



MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Thème

*Elaboration et Caractérisation d'un film Nanocristallin
réalisé par PVD, sur un alliage Base Titane en vue d'une
utilisation contre l'oxydation à haute température.*

Présenté par :
Melle SAIDI Nour El Houda

Dirigé par :
Dr. HAMDI Salah

Jury de la soutenance :

Pr. KHIARI Said	Président	MCB	Université Chadli Bendjedid-Al Tarf
Dr. KHELIFATI Fatima Zahra	Rapporteur	MCB	Université Chadli Bendjedid-Al Tarf
Dr. HAMDI Salah	Encadreur	MCB	Université Chadli Bendjedid-Al Tarf

Promotion : Juillet/2019

Remerciement

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

La première personne que nous tenons à remercier est notre encadrant Mr. **Hamdi Salah** Maître de conférence à l'université d'El-Tarf, pour l'orientation, la confiance, la patience qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port. Qu'il trouve dans ce travail un hommage vivant à sa haute personnalité.

Je remercie infiniment, la directrice de laboratoire de physico-chimie à l'université d'El-Tarf.

J'exprime mes remerciements à Mr. **Hafs Ali**, Maître de conférences à l'université d'El-Tarf, pour avoir effectué les essais des rayons X et les traitement thermique.

Je tiens à remercier Mr. **Khrissi Soufian**, qui m'a aidé les étapes de polissage.

Je tiens à remercier Mr. **Ben Slim** Maître de conférence à l'université d'Annaba, qui m'a aidé Dépôt physique en phase vapeur.

Je remercie Pr. **Khiari Said** pour avoir accepté de présider le jury de ce travail.

Je remercie Dr. **Khelifati Fatima Zahra** d'avoir examiné ce travail. Je lui suis reconnaissant d'avoir accepté de participer à mon jury.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribuées de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A ma grand-mère et mon grand-père, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A mes chers parents, pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

A mon frère Mohamed,

A ma sœur Ghezlan,

A mes tantes et mes oncles,

A mes très chères Sonia, kholoud, Lobna, Sabrina, Chahinez et nourhan,

A mes amis Manel, Somia, Rima, Sara, Imen, Lamis, Bouchra, Marwa,

Et en particulier à Mr. Azzouzi Ahmidet

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.

Nour El Houda

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure 1	Structure cristallographique du titane pur en fonction de la température	7
Figure 2	Classification des éléments	9
Figure 3	Microstructure de l'alliage TA6V utilisé	12
Figure 4	Différentes morphologies du TA6V en fonction du traitement thermique	13
Figure 5	Exemple de morphologie que l'on peut rencontrer dans l'alliage TA6V	14
Figure 6	Diagramme binaire Ti-Al	16
Figure 7	Diagramme d'équilibre Ti-V	17
Figure 8	Diagramme d'équilibre Ti-O	18
Figure 9	Coupe isotherme du diagramme ternaire (Ti-Al-V) a 800°C, 900°C et 1000°C	19
Figure 10	Polisseuse mécanique à double disque (Modèle : Labo. Pol-21, V=250t/min)	22
Figure 11	Leybold E-Beam Evaporated	24
Figure 12	La loi de Bragg	25
Figure 13	Principe de hkl	26
Figure 14	Diffractomètre de type (BRUKER - eco type D8 ADVANCE).	26
Figure 15	Microscope électronique à balayage	28
Figure 16	Le cycle thermique	29
Figure 17	Four Nabertherm de modèle P330	30
Figure 18	Couches d'oxyde naturel sur l'aluminium d'après VARGEL	39
Figure 19	Processus de croissance de couches : nucléation, croissance des îlots, coalescence des îles.	40
Figure 20	Etat de surface d'une cible de TA6V revêtu d'Al après évaporation (observation au MEB) à T° ambiante	42
Figure 21	morphologie de la surface de l'alliage Ti-6Al-4V revêtu d'une couche d'Aluminium, à la température ambiante	44
Figure 22	micrographies électroniques des coupes transverses de l'alliage Ti-6Al-4V revêtu d'un dépôt d'Aluminium, après oxydation dans l'air, à la température ambiante.	45
Figure 23	Diffractogramme X d'un échantillon TA6V revêtu Al à la température ambiante.	47
Figure 24	morphologie de la surface de l'alliage Ti-6Al-4V revêtu d'une couche d'Aluminium, après oxydation dans l'air pendant 24 heures à 600°C	47
Figure 25	micrographies électroniques des coupes transverses de l'alliage Ti-6Al-4V revêtu d'un dépôt d'Aluminium, après oxydation dans l'air, à la température de 600°C, avec analyse EDS	49
Figure 26	Diffractogramme X d'un film déposé sur un échantillon TA6V oxydé 24h à 600°C.	51
Figure 27	morphologie de la surface de l'alliage Ti-6Al-4V revêtu d'une couche d'Aluminium, après oxydation dans l'air	52

	pendant 24 heures à 800°C	
Figure 28	micrographies électroniques des coupes transverses de l'alliage Ti-6Al-4V revêtu d'un dépôt d'Aluminium, après oxydation dans l'air, à la température de 800°C, avec analyse EDS	53
Figure 29	Diffraction X d'un film Al déposé sur un échantillon TA6V oxydé 24h à 800°C.	55
Figure 30	Diffraction X d'un film Al déposé sur un échantillon TA6V à T° ambiante, oxydé 24h à 600°C, et oxydé 24h à 800°C.	56

Liste des tableaux

<i>Tableaux</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableaux 1	classification des éléments d'adition d'alliage de titane	8
Tableaux 2	Propriétés physiques de l'alliage	11
Tableaux 3	Caractéristiques principales des différents types d'alliages de titane	15

Sommaire

Introduction générale.....	2
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Etude du substrat : Le titane et ses alliages

I.1. Introduction	6
I.2. Le titane et ses alliages	6
I.2.1 Le titane pur	7
I.2.2 Les classifications des éléments d'addition	9
I.3. Présentation de l'alliage de titane étudié TA6V	10
I.3.1 Généralités	10
I.3.2 Les diverses morphologies de TA6V après traitement thermique	12
I.3.3 Les principaux avantages et inconvénients des alliages de titane	15
I.3.4 Les diagrammes de phases des systèmes binaires : Ti-Al, Ti-V, Ti-O, et ternaire Ti-Al-V	16
I.3.4.1 Diagramme binaire Ti-Al	16
I.3.4.2 Diagramme binaire Ti-V	17
I.3.4.3 Diagramme binaire Ti-O	17
I.3.4.4 Diagramme binaire Ti-Al-V	18
I.4. Principaux domaines d'utilisation du titane et de ses alliages	19

Chapitre II : Matériaux & Techniques Expérimentales

II.1. Matériaux étudiés	21
II.2. Présentation des échantillons	21

II.3. Technique d'élaboration des revêtements	22
II.3.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	22
II.4. Technique de caractérisation	24
II.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)	24
II.4.1.1 Principe	24
II.4.1.2 Les conditions expérimentales	26
II.4.3 Microscope électronique à balayage (MEB)	27
II.5. Traitement thermique	28
<i>Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'un dépôt d'aluminium réalisé par PVD sur l'alliage base Titane TA6V Comportement à haute température</i>	
III.1. Elaboration des revêtements et caractérisation des dépôts.....	32
III.1.1 Introduction	32
III.2. Principaux types de revêtements métalliques	32
III.2.1 Dépôts chimiques en phase vapeur	33
III.2.2 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	34
III.3. Généralités sur la corrosion d'Aluminium	36
III.4. Elaboration des revêtements et caractérisation métallographique des dépôts .	39
III.4.1 Elaboration des revêtements.....	39
III.4.2 Mécanismes physiques de formation d'une couche mince	40
III.4.3 Revêtement réalisés	41
III.5. caractérisation par MEB des revêtements d'Aluminium sur l'alliage TA6V et comportement des dépôts à haute température	43
III.5.1 Effet du dépôt d'Aluminium sur le substrat TA6V, à l'ambiante	43

III.5.2 Effet des dépôts d'Aluminium sur le substrat TA6V, oxydés 24h à 600°C sous air	47
III.5.3 Effet des dépôts d'Aluminium sur les substrats TA6V, oxydés 24h à 800°C	51
III.6. Conclusion	57

Chapitre IV : Conclusions Générales et Perspectives

Conclusion générales et perspectives	59
Bibliographiques	62

Introduction Générale

Les propriétés des alliages de titane (telle que la biocompatibilité, la légèreté, une faible densité, une excellente résistance à la corrosion et un faible module d'élasticité) ont rendu ce matériau très intéressant pour plusieurs applications technologiques et médicales. Les alliages de titane sont largement utilisés dans plusieurs domaines comme : les turboréacteurs, les turbines à gaz, les réacteurs chimiques, les moteurs de véhicule de sport ou de course, les articles de sport, l'horlogerie, le biomédical, le génie alimentaire et pharmaceutique, la lunetterie et le bâtiment.

Une grande partie des propriétés favorables des alliages de titane résultent de la présence de la couche d'oxyde superficiel. Cette couche d'oxyde grandit spontanément sur la surface pendant l'exposition à l'air. L'excellente inertie chimique, la résistance à la corrosion et la biocompatibilité du titane et de la plupart de ses alliages sont due à la stabilité chimique et à la structure du film d'oxyde de titane à sa surface.

Cependant, à haute température, leur oxydation conduit, sous la couche d'oxyde, à la formation d'une couche enrichie en oxygène avec un gradient de concentration de la surface vers le cœur du matériau. Cette zone voit ses propriétés mécaniques changer. Il en résulte une modification du matériau et un changement de leurs propriétés fonctionnelles mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, ou autres. Pour atténuer cet endommagement causé par l'emploi de ce matériau, notamment à haute température, il faut envisager le recours à un traitement ou un revêtement de surface.

La création d'alliages résistants à l'oxydation tout en conservant leurs propriétés mécaniques ne semble pas devoir intervenir à brève échéance. C'est pourquoi la solution de revêtements protecteurs émerge comme l'une des plus simples et efficaces solutions, et nombreux travaux de recherche portent actuellement sur le développement de matériaux métalliques réfractaires capables non seulement de résister aux sollicitations mécaniques mais également à la corrosion à haute température dite « sèche ».

Ce travail est une étude sur la protection de l'alliage de titane TA6V contre l'oxydation à des températures supérieures à celles habituellement utilisées. Une voie a été utilisée pour améliorer la résistance à l'oxydation. Elle consiste à protéger l'alliage par des barrières de

diffusion telles que des revêtements d'oxyde (Cr_2O_3 et Al_2O_3) ou des multicouches métal/céramique pour remédier au caractère fragile des films céramique. Il a été montré que les couches d'oxyde (Cr_2O_3 et Al_2O_3) sont généralement nanocristallines (parfois partiellement amorphes) et sont de bonnes barrières de diffusion tant qu'elles ne sont pas fissurées. L'effet bénéfique de l'incorporation d'un élément, peut s'expliquer par un blocage de la diffusion des ions Ti et Al vers l'extérieur, par les ions revêtement lorsqu'ils sont dispersés à l'interface métal-oxyde et dans les joints de grains. L'amélioration de la résistance à la corrosion a aussi été observée dans le cas des revêtements monocouches et multicouches et particulièrement dans le cas des multicouches Cr/ Cr_2O_3 . Les couches métalliques accommodent les contraintes et jouent le rôle de réservoir à Cr_2O_3 . Cependant, la durée de vie de ces multicouches est faible pour des températures supérieures à 700°C , car différents phénomènes favorisent la fissuration et la décohésion de ces revêtements.

