représentative de la capacité du film ; les valeurs sont comprises entre 14 $\mu F/cm^2$ et 37 $\mu F/cm^2$. Une augmentation de cette capacité au cours du temps d'immersion résulte de la formation de couches d'oxydes à la surface du revêtement Al-Ti-(W). On note que l'indice $\alpha 1$ reste au voisinage de 1, avec des valeurs comprises entre 0.88 et 0.94 indiquant une bonne homogénéité de la surface du revêtement et une rugosité faible. La capacité **C2** représente la double couche électrochimique à l'interface électrolyte/substrat métallique à travers la porosité ouverte dans un milieu confiné. Les valeurs de **C2** augmentent également en fonction de la durée d'immersion pour toutes les configurations de revêtements Al-Ti-(W) indiquant la formation de produits de corrosion du fer dans le milieu confiné et l'implication d'un mécanisme diffusionnel dans l'apport des espèces électroactives vers l'interface. En effet, les valeurs de **$\alpha 2$** sont comprises entre 0,5 et 0,7 ; valeurs traduisant de fortes hétérogénéités de distribution de charges en lien avec la morphologie des pores ou en lien avec les mécanismes diffusionnels dans ces milieux confinés.

Finalement, le modèle électrique présenté en **figure 15** permet de bien décrire les étapes réactionnelles et leur évolution lors d'immersion de longue durée en milieu salin. Les dépôts amorphes à base Al-Ti sont plus nobles que le substrat impliquant un mécanisme de dégradation principalement contrôlé par les défauts débouchants et le couplage galvanique résultant. L'incorporation du tungstène dans l'alliage binaire Al-Ti permet de densifier la couche en limitant le nombre de sites d'infiltration de l'électrolyte vers le substrat et de renforcer la résistance à la corrosion localisée du film lors d'immersions de longue durée.

IV.2.4. Observation et analyses des faciès de corrosion

La surface exposée au milieu salin a été observée après une immersion de 72h à l'aide de la microscopie optique et électronique à balayage comme indiqué **en figure 17**. Une dégradation importante de la surface a été remarquée par rapport à l'état de surface obtenu après 1h d'immersion et essai potentiodynamique.

La surface de l'acier montre une dégradation uniforme du matériau qui se manifeste par la formation de produits de corrosion de couleur orangée en surface et plutôt « noire » en couche interne.

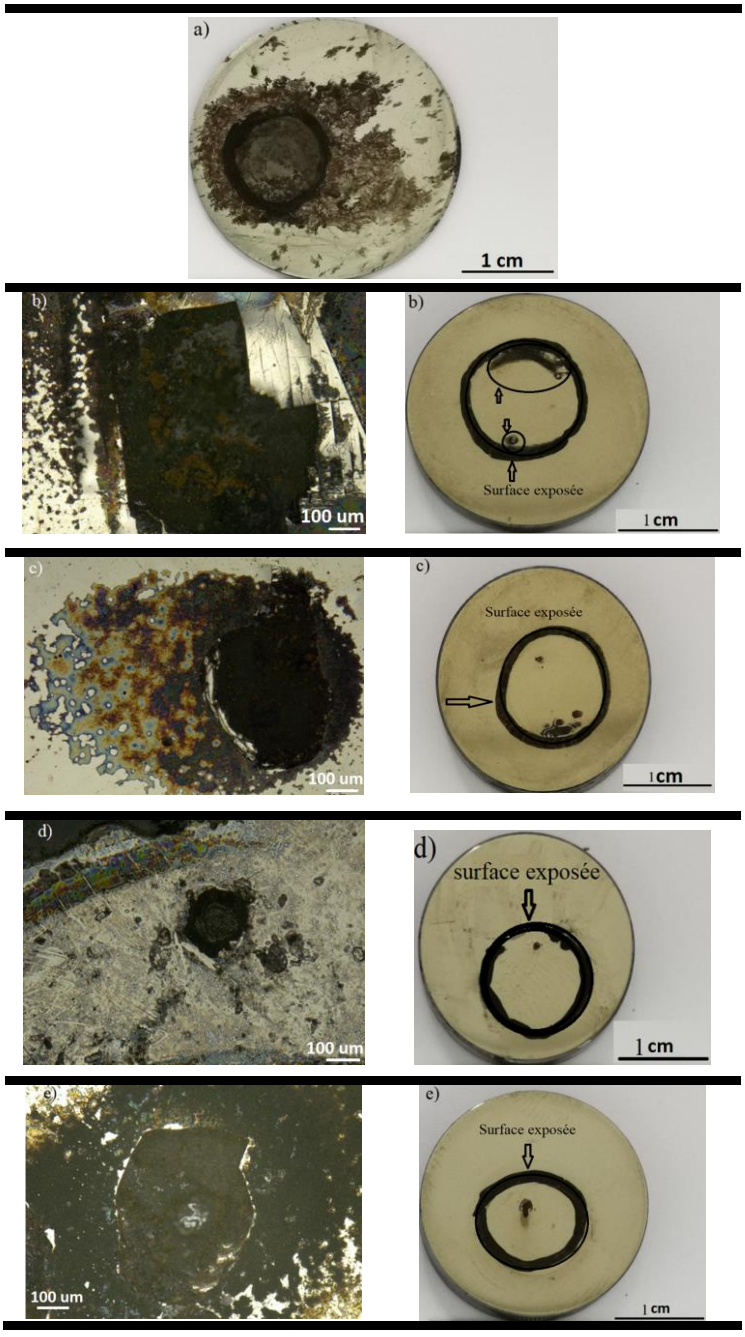


Figure III. 17: Observations optiques de l'état de surface après les essais d'immersion de longue durée : (a) substrat ; les revêtements amorphes : (b) Al-Ti ; (c) Al-Ti-W(4 %at) ; (d) Al-Ti-W(11 %at.) ; et (e) Al-Ti-W(17 %at.).

La corrosion localisée du substrat revêtu Al-Ti a été remarquée par la présence de piqûres ayant une forme circulaire réparties sur la surface exposée au milieu salin. Les observations optiques se corrèlent bien avec les résultats des essais d'impédance interprétés dans la partie précédente où le nombre et la taille des piqûres varient en fonction de la composition du film. L'ajout de tungstène induit une diminution de la taille des piqûres d'une valeur moyenne de 600 micromètres jusqu'à atteindre une valeur moyenne de 150 micromètres pour une concentration de 11% de W comme indique la figure 17. La taille des piqûres dans le revêtement Al-Ti-W(17%at) a augmenté. Ce qui suggère une chute au niveau de la performance du revêtement ternaire Al-Ti-(W). Le pourtour des piqûres montre l'existence des produits de corrosion de couleur noire ; il s'agit de produits d'oxydes suite à la dissolution du substrat à travers les piqûres lors de l'infiltration de l'électrolyte à travers le revêtement. La nature de ces produits sera identifiée dans le paragraphe suivant par des analyses Raman.

Après une immersion de 72h dans la solution saline, les produits de corrosion apparus sur la surface exposée de 1cm^2 (zone entourée en noir **(figure 17)**) ont été analysés par la spectrométrie Raman (Figure 18).

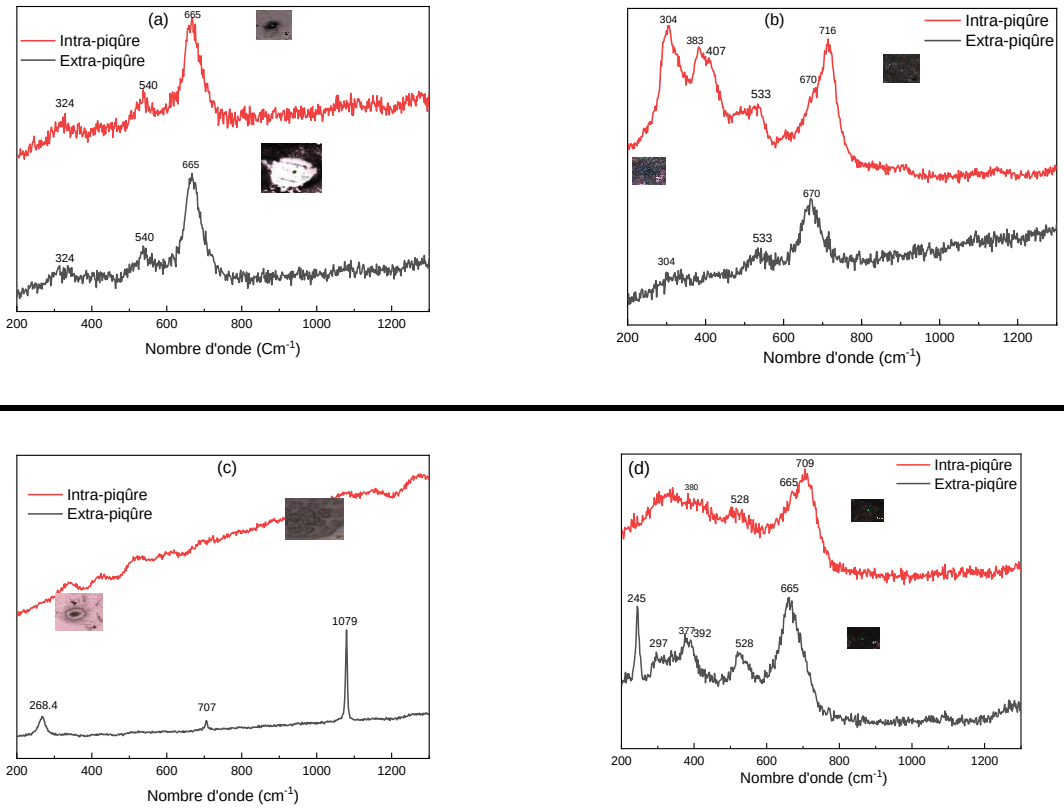


Figure III. 18: Spectres Raman des produits de corrosion issus des substrats métalliques revêtus par les alliages Al-Ti-(W) : a) 0%, b) 4%, c) 11 % et d) 17 % at de W ; après les essais d'immersion de longue durée (72h).

Pour le dépôt binaire de référence Al-Ti, les zones analysées à l'intérieur des porosités et autour des défauts montrent des spectres similaires **(figure 18a)**. Ces derniers présentent des bandes vibrationnelles de faible intensité à 324 cm^{-1} et 540 cm^{-1} et une bande vibrationnelle intense à 665 cm^{-1}. D'après la littérature, ces bandes vibrationnelles sont caractéristiques d'un oxyde de fer connu sous le nom de « magnétite » Fe_3O_4 **[18]**. Ces oxydes, de couleur sombre et noirâtre se forment dans des conditions de faible teneur en oxygène et des valeurs de pH plutôt basique **[19]** résultant des réactions cathodiques de réduction du dioxygène dissous se produisant principalement sur la surface de l'alliage Al-Ti.

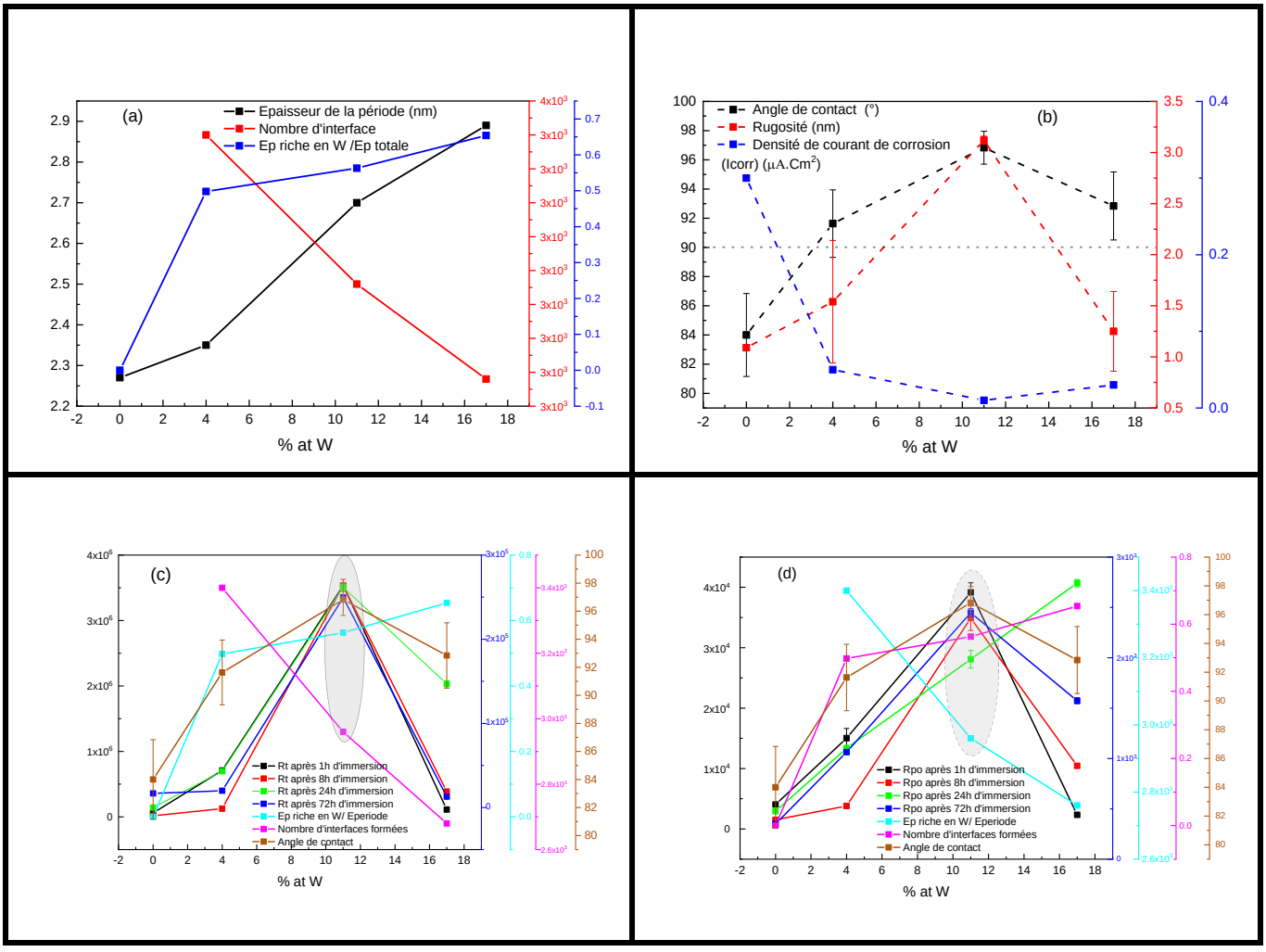
Sur **la figure 18b,** les spectres Raman obtenus pour le revêtement ternaire Al-Ti-(W = 4 % at) montrent la présence de magnétite dans les zones avoisinant les piqûres. A l'intérieur des piqûres, le spectre présente une allure différente avec des bandes observées à 304 cm^{-1}, 383 cm^{-1}, 407 cm^{-1}, 533 cm^{-1}, 670 cm^{-1} et 716 cm^{-1}. Ces bandes sont caractéristiques de la magnétite et l'Akaganéite (β FeOOH) [18]. Ce dernier composé apparait pour des teneurs élevées en chlorures **[20]**. L'ajout d'une quantité de 11%at de W dans le revêtement conduit à des piqûres et des défauts moins profonds que les autres compositions. Le spectre Raman des zones observées à l'intérieur de ces défauts montre l'absence de produits de corrosion. Autour et loin de ces défauts, un spectre contenant trois bandes à 268.5 cm^{-1}, 707 cm^{-1} et 1079 cm^{-1} a été détecté ; ce produit de corrosion pourrait être assimilé à un oxyde de tungstène de type WO_3 **[21]** ce qui confirme l'hypothèse de la formation d'une couche « protectrice » de passivation lors de l'immersion. La figure 18d présente le spectre Raman des produits de corrosion du revêtement Al-Ti-(W) contenant 17 % at de W. Autour des piqûres, le spectre contient des bandes vibrationnelles à 245 cm^{-1}, 297 cm^{-1}, 377 cm^{-1}, 392 cm^{-1}, 528 cm^{-1} et 665 cm^{-1}, caractéristiques d'un mélange de lépidocrocite et magnétite **[12]**. Les mêmes produits ont été identifiés à l'intérieur des piqûres apparentes indiquant la propagation de ces dernières jusqu'au substrat métallique lors de l'immersion de 72h.

V. Discussion sur la relation entre l'état métallurgique et la corrosion des revêtements Al-Ti-(W) amorphes déposés sur des substrats en acier 100C6

Dans l'hypothèse de l'absence de structures cristallines dans les revêtements PVD Al-Ti-(W), la morphologie, la microstructure et la rugosité de surface constituent les trois facteurs métallurgiques qui pourraient expliquer l'influence de l'ajout de tungstène sur la résistance à la corrosion des revêtements. Macroscopiquement, les résultats des caractérisations mécaniques (évolution des propriétés mécaniques et contraintes résiduelles…) et électrochimiques des revêtements confirment une amélioration suite à une incorporation de tungstène. A l'échelle atomique, les analyses MET montrent une légère hétérogénéité en épaisseur de la distribution atomique du tungstène notamment pour les fortes teneurs (voir le chapitre 2). Une croissance périodique a été observée avec une période dont l'épaisseur et également la quantité de métalloïdes élaborée sur le substrat sont liées à une seule rotation du plateau. L'ajout du tungstène induit la formation d'une interface nette dans chaque période à cause d'une absence de cet élément dans certaines zones.

La figure 19a et **la figure 19b** présentent une synthèse des paramètres métallurgiques et propriétés de surface ou réactivité de surface en fonction de la teneur en tungstène. La figure 19a montre une augmentation de l'épaisseur de la période avec le courant appliqué sur la cible de tungstène d'où une augmentation de l'épaisseur de la zone enrichie en W et une diminution du nombre des interfaces dans le but d'aboutir à une épaisseur totale de 4 µm. **La figure 19b** présente les évolutions de la rugosité de surface, de l'angle de contact et de la densité de courant de corrosion en fonction de la teneur en W. On note une évolution similaire entre la rugosité de surface et l'angle de contact. Les travaux de Hong et al. suggèrent que l'augmentation de la rugosité de surface conduit à une augmentation de l'angle de contact, cependant d'autres paramètres peuvent intervenir comme l'oxydation de surface (couche d'oxydes naturels) ou modification de la composition de l'alliage **[22]**. Jusqu'à 11%at. de W, l'angle de contact augmente de manière conséquente avec la rugosité de surface des alliages ternaires Al-Ti-(W). Au-delà de 11% at. de W, l'angle de contact semble diminuer, probablement en lien avec l'incorporation de tungstène dans la composition de la couche d'oxydes naturellement formée à l'air. En parallèle de l'évolution de l'angle de contact, la densité de courant de corrosion diminue fortement lorsque l'angle de contact dépasse 90°. Ces résultats suggèrent un changement de comportement d'un caractère hydrophile de l'alliage binaire Al-Ti vers un comportement hydrophobe après l'incorporation de l'élément W. Ce caractère hydrophobe permet de réduire la réactivité de surface du revêtement [23].

Les figures **19c** et **19d** révèlent, respectivement, une évolution des réponses électrochimiques telles que la résistance de polarisation (Rt) et la résistance de l'électrolyte dans les pores et les défauts (Rpo) pendant plusieurs temps d'immersion par rapport aux paramètres microstructuraux. Ces paramètres électrochimiques obtenus confirment une amélioration du comportement en corrosion après l'incorporation de tungstène. L'ajout d'une teneur de 11% at en W dans le revêtement conduit à la meilleure composition protectrice contre la dégradation des pièces revêtues grâce à un nombre d'interfaces suffisant, un rapport élevé entre l'épaisseur de la zone riche en W et l'épaisseur totale, ainsi qu'une surface hydrophobe avec un angle de contact plus élevé. La performance des revêtements cathodiques face à la corrosion du substrat métallique réside dans la qualité des revêtements en eux-mêmes. Le taux de défauts et la porosité dans le revêtement impacte sa réponse à la corrosion. La discontinuité au niveau de la croissance des revêtements durant la phase d'élaboration par la formation des interfaces peut bloquer la continuité des pores obtenus lors de l'élaboration du revêtement dans les zones Al-Ti et par conséquent peut réduire de la porosité ouverte connectée vers le substrat métallique [24–26].



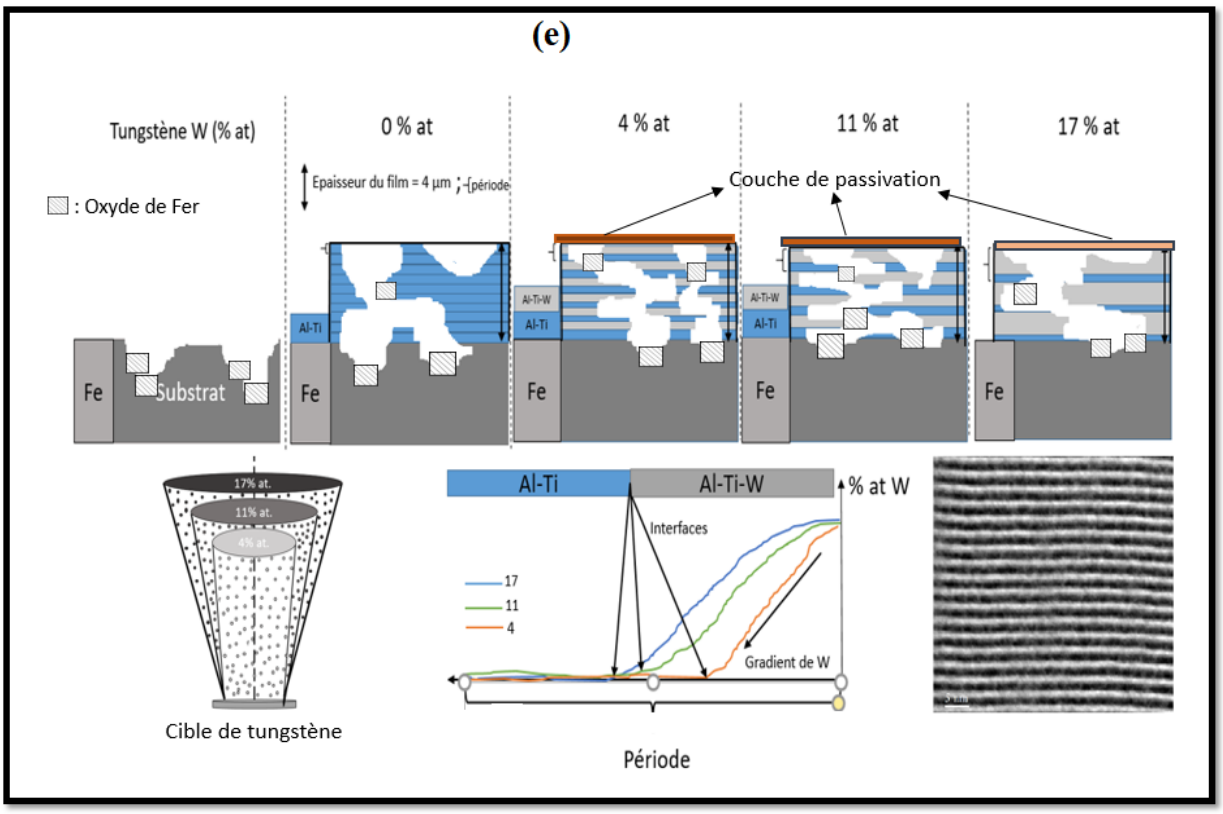


Figure III. 19: Evolution des paramètres métallurgiques et électrochimiques en fonction de la teneur en tungstène dans les revêtements amorphes Al-Ti-(W).

Cette synthèse des faits marquants dans la microstructure des alliages et leur comportement en corrosion nous permet de proposer un mécanisme de dégradation des aciers revêtus lors de l'immersion, présenté en **figure 19e**. Cette figure résume le mécanisme d'endommagement d'un substrat métallique dans une solution saline ainsi que l'apport d'un revêtement Al-Ti-(W) amorphe avec ces différentes teneurs en tungstène sur sa résistance face à ce phénomène de corrosion. La pulvérisation de métalloïde en appliquant différentes intensités de tungstène a entraîné une variation au niveau de l'angle solide et donc de la quantité de tungstène en phase vapeur à déposer, ce qui se traduit par une différence dans l'épaisseur de la couche contenant cet élément. Cela a créé un gradient de composition variant au niveau du revêtement, de plus, une discontinuité par l'apparition des interfaces à cause de l'absence de tungstène dans certaines zones sur le substrat. Les essais d'immersion à longue durée dans la solution NaCl montrent une passivation spontanée des revêtements contenant du tungstène au cours des premières heures d'immersion. Tous ces facteurs rendent les revêtements contenant du tungstène plus performants en tant que protecteurs du substrat métallique, en minimisant les imperfections et la porosité connectée au substrat, comme discuté dans les paragraphes

précédents. Même dans le cas d'infiltration de l'électrolyte vers le substrat, après une longue durée d'immersion, le revêtement contenant des pores et des défauts de petite taille (comme c'est le cas pour les revêtements contenant 11% at de W) peuvent être comblés par les produits de corrosion du substrat, ce qui ralentit considérablement sa dégradation.