Le présent travail de thèse, ayant pour thème la protection des alliages de titane contre l'oxydation à haute température par des traitements de surface adaptés, se scinde en trois chapitres.

Le premier chapitre expose une étude bibliographique portant sur le titane et ses alliages. En particulier sont présentés : Le titane et ses alliages, classification des alliages de titane, présentation de l'alliage utilisé TA6V, les morphologies de l'alliage étudié, les diagrammes de phases et, pour finir, les principaux domaines d'emploi.

Le second chapitre de ce travail est consacré à la présentation du matériau et les revêtements étudiés (nature et méthodes d'élaboration des échantillons métalliques utilisés) ainsi qu'aux différentes techniques expérimentales de caractérisation microstructurale et chimique introduites d'un point de vue théorique et expérimental.

Le chapitre trois s'articule sur la réalisation par PVD d'un revêtement à base d'Aluminium, susceptible d'améliorer la résistance à l'oxydation du substrat TA6V. Les films sont caractérisés d'un point de vue microstructural et chimique, utilisant plusieurs techniques (PVD, Traitement thermique, DRX, ...etc.).

Introduction générale

Enfin une conclusion générale résumera les résultats obtenus lors de cette étude et les perspectives d'améliorer le comportement de cette catégorie d'alliages contre l'oxydation à haute température.

CHAPITRE I

Etude du substrat : Le titane et ses alliages

I.1. Introduction

I.2. Le titane et ses alliages

I.2.1 Le titane pur

I.2.2 Les classifications des éléments d'addition

I.3. représentation de l'alliage de titane étudié TA6V

I.3.1 Généralités

I.3.2 Les diverses morphologies de TA6V après traitement thermique

I.3.3 Les principaux avantages et inconvénients des alliages de titane

I.3.4 Les diagrammes de phases des systèmes binaires : Ti-Al, Ti-V, Ti-O, et ternaire Ti-Al-V

I.3.4.1 Diagramme binaire Ti-Al

I.3.4.2 Diagramme binaire Ti-V

I.3.4.3 Diagramme binaire Ti-O

I.3.4.4 Diagramme binaire Ti-Al-V

I.4. Principaux domaines d'utilisation du titane et de ses alliages

I.1 Introduction :

Découvert pour la 1^{ère} fois en Angleterre en 1790 par William GREGOR [1], le titane (neuvième élément dans l'ordre d'abondance dans l'écorce terrestre) n'a réellement connu un essor industriel que vers les années 50 [2].

Le titane représente 0,6% de la croûte terrestre et se classe 4^{ème} des métaux les plus abondants après le fer, l'aluminium et le magnésium [3].

C'est un métal de transition du groupe IV, période 4 dans le tableau périodique des éléments, avec un numéro atomique 22. Comme tous les métaux de transition, le titane remplit progressivement une sous-couche électronique (d) en dessous d'une sous-couche (s) saturé conformément à la règle de Klechkowski (Ti : Titane : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$). Il peut ainsi former des ions avec une grande variété d'états d'oxydation (Monoxyde de titane TiO, trioxyde de dititane Ti_2O_3 , dioxyde de titane TiO_2 , trioxyde de titane TiO_3)
Sa température de fusion de l'ordre de 1670 °C et sa masse volumique de l'ordre de $4.6g/cm^{-3}$.

Les caractéristiques générales du titane sont : haute résistance, faible densité, et bonne résistance à la corrosion [1].

Le titane est utile dans les applications chimique, biomédicale, et surtout le domaine de l'aéronautique où l'optimisation de masse est un objectif majeur [1].

Le titane est un élément de transition à densité basse et à point de fusion élevé [4].

I.2 Le titane et ses alliages :

Le titane dit commercialement pur, est en réalité un alliage avec un maximum de 1% d'autres atomes. Son point de fusion est de 1668°C à l'état pur, il est siège de transformation allotropique de type martensitique au voisinage de 882 °C (température de transition $\alpha \rightarrow \beta$, appelée transus β) :

- En dessous de cette température, la structure cristallographique est hexagonale pseudo-compacte, elle est appelée α .

- Au-dessus de cette température la structure cristallographique est cubique centrée, elle est appelée β .

I.2.1 Le titane pur :

Le titane pur est un métal de la colonne IVB de la classification périodique des éléments.

Il est siège de transformation allotropique de type martensitique au voisinage de 882 °C (température de transition $\alpha \rightarrow \beta$, appelée transus β) (Figure 1) :

- En dessous de cette température, la structure cristallographique est hexagonale pseudo-compacte, elle est appelée α .

- Au-dessus de cette température la structure cristallographique est cubique centrée, elle est appelée β .

La phase α : la phase alpha c'est une phase stable à température ambiante. Elle est de structure cristalline de type **hexagonale pseudo compacte** avec les paramètres suivant :

$$a_{\alpha} = 0.298 \text{ nm} \quad c_{\beta} = 0.462 \text{ nm} \quad \text{et le rapport } c/a = 1.587 \text{ [5].}$$

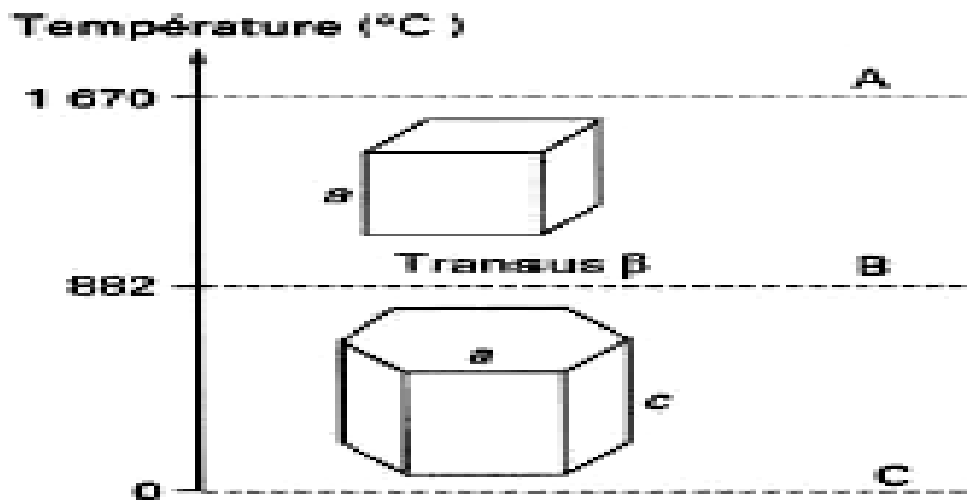


Figure 1 : Structure cristallographique du titane pur en fonction de la température [6].

- A: Etat liquide,
- B: Phase β cubique centrée ($a=0,332 \text{ nm}$),
- C: Phase α hexagonal pseudo-compacte ($a=0,295 \text{ nm}$, $c=0,4682 \text{ nm}$, $c/a=1,587$) [6].

La phase β : la phase beta : c'est une phase stable à haute température. Elle est de structure cristalline de type **cubique centrée** avec le paramètre de maille : $a_{\beta} = 0.332 \text{ nm}$, et son module d'Young est plus faible que celui de la phase α [5].

Le titane pur est le siège d'une transformation allotropique, de type martensitique au voisinage de 882 °C. La température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ est appelée transus β (T_β). Elle est évidemment variable selon les différents éléments d'addition formant les différents types d'alliage de titane.

Les éléments d'addition du type α -gène ont tendance à augmenter la valeur de ce transus β contrairement aux éléments de type β -gène qui diminuent cette dernière (Tableau 1).

Caractère		Insertion	Substitution
α-gènes		O, N, B, C	Al
β-gènes	Isomorphe		No, V, Nb, Ta
	Eutectoïde	H	Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, W, Co, Ag, Au, Si
Neutres			Sn, Zn

Tableau 1 : classification des éléments d'addition d'alliage de titane [7].

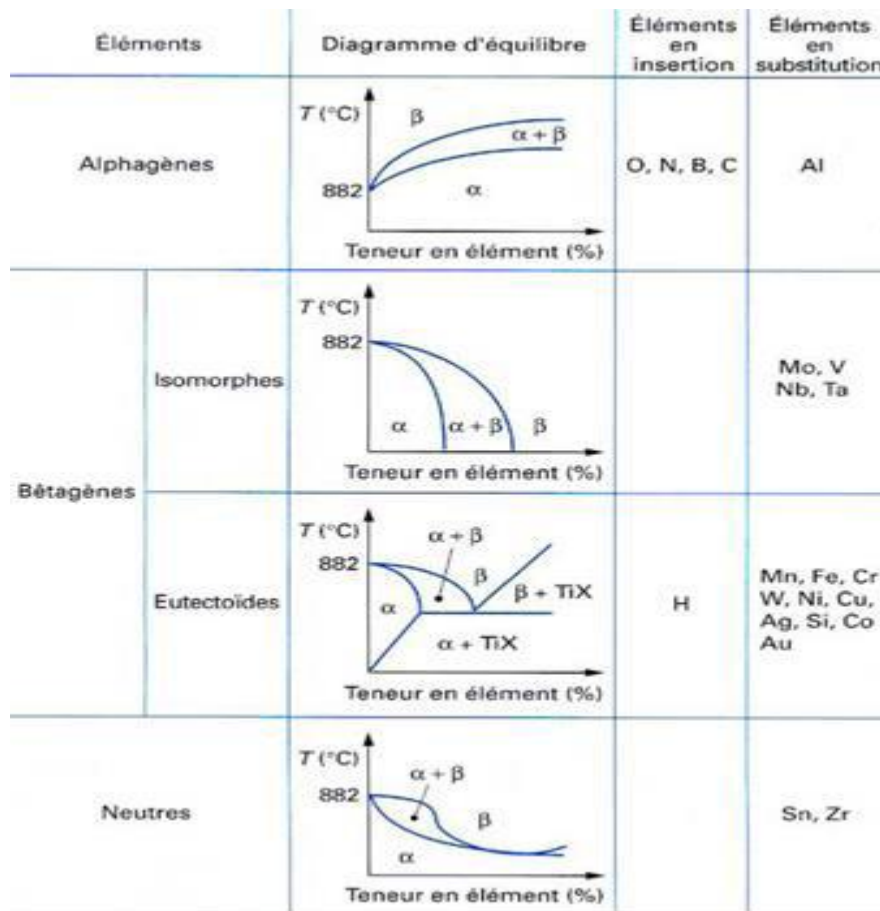


Figure 2 : Classification des éléments [7].