VI. Comportement à la corrosion des alliages ternaires Al-Ti-(W) cristallins

VI.1. Evolution du potentiel d'abandon après une immersion de 1h en milieu salin

Les revêtements amorphes Al-Ti-(W) sur acier ont subi un traitement thermique sous vide de 2h à 650°C afin de transformer la phase amorphe. La figure 20 présente l'évolution du potentiel d'abandon des substrats revêtus par les dépôts Al-Ti-(W) traités thermiquement lors d'une immersion d'une heure en milieu salin.

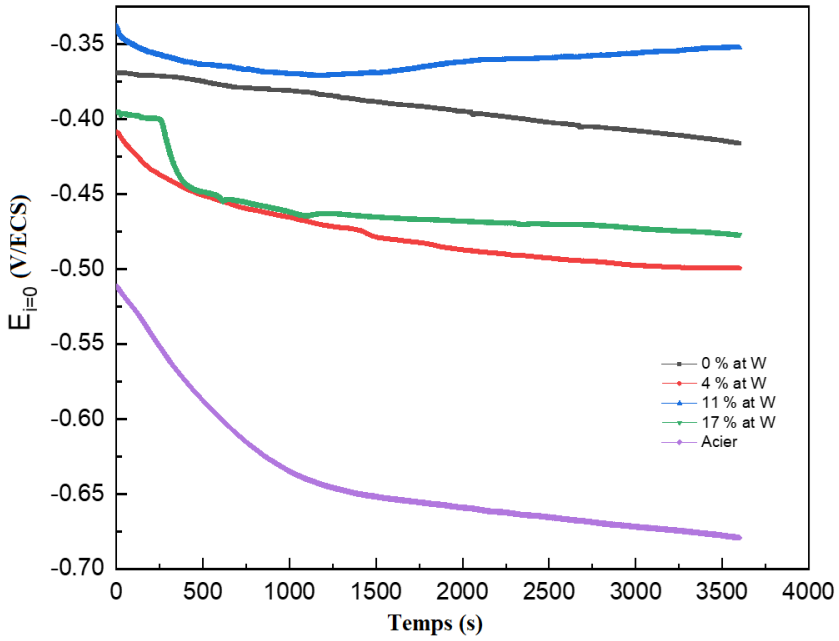


Figure III. 20: Evolution du potentiel d'abandon des revêtements Al-Ti-(W) cristallins

Les valeurs de potentiel d'abandon dès le début de l'immersion et après 1h d'immersion en milieu salin sont reportées dans le tableau 4, comparées aux valeurs de potentiel obtenues dans les mêmes conditions pour les dépôts amorphes à base de Al-Ti. Le traitement thermique des alliages Al-Ti-(W) entraîne un anoblissement du potentiel d'abandon, l'anoblissement étant plus marqué lorsque la teneur en tungstène dépasse les 11%at.

Le potentiel libre d'abandon du substrat revêtu par l'alliage Al-Ti décroit de manière régulière de -0,36 V/ECS jusqu'à -0,41 V/ECS indiquant une dégradation uniforme de la surface du

matériau soit par la formation de couches d'oxydes qui activent la corrosion du matériau soit par l'apparition d'un couplage galvanique dû à la présence des porosité connectées au substrat métallique. On peut noter que le potentiel d'abandon lors des premiers instants d'immersion est similaire à celui relevé pour le dépôt amorphe Al-Ti sur substrat inerte. Ceci suggère que le traitement thermique permet une réorganisation de la microstructure de l'alliage binaire en affectant la densité de défauts ouverts. L'infiltration de l'électrolyte à travers la couche est alors ralentie ce qui explique la décroissante lente du potentiel lors de l'immersion.

Tableau III. 4: Potentiels d'abandon initial et après 1h d'immersion en milieu salin des échantillons Al-Ti-(W) amorphes et cristallins.

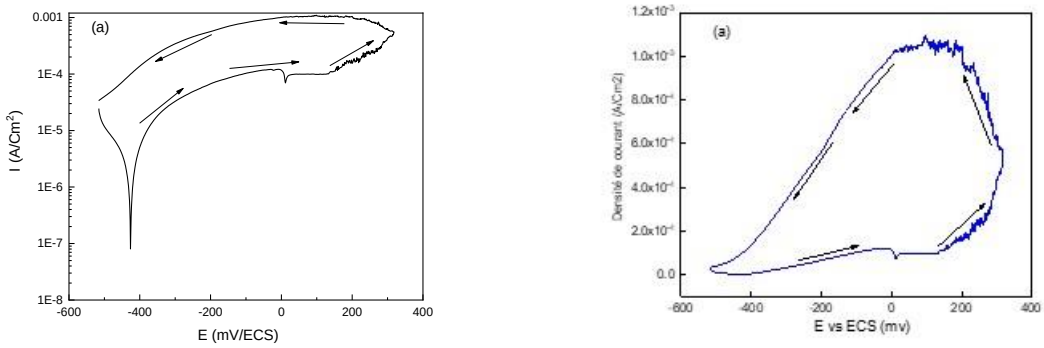
Echantillons	**amorphes**		**cristallins**	
	E_0 (V/ECS)	**E_{1h} (V/ECS)**	**E_0 (V/ECS)**	**E_{1h} (V/ECS)**
Acier 100C6	-0,511	-0,679		
Al-Ti	-0,475	-0,551	-0,36	-0,41
Al-Ti-4W	-0,529	-0,598	-0,41	-0,495
Al-Ti-11W	-0,525	-0,509	-0,34	-0,35
Al-Ti-17W	-0,846	-0,715	-0,395	-0,47

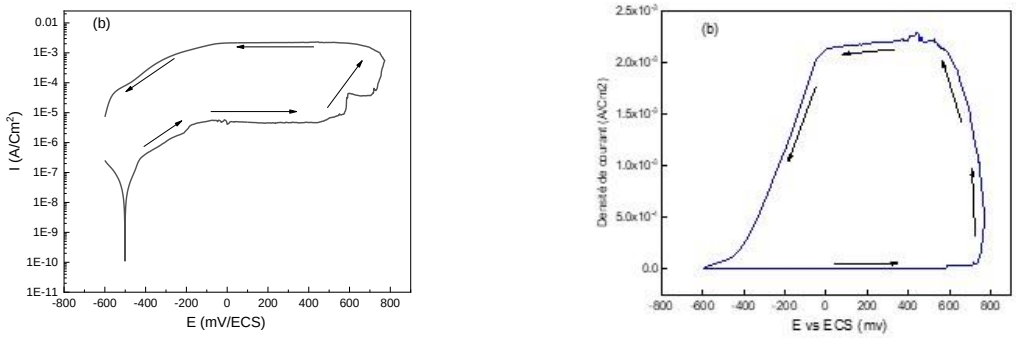
Pour de faibles teneurs en tungstène, une décroissance régulière du potentiel d'abandon est observée, ce qui suggère une dégradation localisée du substrat à travers les porosités ouvertes du dépôt. Dans le cas de l'alliage à 11% at de tungstène, les valeurs de potentiel restent quasiment proches de -0,35 V/ECS indiquant la formation d'une couche passive protectrice dès les premières minutes d'immersion. Cette configuration présente les valeurs de potentiel d'abandon les plus nobles, suggérant un faible taux de porosités ouvertes. Pour une teneur en tungstène de 17% at., le potentiel évolue lentement lors des premières minutes d'immersion, puis décroit brutalement de -0,4 à -0,45 V/ECS traduisant l'impact de la dégradation du substrat à travers les pores. Le potentiel d'abandon décroit ensuite très faiblement lors de l'immersion en raison de l'amplification de la corrosion dans les défauts.

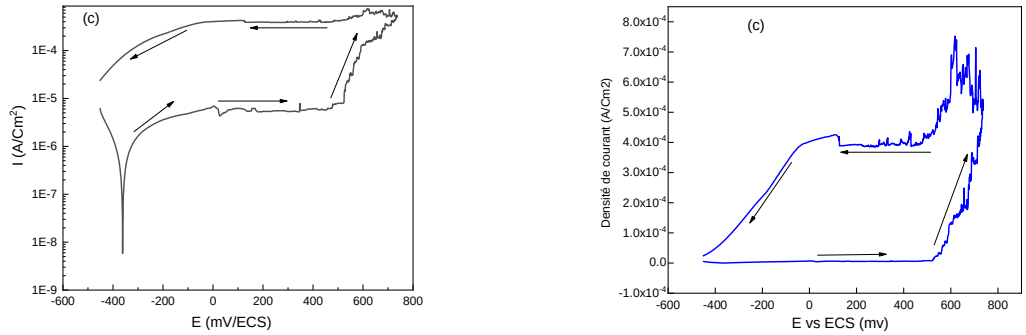
VI.2. Courbes de polarisation des alliages Al-Ti-(W) traités thermiquement après 1h d'immersion

Des essais de polarisation cyclique ont été appliqués sur les substrats revêtus après traitement thermique. La **figure 21** présente les courbes de polarisation des différents échantillons revêtus comparées à celle du substrat. **Le tableau 5** regroupe les paramètres électrochimiques déterminés à partir de ces courbes tels que le potentiel de corrosion, la densité de courant de corrosion, la résistance de polarisation et le potentiel de corrosion localisée.

La courbe de polarisation de la couche monophasée (AlTi) en **figure 21a** est similaire à celle de l'alliage binaire Al-Ti à l'état amorphe. Dans le domaine anodique, une augmentation graduelle de la densité de courant se produit pour de faibles polarisations anodiques, traduisant une dégradation localisée du substrat à travers les défauts de la couche, puis à partir de 0 V/ECS un plateau de passivation à une densité de courant d'environ 90 $\mu A.cm^2$ a été détecté. Une corrosion localisée est détectée à partir de 143 mV/ECS, cette valeur est légèrement inférieure à celle de l'alliage binaire amorphe qui était reportée à 173 mV/ECS. Cet écart peut être la résultante de la cristallisation qui génère des défauts microstructuraux qui affectent la stabilité de la couche passive et/ou de modification de la rugosité de la surface suite au traitement thermique. Le balayage retour révèle une absence de re-passivation ainsi qu'une diminution du potentiel de corrosion indiquant une modification de la surface exposée. Pour les faibles teneurs en W, le traitement thermique induit l'apparition de deux phases, et le comportement en corrosion semble amélioré. En effet, la densité de courant de passivation est fortement réduite, de 30 $\mu A/cm^2$ pour l'alliage amorphe à 6 $\mu A/cm^2$ suite au traitement thermique, ce qui peut s'expliquer par une modification de la nature, composition ou structure du film passif. Cet aspect n'a pas été abordé dans le cadre de ces travaux. On note que le potentiel de corrosion localisée est d'environ 472 mV/ECS. Pour l'échantillon contenant 11% at de tungstène, le traitement thermique provoque un effet comparable à l'échantillon à 4% at de W. La densité de courant de passivation est abaissée et le potentiel de corrosion localisée est similaire par rapport à l'échantillon amorphe. Jusqu'à 11% at de W, les modifications de microstructure des alliages ternaires, suite au traitement thermique, n'induisent pas de changement significatif du comportement à la corrosion.







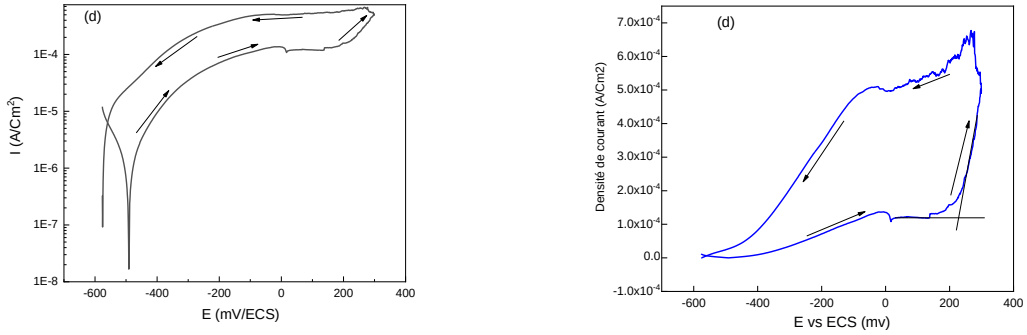


Figure III. 21 : Courbes de polarisation des revêtements PVD cristallins après une heure d'immersion dans un milieu salin (NaCl) : (a) Al-Ti ;(b) Al-Ti-(W=4 at%) ; (c) Al-Ti-(W=11 at%) ; et (d) Al-Ti-(W=17 at%).

Pour l'alliage à 17% at. de tungstène, la densité de courant de passivation est élevée et le potentiel de corrosion localisée est d'environ 210 mV/ECS, ce qui est nettement inférieur au potentiel de 715 mV/ECS relevé pour l'alliage ternaire amorphe. La structuration et/ou la composition du film passif est affectée par la microstructure de l'alliage à 17% at. de tungstène, ce qui semble favoriser des mécanismes de corrosion localisée.

Tableau III. 5: Les paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisation du substrat en acier 100C6 et des revêtements Al-Ti-(W) cristallins après 1h d'immersion en milieu salin.

	100C6	0 %W	4%W	11%W	17%W
E_{corr} (mV/ECS)	-662,7	-426,3	-502,7	-359,3	-488
i_{corr} (µA /cm^2)	3,03	2,8	0,026	0,47	1,4
ba (mV/dec)		112	226	338	330
bc (mV/dec)		121	-	-	165
ip (µA /cm^2)		90	5	6	100
Ep (mV/ECS)		143	472	524	210

La figure 22 présente les évolutions de la densité de courant de passivation et du potentiel de corrosion localisée en fonction de la teneur en tungstène dans l'alliage Al-Ti-(W) après le traitement thermique de 2h à 650°C. L'incorporation de tungstène jusqu'à 11% at. améliore le comportement à la corrosion en abaissant la densité de courant de passivation et décalant le potentiel de « piqûres ». Par contre, au-delà de 11% at., la corrosion localisée semble favorisée.

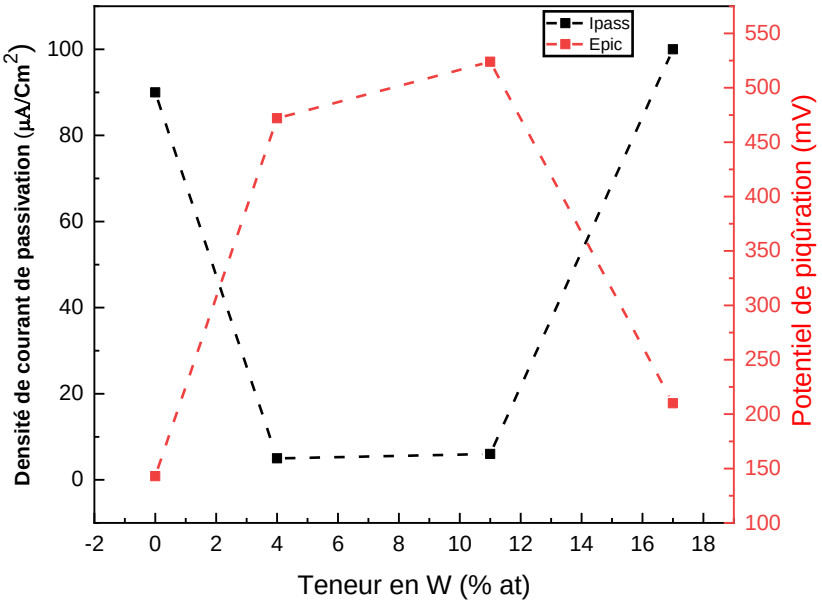


Figure III. 22: Evolution de la densité de courant de passivation et du potentiel de piqûration des revêtements PVD Al-Ti-(W) cristallins en fonction de la teneur en tungstène

Afin d'interpréter ces résultats, plusieurs facteurs métallurgiques doivent être pris en considération tels que la composition, la microstructure et la topographie surfacique des matériaux étudiés. Après le traitement thermique isotherme sous vide, les alliages ternaires Al-Ti-(W) cristallins montrent une meilleure résistance à la corrosion par rapport au revêtement binaire Al-Ti. Cela confirme que l'incorporation de tungstène améliore la qualité du revêtement face à la dégradation des matériaux.

La microstructure peut également avoir un effet sur la densité de courant de corrosion. Les essais potentiodynamiques révèlent une meilleure résistance à la corrosion des revêtements biphasés (4% at. W et 11 % at. W) par rapport au revêtement monophasé contenant 17% at de tungstène. Cela est expliqué par la différence au niveau de la taille des grains. En effet, nos observations montrent une augmentation de la taille de grains d'une valeur moyenne de 15 nm pour le revêtement contenant 11% at de W jusqu'à une valeur moyenne de 250 nm pour un revêtement monophasé avec 17% at de W lors du traitement thermique sous vide. Cette augmentation de la taille des grains engendre une diminution de la fraction volumique des joints des grains et joints triples. Ces régions peuvent favoriser la diffusivité et la réactivité des éléments du revêtement avec l'électrolyte puisque ces derniers sont chimiquement plus actifs favorisant la passivation du revêtement. Plusieurs travaux confirment cette approche. Les travaux de L. Xue et al [27] montrent que le raffinement des grains d'un alliage à haute entropie Al2Cr5Cu5Fe53Ni35 a amélioré sa réponse face à la corrosion localisée dans un milieu riche en ions Cl^-. Cela a été expliqué également par l'augmentation de la densité des joints de grains qui facilite la formation de couches de passivation avec des propriétés différentes.

Il est aussi admis que la rugosité du matériau joue un rôle crucial sur sa performance vis-à-vis de la corrosion. De nombreux travaux sur l'influence de l'état de surface des matériaux sur leur comportement à la corrosion ont conclu qu'une surface lisse offre une meilleure résistance [28–30] et qu'une augmentation de la rugosité conduit à favoriser la corrosion par piqûres ainsi que la vitesse de corrosion [31]**.** D'autres études affirment que l'augmentation de la rugosité du matériau affecte la tendance de passivation et augmente le risque de piqûration [32]. Pour toutes ces raisons, la performance de la composition Al-Ti-(W) contenant 4% at. de tungstène présente une surface lisse avec un RMS d'environ 5 nm (voir chapitre 2), presque deux fois moins rugueux que le revêtement biphasé Al-Ti-W (11% at).

VI.3. Observation et analyse des surfaces des échantillons après polarisation

Après les essais potentiodynamiques, une observation optique est nécessaire pour évaluer l'état de la surface après immersion comme indique **la figure 23** (zones entourées). **La figure 23** présente une observation macroscopique de la surface exposée au milieu corrosif et un agrandissement d'une zone attaquée afin de visualiser la forme et taille des piqûres amorcées.

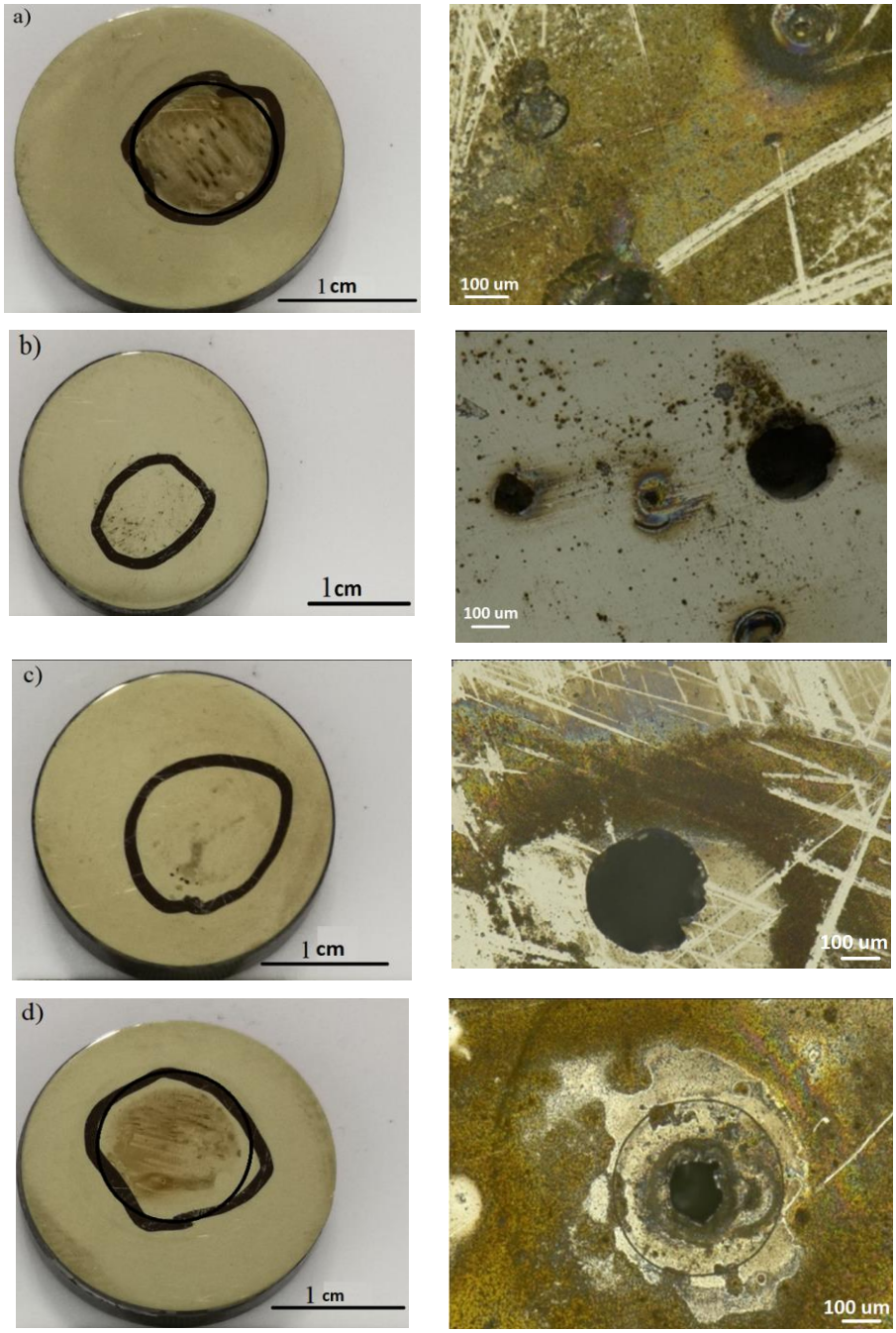
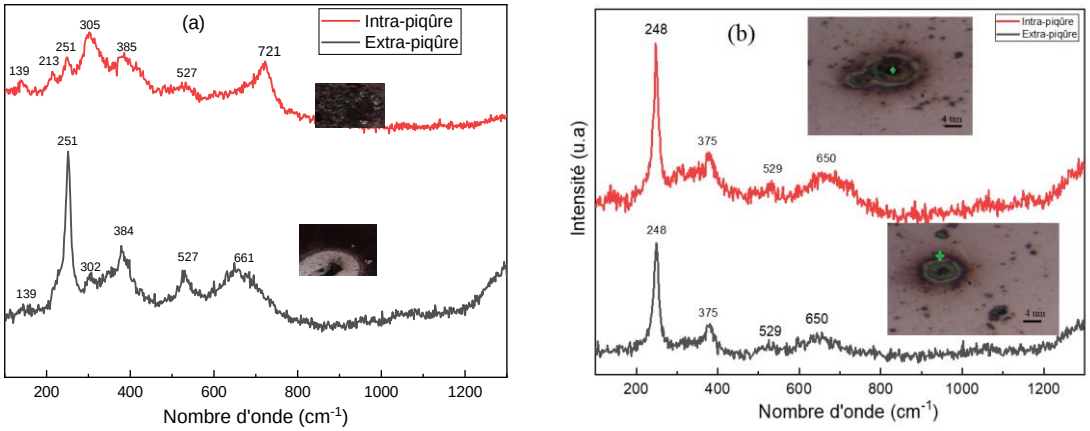


Figure III. 23: Observations optiques de l'état de surface des revêtements cristallins après les essais potentiodynamiques : (a) Al-Ti ; (b) Al-Ti-W(4 %at) ; (c) Al-Ti-W(11 %at.) ; et (d) Al-Ti-W(17 %at.).

La figure 23a montre une corrosion importante de la surface de l'alliage binaire Al-Ti qui se recouvre de produits de corrosion de couleur orangée. On observe de nombreuses « piqûres » de dimension variable et des produits de corrosion du substrat entourent ces cavités.
Les observations des revêtements cristallins Al-Ti-(W) biphasés contenant 4% at. et 11% at. de W révèlent une corrosion de type localisée. La surface totale exposée à l'électrolyte présente un aspect général différent, puisqu'une grande partie de la surface du film reste « intacte » après l'essai potentiodynamique. La présence de quelques piqûres circulaires confirme la corrosion de type localisée. Des piqûres de forme circulaire ont été observées sur la surface du revêtement dont la taille est variable entre 50 µm et 100 µm, ce qui permet l'infiltration de l'électrolyte jusqu'au substrat et entamer sa dégradation. Pour l'alliage Al-Ti-(W) contenant 17% at. de tungstène, la surface présente une dégradation macroscopique plus marquée, avec des défauts de forme irrégulière et des piqûres circulaires qui ont conduit à la corrosion préférentielle du substrat.