I.2.2 Les classifications des éléments d'addition :

A température ambiante, les alliages de titane sont classés en trois familles (Figure 2) :

- **Classe α** : composé 100% de phase α à 20 °C.
- **Classe β** : composé 100% de phase β à 20°C.
- **Classe ($\alpha+\beta$)** : proprement dit, composé mixte réparties en trois catégories :
 - **Quasi α** : possédant très peu de la phase β stable et proche des alliages α .
 - **$\alpha + \beta$** : par refroidissement ultrarapide donne une phase métastable, dont la teneur de la phase β , est comprise entre 5% et 20%.
 - **Quasi β** : comprenant très peu de la phase α et proche de la catégorie des alliages β , teneur en phase β comprise entre 20% et 35% [7].

I.3 Présentation de l'alliage de titane étudié (TA6V) ou grade 5 :

I.3.1 Généralités :

L'alliage de titane dénommé TA6V a été largement étudié et représente à lui seul 50 % du marché de tonnage de titane dans le monde. À ce jour, aucun autre alliage de titane ne menace sa position dominante. L'industrie aérospatiale représente plus de 80% de cette utilisation. Contrairement au T40, le TA6V est plus propice au formage à chaud. Il a été développé au début des années 1950 aux Etats-Unis, à l'Institut de Technologie de l'Illinois. Plusieurs raisons expliquent son succès :

- 1) Le bon compromis entre résistance mécanique et ténacité, en plus de sa faible densité et de son excellente résistance à la corrosion.
- 2) le bon équilibre de ses propriétés par rapport aux autres alliages. De ce fait, il est le plus développé et testé dans la mesure où il est très utilisé dans l'industrie aéronautique.

Il est utilisé également dans d'autres domaines d'application (industrie chimique, aérospatiale, biomédicale ...). Le Tableau 2 résume quelques unes de ses propriétés physiques [8].

Propriété	Valeur
Numéro atomique	22
Masse atomique(g)	47,9
Masse volumique (kg /m ³)	4430
Température de transformation allotropique (°C)	882
Température de fusion (°C)	1670
Température d'ébullition (°C)	3535
Susceptibilité magnétique (cm ³ . g ⁻¹)	3,2. 10 ⁻⁶
Coefficient de dilatation linéaire à 25 °C (K ⁻¹)	8,5. 10 ⁻⁵
Module d'élasticité (MPa)	110000
Dureté (Hv)	300-400
Modules d'Young (GPa)	110-140
Limite d'élasticité (MPa)	800-1100
Résistance maximale à la traction (MPa)	900-1200
Elongation à la rupture (%)	13-16
Ténacité (MPa √m)	33-110
Coefficient de Poisson	0.33
Conductivité thermique (W. m ⁻¹ . K ⁻¹)	16,7
Capacité thermique massique (J. kg. K ⁻¹)	522.5
Température de transformation allotropique (°C)	995
Chaleur spécifique 20–100 °C (J/kg K)	580

Tableau 2 : Propriétés physiques de l'alliage TA6V [9].

La composition chimique de cet alliage est de 6% en masse d'aluminium et 4% en masse de vanadium ainsi que d'éléments résiduels (0,25% de Fer et 0,2% d'oxygène). A température ambiante, le TA6V est biphasé (α (hcp) + β (bcc)) avec un très faible pourcentage de phase β . L'aluminium améliore la résistance mécanique et la tenue au fluage, mais son pourcentage est limité à 7% pour éviter des précipitations locales de phase Ti_3Al fragilisant. Le vanadium améliore la ductilité mais diminue la tenue à l'oxydation. Compte tenu de ses

éléments d'alliage, la température de transus β de l'alliage TA6V est d'environ 1000 °C (e.g. 995°C). La microstructure de l'alliage dépend des traitements thermiques appliqués [8].

La microstructure de l'alliage utilisé, révélée par une attaque chimique de quelques secondes au réactif de Kroll*, est montrée Figure 3 [10]. Il présente une structure équiaxe avec une proportion très importante de phase α (95%). Le diamètre des grains de la phase α varie de 5 à 10 μm .

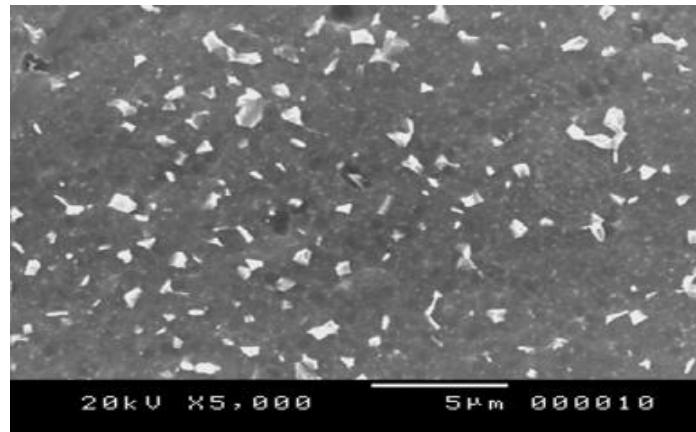


Figure 3 : Microstructure de l'alliage TA6V utilisé [10].

I.3.2 Les diverses morphologies du TA6V après traitement thermique :

Différentes microstructures sont obtenues par traitement thermique selon le domaine à partir duquel l'alliage est refroidi et selon la vitesse de refroidissement employée (Figure 4) :

Si cet alliage est lentement remis en solution dans le domaine β puis refroidi, la structure sera lamellaire ou aciculaire et l'épaisseur des lamelles sera fonction de la vitesse de refroidissement (Figure 4 & Figure 5).

Si l'alliage est mis en solution dans le domaine β , et refroidi par une trempe énergétique, la phase β subit une transformation martensitique conduisant à la formation de la phase α' (Figure 5 a). La phase martensitique a la même composition chimique que la phase β et sa structure cristalline est hexagonale pseudo-compacte. Ses paramètres cristallins sont très proches de ceux de la phase α : $a_{\alpha'}$ est pratiquement identique à a_{α} alors que $c_{\alpha'}$ est légèrement plus petit que c_{α} . Des valeurs de températures de début M_s et de fin M_f de transformation martensitique ont été rapportées respectivement égales à 780 et 650°C [6].

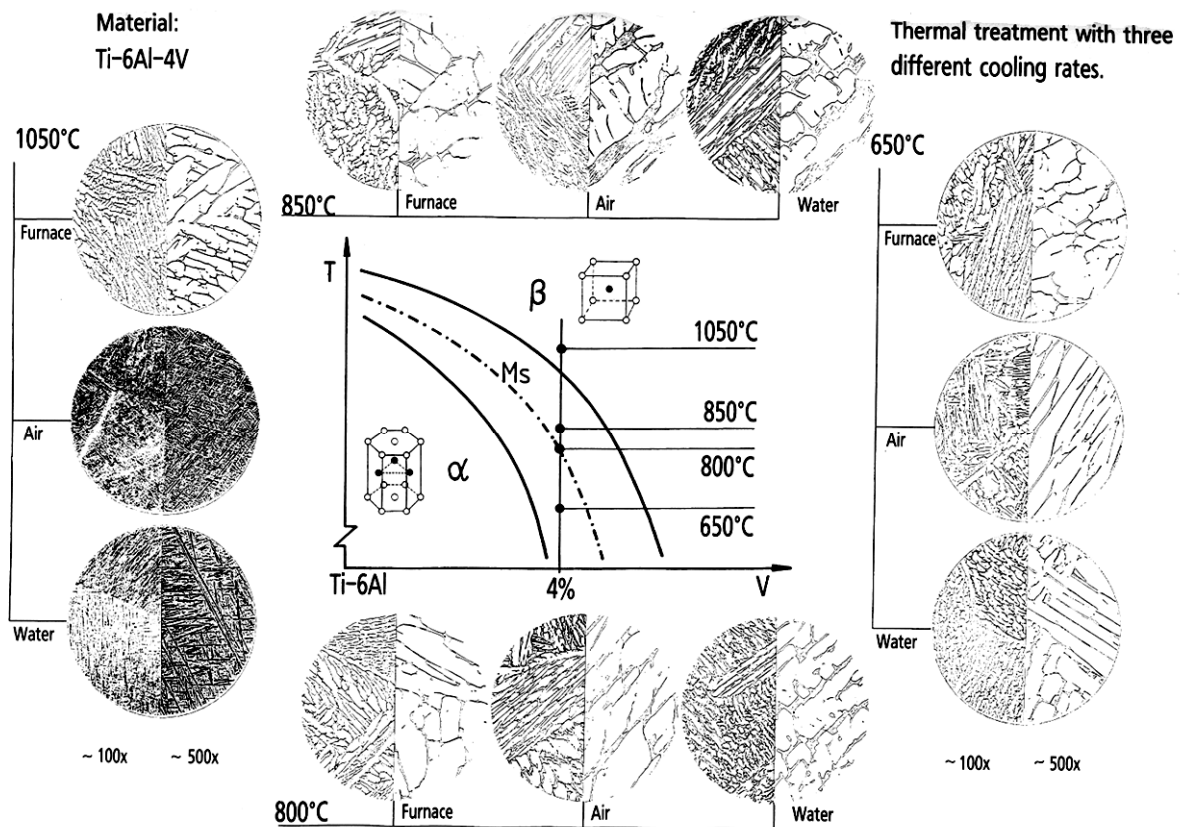


Figure 4 : Différentes morphologies du TA6V en fonction du traitement thermique [6].

Quand la vitesse de refroidissement diminue, le diamètre des aiguilles augmente (Figure 5 b). Puis les aiguilles laissent place à des lamelles d'épaisseur de plus en plus importante (**morphologie lamellaire**, dite « en vannerie » ou de Widmanstätten). Par traitement thermomécanique (déformation à chaud ou simple traitement thermique sur structures très déformées), on peut « briser » les lamelles et les faire recristalliser en nodules sphériques. On obtient alors la **morphologie équiaxe**. A ces trois morphologies principales s'ajoute une quatrième, la **morphologie bimodale ou duplex**, qui est formée de grains de phase α dans une matrice de phase β . Elle est obtenue par revenu (recuit basse température) après trempe depuis le domaine β ou le haut du domaine $\alpha+\beta$. Pour une morphologie donnée, la microstructure finalement obtenue va dépendre de l'évolution microstructurale des deux phases α et β , pendant les traitements thermomécaniques de mise en forme.

Si l'alliage est mis en solution dans le domaine biphasé $\alpha + \beta$, sa microstructure finale dépend de la structure initiale, des conditions de remise en solution (chauffage et température

et temps de traitement), et des conditions de refroidissement. Une morphologie α équiaxe peut ainsi être conservée, voire la fraction volumique peut en être augmentée par croissance des grains existants au cours d'un refroidissement lent. Un refroidissement plus rapide limite la croissance des grains équiaxe et conduit à la germination de nouveaux grains lamellaires ou aciculaires suivant la vitesse de refroidissement. (Figure 5 c et d) [6].

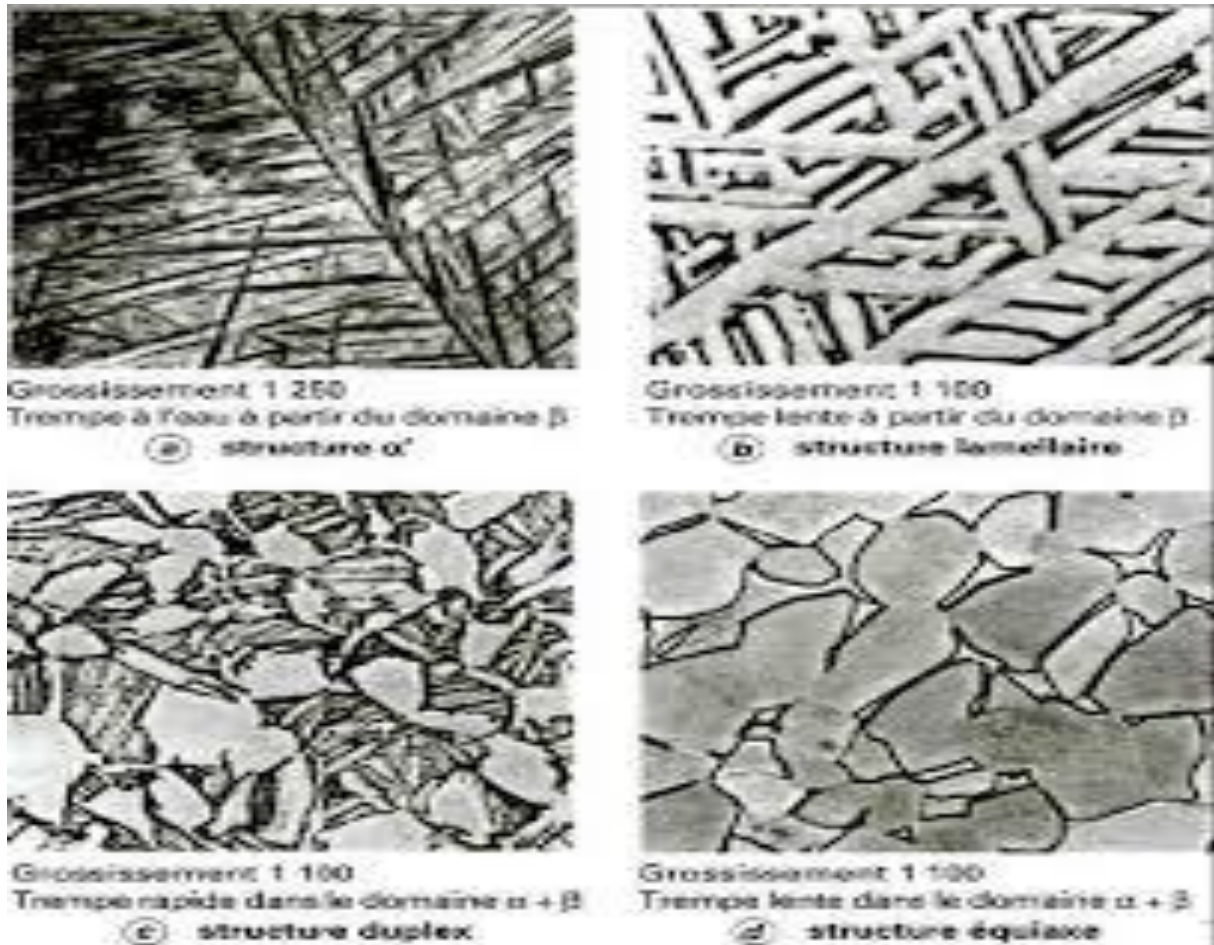


Figure 5 : Exemple de morphologie que l'on peut rencontrer dans l'alliage TA6V [6].

I.3.3 Les principaux avantages et inconvénients des alliages de titane :

Type d'alliages	Avantages	Inconvénients
A	<ul style="list-style-type: none"> -Bonne stabilité sous contrainte à chaud et faible allongement de fluage jusque vers 650°C. -Résistance à l'oxydation a chaud jusque vers 1100°C. - Emploi aux températures cryogéniques. -Bonne soudabilité. 	<ul style="list-style-type: none"> -Ductilité au pliage inférieur à celle des alliages $\alpha+\beta$ et considérablement plus faible que celle d'alliages β métastables. -Transformation à chaud demandant plus de puissance mécanique. -Peu de réponse (ou réponse faible) aux traitements thermiques.
$\alpha+\beta$ faiblement stabilisé	<ul style="list-style-type: none"> -Caractéristiques mécaniques élevées par traitement thermiques. -Assez bonne ductilité, y compris au pliage. -Bonne stabilité sous contrainte à chaud jusque vers 500°C. -Assez bonne résistance à l'oxydation. 	<ul style="list-style-type: none"> -Soudabilité fonction de la nuance et du procédé de soudage. Ductilité des soudures inférieures à celle des alliages α. -Trempeabilité limitée. -Ductilité au pliage inférieure à celle des alliages $\alpha+\beta$ fortement stabilisés. -Fin de laminage ou forgeage dan le domaine $\alpha+\beta$.
$\alpha+\beta$ fortement stabilisé	<ul style="list-style-type: none"> -Excellente ductilité et résistance moyenne à l'état trempé. -Possibilité d'obtention de très haute résistance, éventuellement après conformation à froid. -Soudabilité généralement bonne. Les soudures répondent également aux traitements thermiques. -Trempeabilité élevée. 	<ul style="list-style-type: none"> -Moins bonne tenue à l'oxydation et au fluage. -Faible stabilité à chaud sous contrainte, température maximale d'emploi : environ 350°C (sauf certaines nuances 450°C).

Tableau 3 : Caractéristiques principales des différents types d'alliages de titane [11].

I.3.4 Diagramme de phase des systèmes binaires Ti-Al, Ti-V, Ti-O et ternaire Ti-Al-V:

I.3.4.1 Diagramme binaire Ti-Al :

Le diagramme de phases du système binaire Ti-Al, proposé par Mc. Quillan (figure 6 [12]) et adopté le plus souvent, montre qu'il existe deux composés définis, TiAl et TiAl₃. Plusieurs autres phases (Ti₃Al, Ti₆Al, Ti₂Al, ...) ont aussi été signalées. Le diagramme est loin d'être connu avec certitude et l'existence des dernières phases citées est encore controversée. En particulier, la présence de la phase δ dans le domaine α est loin de faire l'unanimité. L'ensemble des publications montrent que la phase α , solution solide d'aluminium dans le titane hexagonal compact, reste homogène avec une structure désordonnée si l'aluminium représente moins de 10 at.% environ et ce quel que soit le traitement thermique [12].

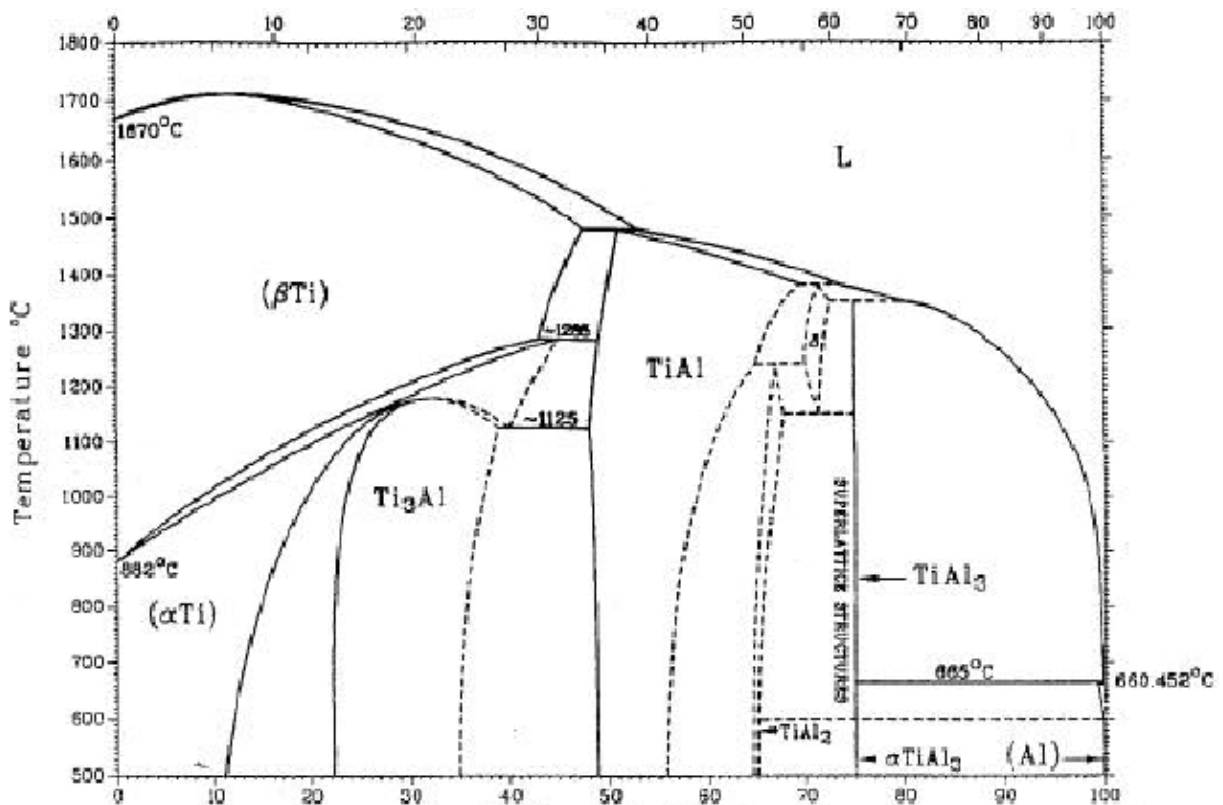


Figure 6 : Diagramme binaire Ti-Al [12].

I.3.4.2 Diagramme d'équilibre Ti-V :

Le diagramme Ti-V (figure 7 [12]) est encore très imprécis. La miscibilité semble assez limitée en phase α (inférieure à 2 at. %) mais elle est totale en phase β . Les alliages contenant du vanadium seront donc la plupart du temps biphasés dans les conditions de travail [12].