Les produits de corrosion formés sur les surfaces exposées à l'électrolyte ont été analysés par la spectrométrie Raman. **La figure 24** présente les spectres Raman des échantillons Al-Ti-(W) avec en noir les produits en surface des échantillons et en rouge les produits formés dans les « piqûres » ou défauts.



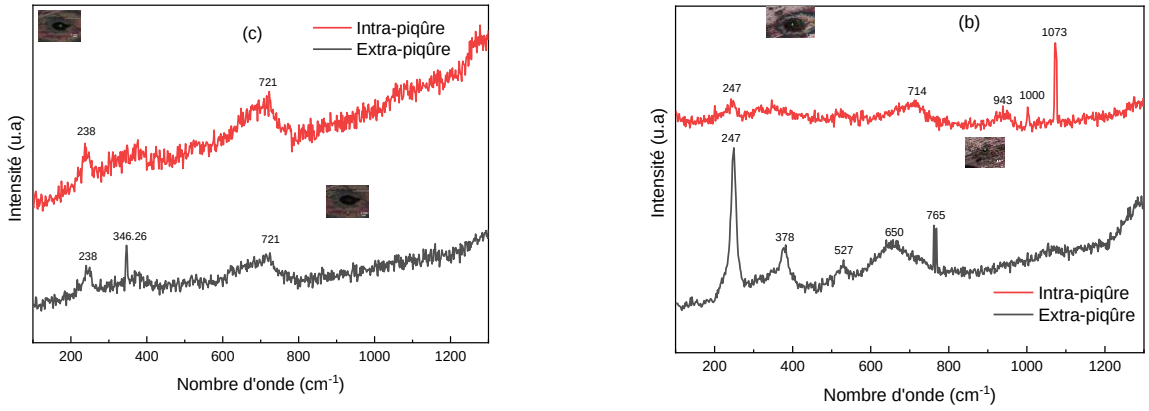


Figure III. 24: Spectres Raman des produits de corrosion issus des substrats métalliques revêtus par les revêtements cristallins Al-Ti-(W) : a) 0%, b) 4%, c) 11 % et d) 17 % at de W, après les essais potentio-dynamiques

Ces analyses révèlent des produits similaires à ceux détectés pour la structure amorphe. Pour le revêtement cristallin Al-Ti dont la phase majoritaire est la phase γ-AlTi, les spectres présentent des bandes vibrationnelles à l'intérieur des piqûres à 139 cm^{-1}, 213 cm^{-1}, 251 cm^{-1}, 305 cm^{-1}, 385 cm^{-1}, 527 cm^{-1} et 721 cm^{-1} et des bandes vibrationnelles au voisinage des défauts à 139 cm^{-1}, 251 cm^{-1} (le plus intense), 302 cm^{-1}, 385 cm^{-1}, 527 cm^{-1} et 661 cm^{-1}. Ces spectres correspondent à la présence de la ferrihydrite et Akaganéite (β-FeOOH) à l'intérieur des défauts, ceci en lien avec une corrosion importante du substrat et une acidification locale dans les défauts qui favorisent la formation de la ferrihydrite. Au voisinage des défauts, les produits sont principalement composés de lépidocrocite γ-FeOOH [17]. Les spectres Raman obtenus pour le revêtement Al-Ti-(W=4% at.) biphasé sont caractérisés par quatre bandes à 248 cm^{-1}, 375 cm^{-1}, 529 cm^{-1} et 650 cm^{-1} qui correspondraient à la lépidocrocite [14, 18]. Pour les deux autres compositions, les spectres Raman analysés sur différents pointés confirment la présence du même produit de corrosion γ-FeOOH lépidocrocite.

Pour conclure, les produits de corrosion identifiés en surface sont généralement les oxydes et oxo-hydroxydes de fer formés lors de l'infiltration de l'électrolyte jusqu'au substrat à travers les défauts et les piqûres. L'identification des oxydes formés durant l'oxydation des revêtements ainsi que dans l'intervalle du potentiel imposé de passivation reste difficile à détecter en raison de sa faible épaisseur.

VI.4. Evolution du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation lors d'immersion de longue durée en milieu salin

Des essais d'immersion de longue durée (72h), dans une solution saline à température ambiante, ont été réalisés pour les revêtements cristallins monophasés Al-Ti (γAlTi) et Al-Ti-W(17%at.) (βTiW) afin d'étudier l'effet de l'incorporation du tungstène sur les structures cristallines. Le même protocole a été suivi par rapport aux films amorphes.

La figure 25 présente les évolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation en fonction de la durée d'immersion. L'évolution du comportement en immersion du substrat non revêtu est reportée à titre indicatif. La présence des revêtements à base Al-Ti induit un anoblissement du potentiel d'abandon, indiquant le caractère cathodique des dépôts par rapport au substrat.

Le potentiel d'abandon initial du revêtement Al-Ti (γAlTi) est reporté vers -0,2 V/ECS, ce qui est proche du potentiel de corrosion de l'alliage binaire amorphe déposé sur lame de verre. Les premiers instants d'immersion traduisent le comportement à la corrosion de l'alliage binaire Al-Ti, ce qui est confirmé par des valeurs élevées de la résistance de polarisation vers 190 $k\Omega.cm^2$. Ceci suggère que le traitement thermique aurait permis de modifier la nature ou dimension des porosités ouvertes. Cependant on observe un décalage rapide du potentiel d'abandon vers des valeurs cathodiques, combiné à une diminution drastique de la résistance de polarisation. Cette évolution du potentiel traduit la dégradation du substrat amplifiée par un couplage galvanique suite à l'infiltration de l'électrolyte à travers les défauts ouverts.

Après 72h d'immersion, les valeurs de résistance de polarisation sont comparables à celle du substrat non revêtu, suggérant une corrosion active du substrat à travers les défauts.

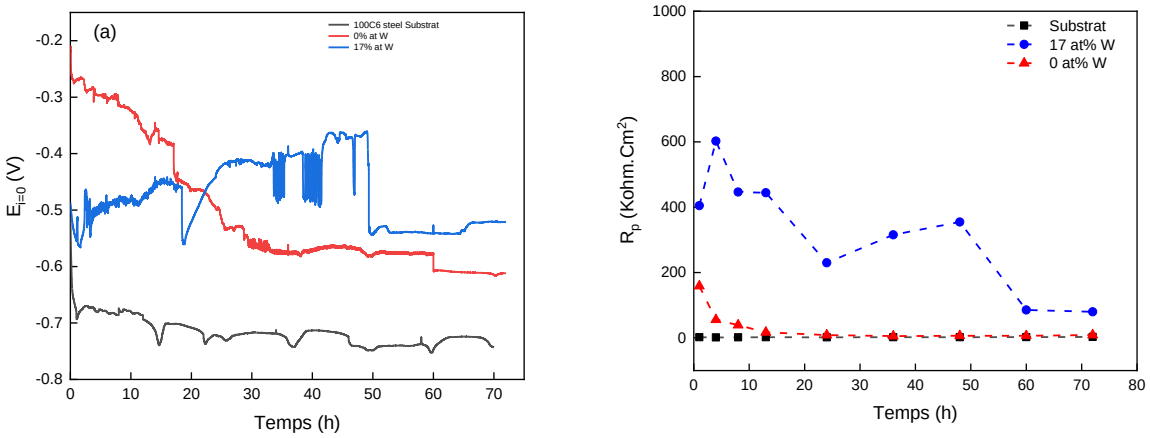


Figure III. 25: Evolution du potentiel d'abandon (a) et de la résistance de polarisation (b) du substrat brut et revêtu avec les alliages cristallins Al-Ti et Al-Ti-W(=17%at.) en fonction de temps d'immersion.

L'allure de l'évolution du potentiel d'abandon au cours de la durée d'immersion est complétement modifiée pour le revêtement Al-Ti-(W) à 17% at. de W (βTiW). Un anoblissement progressif du potentiel d'abandon de -0,51 V/ECS jusqu'à -0,35 V/ECS a été observé aprés 50h d'immersion. Pendant cette période, les valeurs de Rp diminuent très faiblement depuis 400 kΩ.cm^2 jusqu'à environ 350 kΩ.cm^2. Cet anoblissement de potentiel pourrait être associé à la compétition entre la dissolution localisée du substrat à travers les défauts ouverts de faible dimension et la « passivation progressive » du film ternaire. Jusqu'à 50h d'immersion, les produits de corrosion du substrat dans les « porosités ouvertes » limitent leur influence sur la réactivité de surface ce qui favorise la contribution des réactions en surface de l'alliage ternaire. Il a été de plus reporté que le traitement thermique de l'alliage ternaire le rendait plus sensible à la corrosion localisée. On peut alors supposer que la diminution du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation après 50h d'immersion vers respectivement -0,52 V/ECS et 110 kΩ.cm^2 pourrait résulter de l'amorçage et de la propagation de piqûres jusqu'au substrat.

Les essais d'immersion à longue durée montrent une amélioration de la résistance à la corrosion des substrats revêtus de Al-Ti-(W) ayant une phase βTiW par rapport à celui présentant la phase γAlTi, mais il n'est pas possible de dissocier l'effet de la chimie (teneur en tungstène) de la microstructure (nature de la phase). L'ajout du tungstène en soit dans la matrice amorphe a amélioré la densification du revêtement comme évoqué dans la partie I de

ce chapitre. De plus, l'augmentation de la compacité du revêtement par la formation de la phase β-TiW peut empêcher la pénétration de l'électrolyte vers le substrat, réduisant ainsi le risque de corrosion.

Les observations en microscopie optique et électronique à balayage des surfaces exposées au milieu corrosif sont présentées en **figure 26**. **La figure 26a** représentant la surface de l'alliage binaire Al-Ti montre une attaque localisée de la surface ayant conduit à une dégradation du substrat. L'observation MEB montre une dégradation importante se propageant sous le dépôt binaire, ce qui justifie les valeurs faibles de la Rp dès les 15h d'immersion en milieu salin.

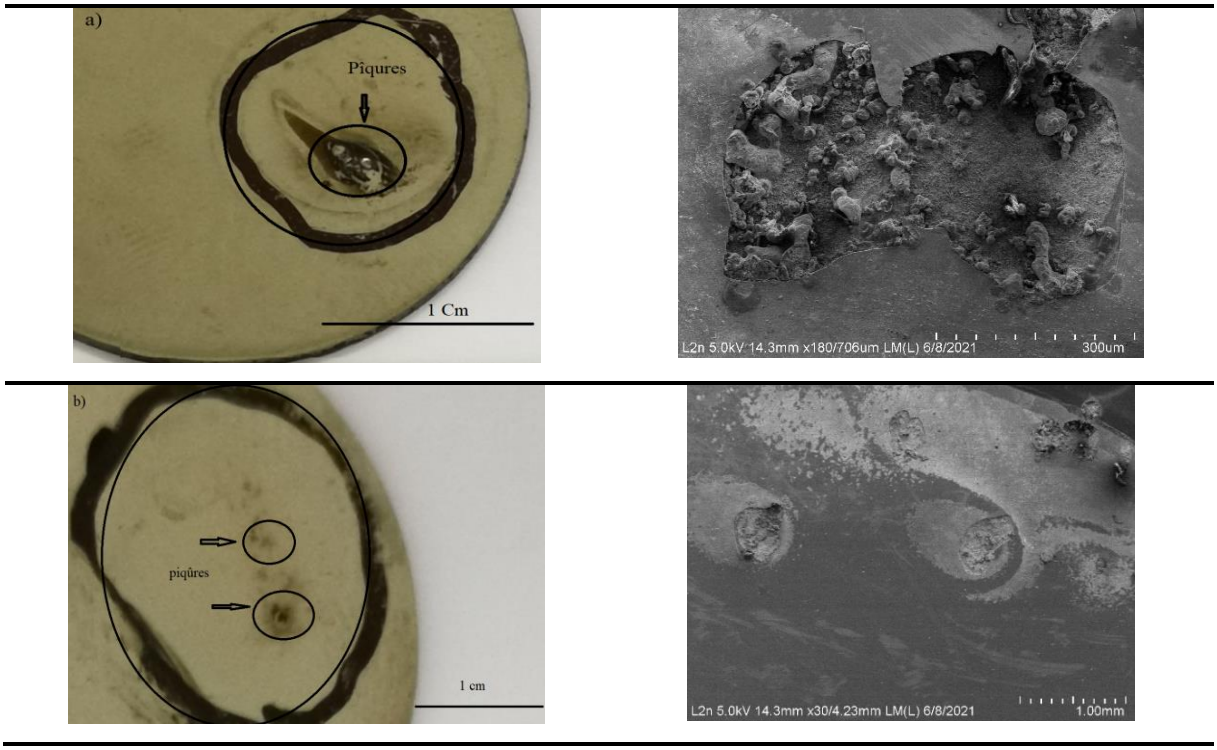


Figure III. 26: Observations optiques et électroniques (MEB) de l'état de surface après les essais d'immersion (72h) des revêtements cristallins : (a) Al-Ti et (b) Al-Ti-W(17 %at.).

Pour l'alliage ternaire, l'observation optique révèle la présence de défauts ouverts, probablement issus de la formation de piqûres qui ont conduit à l'oxydation du substrat. L'aspect de la surface est amélioré par rapport à l'alliage binaire. Les observations MEB montrent la présence de quelques cavités circulaires ayant conduit à la corrosion du substrat.

VI.5. Effet de l'état structural sur le comportement à la corrosion des dépôts

La figure 27 présente les courbes de polarisation des alliages Al-Ti-(W) amorphes et cristallins. Après la cristallisation des verres métalliques en couche mince Al-Ti-(W) grâce à un traitement thermique sous vide, le potentiel de corrosion a été décalé vers des valeurs plus nobles, ce qui justifie une modification au niveau de l'interface de la surface exposée à la solution saline. Les branches cathodiques des courbes de polarisation restent comparables pour toutes les configurations. Par contre, les branches anodiques ont subi un changement significatif avec une évolution de la densité de courant anodique indiquant une variation au niveau de la cinétique de la corrosion ainsi que le comportement de passivation.

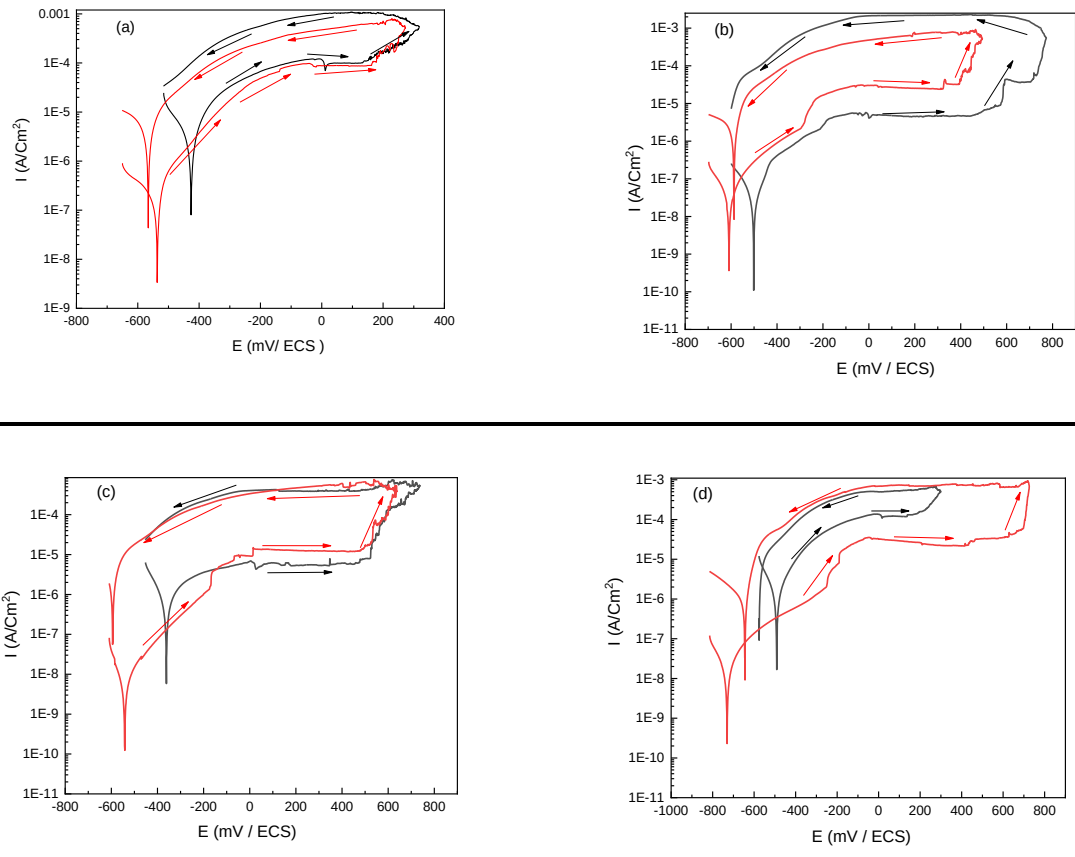


Figure III. 27: Comparaison entre les courbes de polarisation des revêtements PVD amorphes (en rouge) et cristallins (en noir) : (a) Al-Ti, (b) Al-Ti-W4%at., (c) Al-Ti-W11%at. et (d) Al-Ti-W17%at.

L'augmentation de la densité de courant de corrosion pour les structures cristallines par rapport aux structures amorphes peut être liée à la présence de défauts structuraux (joints de grains, taille de grains, nature des phases). Apreutsei et al ont trouvé des résultats similaires lorsqu'ils ont étudié le rôle de l'état de la structure sur le comportement électrochimique pour les revêtements PVD binaires Zr-Ni/CO dans une solution de sulfate de sodium Na_2SO_4 à pH neutre [33].

Naka et al ont étudié l'effet structural des alliages à base de cuivre ($Cu_{50}Zr_{50}$ et $Cu_{50}Ti_{50}$) sur la résistance à la corrosion dans diverses solutions neutres et acides (HCl, HNO_3, NaOH, NaCl et H_2SO_4) [34]. Les résultats des mesures potentiodynamiques montrent que les alliages ayant des amorphes possèdent une résistance à la corrosion supérieure à celle des structures cristallines. Cela s'explique par l'homogénéité chimique des alliages amorphes qui facilite la formation des couches protectrices de passivation uniforme.

Gebert et al. ont étudié l'effet de l'état surfacique des matériaux sur la résistance à la corrosion du verre métallique $Zr_{59}Ti_3Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ dans les solutions Na_2SO_4 (pH=7) et NaCl (0.01 M) [35]. Ils ont montré que le polissage mécanique du matériau avec des papiers abrasifs de différents grades a influencé la réponse face à la corrosion et qu'une surface lisse améliore la formation des couches de passivation, ce qui conduit à une meilleure résistance du matériau face à la corrosion par piqûre. La faible rugosité du matériau, l'homogénéisation de sa composition chimique, l'absence de phases cristallines, les joints des grains, les précipités, les ségrégations et les dislocations présentent des facteurs nécessaires pour avoir la formation d'une couche de passivation uniforme ne contenant pas de zones faibles de cristallinité qui favorise la dégradation. Ces facteurs rendent le revêtement Al-Ti-(W) amorphe plus performant que celui de la structure cristalline.

VII. Conclusion

Dans ce chapitre, la résistance à la corrosion des revêtements Al-Ti-(W) déposés sur des substrats en acier 100C6, par pulvérisation cathodique magnétron, a été étudiée.

Dans une première partie, nous avons étudié l'influence de revêtement amorphe Al-Ti sur la résistance à la corrosion des substrats métalliques, ainsi que l'influence de l'incorporation du tungstène dans la matrice Al-Ti par immersion dans l'électrolyte, des essais potentiodynamiques, suivis d'une caractérisation des surfaces attaquées par des observations optiques et électroniques à balayage, ainsi qu'une analyse Raman pour identifier la nature des produits de corrosion.

A cause de la présence d'éléments chimiques qui possèdent une aptitude à se passiver rapidement comme le titane et l'aluminium, la courbe de polarisation du substrat change d'allure en présence du revêtement amorphe AlTi. Un plateau de passivation apparait sur la branche anodique à partir d'un potentiel de -200 mV /ECS. L'ajout du tungstène induit une diminution de la densité du courant de corrosion pour atteindre une valeur minimale de 30 nA/cm^2, une augmentation du potentiel de piqûration pour atteindre 715 mV/ ECS, une diminution au niveau de courant de passivation ainsi qu'un élargissement de l'intervalle de passivation. Tous ces paramètres indiquent que l'addition du tungstène dans la matrice amorphe Al-Ti améliore la résistance vis-à-vis de la corrosion localisée ; une diminution de la densité du courant dans la zone active de la branche anodique confirme la diminution de la vitesse de corrosion après l'incorporation du tungstène. Cet élément semble intervenir au niveau de la couche protectrice de passivation par un changement de sa composition qui l'a rendue plus résistante face au milieu agressif. Les observations optiques sont compatibles avec les résultats des tests potentiodynamiques. Une diminution de la taille des piqûres après l'ajout de tungstène a été remarquée. Les spectres Raman révèlent des produits de corrosion associés aux oxo-hydroxydes de fer résultant de la dégradation du substrat à travers les piqures. A cause de leur faible épaisseur, les spectres Raman des couches protectrices formées lors des essais potentio-dynamiques n'ont pas été détectés.

Dans une deuxième partie, des essais d'immersion de longue durée (72h) combinés à des essais d'impédance et/ou de polarisation linéaire des revêtements amorphes Al-Ti-(W) ont été réalisés dans le but de déconvoluer les mécanismes de corrosion. L'évolution des potentiels d'abandon des revêtements amorphes Al-Ti-(W) en fonction du temps d'immersion révèle une supériorité des alliages ternaires par rapport à celui du substrat brut. Les mesures de la résistance de polarisation (**Rp**) indiquent un changement au niveau de l'allure de l'évolution

lors de l'incorporation du tungstène. Une croissance de Rp pour les premières heures a été justifiée par la passivation du revêtement et/ ou le colmatage des défauts par les produits de corrosion du substrat. Cette résistance a atteint sa valeur maximale de 2 Mohm.cm^2 pour le revêtement Al-Ti-W(11% at) par rapport à une valeur assez faible de 15 kohm.cm^2 pour le revêtement amorphe Al-Ti après 15 heures d'immersion.

Les résultats expérimentaux de l'impédance électrochimique du substrat brut et ceux revêtus ont été présentés. D'après les diagrammes d'impédance, les boucles capacitives à haute et à basse fréquence ont permis de définir des paramètres indicatifs sur l'évolution de la résistance de transfert de charge et de la résistance de l'électrolyte dans les pores et les défauts existants dans les revêtements. Ces résultats expérimentaux sont compatibles avec les essais potentio-dyamiques indiquant que l'ajout de tungstène a amélioré la résistance du matériau et le dopage de 11% at. présente la meilleure composition.

La modélisation de ces diagrammes par un circuit électrique équivalent a été effectuée. Cette modélisation nous permet de comprendre les phénomènes physiques. Les résultats obtenus confirment que l'incorporation du tungstène a amélioré la qualité du revêtement par l'augmentation de sa compacité, ce qui se traduit par la croissance de la résistance de l'électrolyte dans le revêtement avec l'augmentation du taux de tungstène. D'autres paramètres comme la résistance de l'électrolyte à l'interface du matériau, la résistance de transfert de charge, les capacités représentatives de double couche ont été obtenus et leurs évolutions ont été interprétées en fonction du temps d'immersion pour toutes les compositions.

La réponse des revêtements Al-Ti-(W) amorphes face à la corrosion a été interprétée par rapport à l'influence de l'ajout du tungstène sur la microstructure du revêtement. La croissance nanométrique en multicouches des revêtements, la présence des interfaces, l'augmentation au niveau des zones riches en W dans le revêtement sont tous des facteurs associés à l'amélioration de la qualité du revêtement ainsi que de sa réponse vis-à-vis de la corrosion.

Dans une troisième partie de ce chapitre, nous avons étudié l'influence de l'ajout du tungstène sur la formation des phases cristallines, puis sur la performance des revêtements face à la corrosion. Les alliages cristallins Al-Ti-(W) offrent une protection par rapport aux substrats métalliques similaire à celle des alliages amorphes. Cela a été remarqué lors d'une immersion de longue durée en milieu salin. Les tests de polarisation cycliques révèlent une performance des revêtements biphasés (γAlTi +βTiW) qui correspondent aux revêtements Al-Ti-(W=4%at)

et Al-Ti-(W= 11%at) par rapport aux autres revêtements monophasés Al-Ti (γAlTi) et Al-Ti-W=(17%at) (βTiW) face à la corrosion, notamment par la diminution de la densité de courant de passivation et l'augmentation des potentiels de corrosion localisée. Cela a été expliqué par la différence au niveau de la fraction volumique des joints de grains, l'état surfacique des revêtements qui présentent deux facteurs favorisant une passivation uniforme et solide des revêtements.

Le rôle de l'effet structural des revêtements sur la résistance à la dégradation du substrat métallique a été interprété ; en comparant les courbes de polarisation des alliages amorphes et cristallins Al-Ti-(W), il est montré que les revêtements amorphes sont plus protecteurs. En absence totale des défauts de cristallinité (joints de grains, nature des phases…) et l'homogénéisation générale des revêtements, la formation des couches de passivation uniforme est favorisée ainsi qu'une résistance de polarisation assez élevée est obtenue. Ces résultats sont conformes à ceux de la littérature.

Creus et al. ont étudié les caractéristiques électrochimiques en milieu salin (NaCl) des métaux et alliages élaborés par la technique PVD magnétron [7]. Une classification des alliages à base d'aluminium par l'ajout des éléments de transition (Ti, Zr, Cr, Mo) en fonction de leur potentiel d'abandon après 1h d'immersion a été proposée. Selon les valeurs des potentiels dans une solution saline, trois catégories de revêtements peuvent être définies par rapport à la gamme de potentiels associée aux aciers, comme indique **la figure 28** :

- Les alliages présentant des potentiels d'abandon principalement plus négatifs comme les alliages Al-X (X : Gd, Y, Ce, Mg, Mn, Zn. . .),
- Les alliages présentant des potentiels en circuit ouvert comparables à ceux des aciers, correspondant principalement aux alliages binaires à base d'Al avec (Cr, Ti, . . .) et également aux alliages ternaires et quaternaires à base d'Al.
- Les alliages présentant des potentiels en circuit ouvert plus nobles, correspondantprincipalement à des métaux comme Ti, Cr et Mo et à des revêtements à base de nitrure.

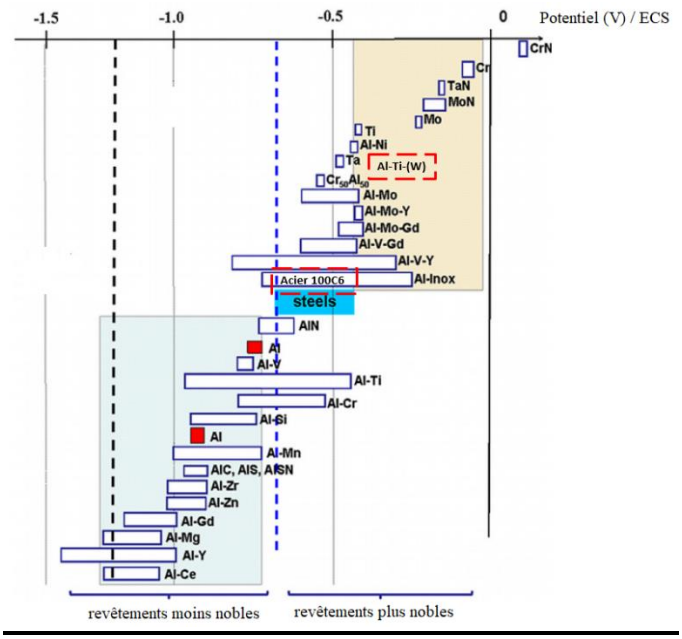


Figure III. 28: Classification des alliages déposés par la technique PVD selon le potentiel d'abandon dans une solution saline [7].

Cette classification offre des indications au niveau de la réactivité des revêtements PVD magnétron dans des environnements salins. Elle fournit également une idée essentielle dans le choix d'un revêtement approprié pour une application spécifique. Dans notre étude, les travaux de ce chapitre de nouveaux alliages Al-Ti-(W) élaborés par PVD nous permettent d'ajouter ces revêtements dans le classement ci-dessus (**Figure 28**).

VIII. Références:

[1] F.R. García-Galvan, S. Fajardo, V. Barranco, S. Feliu, Experimental Apparent Stern–Geary Coefficients for AZ31B Mg Alloy in Physiological Body Fluids for Accurate Corrosion Rate Determination, Metals, 2011, Vol.11, 391.

[2] Y. Zou, J. Wang, Q. Bai, L. L. Zhang, X. Peng, and X. F. Kong, Potential distribution characteristics of mild steel in seawater, Corrosion Science, 2012, Vol.57, 202–208.

[3] J. Creus, H. Idrissi and H. Mazille. Galvanic corrosion behaviour of mild steel, Al, and Ti in 3%NaCl solution: application to PVD coatings on steel substrate. Surface Engineering, 1997, Vol.13, 415-419.

[4] F. Sanchette and A. Billard, Main features of magnetron sputtered aluminium–transition metal alloy coatings, Surface and Coatings Technology, 2001, Vol.142–144, 218–224.

[5] A. Perez, F. Sanchette, A. Billard, C. Rébéré, C. Berziou, S. Touzain, and J. Creus, Comparison of the intrinsic properties of EBPVD Al–Ti and Al–Mg coatings, Materials Chemistry and Physics, 2012, Vol.132, 154–161.

[6] D. Figuet, Thesis, Relations entre structures, comportements à la corrosion et propriétés Tribologiques des revêtements de NixW1-x, LaSie laboratory, Rochelle University, (2020).

[7]J. Creus, C. Berziou, S. Cohendoz, A. Perez, C. Rébéré, M. Reffass, S. Touzain, C. Allely, Y. Gachon, C. Héau, F. Sanchette, and A. Billard, Reactivity classification in saline solution of magnetron sputtered or EBPVD pure metallic, nitride and Al-based alloy coatings, Corrosion Science, 2012, Vol.**57**, 162–173.

[8] A. C. Lloyd, J. J. Noël, S. McIntyre, and D. W. Shoesmith, Cr, Mo and W alloying additions in Ni and their effect on passivity, Electrochimica Acta, 2004, Vol.49, 3015–3027.

[9] J.-C. Chang, J.-W. Lee, B.-S. Lou, C.-L. Li, and J. P. Chu, Effects of tungsten contents on the microstructure, mechanical and anticorrosion properties of Zr–W–Ti thin film metallic glasses, Thin Solid Films, 2015, Vol.584, 253–256.

[10] J. Shi, J. Ming, Y. Zhang, and J. Jiang, Corrosion products and corrosion-induced cracks of low-alloy steel and low-carbon steel in concrete, Cement and Concrete Composites, 2018, Vol. 88, 121–129.

[11**]** D. Larroumet, D. Greenfield, R. Akid. J. Yarwood. Raman spectroscopic studies of the corrosion of model iron electrodes in sodium chloride solution. Journal of Raman spectroscopy, 2007, Vol.38, 1577–1585.

[12] S. J. Oh, D.C. cook, H.E. Townsend, characterization of Iron Oxides Commonly formed as corrosion products on steel, Hyperfine Interactions, 1998, Vol.112, 59–66.

[13] M. Criado, S. Martínez-Ramirez, J.M. Bastidas, A Raman spectroscopy study of steel corrosion products in activated fly ash mortar containing chlorides, Construction and Building Materials, 2015, Vol.96, 383–390.

[14] D. Neff, L. Bellot-Gurlet, Ph. Dillmann, S. Reguer, L. Legrand ,Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long-term atmospheric corrosion mechanisms study, Journal of Raman spectroscopy, 2006, Vol.37, 1228–1237.

[15] M. Lagarde, Thesis, Relations among elaboration process, metalurgical state and proprieties of nanostructured alloy Ni-W, LaSie Laboratory, Rochelle University, 2017.

[16] G.J.Brug, A. L. G. Van den edden, M. Sluyters-rehbach, and J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984, Vol.176, 275-295.

[17] Y. Zhai, K. Pan, and E. Zhang, Anti-Corrosive Coating of Carbon-Steel Assisted by Polymer-Camphorsulfonic Acid Embedded within Graphene, Coatings, 2020, Vol.10, 879.

[18] P. Colomban, S. Cherifi, and G. Despert, Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets, J. Raman Spectrosc, 2008, Vol.39, 881–886.

[19] P. Roonasi, A. Holmgren, A study on the mechanism of magnetite formation based on iron isotope fractionation, conference paper Warrendale (USA), Minerals, Metals & Materials Society, 2009, 829-836.

[20] Y. Cudennec, A. Lecerf, Étude des mécanismes de formation des oxy-hydroxydes de fer ; hypothèses de transformations topotactiques, C.R. Chimie, 2003, Vol.6, 437–444.

[21] A. Baserga, V. Russo, F. Di Fonzo, A. Bailini, D. Cattaneo, C. S. Casari, A. Li Bassi, and C. E. Bottani, Nanostructured tungsten oxide with controlled properties: Synthesis and Raman characterization, Thin Solid Films, 2007, Vol.515, 6465–6469.

[22] K.T. Hong, H. Imadojemu, R.L. Webb. Experimental Thermal and Fluid Science, 8(4) (1994) 279-285, T.T. Chau, W.J. Bruckard, P.T.L. Koh, A.V. Nguyen. Advances in Colloid and Interface Science, 2009, Vol.150, 106-115.

[23] A. M. A. Mohamed, A. M. Abdullah, and N. A. Younan, Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review, Arabian Journal of Chemistry, 2015, Vol.8, 749–765.

[24] J. Fei and G. D. Wilcox, Electrodeposition of zinc–nickel compositionally modulated multilayer coatings and their corrosion behaviours, Surface and Coatings Technology, 2006, Vol.200, 3533–3539.

[25] H. C. Barshilia, M. Surya Prakash, A. Poojari, and K. S. Rajam, Corrosion behavior of nanolayered TiN/NbN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering process, Thin Solid Films, 2004, Vol.460, 133–142.

[26] G.-H. Song, X.-P. Yang, G.-L. Xiong, Z. Lou, and L.-J. Chen, The corrosive behavior of Cr/CrN multilayer coatings with different modulation periods, Vacuum, 2013, Vol.89, 136–141.

[27] L. Xue , Y. Ding, K.G. Pradeep, R. Case, H. Castaneda, M. Paredes, The grain size effect on corrosion property of Al2Cr5Cu5Fe53Ni35 high-entropy alloy in marine environment, Corrosion Science, 2022, Vol.208, 110625.

[28] S.G. Groll, Surface roughness profile and its effect on coating adhesion and corrosion protection: A review, Progress in organic coatings, 2020, Vol.148, 105847.

[29] W. Li, D.Y. Li, Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior, Acta Materalia, 2006, Vol.54, 445-452.

[30] L. R. Hilbert, D. Bagge-Ravn, J. Kold, L. Gram; Influence of surface roughness of stainless steel on microbial adhesion and corrosion resistance, International biodeterioration et biodegradation, 2003, Vol.52, 175-185.

[31] V. Barranco, E. Onofre, M. L. Escudero, and M. C. García-Alonso, Characterization of roughness and pitting corrosion of surfaces modified by blasting and thermal oxidation, Surface and Coatings Technology, 2010, Vol.204, 3783–3793.

[32] R. Walter and M. B. Kannan, Influence of surface roughness on the corrosion behaviour of magnesium alloy, Materials & Design, 2011, Vol.32, 2350–2354.

[33] M. Apreutesei, C. Boissy, N. Mary, M. Arab Pour Yazdi, A. Billard, and P. Steyer,Binary Zr–Ni/Co metallic glass films: Role of the structural state on their durability, Acta Materialia, 2015, Vol.89, 305–314.

[34] M. Naka, K. Hashimoto and T. Masumoto, Corrosion behavior of amorphous and crystalline $Cu_{50}Ti_{50}$ and $Cu_{50}Zr_{50}$ alloys, Journal of non-crystalline solids, 1978, Vol.30, 29-36.

[35] A. Gebert, F. Gostin, U. Kühn, and L. Schultz, Corrosion of a Zr-based Bulk Metallic Glass with Different Surface Finishing States, ECS Trans, 2009, Vol.16, 1–7.

Chapitre 4

Comportement des revêtements Al-Ti-(W) amorphes à la diffusion de l'hydrogène

I. Introduction

Ce chapitre est centré sur une étude préliminaire de la performance des revêtements PVD Al-Ti-(W) amorphes pour lutter contre la fragilisation par l'hydrogène des structures métalliques utilisées dans plusieurs domaines tels que la construction. La capacité des revêtements à absorber l'hydrogène a été étudiée selon deux méthodes : une méthode de chargement chimique avec une caractérisation de la performance des verres métalliques en couche mince Al-Ti-(W) évaluée en utilisant la technique de spectroscopie de désorption thermique (SDT). La deuxième méthode est analytique, elle consiste à étudier la performance des revêtements face à l'hydrogène produit lors d'une protection cathodique à courant imposé d'une structure exposée à un milieu représentatif de la corrosivité des sols **[1]**.

II. Chargement chimique des revêtements amorphes Al-Ti-(W)

II.1 Préparation des échantillons

La dimension des échantillons a été adaptée à la taille du four utilisé pour la détection de l'hydrogène. Des échantillons d'acier 100C6 de dimension 4 mm x 10 mm x 4 mm ont été préparés puis polis avec du papier abrasif SiC 2000 dans le but d'obtenir une surface lisse. Ensuite, une seule face (4 mm x 10 mm) est recouverte par le dépôt PVD Al-Ti-(W) dont les conditions d'élaboration ont été optimisées dans le chapitre 2 pour avoir une épaisseur moyenne de 4 μm.

La caractérisation physico-chimique des revêtements (DRX, EDS, MEB, etc) est nécessaire pour confimer les résultats obtenus précédemment et permettre d'évaluer l'apport du tungstène dans cette matrice amorphe. Un vernis de type Lacomit^{TM} a été utilisé pour isoler les faces non revêtues du substrat 100C6 et empêcher toute réaction chimique avec les espèces présentes dans la solution de chargement chimique. Avec cette méthode, seule la face revêtue devrait être exposée à une source hydrogénante d'où la performance des revêtements amorphes Al-Ti-(W) comme barrière à la diffusion de l'hydrogène sera étudiée.

II.2 Chargement chimique en milieu thiocyanate d'ammonium NH_4SCN

Le thiocynate d'ammonium est souvent utilisé comme réactif pour le chargement chimique en hydrogène des matériaux comme l'acier grâce à sa facilité de préparation et de traitement

ainsi que son impact sur la réaction d'évolution de l'hydrogène **[2]**. La présence des ions thiocynate SCN^- joue un rôle de catalyseur d'entrée de l'hydrogène dans le substrat, car cet élément limite les réactions de recombinaison chimique ou électrochimique des atomes d'hydrogène adsorbé en dihydrogène (étapes de Tafel et Heyrovsky dans la réaction d'évolution de l'hydrogène REH) [REF : A. Lasia, Int. J. Hydrogen Energy, 44 (2019) 19484-19518]. L'amplification de la diffusion de l'hydrogène dans le substrat en présence des ions thiocynates a été expliquée par deux mécanismes : un premier mécanisme selon lequel les anions SCN^- réduisent fortement la recombinaison de l'hydrogène à la surface du matériau et l'autre mécanisme consiste à diminuer l'énergie de liaison entre l'hydrogène adsorbé et le substrat métallique. Ando et al ont confirmé le premier mécanisme, en effet les ajouts de soufre, de cyanure et d'arsenic génèrent une accélération de la réaction d'évolution de l'hydrogène par une augmentation du taux de recouvrement de la surface du matériau par les adatomes H_{ad} **[3]**. D'autre part, Ando et al. ont expliqué que l'abaissement du niveau de l'énergie de liaison entre l'hydrogène adsorbé et le métal par l'ajout des catalyseurs (comme les ions de thiocynate) repose sur 3 hypothèses : i) l'interaction entre les ions H^+ et ces catalyseurs, ii) l'interaction entre ces derniers et l'orbitale électronique du substrat métallique et/ ou iii) par l'adsorption préférentielle de ces catalyseurs sur des sites favorables de la réaction d'évolution de l'hydrogène **[2**, **3].** A partir des essais de perméation, Fuji et al ont analysé l'effet du thiocyanate d'ammonium sur le comportement de la diffusion de l'hydrogène dans des aciers faiblement alliés. Les résultats révèlent que le NH_4SCN abaisse l'énergie d'activation de l'adsorption d'hydrogène sur la surface du matériau et favorise la diffusion de l'hydrogène dans l'acier **[4].**

Pour étudier la performance des revêtements amorphes Al-Ti-(W) face à la diffusion de l'hydrogène dans le substrat métallique 100C6, un chargement chimique dans une solution de thiocyanate d'ammonium (200 $g.l^{-1}$) a été réalisé à une température de 50°C pendant une durée d'immersion de 5h. Comme présenté dans la figure 1, seules les surfaces revêtues par l'alliage ternaire sont exposées à la solution de chargement alors que les autres faces sont isolées par le vernis Lacomit. Pour chaque composition de film, quatre échantillons ont été chargés afin d'assurer une bonne répétabilité des essais. Après chargement, les échantillons sont rincés puis immergés rapidement dans l'acétone pour enlever le vernis et le reste de la solution de thiocyanate. Un léger polissage avec un papier abrasif en SiC de grade 4000 au niveau de la face attaquée durant l'immersion a été réalisé dans le but d'enlever le film d'oxyde formé tout en conservant l'intégrité du film **[5].**

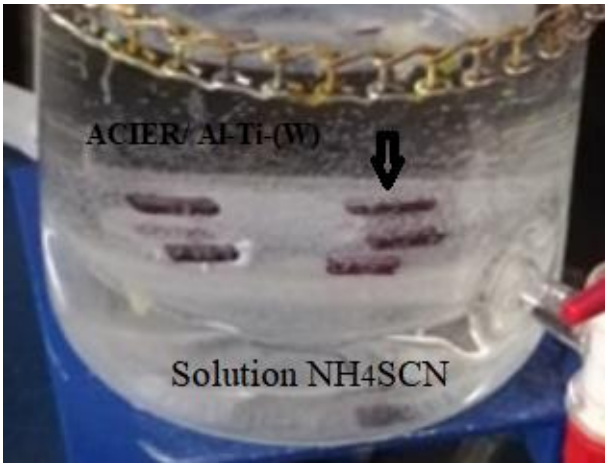


Figure VI. 1: Chargement chimique des échantillons (Al-Ti-(W) /Substrat 100C6) dans une solution de thiocyanate d'ammonium à 50°C pendant 5h

II.3 Absorption de l'hydrogène après chargement en solution

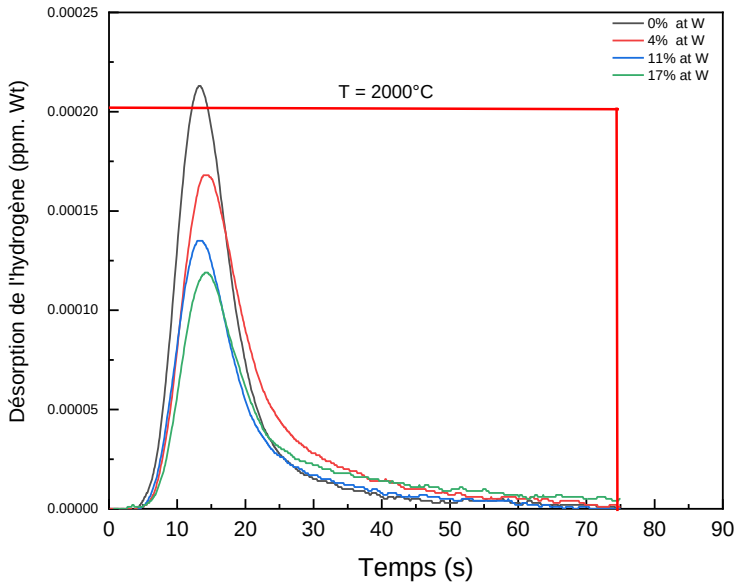
L'extraction à chaud est une technique très utilisée pour comprendre les phénomènes physico-chimiques observés lors de l'interaction entre un matériau et des éléments légers comme l'hydrogène. Cette technique consiste à determiner la teneur en H absorbée dans le matériau suite à une fusion totale. Afin de déterminer la quantité d'hydrogène absorbée par les susbtrats brut et revêtu par les couches minces Al-Ti-(W) après l'étape de chargement chimique, des essais d'extraction à chaud ont été réalisés avec un analyseur d'hydrogène HORIBA EMGA-621, comme indique la figure 2. L'appareil HORIBA JOBIN Yvon EMGA-621 est composé d'un fourà haute température (2500°C) . Les échantillons à analyser sont insérés dans une pré-chambre premettant d'accéder au creuset en graphite initialement positionné dans le four à induction dont la température est fixée à 2000°C. Contrôlé par un flux d'argon, le mélange de gaz dégagé contenant l'hydrogène sera détecté puis analysé par cathométrie gazeuse.



Figure VI. 2: Analyseur d'éléments légers HORIBA EMGA 621 pour les analyses de désorption thermique.

Les dosages d'hydrogène ont été réalisés sur quatre échantillons différents et le tableau 1 regroupe les valeurs des concentrations moyennes en hydrogène. Les profils de désorption de l'hydrogène des substrats revêtus à chaud pour une durée de 75 secondes sont présentés dans la figure 3. Ces différents spectres permettent de déterminer la concentration en hydrogène absorbé et piégé par le calcul de l'aire de chacune de ces courbes et après étalonnage de l'appareil à partir d'étalons solides.

La concentration initiale de l'hydrogène dans le substat 100C6 non-revêtu est de 0,1 ppm. Cela signifie que le substrat métallique 100C6 ne contient pas d'hydrogène et que la détection de l'hydrogène après le chargement chimique est liée à l'interaction entre la surface métallique et la solution de thiocyanate d'ammonium. Après 5h de chargement, le substrat contient une teneur moyenne en hydrogène d'environ 5,2 ppm massique. Une diminution de la quantité d'hydrogène absorbé (C_H) jusqu'à une valeur de 2,55 ppm a été remarquée pour le matériau revêtu par la couche amorphe AlTi par rapport à celui non-revêtu.



Figures VI. 3: Spectres de désorption de l'hydrogène pour une température du four constante (T= 2000°C).

La performance du revêtement face à l'absorption de l'hydrogène peut être décrite par le facteur de réduction R qui est défini par l'équation suivante :

$$R\ (\%) = \frac{C_H \text{ substrat non revêtu} - C_H \text{ substrat revêtu}}{C_H \text{ substrat non revêtu}} \times 100 \qquad (1)$$

D'après les figures 3 et 4, l'incorporation de tungstène dans la couche Al-Ti améliore considérablement la protection de l'acier contre l'absorption d'hydrogène. La concentration de l'hydrogène absorbée a diminué à 2,55 ppm dans l'acier revêtu par le film amorphe $Al_{54}Ti_{46}$ jusqu'à 1,66 ppm pour le film contenant 17 at% de tungstène. La quantité d'hydrogène absorbée dans l'échantillon d'acier revêtu a été réduite de 69% par rapport à la concentration d'hydrogène absorbée dans l'échantillon d'acier non revêtu. Pour comprendre ces résultats et cette différence, nous avons réalisé quelques caractérisations supplémentaires.

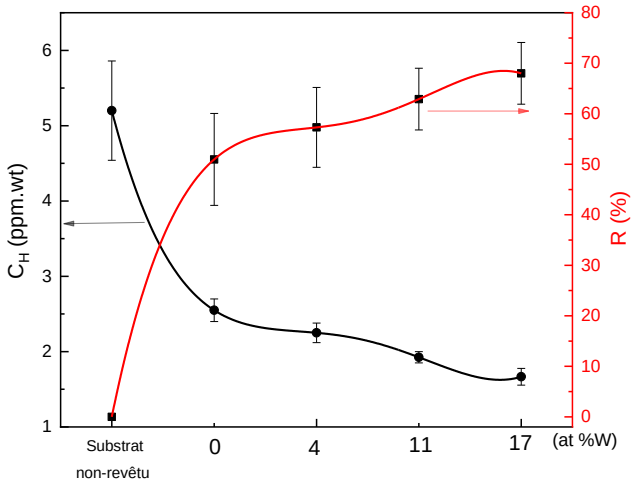


Figure VI. 4: L'évolution du facteur de réduction et de la concentration d'hydrogène absorbée en fonction de la teneur en tungstène.

Tableau VI. 1: La concentration en hydrogène piégé dans le matériau.

Type de substrat	C_H (ppm Wt)
Substrat non-revêtu avant chargement à l'hydrogène	0,1
Substrat non-revêtu après chargement à l'hydrogène	5,2±0,66
Substrat revêtu/ Al-Ti	2,55±0,15
Substrat revêtu /Al-Ti-W (4%)	2,25±0,13
Substrat revêtu / Al-Ti-W (11%)	1,92±0,075
Substrat revêtu / Al-Ti-W (17%)	1,66±0,11

Pour étudier le comportement des revêtements Al-Ti-(W) lors du chargement chimique, ces derniers ont été élaborés sur des substrats inertes comme le silicium et des lames de verre, ensuite ils ont été exposés à une source d'hydrogène par immersion dans une solution de thiocyanate d'ammonium à une température de 50°C. La Figure 5 montre les coupes transverses des revêtements avant et après chargement. Un changement marqué au niveau de la couleur des revêtements a été reporté et indique.