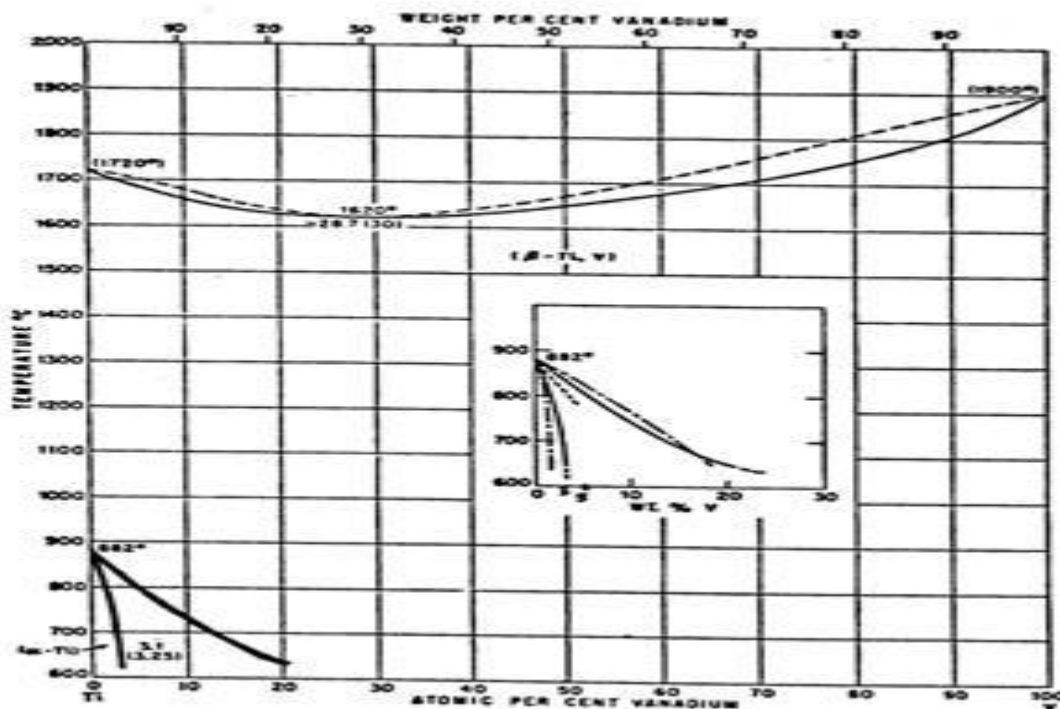


Figure 7: Diagramme d'équilibre Ti-V [12].

I.3.4.3 Diagramme de phases Ti-O :

Les éléments d'insertion influent également beaucoup sur la structure du titane. Ainsi, l'oxygène, qui forme une solution solide très étendue avec le titane (jusqu'à 34 at.), stabilise la phase α dans le domaine des hautes températures. Composés susceptibles de se former sont particulièrement nombreux puisque des phases de Magnelli (Ti_nO_{2n-1}) ont été décelées.

Toutefois, seuls les composés TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 et TiO_2 sont généralement signalés [12]. Précisons que le composé TiO_2 apparaît quasi uniquement sous la forme rutil, stable au

cours de l'oxydation, bien que, dans certains cas, de faibles quantités d'anatase aient également été observées (Figure 8).

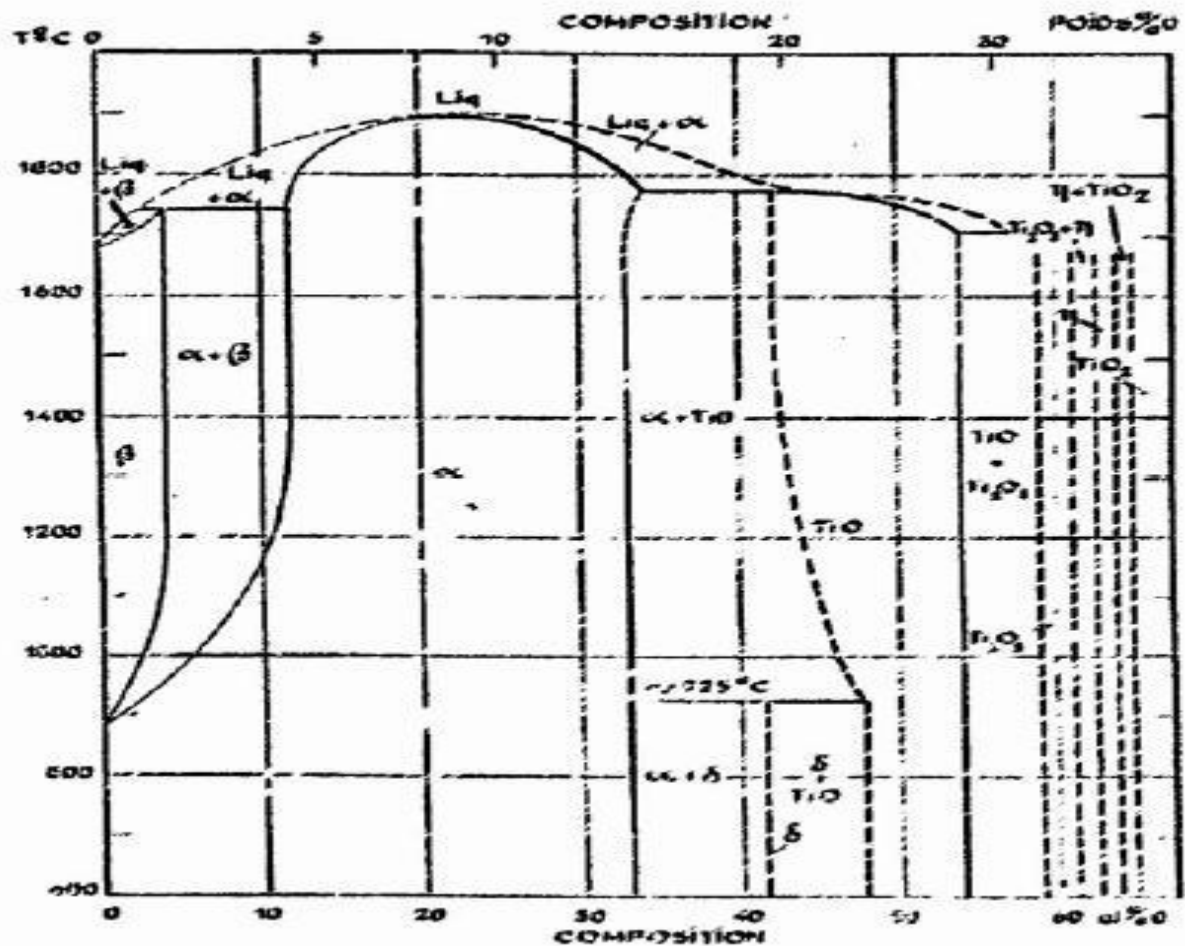


Figure 8: Diagramme d'équilibre Ti-O [12].

I.3.4.4 Diagramme ternaire (Ti-Al-V) :

Le Ti-6Al-4V est un alliage ternaire, ce mélange peut être décrit à l'aide d'un diagramme de phase ternaire. La Figure 9 représente le coin riche en titane du diagramme Ti-Al-V et indique par un point la composition du Ti-6Al-4V. A 800°C et 900°C l'alliage présente une phase $\alpha + \beta$, a 1000°C l'alliage présente une phase β . De ce diagramme on peut uniquement dire que la température de transus β est comprise entre 900 et 1000°C, [13].

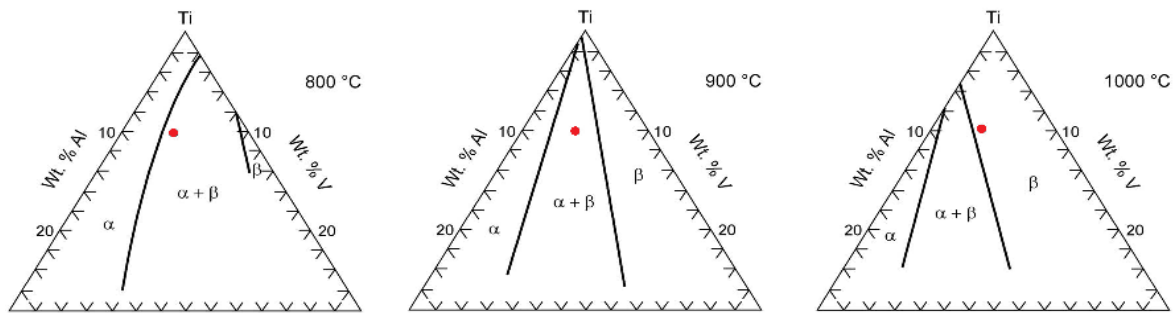


Figure 9: Coupe isotherme du diagramme ternaire (Ti-Al-V) a 800°C, 900°C et 1000°C [13].

I.4 Principaux domaines d'utilisation du titane et de ses alliages :

Ce sont leurs caractéristiques mécaniques élevées (limite d'élasticité, charge à la rupture), associées à leur masse volumique faible, qui ont rendu l'utilisation des alliages de titane particulièrement attrayante dans de nombreux secteurs tels que :

- L'énergie, la chimie, la pétrochimie (environ 48%) : l'off-shore, les vannes, les pompes, les échangeurs de chaleur... ;
- L'aéronautique civil (environ 37%) et militaire (environ 7%) : les turbines d'hélicoptères, les éléments de train d'atterrissage, les pièces moteurs.

Le domaine médical (environ 1,5%) a été attiré par leur biocompatibilité : prothèses de hanches, articulaires, buccales et dentaires.

Depuis quelques années, les alliages ont fait leur apparition dans des domaines grand public :

- Les sports et loisirs (environ 5,5%) : équipements de golf, raquettes de tennis, pièces de cycle ;
- Autres secteurs (environ 2%) : la lunetterie, l'horlogerie, les pièces de voiture (soupape, bielle, axe de transmission), instruments de musique [2].

Chapitre II

Matériaux & Techniques Expérimentales

II.1. Matériaux étudiés

II.2. Présentation des échantillons

II.3. Technique d'élaboration des revêtements

II.3.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

II.4. Technique de caractérisation

II.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

II.4.1.1 Principe

II.4.1.2 Les conditions expérimentales

II.4.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

II.5. Traitement thermique

Nous présentons dans ce chapitre, dans un premier temps la procédure de mise en œuvre pour l'élaboration des alliages et les différentes techniques d'analyse et de caractérisation.

II.1 Matériaux étudiés (échantillon TA6V) :

Les échantillons TA6V proviennent de barreaux cylindriques de 10 mm de diamètre et de 200 mm de longueur. C'est un matériau polycristallin de composition massique moyenne :

Ti 90%, Al 6%, V 4%.

Les échantillon ont été découpés en pastilles de 2mm d'épaisseur, puis percées d'un trou de diamètre 1.5mm pour leur suspension dans la thermobalance lors des tests d'oxydation.

II.2 préparation des échantillons :

La préparation des échantillons en vue de l'analyse microstructurale se déroule de la manière suivante :

1^{ère} étape : polissage mécanique sous eau pour éviter l'échauffement du substrat et sur papier abrasif de granulométrie décroissante (de 800 jusqu'au grade 2400), stade poli miroir. Ce type de polissage permet d'éliminer qualitativement les impuretés qui adhèrent fortement et résistent en particulier à une attaque chimique. Il permet aussi de supprimer éventuellement tout défaut de surface.

2^{ème} étape : polissage finition à la pâte diamantée de 0,3 μm , pour limiter les arrachements

3^{ème} étape : rinçage sous ultrasons successivement dans de l'acétone, de l'eau et de l'alcool éthylique. Ce nettoyage chimique permet d'éliminer les contaminations organiques telles que les poussières, les graisses, les résines, et les oxydes qui se trouvent sur la surface du substrat.

4^{ème} étape : séchage à l'air chaud.



Figure 10 : Polisseuse mécanique à double disque (Modèle : Labo. Pol-21, $V=250t/min$)

II.3 Technique d'élaboration du revêtement

II.3.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD. La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament ou avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien en utilisant un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée.

D'une façon générale, cette technologie fait appel à trois composantes:

➤ **Une source :**

C'est l'endroit où le matériau à déposer (plaque métallique, bouteille de gaz,...) est concentré. C'est le siège de la dispersion de l'élément à évaporer sous forme d'atomes, d'ions, et plus généralement de vapeur.

➤ **Un substrat :**

C'est la pièce à revêtir selon le phénomène de condensation de la matière issue de la source pour former des germes qui vont se développer jusqu'à conduire à la formation de la couche.

➤ **Un milieu :**

C'est le siège compris entre la source et le substrat où s'effectue le transfert de la matière. C'est aussi le siège de réactions chimiques intervenant entre les atomes du matériau à déposer et un gaz (dépôts réactifs).

On différencie les Dépôts Chimiques en phase Vapeur (CVD) des Dépôts Physiques en phase Vapeur (PVD) par le moyen utilisé pour produire la vapeur.

-CVD: il résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition de la molécule.

-PVD: il est produit par un phénomène purement physique (vaporisation par effet joule, pulvérisation, ...) [14].

Nous avons utilisé un évaporateur **Leybold E-beam Evaporateur** (voir figure 11) du Département de Physique de l'Université Badji Mokhtar –Annaba, pour réaliser des films d'Al déposés sur le Substrat TA6V.

Une quantité d'Aluminium pur 99.99%, a été placée dans un creuset de Tungstène, à l'intérieur d'une enceinte. Après la réalisation d'un vide secondaire de l'ordre de 10^{-9} torr, ce creuset a été chauffé à haute température par effet Joule, ce qui conduit à l'évaporation du matériau qui se dépose par condensation à l'état solide par la suite sur le substrat TA6V. Cette technologie permet de maîtriser de façon précise l'épaisseur de la couche déposée. Les épaisseurs des films sont de l'ordre de 10 μm .



Figure 11 : Leybold E-Beam Evaporated

II.4 Techniques de caractérisation

II.4.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une technique utilisée afin d'identifier la nature des revêtements avant et après traitement thermique, ainsi que la nature des couches d'oxydes formées au cours de l'oxydation à hautes températures.

II.4.1.1 Principe :

La diffraction des rayons X permet de connaître l'organisation de la matière. Par exemple, on peut distinguer les différentes alumines (oxydes d'aluminium) bien qu'elles aient toutes exactement la même composition élémentaire.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques. Les rayons X interagissent avec le nuage électronique des atomes.

Parmi les interactions possibles, il y a la «diffusion cohérente» ou «diffusion Thomson».

Lorsque les rayons X frappent un morceau de matière, ils sont donc diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux.

Si les atomes sont ordonnés, c.-à-d. placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions (c.-à-d. les ondes s'additionnent), destructives dans d'autres (c.-à-d. les ondes s'annulent).

Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction.

Donc, pour certains angles de déviation 2θ du faisceau, on détecte des rayons X (interférences constructrices), ce sont les pics du diffractogramme ; ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline.

Dans les autres directions, on ne détecte pas de rayons X, c'est la ligne de fond du signal.

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans (ou «distance inter réticulaire»), alors les interférences sont constructrices si :

$$2. d.\sin(\theta) = n.\lambda$$

d : distance inter réticulaire,

θ : moitié de la déviation,

n : nombre entier appelé «ordre de diffraction»,

λ : longueur d'onde des rayons X.

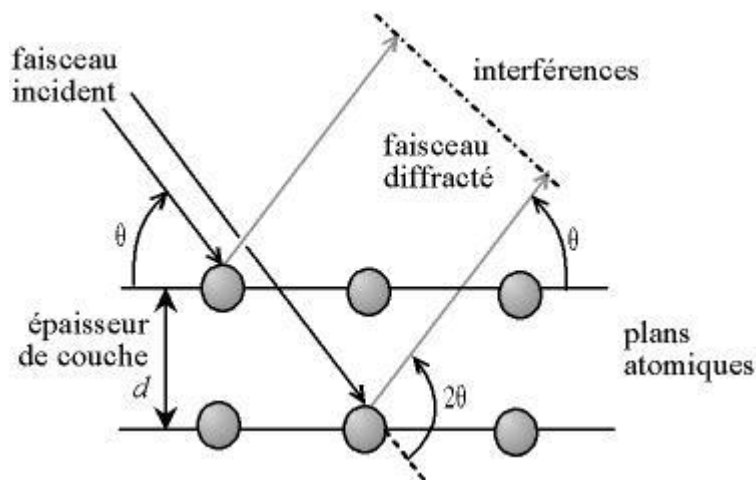


Figure 12 : La loi de Bragg [15].

Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miler (hkl). On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction [15].

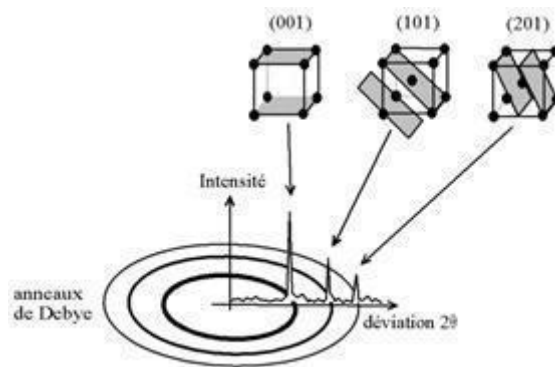


Figure 13 : Principe de hkl [15].

II.4.1.2 Les conditions expérimentales :

L'enregistrement des spectres, d'intensité I diffractées en fonction de 2θ par rapport à la surface de l'échantillon, est effectué par un diffractomètre de poudre, automatisé Siemens de type (BRUKER - éco type D8 ADVANCE) (figure 14) opérant en géométrie Bragg - Brentano, suivant les conditions suivantes:



Figure 14 : Diffractomètre de type (BRUKER - éco type D8 ADVANCE).

- La source des rayons X est produite par une anticathode cuivre, alimentée par un générateur tension - courant de 30 kV - 20 mA.
- L'échantillon est placé sur une tête goniométrique.
- Les spectres de DRX des échantillons sont enregistrés pour 2θ compris 10° avec un pas de 0.02° .

II.4.2 Microscope électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un outil indispensable pour examiner les échantillons dans le but d'obtenir des informations sur la topographie et la composition chimique. L'appareil utilisé est TESCAN-VEGA 3 équipé en microanalyse X du système EDS du laboratoire de recherche SAPSEVA-Université d'El Tarf (Figure 15).

Le microscope électronique fonctionne sous une tension accélératrice de 20 kV. Les trois signaux principalement utilisés en microscopie électronique sont les émissions d'électrons dits « secondaires », d'électrons rétrodiffusés et de rayons X [16].

Les électrons dits « secondaires » (électrons de faible énergie) ne fournissent que des renseignements sur la topographie de surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés sont réémis avec une énergie cinétique élevée, ils peuvent donc émerger d'une profondeur plus importante. Ils permettent l'obtention d'images suivant les variations locales du poids atomique. La plupart des micrographies de surface présentées ont été réalisées à partir des électrons dits « secondaires » et fournissent des renseignements sur la topographie de surface de l'échantillon traité.

Généralement, le microscope électronique à balayage est couplé à un détecteur d'analyse spectrométrique par dispersion d'énergie des rayons X (EDS). La détection des rayons X permet de compléter l'étude par l'analyse de composition chimique (résultats semi-quantitatifs).

Avant analyse, pour améliorer certaines images et obtenir une meilleure résolution, les échantillons sont revêtus d'un film d'or afin de rendre la surface conductrice et limiter les effets de charges liés à l'accumulation des électrons en surface

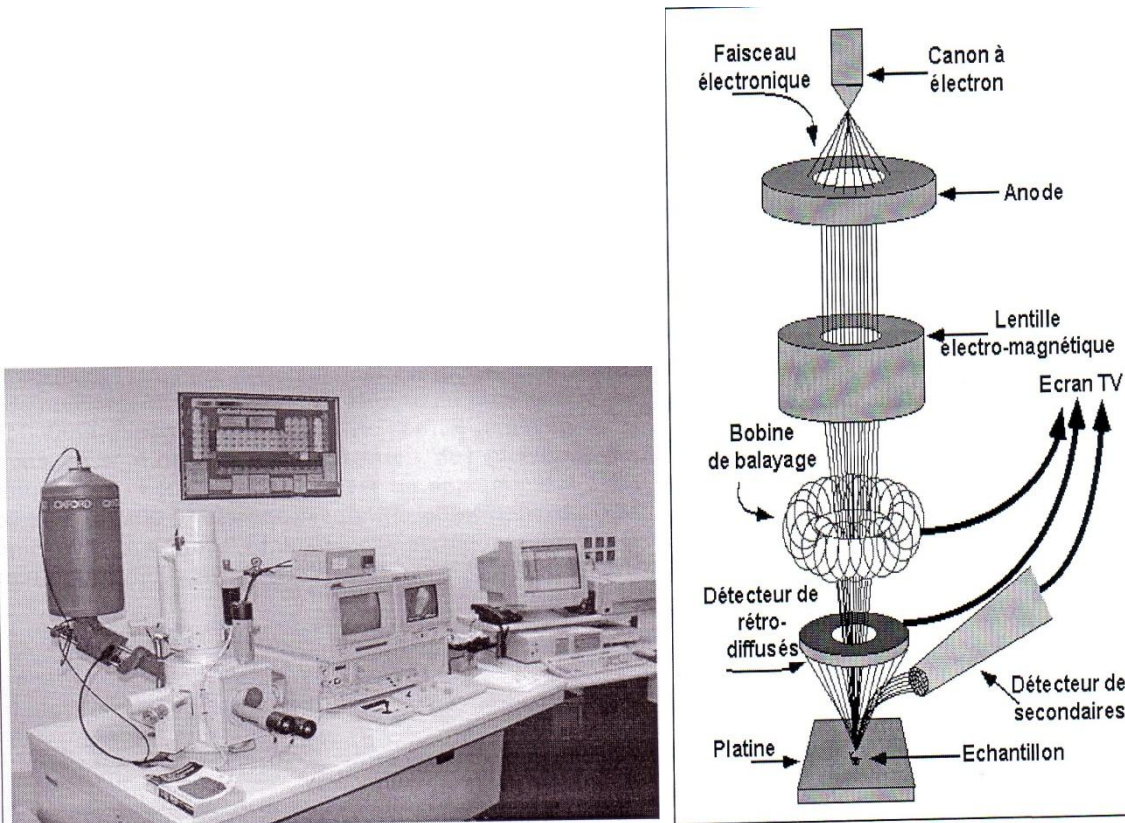


Figure 15 : Microscope électronique à balayage

II.5 Les traitements thermiques

Les traitements thermiques se définissent comme étant « l'ensemble des opérations de chauffage et de refroidissement contrôlé » appliqués à des métaux et alliages. De manière générale, les traitements thermiques agissent au niveau microstructural des métaux (matrice, précipités, distribution, etc.). Ils permettent de modifier les propriétés mécaniques (en les augmentant ou en les diminuant), les propriétés physiques (par exemple, les conductibilités thermiques et électriques) et les propriétés chimiques (par exemple, la résistance en corrosion). En somme, les traitements thermiques sont des opérations qui consistent à faire varier la température des métaux qui reste néanmoins à l'état solide. La variation de la température en fonction du temps est appelée cycle thermique (chauffage, maintien et refroidissement) [17].