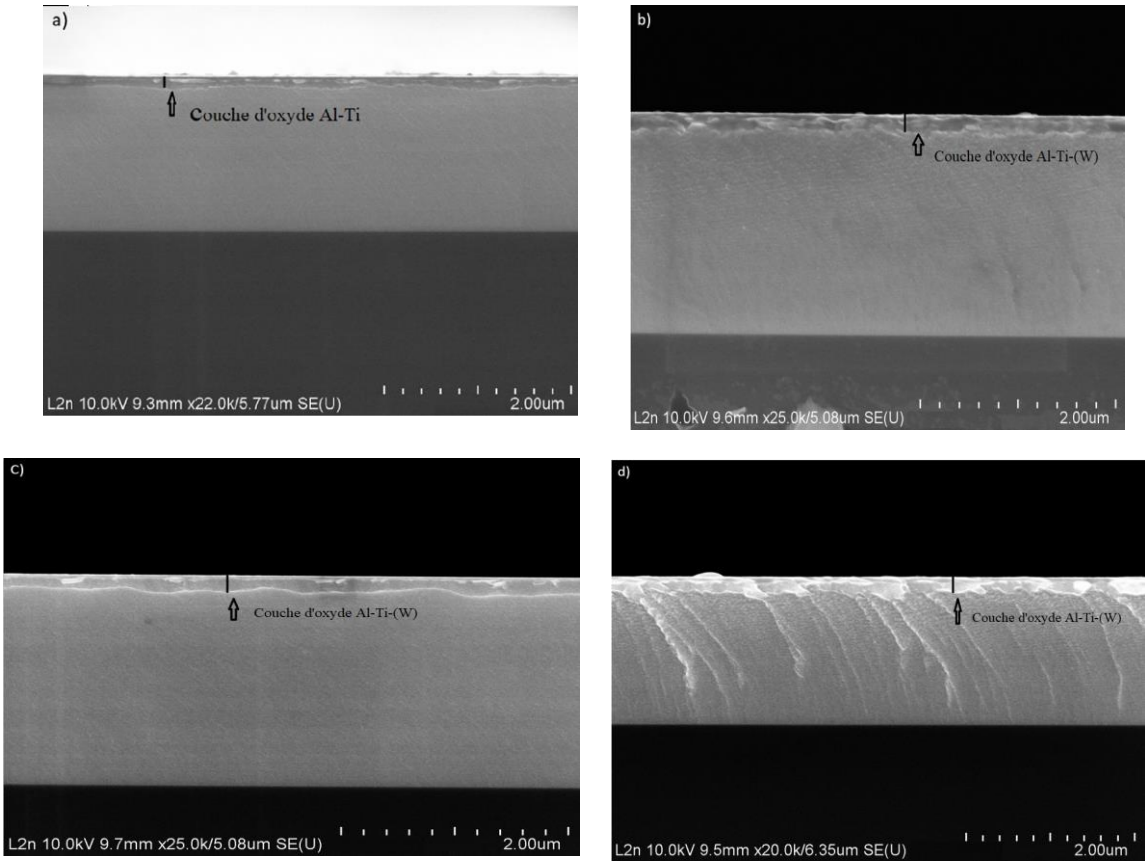


Figure VI. 5: Coupe transversale des revêtements Al-Ti-(W) après un chargement chimique : a) 0% at ; b) 4% at ; c) 11% at ; et d) 17% at.

Une modification de la nature et/ou la composition de la subsurface de ces revêtements. De plus, les observations MEB en coupe transversale des revêtements Al-Ti-(W) déposés sur le silicium révèlent la formation d'un film d'épaisseur nanométrique pour toutes les compositions Al-Ti-(W), comme le montre la figure 5. Ce film correspond à une couche d'oxydes qui se formerait suite à l'interaction avec la solution de thiocyanate d'ammonium. Les travaux de Ichiba sur les réactions de corrosion et d'absorption de l'hydrogène par l'acier du béton précontraint dans une solution à 20% massique de thiocyanate d'ammonium ont montré que des films de corrosion formés lors de la première période d'immersion peuvent perturber l'absorption et la désorption de l'hydrogène **[2].** Donc, dans notre cas, les films d'oxyde constitués d'aluminium, de titane et de tungstène jouent un rôle important en tant que barrière à l'absorption d'hydrogène, bloquant sa diffusion et sa désorption également. Certains oxydes formés à partir de ces trois éléments chimiques sont connus pour leur facteur élevé de

réduction de la perméation de l'hydrogène (PRF) **[7],** ce qui explique le facteur de réduction R obtenu dans notre étude avec cette méthode de chargement.

La performance des revêtements face à la diffusion de l'hydrogène sera étudiée lors d'une protection cathodique pour éviter la formation des couches d'oxydes comme expliqué dans le paragraphe précédent. Cette étude sera effectuée avec des substrats revêtus qui seront immergés dans un électrolyte représentant un environnement réel de canalisations de transport du gaz et de l'hydrogène. Dans un premier temps, le comportement des revêtements Al-Ti-(W) sera étudié. Ensuite, un chargement électrochimique dans le même environnement sera testé et l'apport des revêtements sur la protection du substrat métallique face à la perméation de l'hydrogène sera discuté.

III. Chargements électrochimiques des revêtements amorphes Al-Ti-(W) : Cas d'une protection cathodique

III.1 Principe et méthodes : Comportement électrochimique du revêtement dans un milieu NS4

Pour se placer en conditions réelles d'application, le comportement des revêtements Al-Ti-(W) a été étudié dans une solution NS4 (Natural Soil 4) dont la composition est présentée dans le tableau 2. Cette solution aqueuse NS4 est représentative du milieu « corrosif » caractérisant l'état du sol au voisinage de canalisations enterrées **[8].**

Tableau VI. 2 : Composition chimique de la solution NS4

Composition chimique de NS4	Concentration (mg/L)
$NaHCO_3$	483
KCl	122
$CaCl_2,2H_2O$	181
$MgSO_4,7H_2O$	131

Les essais de corrosion ont été realisés dans une cellule classique à trois électrodes avec un volume de 400 ml d'une solution NS4 ayant un pH = 7. Les revêtements amorphes Al-Ti-(W), élaborés sur des lames en verre, sont partiellement immergés avec une surface de 5 cm^2 et distants de 6 cm de la contre électrode (grille de platine) et de 2 cm de l'électrode de référence au calomel saturé.

L'évolution du potentiel d'abandon sur une durée de 1h des revêtements amorphes est illustrée dans la figure 6. Le potentiel d'abandon du film mince $Al_{54}Ti_{46}$ montre une stabilité rapide pendant le temps d'immersion, avec une valeur de - 0,53 V/ECS.

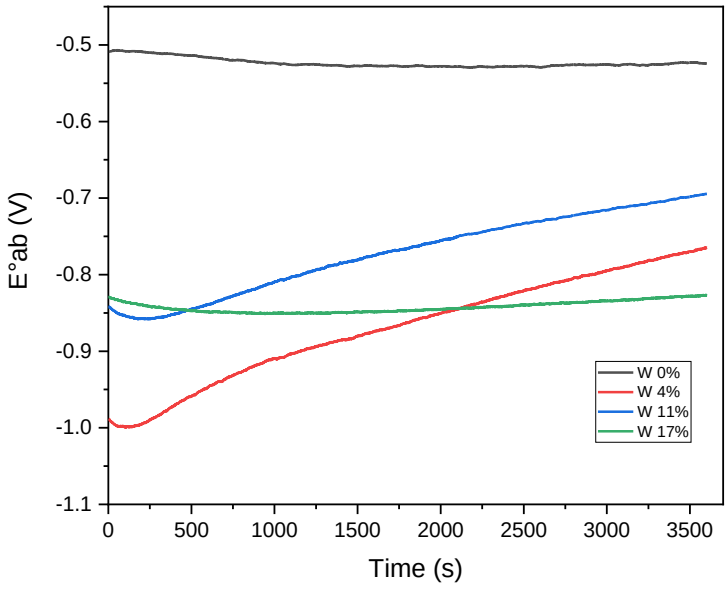


Figure VI. 6: Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion.

Le potentiel d'abandon est fortement décalé vers des valeurs cathodiques avec l'ajout de tungstène. Dès l'immersion, le potentiel de l'alliage ternaire à 4 at% de W est proche de -0,98 V/SCE et il s'anoblit progressivement durant l'immersion. Une évolution similaire est observée pour le film contenant 11 at% de W tandis que le film contenant 17 at% de W présente une valeur de potentiel d'abandon qui reste quasi constante autour de -0,83 V/SCE pendant l'immersion. Le comportement particulier de l'évolution du potentiel d'abandon des alliages à 4 et 11 at% de W est lié à la légère variation du rapport Ti/Al avec des valeurs de 0,89 et 0,80 respectivement. Ceci conduit à une augmentation des éléments Al et Ti dans les films par rapport aux deux autres compositions et à l'évolution des courbes de potentiel à courant nul vers des valeurs plus anodiques.

La figure 7 présente les courbes de polarisation des films après 1h d'immersion dans la solution NS4. Les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation sont rassemblés dans le tableau 3. L'alliage binaire Al-Ti a présenté la valeur du potentiel de corrosion la plus noble et la plus faible densité de courant de corrosion.

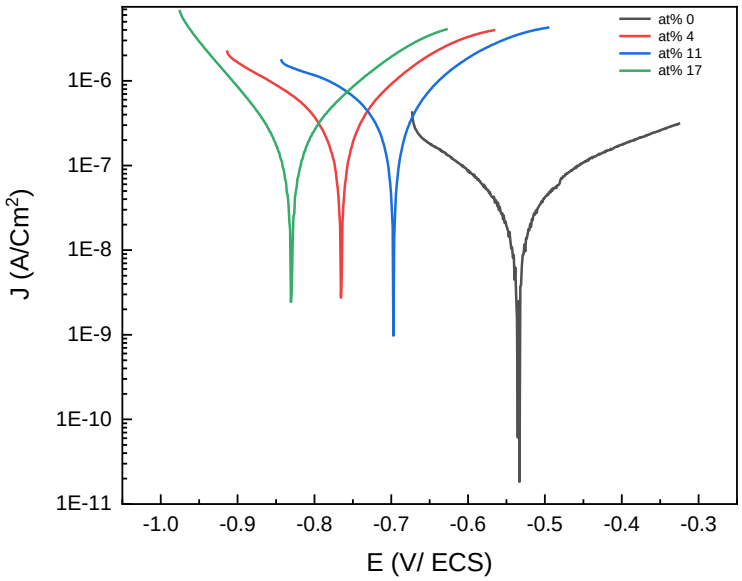


Figure VI. 7: Courbes de polarisation des revêtements Al-Ti-(W) après 1h d'immersion en milieu NS4.

Tableau VI. 3: Paramètres électrochimiques de corrosion dans la solution aqueuse NS4.

W (at %)	0	4	11	17
J_{corr} (nA/cm²)	*54*	*260*	*580*	*162*
E_{corr} (V/ECS)	*-0,53*	*-0,76*	*-0,69*	*-0,83*
βc (mV/dec.)	*128,9*	*155,25*	*92,12*	*97,4*
βa (mV/dec.)	*278,9*	*139,5*	*163,5*	*121*
Rp (kΩ.cm²)	*708,8*	*122,7*	*44,1*	*144,6*

Le potentiel de corrosion de l'alliage Al-Ti est proche de -0,53 V/SCE, en bon accord avec le potentiel de circuit ouvert obtenu dans la figure 6. La résistance à la corrosion la plus élevée a été obtenue pour le film $Al_{54}Ti_{46}$ avec une valeur de résistance de polarisation de 708,8 kΩ.cm², correspondant à la plus faible densité de courant de 54 nA/cm². La pente de la branche anodique, correspondant au mécanisme d'oxydation, suggère une passivation rapide du film, ce qui se traduit par une densité de courant anodique très faible sur une large gamme de potentiel anodique **[9].**

L'incorporation de W conduit au déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives et également à une augmentation de la réactivité de l'alliage dans la solution NS4.

Une diminution significative de la résistance à la corrosion de l'alliage binaire Al-Ti a été constatée par l'ajout de W. Des conclusions similaires ont également été reportées lors de l'étude du comportement en corrosion dans une solution saline d'alliages W-Cu déposés par pulvérisation magnétron dans une solution neutre (pH= 7) de NaCl **[10]** et de Ni-W élaborés par une méthode d'électrodéposition **[11].** Pour le film avec 4 at% de W, le potentiel de corrosion a été estimé à -0,76 V/SCE suggérant que l'incorporation de tungstène a affecté et retardé le comportement passif de l'alliage binaire. La courbe de polarisation anodique a présenté une forte augmentation de la densité de courant suggérant une plus grande réactivité. Ensuite, la densité de courant anodique tend à se stabiliser vers des valeurs de quelques $\mu A/cm^2$, ce qui pourrait s'expliquer par la formation de produits de corrosion protecteurs due à la présence d'éléments d'alliage avec une forte capacité de passivation tels que Al et Ti **[12].** Pour le film avec 11 at.% de W, la courbe de polarisation est assez similaire à celle du film contenant 4 at.% de W. La valeur du potentiel de corrosion a été estimée à -0,69 V/ECS et la densité de courant de corrosion est de 580 nA/cm^2, ce qui correspond à une résistance à la corrosion de 98,60 $k\Omega.cm^2$. Ce comportement particulier est probablement lié à l'augmentation de la rugosité de surface du film à 3,12 nm. Pour le film avec 17 at.% de W, le potentiel de corrosion est de -0,83 V/ECS, la densité de courant de corrosion est de 162 nA/cm^2 et la résistance de polarisation est de 144.6 $k\Omega.cm^2$ confirmant que l'incorporation de W retarde et modifie le comportement passif de l'alliage Al-Ti. L'incorporation de l'élément W dans le film mince amorphe AlTi, quelle que soit sa concentration, a eu un impact sur sa résistance à la corrosion. Ce résultat est confirmé par de nombreuses études indiquant que le W augmente la réactivité du film et ce dernier est probablement incorporé dans la composition du film passif d'AlTi, ce qui explique le caractère moins protecteur des films « passifs » Al-Ti-(W) **[13,14]**.

III.2. Chargement électrochimique à l'hydrogène des revêtements Al-Ti-(W)

III.2.1. Principe de la protection cathodique

La polarisation cathodique est une technique utilisée généralement pour réduire et/ou éviter la corrosion du matériau en contact avec un électrolyte et dans divers environnements (milieu aqueux, sol, etc.)**.** C'est un système basé sur la diminution du potentiel jusqu'à une réduction significative de sa vitesse de corrosion. Cette protection est souvent utilisée dans plusieurs applications telles que la protection des plateformes pétrolières offshore, les pipelines enfouis

dans le sol, réservoirs de stockage, navires et bateaux. Les deux méthodes connues d'après la littérature **[15,16]** pour appliquer la protection cathodique à des structures métalliques sont les suivantes :

- **Protection par anodes sacrificielles (protection galvanique)**

Cette protection consiste à utiliser des anodes appelées sacrificielles ou consommables qui possédent généralement un potentiel inférieur à celui du matériau à protéger. Les anodes sacrificielles utilisées sont généralement à base de zinc, magnésium et aluminium.

- **Protection par courant imposé (PCCI)**

Ce type de protection consiste à appliquer un courant externe imposé dont l'alimentation électrique permet de polariser cathodiquement l'acier à protéger. Le courant appliqué doit être étudié ; un faible courant peut générer une corrosion et un courant excessif pour entrainer une fragilisation par l'hydrogène des aciers.

Pour éviter la formation des produits de corrosion lors d'un chargement, qui pourrait modifier le comportement des revêtements vis-à-vis de la réaction d'évolution de l'hydrogène, une protection par courant imposé présente la meilleure solution pour étudier l'efficatité des revêtements et l'apport du tungstène face à la sensibilité de l'hydrogène. Pour ce faire, une étude de la polarisation cathodique sur un large intervalle de potentiels imposés est realisée pour déterminer la valeur adéquate pour une bonne production de l'hydrogène au voisinage de la surface revêtue.

III.2.2. Choix du potentiel cathodique appliqué

L'étude du comportement de polarisation cathodique de l'acier 100C6 nu et des échantillons revêtus avec les verres métalliques Al-Ti, Al-Ti-W (11 at%), et Al-Ti-W (17 at%) a été effectuée dans la même cellule et les conditions environnementales (température et pression ambiantes) décrites dans le chapitre 3. La figure 8 présente les courbes de polarisation cathodique des échantillons. Contrairement aux figures 6 et 7, les potentiels libres d'abandon des revêtements Al-Ti-(W) sont plus nobles que celui de l'alliage Al-Ti. Cela peut être expliqué par une modification au niveau de la surface des substrats revêtus par une oxydation à l'air.

Pour tous les échantillons testés, nous pouvons remarquer que les courbes peuvent être divisées en trois domaines désignés I, II et III. Ces domaines décrivent les différents types de réactions majoritaires qui ont eu lieu en fonction du potentiel cathodique imposé.

Dans un milieu aéré, le domaine I est dominé par la réaction de réduction du dioxygène dissous (RRO) avec une étape limitante liée à la diffusion du dioxygène vers l'interface. La réaction globale de réduction se produisant à l'interface est la suivante :

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^- \quad (2)$$

La réaction se produisant dans les domaines (II et III) serait liée à la réaction d'évolution d'hydrogène (REH). D'aprés la littérature, cette réaction se produit en deux étapes :

i) la première est l'étape de Volmer qui conduit à la formation d'un atome d'hydrogène adsorbé sur la surface du métal suite à la décharge d'un proton hydraté dont la réaction est la suivante :

$$\text{Volmer:} \qquad H_2O + e^- \longrightarrow H_{ads} + OH^- \quad (3)$$

ii) L'étape suivante correspond aux étapes de recombinaison des adatomes d'hydrogène selon deux mécanismes : un processus chimique (Tafel) ou bien électrochimique (Heyrovsky). Les atomes d'hydrogène adsorbés sur la surface du métal peuvent se recombiner selon les réactions suivantes :

$$\text{Heyrovsky:} \qquad H_{ads} + H_2O + e^- \longrightarrow H_2\,(g) + OH^- \quad (4)$$

$$\text{Tafel :} \qquad 2\,H_{ads} \longrightarrow H_2(g) \quad (5)$$

Sur l'acier 100C6 « nu », la réaction d'évolution d'hydrogène débute à partir de -970 mV/ECS, ce qui donne une surtension d'environ 300 mV par rapport au potentiel thermodynamique de la réaction d'évolution d'hydrogène (REH) dans une solution aqueuse dont le pH est proche de 7. A partir de -970 mV/ECS, la densité de courant cathodique augmente rapidement, correspondant au domaine entre les étapes de Volmer et les étapes de recombinaison : Heyrovsky/Tafel. La réaction électrochimique d'absorption de l'hydrogène (RAH) est traitée généralement comme une réaction qui se produit parallélement à la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH).

Dans le cas des films, on note des densités de courant cathodique très basses pour les faibles surtensions. En effet, un premier palier entre -0,5 et -0.75 V/ECS est observé puis une croissance graduelle de la densité de courant se produit jusqu'à une valeur limite se rapprochant de la valeur associée au palier de réduction du dioxygène dissous sur l'acier. Ce phénomène est lié à la présence de la couche « passive » native formée sur les alliages Al-Ti-

(W). Ce basculement entre deux régimes : basse et plus forte densité de courant limite traduit le caractère semi-conducteur des films d'oxydes de surface. Pour le film binaire Al-Ti, la réaction d'évolution de l'hydrogène débute à un potentiel d'environ -1530 mV/ECS, soit une surtension d'environ 900 mV par rapport au potentiel thermodynamique de la REH en solution aqueuse à pH 7. Cette forte surtension peut s'expliquer par la nature du film d'oxyde présent sur l'alliage binaire. Pour les alliages ternaires, l'incorporation de W dans la composition du film d'oxyde modifie son caractère semi-conducteur, le rendant plus actif vis-à-vis de la REH. Les potentiels associés au début de la REH sur les alliages ternaires à 11 et 17 at. % de W sont respectivement à -1325 et -1280 mV/ECS.

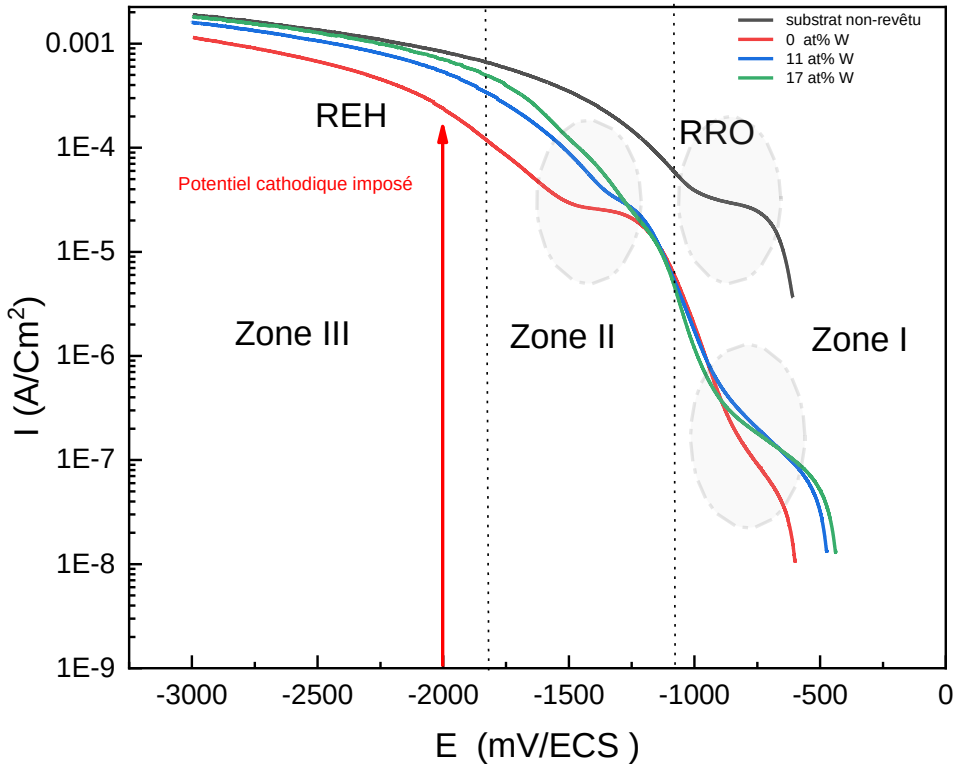


Figure VI. 8: Courbes de polarisation cathodique des substrats métalliques brut et revêtus par les couches minces Al-Ti-(W).

Pour charger cathodiquement le substrat revêtu, le choix du potentiel appliqué sur la branche cathodique doit être étudié. Quand le courant cathodique est faible et le potentiel cathodique appliqué est proche du potentiel à courant nul, le risque de dissolution du matériau est majeur. Akiyama et al ont indiqué dans leurs travaux, qu'un changement de la couleur de la solution

de chargement (NaCl+ NH4SCN), de transparent vers le rouge vif est expliqué par la dégradation du matériau et la formation d'un complexe $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$**[17].** La même étude montre que lorsqu'un potentiel cathodique est appliqué dans la zone où la densité de courant est limitée par la réaction de réduction de l'oxygène, une grande partie de ce courant va être consommée par cette réaction limitant fortement la réaction de réduction du proton. Dans notre cas, nous avons choisi un potentiel identique à toutes les configurations de -2 V/ECS appartenant à la zone III, comme mentionné dans la figure 8.

III.2.3. Détermination de la concentration en hydrogène absorbé par le matériau

Yan et al ont développé une méthode pour déterminer la quantité d'hydrogène absorbé dans un substrat métallique. Cette méthode est basée sur la variation du courant de polarisation en fonction du temps lors d'un chargement et un déchargement de cette surface par l'hydrogène **[18].** La préparation des échantillons avant le chargement est nécessaire ; un contact électrique a été effectué pour assurer une bonne conductivité électrique. Comme indique la figure 9, une surface de 1 cm^2 du substrat et d'épaisseur 4 mm est exposée à une source hydrogénante et le reste de l'échantillon est isolé électriquement par l'utilisation d'une peinture à base d'époxy.

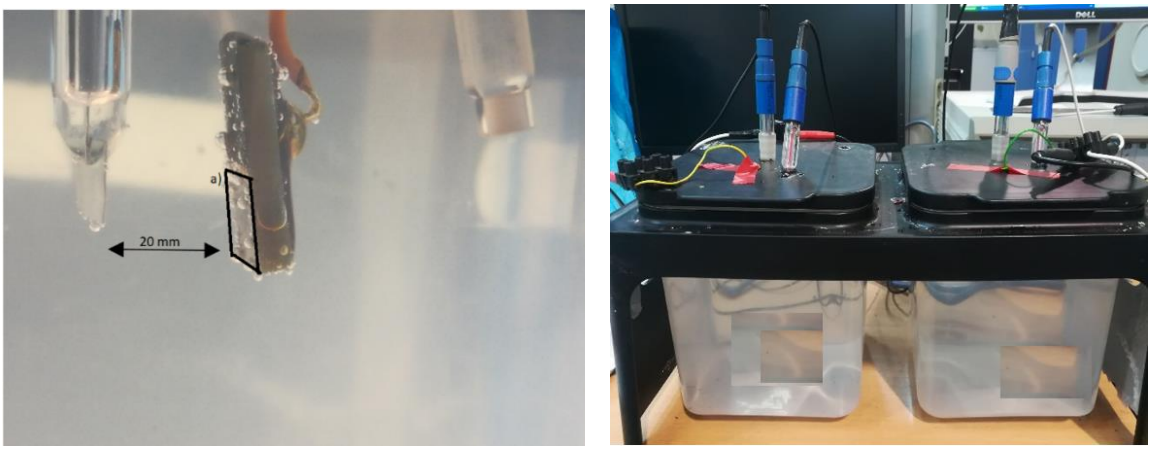


Figure VI. 9: Images des cellules de chargement et déchargement électrochimique des échantillons par l'hydrogène par protection cathodique en milieu NS4 (On peut constater les trois électrodes de cellules).