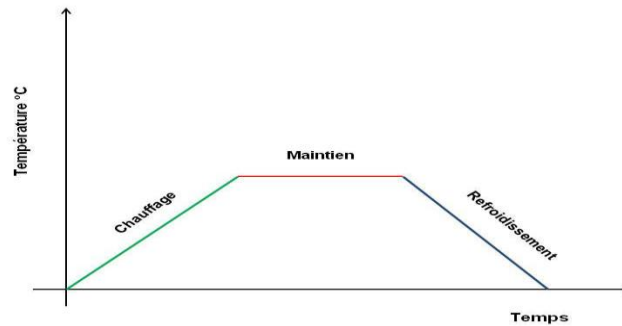


Figure 16 : Le cycle thermique [17].

Les effets des traitements thermiques, pour une pièce, dépendent :

- La température maximale (600°C et 800°C);
- La durée de maintien de la pièce à cette température (16h);
- La vitesse de variation de la température lors du chauffage (10°C/min);
- Le refroidissement est lent à la température ambiante;
- des dimensions de la pièce à traiter (effet de masse).

Les traitements des substrats ont été réalisés dans un four sous air, de modèle NABERTHERM P330 (Figure 18), du Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux (LPCM) de la Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Chadli Bendjedid El-Tarf.

Des échantillons de TA6V revêtus de films d'Al ont été traités thermiquement successivement à 600 et 800°C durant 16 Heures sous air, avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.



Figure 17 : Four Nabertherm de modèle P330

Chapitre III

Elaboration et caractérisation d'un dépôt d'Aluminium réalisé par PVD sur l'alliage base Titane TA6V- Comportement à haute température

III.1 Elaboration des revêtements et caractérisation des dépôts

III.1 Introduction :

III.2 Principaux types de revêtements métalliques

III.2.1 Dépôts chimiques en phase vapeur

III.2.2 Dépôts physiques en phase vapeur (P.V .D .)

III.3 Généralités sur la Corrosion de l'Aluminium

III.4 Elaboration des Revêtements et Caractérisation Métallographique des Dépôts

III.4.1 Elaboration des Revêtements

III.4.2 Mécanismes physiques de formation d'une couche mince

III.4.3 Revêtements réalisés

III.5 Caractérisation par MEB des revêtements d'Aluminium sur l'alliage TA6V et comportement des dépôts à haute température

III.5.1 Effet du dépôt d'aluminium sur le substrat TA6V, à l'ambiante

III.5.2 Effet des dépôts d'aluminium sur le substrat TA6V, oxydés 24h à 600°C sous air.

III.5.3 Effet des dépôts d'aluminium sur le substrat TA6V, oxydés 24h à 800°C

III. 6 Conclusion

III.1 Elaboration des revêtements et caractérisation des dépôts :

III.1 Introduction :

La protection contre la corrosion des structures métalliques est un enjeu stratégique à plusieurs aspects : industriel, économique et environnemental. La recherche de nouveaux matériaux ou système de protection permettant une augmentation de la durée de vie du matériau en service est un souci permanent.

Cette étude porte sur la protection des alliages de titane par application d'un revêtement d'aluminium, en remplacement du dépôt de chrome largement utilisé et dont l'utilisation actuelle a été limitée pour des raisons écologiques [18].

Le procédé retenu pour l'élaboration des revêtements est du type PVD ("Physical Vapor Deposition" ou dépôts physiques en phase vapeur), technique pour laquelle le département de Physique-Université Badji Mokhtar Annaba -partenaire de cette étude- possède le savoir faire. Puisque, dans le cadre de ce travail, l'objectif est de trouver les conditions optimales de réalisation de ces revêtements et de tester leur comportement en corrosion.

Les dépôts à base d'aluminium ont été élaborés par PVD afin de répondre aux exigences mécaniques et physico-chimiques. L'objectif de cette étude est d'investiguer la nature du renforcement des propriétés mécaniques pour des revêtements PVD multicouches nanostructurées.

Des études récentes ont révélé que des revêtements monocouches à base d'aluminium [19] ont un caractère sacrificiel quelque soit la composition de l'alliage avec une amélioration significative des propriétés tribologique [20]. Ils ont montré entre autre que des architectures multicouches Al-Cr dopés azote donnaient de meilleures dispositions sacrificielles avec renforcement des propriétés mécaniques [21].

III.2 Principaux types de revêtements métalliques :

Les revêtements utilisés pour lutter contre la corrosion sont de plusieurs types, et existent depuis l'antiquité. Puis grâce aux perfectionnements et progrès technologiques,

d'autres techniques comme la galvanoplastie, l'argenture, le nickelage, la métallisation au pistolet . . . ont vu le jour. Plus récemment avec les exigences des technologies de pointe, d'autres procédés se sont développés par exemple les dépôts chimiques ou physiques en phase vapeur, les dépôts "plasma", par le faisceau laser, par bombardement électronique

Les procédés les plus utilisés actuellement pour l'élaboration de revêtements métalliques peuvent être classés en différentes catégories.

Ils peuvent être obtenus en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques. Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution, l'électro-dépôt par synthèse électrochimique, la voie sol-gel. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » les méthodes chimiques « CVD ».

Dans le cadre de ce travail, nous présenterons d'abord les quelques techniques utilisant la voie vapeur tout en réservant un développement plus approfondi à la méthode PVD, technique qui a été choisie pour ce travail.

III.2.1 Dépôts chimiques en phase vapeur :

Les dépôts chimiques en phase vapeur sont aujourd'hui très utilisés pour obtenir des films protecteurs contre la corrosion à haute température. Le principe de la technique C.V.D. ("Chemical Vapor Deposition") consiste à réaliser à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact, soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface, de façon à provoquer une réaction chimique donnant au moins un produit solide déposé sur le substrat [22]. Le(s) réactif(s) (liquide, solide ou gazeux) est introduit dans une chambre réactionnelle, en présence d'atmosphère neutre, réductrice ou oxydante, et l'échantillon à revêtir est porté à une température suffisante pour décomposer le précurseur et déposer le film d'oxyde ou métallique désiré. La température du substrat active la réaction chimique et favorise, lorsqu'elle est suffisamment élevée, la diffusion des atomes apportés à la surface, donc l'adhérence du dépôt.

Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont:

- le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique ou à basse pression.
- le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques ; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale.
- le dépôt par couche atomique (ALD) ou epitaxiée (ALE) et la photo-ALE.
- le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), la photo-CVD.

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence.

Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée.

Dans les procédés C.V.D, les températures des substrats sont en général élevées, le chauffage du substrat étant utilisé pour activer la réaction chimique et favoriser la diffusion ce qui permet d'améliorer l'adhérence.

III.2.2 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) :

Les procédés de dépôts physiques en phase gazeuse (Physical Vapor Deposition) correspondent à un ensemble de techniques qui conduisent à la formation d'un revêtement sous pression réduite en trois étapes distinctes : vaporisation des espèces à déposer, transport de ces espèces jusqu'au substrat à revêtir et enfin condensation et croissance du dépôt. Tous les procédés ont en commun l'utilisation des techniques du vide, ce qui limite la taille des pièces à traiter, et augmente le coût de l'opération, mais améliore la qualité du dépôt. Les procédés les mieux connus et appliqués actuellement peuvent être regroupés en quatre classes.

a) Evaporation thermique sous vide :

La vaporisation des espèces à déposer peut être obtenue à partir d'un matériau que l'on peut chauffer par effet Joule, par induction, par bombardement électronique ou par faisceau laser. Le substrat (métallique ou isolant) n'est généralement pas polarisé. Le transfert de vapeur s'effectue en écoulement moléculaire, ce qui rend ce procédé très directif et limite

Chapitre III Elaboration et caractérisation d'un dépôt d'Aluminium réalisé par PVD sur l'alliage base titane TA6V Comportement à haute température

généralement son utilisation à des pièces de géométrie simple. La condensation de la vapeur métallique et la croissance du dépôt sur le substrat s'effectuent de façon "naturelle" sans apport d'énergie supplémentaire à l'énergie thermique. La pression initiale dans l'enceinte réactionnelle est de l'ordre de 10^{-2} Pa.

Plusieurs matériaux (alliages, isolants réfractaires) peuvent être déposés en couches non poreuses. Pour déposer des alliages métalliques, l'évaporation peut être effectuée soit directement de l'alliage-mère si les tensions de vapeur des constituants sont voisines, soit à partir des divers constituants.

L'élaboration de certains dépôts comme TiO_2 , TiN , . . . peut être obtenu par ce procédé, en faisant réagir la vapeur produite avec un gaz réactif introduit, dans le réacteur, seul ou en mélange.

b) Dépôts ioniques :

La vapeur métallique est produite, dans une atmosphère environnante de gaz inerte (comme l'argon) ou réactif, à l'aide d'un canon à électrons ou par effet Joule. Avant d'atteindre le substrat à revêtir, polarisé négativement (1 à 5 kV), les particules métalliques subissent des collisions élastiques et inélastiques avec les électrons d'un plasma entretenu au voisinage du substrat. Ainsi, leur énergie cinétique augmente et elles deviennent plus ou moins excitées et/ou ionisées. De ce fait, l'adhérence, la pénétration, le recouvrement et l'uniformité du dépôt sont souvent excellents. Cependant, il se pose parfois des problèmes de croissance "basaltique" (manque d'étanchéité) de certains revêtements, qui limitent parfois l'application anticorrosion.

c) Pulvérisation cathodique (sputtering) :

Les atomes du matériau à déposer sur le substrat sont éjectés de la cible par un bombardement de particules énergétiques, généralement des ions Ar^+ . Ces derniers sont obtenus par une décharge luminescente entre deux électrodes. Le matériau à pulvériser est fixé sur la cathode, les substrats sont placés en face sur l'anode. La pulvérisation peut aussi être réactive. Les espèces chimiques transitent vers le substrat à travers un plasma froid et vont se déposer sur le substrat faiblement polarisé. Généralement la vitesse de dépôt est lente

(30 à 300 A/mm), mais l'adhérence et le recouvrement sont bons. Les dépôts obtenus sont faiblement poreux. Pour le substrat les seules limitations sont la tenue au vide (dégazage) et la résistance à l'échauffement (200-250°C), si aucun refroidissement n'est prévu. L'utilisation de dispositifs dits "à cathode magnétron" permet d'augmenter considérablement les cinétiques de dépôt.

d) Procédé "multiarcs" :

Cette technique consiste à créer la vapeur métallique au moyen d'arcs se déplaçant à la surface d'une cible. En réalité, il s'agit d'un processus de sublimation de la cathode constituée du matériau à déposer. La multiplication des sources de vapeur assure l'homogénéité des revêtements.

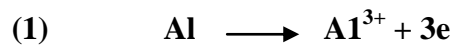
Les matériaux étudiés dans le cadre de ce travail ayant été élaborés par cette technique P.V.D. nous développons plus en détail ce procédé dans le paragraphe suivant.