Pour la phase de chargement, l'échantillon (sans et avec revêtements Al-Ti-(W)) est immergé dans un bain contenant une solution de NS4 (pH= 7, T ambiante). La figure 9 présente la cellule de chargement à trois électrodes comprenant une électrode de référence à calomel saturé, une électrode auxiliaire de platine et l'échantillon qui joue le rôle d'électrode de

travail. Durant la polarisation cathodique, les atomes d'hydrogène produits au voisinage des surfaces d'acier revêtues et non revêtues ont été obtenus par la réduction des molécules d'eau (l'électrolyse de l'eau), qui s'exprime par la réaction suivante :

$$Volmer : \quad H_2O + e^- \rightarrow H_{ads} + OH^- \qquad (3)$$

La quantité totale d'hydrogène produite Q_{Hp} a été calculée à partir de l'évolution du courant cathodique en fonction du temps d'exposition (tc), Q_{Hp} est défini par la formule suivante :

$$Q_H^P = \int_0^{tc} Icath\, dt \ ; \text{Ecath} = Constante \qquad (7)$$

La charge cathodique Q_{HP} est obtenue en supposant que la contribution du courant associée à la réaction de réduction du dioxygène dissous est négligeable par rapport à la contribution associée à la REH. Dans notre cas, le potentiel cathodique Ecath est fixé à -2 V/ECS. Comme évoqué précédemment, cette valeur de potentiel favorise un environnement optimal pour une exposition riche en hydrogène.

La concentration d'hydrogène piégé dans l'acier 100C6 est déterminée après un processus de déchargement. En effet, juste après l'étape de chargement dans la solution NS4, les échantillons sont immédiatement rincés puis placés dans une cellule électrochimique constituée de deux béchers. Le premier bécher contient une solution électrolytique de NaOH 0.2M dans laquelle est immergée une plaque de platine qui joue le rôle d'une électrode auxiliaire. La seconde demi-cellule est remplie avec une solution de KCl dans laquelle est plongée l'électrode saturée de calomel. Un pont salin de type Agar/Agar permet de relier les deux cellules ; une configuration de travail similaire à celle de Yan **[18].**

La sortie de l'hydrogène absorbé dans l'échantillon immergé dans une solution de NaOH (pH= 12,4, T ambiante) a été réalisée sous une polarisation anodique (Ean) en contrôlant le potentiel anodique. Afin d'éviter la dissolution du substrat revêtu, cette valeur a été fixée à +0,168 V/SCE puisqu'elle représente un potentiel appliqué appartenant à la zone de passivation de certaines nuances d'aciers et des alliages à base de titane et à base d'aluminium dans cette solution **[19-24].** L'enregistrement du courant anodique a été suivi en fonction du temps, et une part de ce dernier correspond à la réaction d'oxydation des adatomes de H :

$$H_{ads} \rightarrow H^+ + e^- \qquad (8)$$

Afin d'étudier l'impact de divers temps d'exposition 30 min, 1h et 5h ainsi que la différence entre la composition et la nature du substrat en acier et du revêtement sur l'absorption d'hydrogène, le temps de décharge (t_d) a été fixé à 30 minutes et la quantité d'hydrogène déjà présente dans le matériau avant le processus de chargement a été mesurée. Par conséquent, la quantité d'hydrogène absorbée peut être définie par la formule suivante :

$$Q_H^{Abs} = \int_0^{td} [Ian(t) - Ian.ref(t)]\, dt \; ; Ean = constante \quad (9)$$

Où Ian (t) correspond au courant de polarisation anodique des échantillons pré-chargés à l'hydrogène et une charge Qdis. Ian.ref (t) correspond au courant résiduel de « passivation » (un courant de fond) des échantillons sans un pré-chargement en hydrogène. Donc la charge qui correspond à la quantité d'hydrogène absorbée est calculée à partir de la formule suivante :

$$Q_H^{Abs} = Qdis(t) - Qanref(t)$$

La quantité d'hydrogène absorbée dans l'échantillon sera donnée par le calcul de la concentration d'hydrogène (C_H) qui pourra être déterminée à l'aide de l'équation suivante [18] :

$$C_H = \frac{Q_H^{Abs}}{n * F * V} \quad (10)$$

Dont V présente le volume exploité de l'échantillon (V = 0,4 cm^3), n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction anodique (dans notre cas : n =1) et F est la constante de Faraday (96487 C mol^{-1}).

L'efficacité de la perméation de l'hydrogène à travers la surface de l'acier pourrait être expliquée par le coefficient d'efficacité (K) qui est défini comme un rapport entre la quantité d'hydrogène créée lors de la polarisation cathodique et celle absorbée par le matériau et déduite de l'essai de désorption suivant l'équation :

$$K = \frac{Q_H^{Abs}}{Q_H^{P}} \quad (11)$$

Les premiers tests ont été effectués sur l'acier 100C6 non revêtu. Tout d'abord, après une préparation de l'échantillon, l'acier 100C6 non revêtu a été immergé dans la solution NaOH

afin de déterminer le courant résiduel associé à la passivation de la surface en milieu alcalin (Ian.ref = courant d'oxydation lié à la passivation du matériau). Le courant Ian.ref est déterminé par le suivi du courant anodique en fonction du temps de décharge (fixé à 30 min) dont la charge électrique Qan.ref présente l'aire qui limite la courbe de l'évolution du courant d'oxydation et l'axe de temps. Ensuite, le processus de chargement à l'hydrogène, décrit dans les paragraphes précédents, est lancé. Un deuxième échantillon en acier 100C6 est placé dans la cellule à trois électrodes contenant la solution NS4, et il est polarisé à -2 V/ECS pendant 30 minutes. L'évolution de la densité de courant cathodique (Icath) en fonction du temps de chargement est effectuée. La charge Q_{HP} représente l'aire de la courbe traduisant l'évolution de la densité de courant en fonction du temps de chargement.

La désorption de l'hydrogène est réalisée ensuite pour déterminer le courant anodique qui définit la somme du courant d'oxydation de l'hydrogène et celui de la passivation de substrat. Par conséquent, la charge Qabs et la concentration C_H seront calculées en utilisant les équations 9 et 10, respectivement. La même démarche est suivie pour les différents temps d'exposition (30 min, 60 min, et 300 min) et pour l'acier revêtu avec les revêtements amorphes Al-Ti-W (0 % at, 11% at et 17% at).

Les valeurs des concentrations d'hydrogène absorbé (C_H) dans l'acier 100C6 sont présentées dans le tableau 4. Pour les différents temps d'exposition (30 min, 60 min, et 300 min), les valeurs C_H sont de l'ordre de grandeur similaire à celles reportées dans la littérature. Yan et al ont trouvé que la concentration de l'hydrogène absorbé par l'acier X70 et Mn17, après 2h d'exposition dans un environnement riche en hydrogène, est de l'ordre de 10^{-6} mol.cm^{-3} pour un courant cathodique appliqué qui varie entre 1 et 10 mA.cm^2. Gonzalez-Sanchez et al **[19]** ont étudié, avec la même technique, la concentration de l'hydrogène absorbé par l'acier X65 et X52, pour différents temps d'exposition (30 min, 1h, 2h, 4h, 8h). Les résultats montrent une augmentation de la concentration de l'hydrogène avec le temps d'exposition dont les valeurs restent proches de 10^{-6} mol.cm^{-3}. Ces résultats sont comparables avec ceux obtenus dans nos travaux confirmant une fiabilité de la technique ainsi que les essais et les résultats à analyser pour l'acier 100C6 revêtu par les alliages Al-Ti-(W).

Pour les différentes durées d'exposition et les différentes compositions de surface**,** le tableau 4 illustre les valeurs moyennes du courant cathodique (Ic), le temps d'exposition à la charge d'hydrogène (T_c), la charge associée à la passivation du film Qan.ref, la charge liée à la quantité calculée d'hydrogène créée (QHp), la charge qui défini la quantité d'hydrogène

absorbé (Qabs = QHp-Qdis), la concentation de l'hydrogène absorbée (C_H) et le coefficient d'efficacité de l'absorption de l'hydrogène (K). Pour assurer une bonne reproductibilité des résultats, chaque essai a été repété 3 fois et seule les valeurs moyennes ont été répresentées dans le tableau 4. Parmi les paramètres obtenus, la variation de QHp, C_H et du coefficient K en fonction du temps d'exposition à l'hydrogène, présentent des indices cohérents pour analyser la performance de différents échantillons chargés en hydrogène.

Tableau VI. 4: Valeurs des paramètres obtenus après un chargement électrochimique en hydrogène pour les différents temps d'exposition

	W (at %)	***T_c (min)***	***$<I_{cath}>$ (mA/cm^2)***	***$<Q_{an.ref}>$ (mA.s)***	***<QHp> (mA.s)***	***<Qdis> (mA.s)***	***<K> 10^3***	***$<C_H>.10^6$ (mol/cm^3)***
Substrat non-revêtu	***–***	*30*	- 4,9	5,16	8300,3	68,6	7,6	1,64
		60	-5		18313	45,5	2,2	1,04
		300	-5,7		100783	87,6	0,81	2,13
Substrat revêtu	***0***	*30*	-2,2	10,97	3600	30,19	5,34	0,49
		60	-2,2		7869,4	34,24	2,96	0,6
		300	-2,5		44939,7	85,7	1,66	1,93
	11	*30*	-2,4	3,65	3657.9	36,46	9,02	0,85
		60	-1,8		7817	25,65	2,83	0,57
		300	-3,5		50547	75,9	1,42	1,87
	17	*30*	-4,3	10,11	3545.9	24	3,94	0,36
		60	-4,3		13214	21,69	0,88	0,30
		300	-5,1		82456,4	81,4	0,86	1,844

La figure 10 présente l'évolution de la quantité d'hydrogène produite en surface de l'électrode de travail (échantillon) dans l'électrolyte NS4 lors de la polarisation cathodique à -2 V/ECS. Une augmentation progressive de la charge cathodique en fonction du temps d'exposition a été remarquée pour toutes les configurations d'échantillon. En effet, une tendance similaire a été observée pour les films minces, avec des quantités produites d'hydrogène moins importantes par rapport à l'acier nu. Cette évolution traduit une bonne homogénéité au niveau de la surface des matériaux testés. L'incorporation de tungstène dans l'alliage binaire Al-Ti conduit à une augmentation de la charge cathodique, traduisant l'impact de cet élément vis-à-vis des conditions thermodynamiques de la REH.

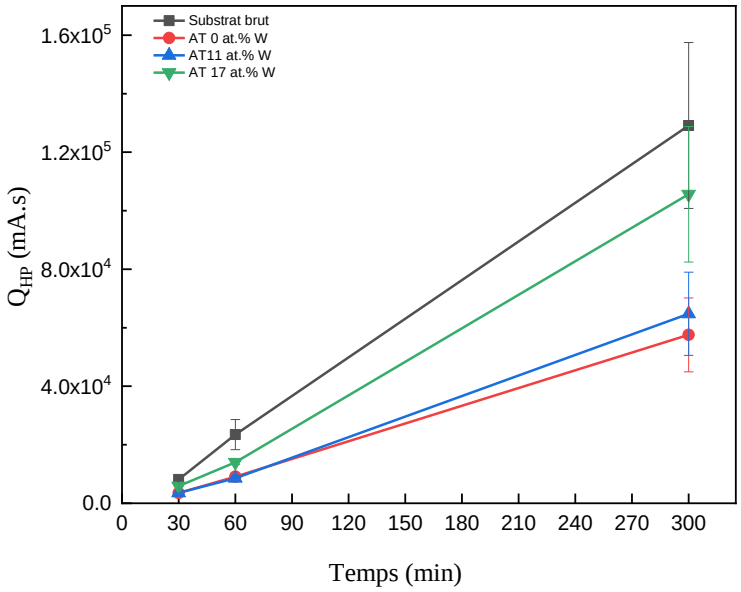


Figure VI. 10: Quantité d'hydrogène produit en subsurface de l'échantillon à différents temps de polarisation cathodique.

Pendant les 30 premières minutes de polarisation cathodique, la différence entre les quantités d'hydrogène créées pour tous les échantillons est minimale. La valeur la plus élevée est notée pour l'acier nu. Pour les films minces, il n'y avait pas de différence significative entre les valeurs obtenues. Après 60 min puis 5h de chargement cathodique, la différence entre les charges cathodiques devient de plus en plus importante. Les pentes liées à la progression de Qc en fonction de la durée d'exposition à l'hydrogène montrent que l'acier 100C6 non revêtu, ayant la pente la plus élevée, est le plus sensible à la réaction de l'évolution de l'hydrogène par rapport aux échantillons revêtus. L'incorporation de tungstène dans le revêtement

amorphe Al-Ti a rendu ce dernier plus sensible à la réaction d'évolution de l'hydrogène au voisinage de la surface métallique de l'échantillon. Cela a été conclu par l'augmentation au niveau de la pente après l'ajout de 11% at et 17% at de tungstène. Quelle que soit la composition du revêtement Al-Ti/Al-Ti-(W), les revêtements PVD ont réduit la susceptibilité du matériau face à la production de l'hydrogène.

Les résultats présentés dans la figure 10 sont compatibles avec ceux de la figure 8. En effet, les courbes de polarisation cathodique ont montré un comportement similaire des différentes surfaces, quel que soit le potentiel cathodique appliqué. En se référant à ces deux figures, on peut conclure que l'incorporation de l'élément W dans le film mince amorphe Al-Ti a conduit à une augmentation de sa conductivité électrique, d'où une vitesse de production de l'hydrogène plus importante, cependant la conductivité reste inférieure à celle de la surface d'acier nu. L'étude du comportement à la polarisation et les résultats présentés dans la figure 7 et 8 pourraient également être expliqués par la capacité de l'élément W à réactiver les surfaces de l'échantillon contenant des films passifs formés naturellement appelés "oxydes natifs". Ces films passifs constitués d'éléments à base d'aluminium et de titane peuvent limiter les réactions cathodiques en ralentissant l'échange électronique sur la surface de l'échantillon. L'étude de la corrosion des films minces Al-Ti-(W), évoquée dans les paragraphes précédents, a montré que l'ajout de l'élément W diminue sa résistance à la corrosion en destabilisant le film passif et en réactivant la surface du film mince.

La figure 11 montre une variation de la concentration d'hydrogène absorbé (C_H) dans l'acier 100C6 non revêtu et celui protégé par les revêtements AlTi-(W= 0 at% ; 11 at% et 17 at%) en fonction du temps de polarisation cathodique. La C_H absorbée dans l'acier non revêtu était plus élevée que celle obtenue dans les échantillons revêtus. Ceci pourrait être associé à un caractère partiellement barrière du revêtement qui limite alors la réaction d'absorption de l'hydrogène. La nature amorphe des dépôts pourrait limiter les sites de diffusion de l'hydrogène au sein du film.

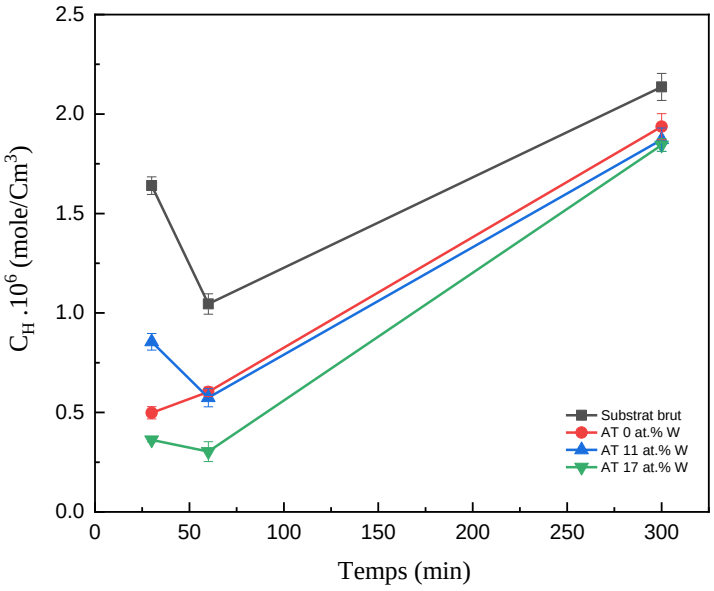


Figure VI. 11: Concentration en hydrogène absorbé par les substrats nus et revêtus à différents temps de polarisation cathodique.

Le film en couche mince amorphe Al-Ti a conduit à une diminution de la concentration en hydrogène absorbé (C_H) dont les valeurs évoluent de $0{,}5.10^{-6}$ mol/cm^3 à $1{,}9.10^{-6}$ mol/cm^3 avec l'augmentation du temps de charge de l'hydrogène. L'ajout de 17 at% d'élément W a réduit la concentration en hydrogène absorbé dans le système (revêtement/substrat) pour atteindre des valeurs évoluant de $0{,}36.10^{-6}$ mol/cm^3 à $1{,}84.\ 10^{-6}$ mol/cm^3 lors du chargement.

Comme remarqué dans la majorité des analyses précédentes, l'incorporation de 11 at% de W dans la matrice amorphe Al-Ti a montré un comportement particulier par rapport au chargement électrochimique d'hydrogène. Après 30 min d'exposition à l'hydrogène, la valeur de C_H dans l'acier revêtu avec AlTi-(11 at% W) est de $0.85.10^{-6}$ mol/cm^3, ce qui est supérieur à celle du revêtement AlTi. Cette particularité disparait avec le temps de polarisation cathodique. En effet, pour un chargement de 60 min et 300 min, les valeurs de C_H sont respectivement de $0{,}57.10^{-6}$ mol/cm^3 et $1{,}87.10^{-6}$ mol/cm^3. Ces valeurs restent inférieures à celles du C_H dans l'acier revêtu par AlTi. Ces résultats confirment l'apport de l'ajout de W sur la résistance des revêtements Al-Ti-W face à la diffusion de l'hydrogène. Cette singularité pourrait être expliquée par la différence au niveau de la topographie des différentes surfaces des films minces ; cela a été montré lors des analyses AFM. En effet, la rugosité de surface du film mince d'AlTi-(11 at% W) était deux fois plus élevée que celle de l'AlTi et de l'AlTi-(17

at% W). Par conséquent, pour le premier contact, lors des réactions d'évolution de l'hydrogène, les sites d'adsorption de l'hydrogène sont plus élevés, ce qui favorise une concentration d'hydrogène absorbé élevée pour les premiers temps d'exposition.

Le coefficient d'efficacité d'absorption de l'hydrogène (K), qui décrit l'état d'exposition des surfaces des électrodes de travail (échantillons) par rapport à la pénétration de l'hydrogène, est présenté en figure 12. Ce paramètre, calculé à l'aide de l'équation (11), a confirmé les résultats présentés dans la figure 11. Les valeurs de K sont faibles pour ce niveau de chargement cathodique. Dans le cas de l'acier 100C6, après 30 minutes de chargement, seule 0,9 % de la charge cathodique appliquée conduit à l'absorption d'hydrogène dans le substrat (RAH). Ceci est conforme aux résultats des travaux de thèse de W. Bedjou dans le cadre de dépôts électrolytiques de chrome. Dans ces travaux, lors de chargements électrolytiques du substrat en acier faiblement allié dans un bain simplifié simulant l'étape d'électrodéposition du film métallique, il montra que seulement 1% de l'hydrogène produit à l'interface lors de la polarisation cathodique était absorbé par le substrat **[25].** Lorsque la durée de chargement augmente, le coefficient K diminue probablement en raison d'une modification de l'état ou réactivité de surface lors de l'absorption de l'hydrogène dans le substrat.

Pour les films minces, on note que le coefficient K présente des faibles valeurs pour le revêtement contenant 17 at% de W. Sans tungstène dans le revêtement, le coefficient K présente des valeurs élevées ce qui indique un état sévère d'exposition à l'hydrogène avec des valeurs de $5{,}34x10^{-3}$, $2{,}96x10^{-3}$, et $1{,}66x10^{-3}$ pour les différents temps d'exposition (30 min, 60 min et 300 min) à l'hydrogène, respectivement. La valeur de K la plus élevée est de $9{,}02x10^{-3}$ correspondant au revêtement contenant 11 at% de W après 30 min de chargement et indiquant une exposition plus sévère due à sa topographie de surface (rugosité élevée) comme expliqué dans le paragraphe précédent.

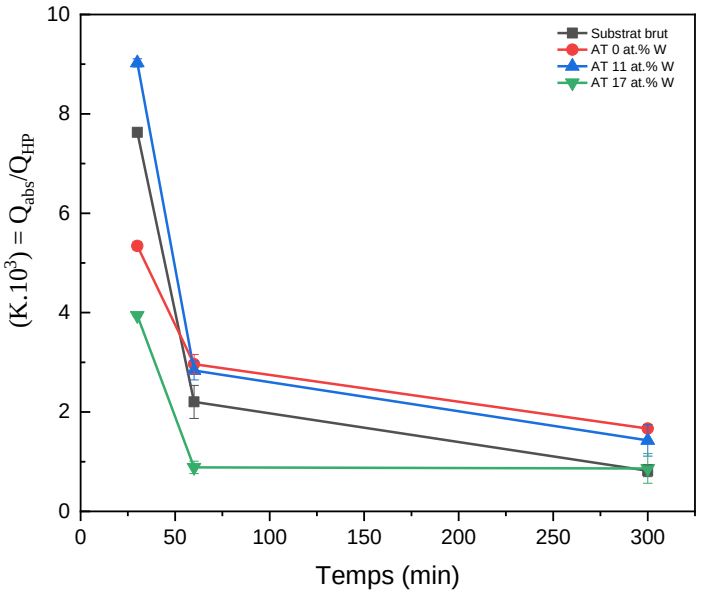


Figure VI. 12: Le coefficient K en fonction de différents temps d'exposition.

La performance du revêtement face à l'absorption de l'hydrogène peut être décrite par le facteur de réduction R qui est défini par l'équation (1).

La figure 13 montre l'évolution du facteur de réduction de l'hydrogène R en fonction de la teneur en W dans les films amorphes AlTi-(W) pour les différents temps de chargement en hydrogène. Nous constatons que l'ajout de W a conduit à améliorer le facteur de réduction R. Le facteur de réduction le plus élevé est de 69,7% correspondant au film contenant 17 at% de W après 30 min de charge et R le plus faible (9,36%) a été obtenu pour le film binaire après 5h de chargement électrochimique.

Pour tous les revêtements, le facteur R diminue de façon importante avec l'augmentation du temps d'exposition à l'hydrogène. Pour le revêtement $Al_{45}Ti_{38}W_{17}$, le R est passé de 69,7 % à 15,83 %. L'influence du temps d'exposition sur la concentration de l'hydrogène absorbé, en utilisant la même technique de chargement, a été étudiée par Yan et al **[18].** Ces travaux montrent qu'une augmentation au niveau du temps d'exposition génère une augmentation du courant cathodique et aussi la concentration d'hydrogène dans l'acier X70. D'autres paramètres peuvent influencer l'absorption de l'hydrogène dans le matériau tels que le pH de l'électrolyte et la densité de courant de chargement. Ces paramètres ont été fixés dans notre étude.

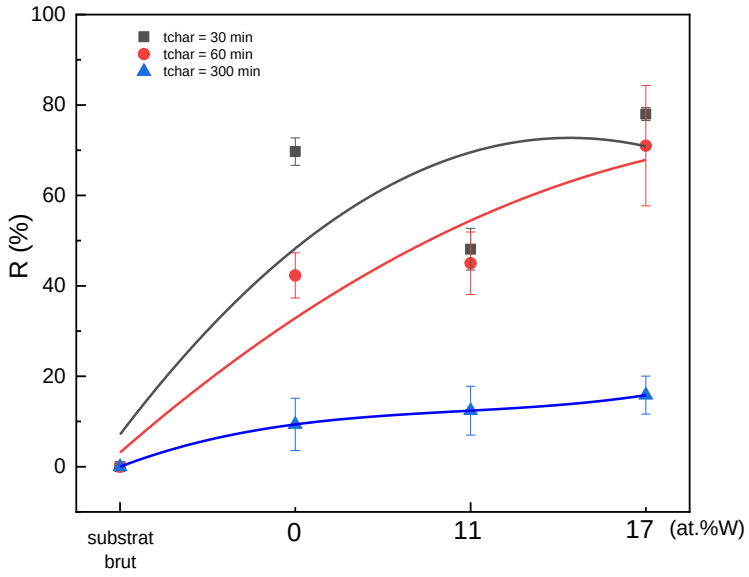


Figure VI. 13: Facteur de réduction R en fonction de la teneur en W pour les différents temps d'exposition

Dans notre étude, une augmentation de la concentration de l'hydrogène en fonction du temps d'exposition ne veut pas dire que l'hydrogène a atteint le substrat. En fait, des sites bloquants comme les interfaces créées lors de l'incorporation de tungstène (voir les analyses TEM dans chapitre 2) peuvent piéger une quantité de l'hydrogène absorbée par l'échantillon. D'autre part, la structure amorphe des revêtements PVD Al-Ti-(W) pourrait augmenter la solubilité de l'hydrogène tout au long de l'épaisseur de revêtement à travers la présence des micro-pores et défauts. Une analyse SIMS (spectrométrie de masse des ions secondaires), qui permet de déterminer le profil de la composition de l'hydrogène en fonction de l'épaisseur de l'échantillon revêtu avec les différentes compositions Al-Ti-(W), sera recommandée pour les prochaines analyses pour déterminer la localisation de l'hydrogène dans le revêtement et/ou le substrat métallique à protéger.

IV. Discussion

Les moyens techniques mis en disposition comme l'extraction à chaud et l'électrolyse de l'eau dans une cellule, nous ont permis d'étudier l'apport d'un revêtement PVD amorphe sur la protection de substrat métallique ainsi que l'apport d'un élément de dopage comme le tungstène en gardant la structure amorphe sur l'effet barrière du revêtement Al-Ti. Une étude expérimentale macroscopique basée sur la détermination de la quantité de l'hydrogène absorbé lors d'une exposition d'un échantillon dans des solutions riches en hydrogène a été menée. En l'absence de phases cristallines et défauts cristallins (dislocations, lacunes, joints de grains) représentant des sites classiques de diffusion et/ou piégeage de l'hydrogène (sites octaédrique et tetraédrique), le revêtement amorphe Al-Ti a réduit la quantité de l'hydrogène absorbé grâce à la morphologie dense du revêtement PVD (voir chapitre 2) ainsi que les éléments constituant ce revêtement qui possèdent une faible perméabilité telle que le titane **[26].** L'incorporation de W dans ce revêtement a amélioré en plus sa résistance face à l'absorption de l'hydrogène. Ceci n'est pas seulement par la réduction de la microporosité en augmentant la compacité de la micro-structure du revêtement et / ou la formation des nano-interfaces comme expliqué dans les chapitres précédents, mais aussi grâce à sa capacité en tant qu'élément chimique à diminuer la perméabilité d'hydrogène diffusible dans le matériau (le tungstène a la plus faible perméabilité par rapport aux autres éléments de transition **[26]**). Ces résultats sont compatibles avec ceux obtenus dans les travaux de Zhao et al qui ont étudié l'effet de l'incorporation de tungstène dans un acier faiblement allié par un processus de forgeage sur la fragilisation de ce dernier par l'hydrogène **[27]**. Dans leur étude, ils ont discuté de la réponse du matériau face à la diffusion de l'hydrogène par des analyses de désorption thermique (extraction à chaud) et aussi des essais de traction. Ils ont montré que l'ajout de tungstène a permis une diminution de la concentration d'hydrogène absorbé. Cependant, elle a généré une diminution notable de la ductilité du matériau, réduisant sa plasticité après l'ajout de 1% en masse de W. Cela a été expliqué par le changement de la microstructure lors de l'incorporation de tungstène dans l'acier avec l'apparition d'une nouvelle phase bainitique. Un changement au niveau de la taille des grains et la forme lamellaire de la bainite a été remarqué ainsi qu'une augmentation de la densité des dislocations. Ces paramètres ont modifié le phénomène de piégeage de l'hydrogène dans le matériau, d'où une réduction au niveau du transport des atomes d'hydrogène dans l'acier. Cela favorise la fragilisation de l'acier suite à deux mécanismes : la décohésion des liaisons métalliques (mécanisme HEDE

[28]) et l'amorçage des microfissures par la production d'une pression interne causée par la recombinaison de l'hydrogène (HIC). Pour éviter la modification du matériau de base par l'incorporation du tungstène et ses effets néfastes liés à la diminution de la ductilité du matériau, notre hypothèse est basée sur l'étude d'une solution pour protéger le matériau contre l'hydrogène sans modifier sa microstructure et de prouver l'importance du tungstène comme élément bloquant la diffusion de l'hydrogène par l'intermédiaire d'un revêtement PVD amorphe en couche mince. Cette hypothèse a été confirmée et les résultats montrent que malgré l'augmentation de la quantité d'hydrogène générée à la surface de l'échantillon avec l'augmentation de la quantité de W dans le revêtement, la concentration d'hydrogène absorbé a diminué. Ceci confirme qu'il est toujours difficile pour l'hydrogène de pénétrer une surface qui contient du W grâce à l'absence de sites de piégeage réversibles dans le revêtement.

Le facteur de réduction R calculé en utilisant les deux méthodes expérimentales a augmenté après l'introduction du W dans le revêtement et pour les différents temps d'exposition. Le revêtement contenant 17 at% de W (le revêtement $Al_{45}Ti_{38}W_{17}$) représente la meilleure composition pour limiter la sensibilité à l'hydrogène.

Le facteur de réduction du tungstène face à l'hydrogène a diminué avec l'augmentation du temps d'exposition pour atteindre 15 % après 5h de chargement en hydrogène sous polarisation cathodique, alors que le facteur R de ce même revêtement a atteint 69 % pour un chargement chimique. La grande différence entre les valeurs de R pour les deux modes de chargement est montrée dans la Fig 14. Ceci a été expliqué par la formation d'un film d'oxyde par les réactions de corrosion pendant le chargement chimique dans la solution de thiocyanate d'ammonium. Le film d'oxyde constitué par les éléments Al, Ti et W a joué un rôle de première barrière à l'hydrogène (réduisant d'une part la production d'hydrogène en surface et limitant l'absorption), où la diffusivité de l'hydrogène a été considérablement réduite.

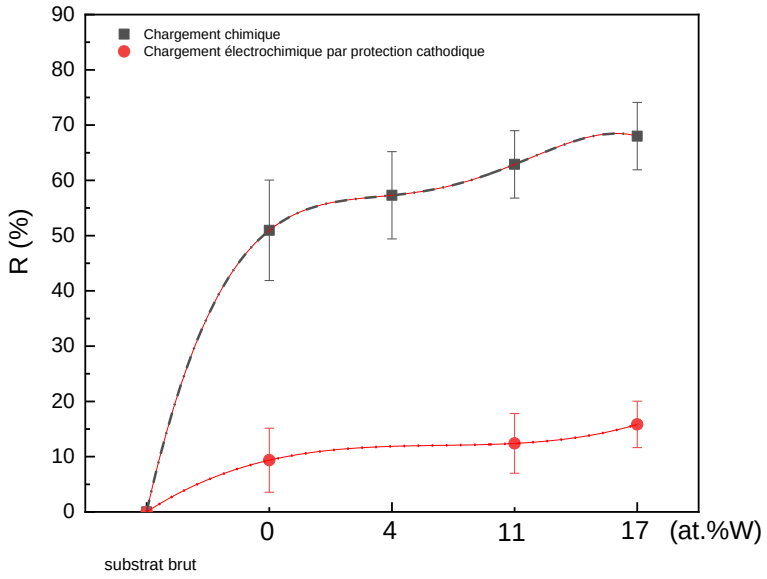


Figure VI. 14: L'évolution du facteur de réduction R en fonction de la teneur en tungstène pour les deux méthodes de chargement.

Pour mieux comprendre le mécanisme de diffusion de l'hydrogène dans l'acier à travers les revêtements Al-Ti-(W) et l'apport de l'ajout de W, la technique de perméation électrochimique ou bien gazeuse en utilisant deux cellules thermostatées **[29]** peut constituer une méthode adéquate. Les paramètres les plus importants seront déterminés comme le coefficient de diffusion, la concentration en sub-surface lors d'un chargement dans la première cellule et le coefficient de diffusion apparent en désorption. L'étape de désorption permettrait d'obtenir une estimation des concentrations d'hydrogène interstitiel et piégé réversiblement et irréversiblement lors d'une étape de désorption qui aura lieu dans la deuxième cellule. Il faut souligner cependant la difficulté d'adapter un modèle prévu sur un matériau homogène dans le cas d'un système composite (susbtrat-interface-revêtement).

V. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la performance des revêtements PVD amorphes Al-Ti-(W), élaborés sur l'acier 100C6, face à l'absorption de l'hydrogène ainsi que l'apport de l'ajout de tungstène sur cette performance. Deux méthodes ont été utilisées pour créer un environnement riche en hydrogène au voisinage de la surface de substrat méttalique revêtu ; un chargement chimique en milieu de thiocynate d'ammonium et un chargement électrochimique par une portection cathodique dans une solution aqueuse NS4.

Les résultats de chargement chimique par l'hydrogène des échantillons 100C6 revêtus ont montré une amélioration de leur comportement face à la diffusion d'hydrogène. La concentration d'hydrogène absrobée, déterminée par la technique d'extraction à chaud, a diminué jusqu' à 2,5 ppm pour un acier revêtu par le revêtement amorphe Al-Ti, après 5h d'exposition à l'hydrogène. Cela correspond à une réduction (R) de la quantité de l'hydrogène d'une valeur supérieur à 50% par rapport au substrat non revêtu. Le facteur de réduction a atteint 69% après l'incorporation de 17 % de tungstène pour une valeur de concentration d'hydrogène absorbé de 1,66 ppm. Ces valeurs élevées de R ont été expliquées par la formation de couches d'oxydes lors de chargement chimique qui pourraient jouer le rôle de premières barrières à l'adsorption, l'absorption et la diffusion de l'hydrogène.

Pour éviter la formation des couches d'oxydes et étudier seulement l'apport des revêtements Al-Ti et Al-Ti-(W) comme barrières à la diffusion de l'hydrogène, une protection cathodique a été appliquée pour la production de l'hydrogène par l'électrolyse dans une cellule contenant la solution NS4. La méthode analytique de calcul proposée par Yan a montré que la concentration de l'hydrogène absorbé par l'acier 100C6 a diminué après l'avoir revêtu par le binaire amorphe Al-Ti pour les différents temps d'exposition. L'apport de tungstène au niveau de l'amélioration du revêtement barrière a été confirmé ; l'incorporation de 17 %at de tungstène a réduit la quantité d'hydrogène absorbé jusqu'à 15 % par rapport au substrat non revêtu après une durée d'exposition de 5h.

Les résultats obtenus lors de l'incorporation de tungstène ont été expliqués par la réduction significative du taux de la porosité au sein du revêtement, comme évoqué dans le chapitre 2. Un facteur suceptible d'entrainer le piégeage de l'hydrogène, conduisant ainsi à une augmentation de la concentration de l'hydrogène dans le matériau.

Afin d'étudier l'efficacité réelle des revêtements Al-Ti-(W) comme barrière à l'hydrogène face au phénomène de fragilisation des aciers, des essais de traction sont recommandés [**30**] dans les prochaines études. L'élaboration des mêmes revêtements avec une autre configuration de travail (revêtement en multi-faces sur des éprouvettes de traction) est recommandée pour comprendre les mécanismes conduisant à la fragilisation du matériau.

VI. Références bibliographiques

[1] R. Antunes de Sena, I. Bastos, G. M. Platt, Theoretical and Experimental Aspects of the Corrosivity of Simulated Soil Solutions, ISRN Chemical Engineering, 2011.

[2] M. Ichiba, K. Takai, J. Sakai, Effects of Test Conditions on Corrosion Reactions and Hydrogen Absorption in Hydrogen Embrittlement Tests Using an Ammonium Thiocyanate Solution. ISIJ International, 2016, Vol. 56, 397-404.

[3] S. Ando and K. Yamakawa, Proc. Annual Meeting of JSME/MMD, 1991-A, Japan Society of Mechanical Engineers, Tokyo, 1991, 473.

[4] H. Fuji, T. Fujishiro, T. Hara, Effect of Ammonium Thiocyanate on Hydrogen Entry Behavior of Low Alloy Steel under Galvanostatic Cathode Charging. ISIJ International, 2021, Vol. 61, 1151–1158.

[5] T. Doshida, H. Suzuki, K. Takai, N. Oshima, T. Hirade, Enhanced Lattice Defect Formation Associated with Hydrogen and Hydrogen Embrittlement under Elastic Stress of a Tempered Martensitic Steel. ISIJ International, 2012, Vol.52, 198-207.

[6] A. Drexler, L. Vandewalle, T. Depover, K. Verbeken, J. Domitner, Critical Verification of the Kissinger Theory to Evaluate Thermal Desorption Spectra. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, Vol.46, 39590–39606.

[7] V. Nemanič, Hydrogen Permeation Barriers: Basic Requirements, Materials Selection, Deposition Methods, and Quality Evaluation. Nuclear Materials and Energy, 2019, Vol.19, 451–457.

[8] R.N. Parkins, W.K. Blanchard, B.S. Delanty, Transgranular Stress Corrosion Cracking of High-Pressure Pipelines in Contact with Solutions of Near Neutral PH. Corrosion, 1994, Vol.50, 394–408.

[9] A.C. Crossland, G.E. Thompson, C.J.E. Smith, H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, Formation of Manganese-Rich Layers during Anodizing of Al–Mn Alloys. Corrosion Science, 1999, Vol.41, 2053–2069.

[10] D. Guo, C.T. Kwok, A Corrosion Study on W-Cu Alloys in Sodium Chloride Solution at Different PH. Journal of Materials Science & Technology, 2021, Vol.64, 38–56.

[11] J.M. Costa, A.F. de Almeida Neto, Electrodeposition of Nickel-Tungsten Alloys under Ultrasonic Waves: Impact of Ultrasound Intensity on the Anticorrosive Properties. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, Vol.73, 105495.

[12] N. Padhy, S. Ningshen, U. Kamachi Mudali, Electrochemical and Surface Investigation of Zirconium Based Metallic Glass Zr59Ti3Cu20Al10Ni8 Alloy in Nitric Acid and Sodium Chloride Media. Journal of Alloys and Compounds, 2010, Vol.503, 50–56.

[13] M. Lagarde, A. Billard, J. Creus, X. Feaugas, J.L. Grosseau-Poussard, S. Touzain, C. Savall, Electrochemical Behavior of Ni W Alloys Obtained by Magnetron Sputtering. Surface and Coatings Technology, 2018, Vol.352, 581–590.

[14] N. Shakibi Nia, J. Creus, X. Feaugas, C. Savall, Influence of Metallurgical Parameters on the Electrochemical Behavior of Electrodeposited Ni and Ni–W Nanocrystalline Alloys. Applied Surface Science, 2016, Vol.370, 149–159.

[15] S.M. Bashi, N.F. Mailah, M.A. Mohd Radzi, Cathodic Protection System. In Proceedings. National Power Engineering Conference, 2003. PECon 2003. IEEE: Bangi, Malaysia, 2003, 366–370.

[16] P. Pedeferri, Cathodic Protection and Cathodic Prevention. Construction and Building Materials, 1996, Vol.10, 391–402.

[17] E. Akiyama, S. Li, Electrochemical Hydrogen Permeation Tests under Galvanostatic Hydrogen Charging Conditions Conventionally Used for Hydrogen Embrittlement Study. Corrosion Reviews, 2016, Vol.34, 103–112.

[18] M. Yan, Y. Weng, Study on Hydrogen Absorption of Pipeline Steel under Cathodic Charging. Corrosion Science, 2006, Vol.48, 432–444.

[19] J.A. González-Sánchez, J.L.R. Sil, O. Bilyy, L.R. Dzib-Pérez, Determination of subsurface of hydrogen content in the API X52 and API X65 pipeline carbon steels. Conference Proceedings: Problems of corrosion and corrosion protection of materials, Lviv, Ukraine, 2016, 301-306.

[20] J. Capelle, J. Gilgert, I. Dmytrakh, G. Pluvinage, Sensitivity of Pipelines with Steel API X52 to Hydrogen Embrittlement. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, Vol.33, 7630-7641.

[21] M.L. Doche, J.J. Rameau, R. Durand, F. Novel-cattin. Electrochemical behaviour of aluminium in concentrated NaOH solutions. Corrosion science, 1991, Vol.41, 805-826.

[22] F.Almeraya-Calderón, J.M. Jáquez-Muñoz, E. Maldonado-Bandala. Corrosion Resistance of Titanium Alloys Anodized in Alkaline Solutions. Metals, 2023, Vol.13, 1510.

[23] V.M. Cortez Alves de Oliveira, C. Aguiar, Corrosion Behavior Analysis of Plasma-assited PVD Coated Ti-6Al-4V alloy in 2 M NaOH Solution, Materials, 2017, Vol.20, 436-444.

[24] G.D. Sulka, P. Józwik. Electrochemical behavior of Ni3Al-based intermetallic alloys in NaOH, Intermetallic, 2011, Vol.19, 974-981.

[25] W. Bedjou. Caractérisation métallographique et fragilisation par l'hydrogène des revêtements de chrome issus de bains à base de chrome trivalent : Thèse de doctorat, la Rochelle Université, Juin 2022, 209.

[26] N.-E. Laadel, M. El Mansori, N. Kang, S. Marlin, Y. Boussant-Roux, Permeation Barriers for Hydrogen Embrittlement Prevention in Metals – A Review on Mechanisms, Materials Suitability and Efficiency. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, Vol.47, 32707-32731.

[27] J. Zhao, Z. Jiang, C.S. Lee, Effects of Tungsten on the Hydrogen Embrittlement Behaviour of Microalloyed Steels. Corrosion Science, 2014, Vol.82, 380–391.

[28] M.B. Djuki, G.M. Bakic, V.S. Zeravcic, A. Sedmak, B. Rajicic. The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion. Engineering Fracture Mechanics, 2019, Vol.216, 106528

[29] E. Koren, C.M.H. Hagen, D. Wang, X. Lu, R. Johnsen, J. Yamabe, Experimental Comparison of Gaseous and Electrochemical Hydrogen Charging in X65 Pipeline Steel Using the Permeation Technique. Corrosion Science, 2023, Vol.215, 111025.

[30] K. Shi, X. Meng, S. Xiao, G. Chen, H. Wu, C. Zhou, S. Jiang, P.K. Chu, MXene Coatings: Novel Hydrogen Permeation Barriers for Pipe Steels. Nanomaterials, 2021, Vol.11, 2737.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de ces travaux de thèse est de développer un nouvel alliage métallique en couche mince, une barrière à la diffusion de l'hydrogène et résistant aux milieux agressifs, en utilisant la technique PVD de pulvérisation cathodique. Un alliage amorphe à base d'aluminium et de titane a été élaboré avec succès sur l'acier 100C6. Ensuite, une incorporation progressive de tungstène dans cette matrice amorphe a été effectuée pour obtenir un ternaire Al-Ti-(W). En éliminant les défauts de cristallinité et les sites ordinaires de diffusion grâce à la structure amorphe du revêtement, la question à résoudre est comment l'incorporation de tungstène interviendra dans l'amélioration des revêtements barrières PVD en stabilisant la structure du matériau. Les travaux de recherche ont été réalisés en trois parties.

Pour la première partie, afin d'obtenir une morphologie dense, la configuration de travail ainsi que les paramètres expérimentaux pour l'élaboration de l'alliage binaire Al-Ti ont été fixés. Les conditions expérimentales pour obtenir une structure amorphe de revêtement ont été optimisées. Ensuite, une incorporation de tungstène a été effectuée jusqu'à une teneur de 17 % at, et l'alliage ternaire Al-Ti-(W) a conservé sa structure amorphe. Les caractérisations physico-chimiques pour étudier l'effet de l'incorporation du tungstène dans l'alliage amorphe Al-Ti ont montré les résultats suivants :

- Un état amorphe du ternaire Al-Ti-(W) a été mis en évidence par la diffraction des rayons X, la technique de diffraction électronique des zones sélectionnées (SAED) en utilisant la microscopie électronique en transmission (MET) et la technique de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).
- Une morphologie dense des revêtements sans macrofissures et avec une croissance homogène a été observée à l'échelle micrométrique par la microscopie électronique à balayage (MEB). A l'échelle atomique, l'incorporation de tungstène a créé certaines hétérogénéités avec une croissance périodique des revêtements présentant des nano-couches riches en tungstène et d'autres ne contenant pas de tungstène.
- Une augmentation de la stabilité thermique de la structure métastable des revêtements Al-Ti-(W) a été observée. Selon les analyses (DSC), l'incorporation de tungstène a entraîné une augmentation de la température de cristallisation, rendant le ternaire amorphe Al-Ti-(W) stable jusqu'à 633°C pour une incorporation de 17 % at. Par conséquent, l'ajout de tungstène a élargi les domaines d'application à haute température de ces alliages.

- ❖ Les propriétés mécaniques de l'alliage Al-Ti-(W) ont également été améliorées après l'incorporation de tungstène. D'une part, la dureté et le module d'élasticité des revêtements ont augmenté de 9,05 GPa à 9,35 GPa et de 117 GPa à 131,79 GPa, respectivement. D'autre part, les contraintes résiduelles ont évolué vers des contraintes de compression, confirmant une densification des revêtements due à une augmentation de la cohésion atomique grâce à l'ajout de tungstène.

- ❖ Les phases cristallines apparues au-dessus de la température de cristallisation ont été déterminées pour toutes les compositions Al-Ti-(W), montrant une formation puis une stabilisation d'une phase cristalline β-Ti-W en augmentant progressivement le pourcentage de tungstène incorporé dans le revêtement.

Une comparaison des propriétés physico-chimiques a été réalisée après le changement structurel des revêtements amorphes Al-Ti-(W) sous l'effet d'un traitement thermique.

- ➢ **Morphologie et microstructure :** une morphologie dense est maintenue, mais un changement au niveau de la microstructure a été remarqué, par rapport aux structures amorphes, avec l'apparition de grains de taille nanométrique déclarant un arrangement atomique pour former des phases cristallines γ-AlTi et/ou β-TiW, en fonction de la composition du revêtement Al-Ti-(W).
- ➢ **Propriétés mécaniques :** une amélioration des propriétés mécaniques des revêtements Al-Ti-(W) (dureté et module de Young) après cristallisation a été remarquée. Ceci peut être expliqué par la cohésion cristalline résultant de la germination, de la nucléation, puis de la coalescence des nano-cristallites qui s'arrangent pour former les phases γ-AlTi et β-TiW. Ces dernières sont plus compactes que la structure monophasée amorphe Al-Ti-(W), selon les calculs structuraux.
- ➢ **Topographie de surface :** les résultats et les images AFM montrent un changement au niveau de la topographie de surface après la cristallisation des revêtements Al-Ti-(W). Ceci se manifeste par l'augmentation de la rugosité de surface suite à la présence des défauts de cristallinité tels que l'apparition des dislocations et les joints de grains lors de la formation des phases cristallines.

Pour la deuxième partie, le ternaire Al-Ti-(W) développé par la technique PVD a été soumis à des essais de performance en matière de corrosion. Une étude approfondie a été menée pour analyser son comportement, en se concentrant sur deux approches : la première était l'effet de l'ajout de tungstène sur la performance du revêtement binaire amorphe Al-Ti. La deuxième consistait à étudier l'impact de modification structurelle après traitements thermiques sous vide. A travers des essais expérimentaux d'immersion à courte (1h) et à longue durée (72h) dans une solution saline NaCl **(**30 g. L^{-1}**)**, les résultats obtenus sont les suivants :

- L'évolution des potentiels d'abandon au cours du temps d'immersion (1h et 72h) montre la nature « cathodique » des revêtements ternaires amorphes Al-Ti-(W) utilisés pour protéger l'acier 100C6. Cette évolution spontanée des potentiels révèle que la composition Al-Ti-(W= 11 % at) est la plus noble par rapport aux autres.
- Les courbes de polarisation cycliques révèlent une passivation des revêtements ternaires Al-Ti-(W), dont la résistance à la corrosion localisée (par piqûration) augmente avec l'incorporation de tungstène. L'incorporation de 17% de W a amélioré la résistance à la piqûration ainsi que la densité de courant de passivation jusqu'à un potentiel forcé d'environ 700 mV / ECS.
- L'évolution de la résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion révèle une croissance pour les premières heures d'immersion pour les revêtements contenant du tungstène. Une valeur maximale de 2 $M\Omega.cm^2$ pour une concentration de 11% de W a été détectée grâce à la formation des couches de passivation protectrices et/ou au colmatage des défauts et la porosité existante dans le revêtement connecté au substrat métallique 100C6 par les produits de corrosion.
- Les spectres d'impédance électrochimique offrent une méthode efficace pour étudier comment les paramètres liés à la corrosion des substrats revêtus évoluent avec le temps d'immersion. A l'aide des diagrammes expérimentaux et modélisés de Nyquist et Bode, les résultats montrent des boucles capacitives plus importantes pour les revêtements contenant du tungstène. La résistance de l'électrolyte dans les pores et les défauts, Rpo, présente un indicateur significatif sur la taille moyenne de ces derniers et leur évolution en fonction du temps et de la teneur en tungstène. Les résultats montrent une augmentation au niveau de Rpo avec l'incorporation de tungstène, indiquant une densification des revêtements Al-Ti-(W) avec une valeur maximale de 46,90 $k\Omega.cm^2$, pour un dopage de 11 % at de tungstène après 8h d'immersion.

- Les relations entre l'état métallurgiques et la dégradation du substrat 100C6 revêtu ont été discutées. La croissance des revêtements Al-Ti-(W) en multicouches nanométriques et la quantité de tungstène dans l'alliage ternaire conduisent à un colmatage de la porosité par la création des interfaces et à une densification dans les zones riches en tungstène. Ces deux paramètres expliquent l'amélioration de la réponse des revêtements Al-Ti-(W) face à la corrosion du substrat.
- Les analyses RAMAN, effectuées après les essais d'immersion à courte et longue durées, ont montré une détection des produits de corrosion composés généralement d'oxo-hydroxydes de fer de type lépidocrocite à l'intérieur et au voisinage des piqûres. Cela explique la dégradation de l'acier 100C6 à travers la porosité ouverte dans le revêtement et/ou les piqûres qui se sont propagées vers l'interface substrat/revêtement.
- Les observations optiques et électroniques confirment les résultats obtenus. Une amélioration claire au niveau de la surface exposée a été remarquée avec l'augmentation de la quantité de tungstène dans le revêtement PVD. Cela a été interprété par la diminution de la taille moyenne des piqûres avec l'ajout de tungstène.
- L'effet de changement structural des revêtements Al-Ti-(W) sur leur réponse à la corrosion a été étudié. Les essais potentio-dynamiques montrent que les structures amorphes des revêtements Al-Ti-(W) sont plus résistantes que les structures cristallines face à la dégradation du substrat métallique par corrosion localisée. Cela a été expliqué par l'homogénéité des revêtements amorphes ainsi que l'absence de défauts de cristallinité. Cela favorise la formation d'une couche de passivation compacte et uniforme qui protège mieux le substrat contre la corrosion par piqûres.

Pour la troisième partie, les revêtements amorphes Al-Ti-(W) ont été exposés à l'hydrogène afin d'évaluer leur résistance à sa diffusion. L'impact de l'ajout de tungstène a été analysé à différents temps d'exposition et méthodes de chargement à l'hydrogène. Les résultats obtenus sont les suivants :

- Après un chargement chimique pendant 5h dans une solution de thiocyanate d'ammonium, la quantité d'hydrogène absorbée par l'acier revêtu a été mesurée par la technique d'extraction à chaud. Une réduction de la quantité d'hydrogène absorbée a été remarquée avec l'augmentation de la quantité de tungstène dans le revêtement. Un facteur de réduction d'hydrogène absorbé a atteint une valeur maximale de 69% pour un revêtement contenant 17 % at par rapport au substrat 100C6 non revêtu. Ces

résultats ont été expliqués par la formation des couches d'oxydes nanométriques lors du chargement chimique, qui jouent le rôle de première barrière à l'hydrogène intervenant dans le blocage de sa diffusion vers le substrat.

- Afin d'éviter la formation des couches d'oxydes sur les revêtements et étudier l'apport intrinsèque des revêtements ainsi que celui du tungstène dans la structure amorphe, une protection cathodique a été appliquée sur le substrat revêtu. Le chargement électrochimique par hydrogène a été réalisé dans un électrolyte (NS4) représentant un environnement réel à côté des canalisations de transport du gaz et de l'hydrogène. Les résultats révèlent une diminution du facteur de réduction de l'hydrogène par rapport au chargement électrochimique. L'ajout de tungstène a amélioré la performance du revêtement Al-Ti-(W) face à la diffusion de l'hydrogène. La concentration d'hydrogène dans le substrat revêtu a diminué de 15,83 % après 5h d'immersion par rapport à la concentration d'hydrogène absorbée dans le substrat 100C6 non revêtu pour une teneur de tungstène de 17 %. La quantité de l'hydrogène absorbée a augmenté avec le temps d'exposition pour toutes les compositions de revêtement Al-Ti-(W).
- Les résultats montrent que le tungstène a réduit la quantité d'hydrogène absorbée quel que soit le temps d'exposition. Cela s'explique par la densification des revêtements grâce à l'incorporation de tungstène, réduisant ainsi la porosité et les défauts à l'intérieur des revêtements, ce qui entraîne une diminution des chemins vers le substrat. Ces résultats confirment les hypothèses avancées dans d'anciens travaux de recherche, estimant que le tungstène peut bloquer la diffusion de l'hydrogène vers le substrat métallique en raison de sa faible perméabilité.

Les travaux réalisés durant cette thèse ouvrent des perspectives prometteuses pour l'avenir. Pour mieux comprendre les mécanismes de diffusion de l'hydrogène à travers les revêtements Al-Ti-(W) ainsi que leur performance comme des barrières, nous pouvons citer les propositions suivantes :

- **Les essais de perméation électrochimique** : une méthode très utile pour déterminer des valeurs concrètes sur le facteur de réduction des revêtements Al-Ti-(W) dans un milieu riche en hydrogène en utilisant la technique Devanathan-Stachurski. En plus, cette méthode nous permet de confirmer le caractère barrière des revêtements et son efficacité par le temps long que prend l'hydrogène pour traverser la membrane ou bien par une absence totale de diffusion.

- **Les essais de traction :** pour évaluer la susceptibilité des substrats revêtus avec les alliages Al-Ti-(W) à la fragilisation par hydrogène, les essais de traction peuvent être utiles pour déterminer à quel point les revêtements sont des barrières efficaces sous sollicitations mécaniques.
- **Une caractérisation SIMS:** une méthode précieuse de caractérisation physicochimique utilisée pour déterminer le profil de la répartition de l'hydrogène dans le matériau. Cette technique est recommandée pour déterminer le profil de l'hydrogène et son emplacement dans les revêtements amorphes Al-Ti-(W), et si la quantité d'hydrogène absorbée a été toute piégée dans le revêtement ou pas.

- **Etudier l'effet de changement structural :** l'effet du changement structural des revêtements amorphes Al-Ti-(W) après cristallisation sur la diffusion de l'hydrogène devrait être étudié. Une comparaison entre la performance des revêtements amorphes et cristallins ayant les mêmes compositions sera nécessaire pour comprendre le mécanisme de diffusion à travers deux structures différentes.

Dans les prochains travaux, nous proposons d'utiliser le revêtement dense Al-Ti-(W) comme une première barrière qui assure l'absence d'un contact direct entre l'hydrogène et le substrat. Ensuite, d'autres approches peut être appliquées telles que :

- Créer un maximum de défauts cristallins dans une deuxième couche PVD par l'élaboration d'un matériau qui se caractérise comme une barrière efficace à l'hydrogène, comme l'alumine.
- Intégrer une alternance entre des structures cristallines et amorphes pour un revêtement en multicouches, ce qui pourrait être particulièrement avantageux pour la gestion de l'hydrogène. Les zones cristallines pourraient servir à piéger l'hydrogène, tandis que les zones amorphes perturberaient sa diffusion par l'absence de sites classiques de diffusion.
- Diversifier la morphologie des revêtements PVD en contrôlant la pression pendant le processus de dépôt. Initialement, des revêtements d'épaisseur micrométrique seraient déposés à basse pression pour obtenir une morphologie dense. Ensuite, on augmente progressivement la pression jusqu'à l'apparition de croissance colonnaire. Cette zone de croissance colonnaire agirait comme un revêtement sacrificiel lors de la génération de contraintes dues à la recombinaison des atomes d'hydrogène dans l'espace entre les colonnes.

Annexes

1. La répétabilié des résultats Al-Ti-(W) sur le substrat métallique 100C6

➢ *Analyses par la DRX*

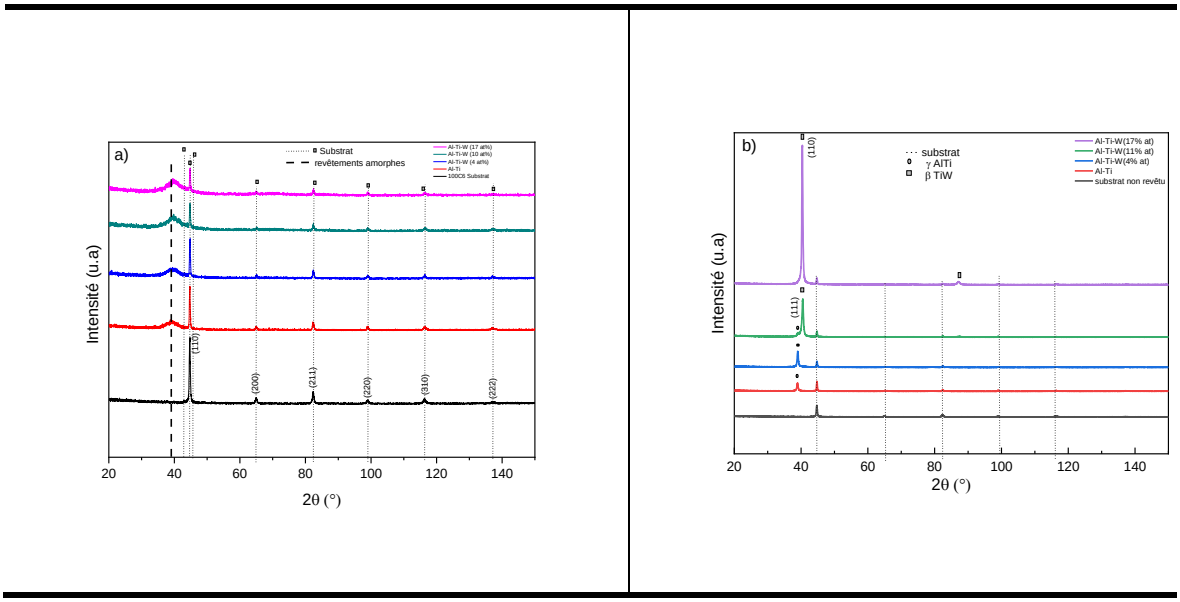


Figure 1 : Spectres de diffraction des DRX des revêtements PVD sur le substrat 100C6 : a) Al-Ti-(W) amorphes; b) Al-Ti-(W) cristallins

➢ *Analyses MEB*

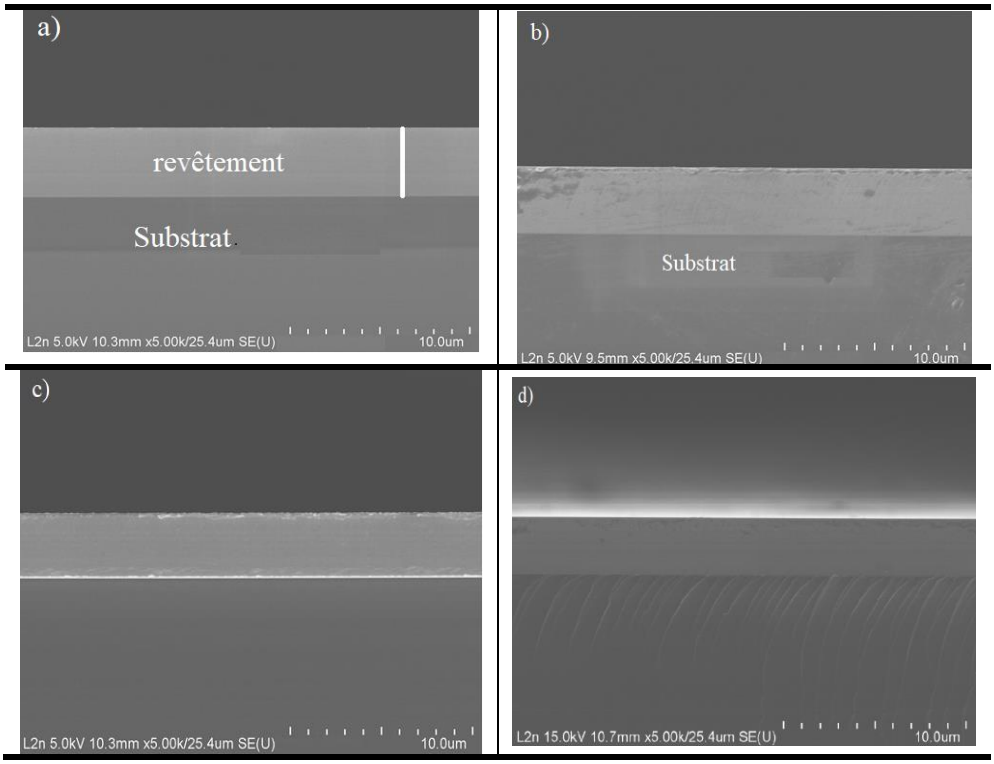


Figure 2 : Images MEB (Coupes transversales) des revêtements PVD Al-Ti-(W) amorphes décrivant la morphologie de Al-Ti-(W) utilisé pour les essais de corrosion

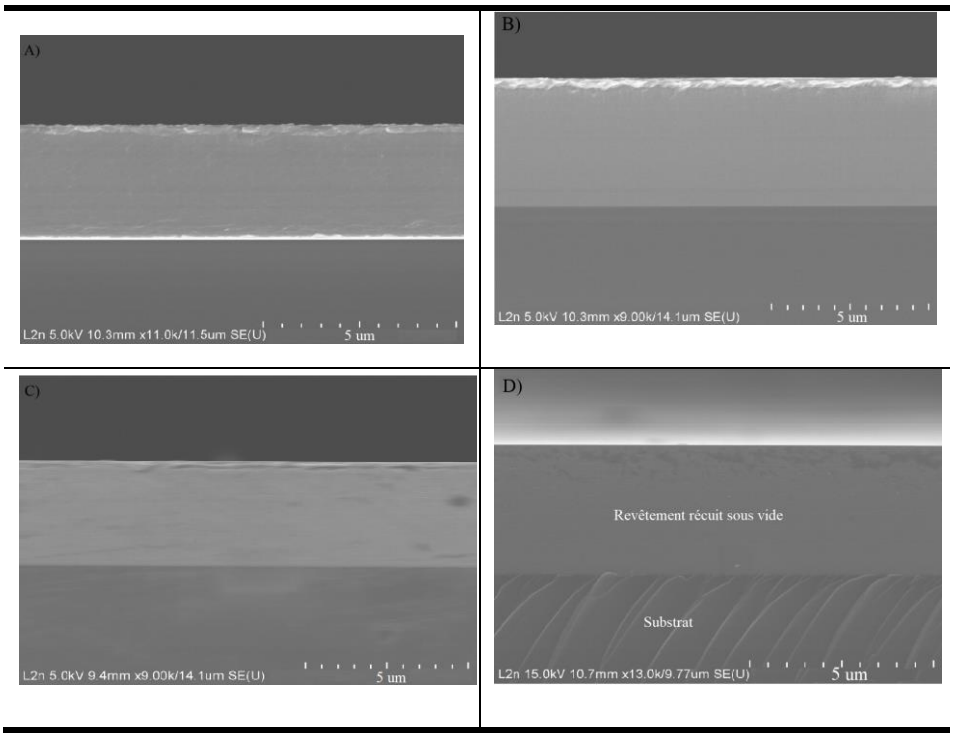
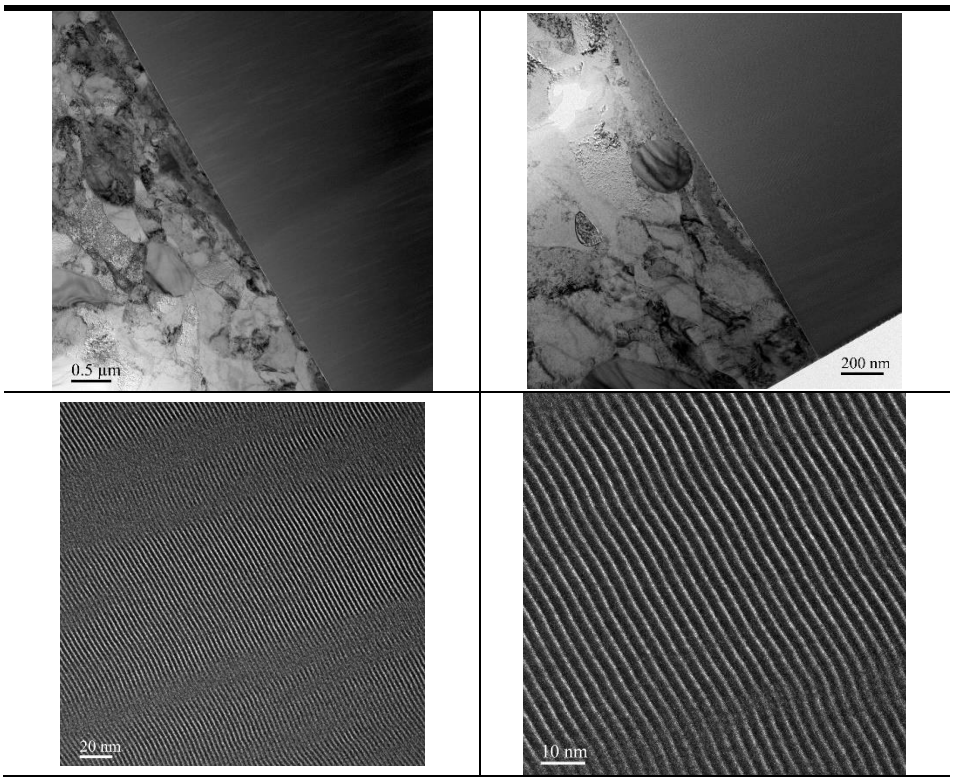


Figure 3 : Images MEB (Coupes transversales) des revêtements PVD Al-Ti-(W) après récuit décrivant la morphologie de Al-Ti-(W) utilisé pour les essais de corrosion

2. Images supplémentaires de MET (microscopie électronique de transmission)

- *Le revêtement Amorphe Al-Ti-W (17 %.at)*



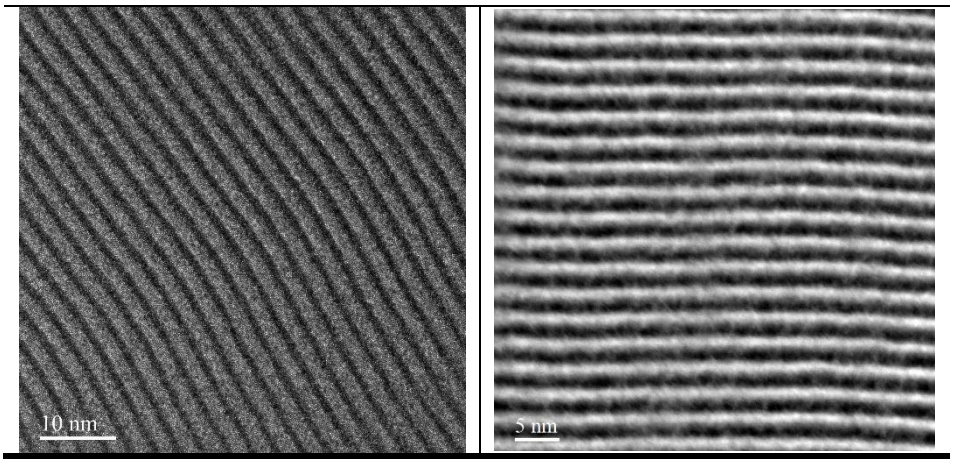
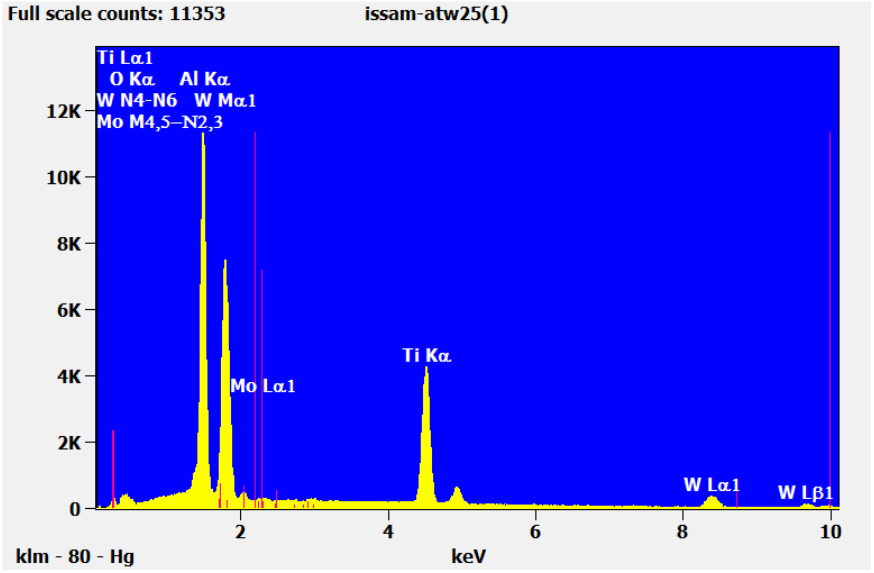


Figure 4 : Images MET (Coupes transversales) des revêtements PVD Al-Ti-(W) amorphes

❖ *La composition du revêtement amorphe Al-Ti-W(17 % at) : (une faible teneur en oxygène)*



Element Line	Net Counts	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error	Formula	Compnd %	Norm. Compnd%
O K	96	0.1	± 0.1	0.6	± 1.0	O	0.1	0.1
Al K	91087	19.4	± 0.1	44.0	± 0.4	Al	19.4	19.4
Ti K	56381	30.1	± 0.2	38.6	± 0.5	Ti	30.1	30.1
Mo L	690	0.4	± 0.1	0.2	± 0.1	Mo	0.4	0.4
W M	92063	50.0	± 0.3	16.7	± 0.2	W	50.0	50.0
Total		100.0		100.0			100.0	100.0

Issam LAKDHAR

Doctorat : Matériaux, Mécanique, Optique et Nanotechnologie

Année 2024

Un nouveau revêtement Al-Ti-(W) barrière à l'hydrogène, de bon comportement mécanique et électrochimique

Ces travaux de recherche visent à développer un nouveau revêtement en couche mince basé sur un alliage binaire Al-Ti qui agit comme une barrière contre la dégradation de l'acier dans des environnements corrosifs et contre la fragilisation par l'hydrogène. La technique de pulvérisation cathodique magnétron a été utilisée pour produire des alliages métalliques amorphes dans certaines conditions. La performance des revêtements amorphes dans des conditions environnementales agressives a été étudiée dans cette thèse. Nous avons étudié l'influence de l'incorporation d'un élément inhibiteur (le tungstène dans notre cas) sur les propriétés des revêtements PVD amorphes, ainsi que l'impact des changements structurels (cristallisation du revêtement) sur leur capacité à résister à la dégradation du substrat métallique. L'état métallurgique des alliages binaires et ternaires Al-Ti-(W) a été évalué. Une approche multi-échelle, incluant l'étude de la stabilité thermique des alliages, a été mise en œuvre. Le comportement électrochimique du revêtement développé a été examiné par des tests de corrosion, et sa perméabilité à l'hydrogène a été analysée. L'étude de la résistance à la corrosion a été menée dans un environnement salin. L'alliage Al-Ti-W a démontré un comportement prometteur en tant que barrière contre la diffusion de l'hydrogène, atténuant ainsi le risque de fragilisation de l'acier dans un environnement hydrogéné.

Mots clés : pulvérisation cathodique – protection cathodique – couches minces – verres métalliques – corrosion électrochimique – fragilisation par l'hydrogène.

Development of a Hydrogen Barrier Al-Ti-(W) Coating with Good Mechanical and Electrochemical Properties

The research aims at developing a new thin film based on an Al-Ti binary alloy that acts as a barrier against steel degradation in corrosive environments and hydrogen embrittlement. The magnetron sputtering technique was used to produce amorphous metal alloys under certain conditions. The performance of amorphous coatings under aggressive environmental conditions was studied in this thesis. We investigated the influence of incorporating an inhibiting element (tungsten in our case) on the properties of amorphous PVD coatings, as well as the impact of structural changes (crystallization of the coating) on its ability to resist degradation of the metal substrate. The metallurgical state of binary and ternary Al-Ti-(W) alloys was assessed. A multi-scale approach, which included studying the thermal stability of the alloys, was implemented. The electrochemical behavior of the developed coating was examined through corrosion tests, and its permeability against hydrogen was analyzed. The study on corrosion resistance was conducted in a saline environment. The Al-Ti-W alloy demonstrated promising behavior as a barrier against hydrogen diffusion, thereby mitigating the risk of steel embrittlement in a hydrogenating environment.

Keywords: physical vapor deposition – cathodic protection – thin films – metallic glasses – electrolytic corrosion – hydrogen embrittlement.

Thèse réalisée en partenariat entre :

Financé par l'Union européenne

utt UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE TROYES

Ecole Doctorale "Sciences pour l'Ingénieur"