III.3 Généralités sur la Corrosion de l'Aluminium :

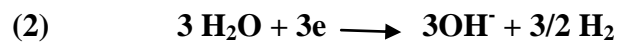
L'emploi de l'aluminium et de ses alliages, constituent souvent une solution efficace dans la lutte contre la corrosion. Leur résistance bien connue tient à une particularité physicochimique qui est la passivation. L'aluminium très réactif, présente une forte affinité pour l'oxygène. Les produits d'oxydation formés étant stables en milieu aqueux à pH neutre, recouvrent le métal d'un film compact et isolant. L'aluminium ainsi couvert est "passivé" grâce à ce film d'oxyde ou d'hydroxyde [23].

En plus de sa résistance à certains milieux agressifs, le prix compétitif, la faible densité, et les propriétés décoratives font que l'aluminium trouve des applications dans le bâtiment, les appareils ménagers, l'industrie aéronautique et depuis de nombreuses années dans l'industrie automobile [24].

Les perspectives de la diminution de poids sont naturellement parmi les principales incitations à cette utilisation. Par contre, la résistance médiocre en fatigue-corrosion ou corrosion sous contrainte peut limiter son utilisation dans les structures dynamiques. La corrosion de l'aluminium en milieu aqueux [25] se fait suivant la réaction électrochimique :



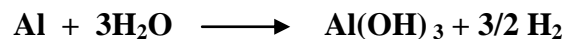
Les considérations thermodynamiques montrent que les seules réactions de réduction possibles sont celles de l'eau et de l'oxygène dissous, suivant les réactions :



et



Globalement, la corrosion de l'aluminium dans un milieu aqueux électrolytique neutre s'écrit :



La formation d'alumine se fait par migration des ions Al^{3+} du métal vers le film pour réagir avec les ions (OH^-) de l'eau. L'épaisseur d'un film d'alumine naturelle varie entre 40 et 100 Å, suivant les conditions dans lesquelles il est formé. Il se compose de deux couches (voir figure 16) :

- la couche "barrière" interne ; son épaisseur (20-25Å) dépend de la température à laquelle elle a été formée.
- La couche la plus externe se forme par réaction de la précédente avec le milieu environnant, plus particulièrement avec l'humidité de l'air.

Cette double couche isole effectivement le métal de son environnement. Cependant sous certaines conditions agressives , spécialement en présence d'ions halogénures, elle "casse" en, certains points très localement provoquant ainsi la corrosion rapide sous forme de piqûres[26].

La résistance de l'aluminium est limitée à des environnements où la couche d'oxyde est peu soluble. Dans NaCl 3%, et dans la gamme des valeurs comprises entre 4 et 9, le pH n'a pas un effet très important sur la dissolution de cette couche passive [27]. En étudiant l'adhérence des peintures sur l'aluminium, WAGNER et WUPPERTAL [28] soulignent que la couche

d'oxyde protégeant l'aluminium est fortement insoluble dans le domaine de pH compris entre 4,5 et 8,5 ; et en dehors de ces limites, l'aluminium subit une attaque en surface du fait de son caractère amphotère (figure 17). Lorsqu'ils se trouvent dans un milieu aqueux contenant des ions halogénures, l'aluminium et ses alliages peuvent présenter différentes formes de corrosion, telles les corrosions par piqûre, la corrosion feuilletant ou la corrosion inter cristalline. L'étude de l'aluminium de haute pureté [29] a montré que pour ce dernier il existe un domaine passif qui s'étend entre -1600 et -770 mV/ECS dans NaCl 2M. Les mêmes auteurs rapportent que cette région s'étend entre -1610 et -700 mV/ECS dans l'eau de mer [30]. L'immersion de deux types d'aluminium à savoir Al technique 99,8% et Al de haute pureté 99,99 % dans NaCl 3 % pendant 60 jours, a révélé que les deux types présentaient une corrosion uniforme, dont les vitesses sont respectivement de 0,017 mm/an et 0,024 mm/an [31].

En général la piqûre et la corrosion inter cristalline sont le résultat d'hétérogénéités introduites dans le métal, ou dans la couche d'oxyde par les impuretés qui forment de nouvelles phases métalliques dans les joints de grains ou des structures différentes en surface.

D'après FOLEY [32] le degré élevé de réactivité de l'aluminium métallique, le pouvoir de pénétration de l'ion chlorure dans le film d'oxyde, et la faible épaisseur du film d'oxyde, sont les facteurs responsables de l'attaque et de la propagation rapide de la piqûration. Si le film est moins épais en un point, l'attaque du métal est concentrée localement. D'après la même étude le potentiel de piqûre de l'aluminium est de l'ordre de -0,52 V/ENH (Electrode Normale à Hydrogène) dans NaCl 3% à 30 °C.

La corrosion par fatigue et la corrosion sous contrainte [33], restent toujours les "facteurs obstacles" qui limitent l'utilisation de l'aluminium, car même et surtout les alliages aux hautes caractéristiques peuvent être sensibles à ce genre de corrosion.

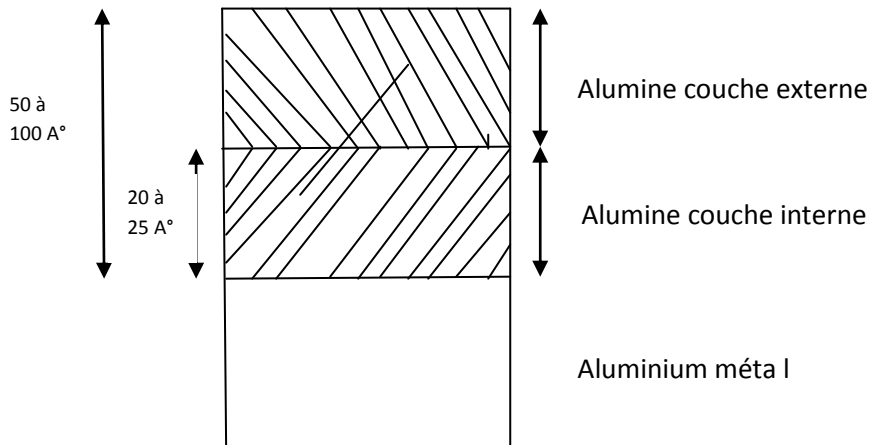


Figure 18 : Couches d'oxyde naturel sur l'aluminium d'après VARGEL [25].

III.4 Elaboration des Revêtements et Caractérisation Métallographique des Dépôts :

Dans ce chapitre, la première partie est consacrée à l'élaboration des revêtements protecteurs étudiés : revêtement d'aluminium déposé sous forme de monocouche. La deuxième partie est relative à la caractérisation métallographique des matériaux élaborés : qualité et structure des dépôts.

III.4.1 Elaboration des Revêtements :

La réalisation du dépôt nécessite une préparation de la surface à revêtir, la qualité du film dépend en partie de l'état de propreté du substrat. Les pièces à traiter doivent être exemptes de tous résidus. La présence d'impuretés comme les graisses, les traces d'oxydes, etc. . . ., agissent défavorablement surtout sur l'adhérence de dépôt . Pour cela, les échantillons subissent un polissage mécanique par abrasion en deux étapes pour atteindre le stade poli miroir, puis rinçage sous ultrasons successivement dans de l'acétone, de l'eau et de l'alcool éthylique. Ce nettoyage chimique permet d'éliminer les contaminations organiques telles que les poussières, les graisses, les résines, et les oxydes qui se trouvent sur la surface du substrat, et enfin séchage à l'air chaud, avant leur introduction dans l'enceinte réactionnelle.

III.4.2 Mécanismes physiques de formation d'une couche mince :

La formation des couches minces par dépôt physique en phase vapeur est le résultat de la condensation des particules éjectées de la cible sur le substrat. Elle s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance décrits par la figure 17.

Au moment de l'impact sur le substrat, les atomes incidents perdent leurs énergies cinétiques limitant ainsi leur capacité à diffuser dans le substrat. Ceci n'est vrai que s'il n'y a pas une énergie extérieure apportée à ces particules par chauffage du substrat ou bombardement ionique. Comme ils sont d'abord adsorbés, ils sont connus sous le nom d'adatoms. Ces derniers se déplacent sur la surface jusqu'à atteindre l'équilibre thermique avec le substrat.

Pendant leur déplacement, les adatoms interagissent entre eux; créant ainsi des nucléus appelés aussi «clusters» ou îlots qui poursuivent leur déplacement en se développant et en entrant en collision les uns avec les autres.

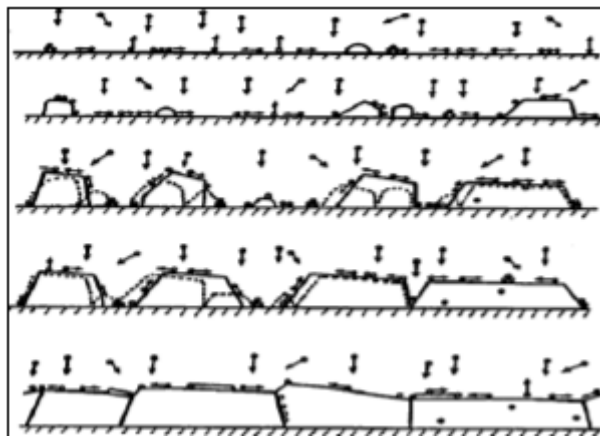


Figure 19. Processus de croissance de couches : nucléation, croissance des îlots, coalescence des îles.

Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite la saturation.

L'étape suivante du processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. Pendant cette étape, de nouveaux îlots peuvent être formés sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlots plus anciens. Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

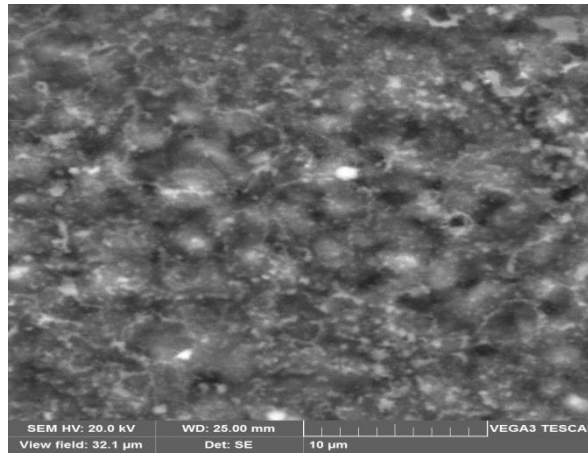
III.4.3 Revêtements réalisés :

La procédure de réalisation des revêtements a été menée en deux étapes. En premier lieu une phase exploratoire a permis de définir les conditions opératoires et les paramètres d'élaboration de chaque type de dépôt. La seconde étape a été consacrée à l'élaboration des revêtements "monocouche" d'aluminium d'épaisseurs 10 μm environ, sur les substrats TA6V.

a) Matériaux utilisés :

L'élaboration des revêtements a été faite sur des substrats à base de titane TA6V. 04 échantillons TA6V sous forme de pastilles cylindriques préparés dans les conditions citées dans le chapitre II ont été prévus pour être revêtus.

La cible est en aluminium, de pureté supérieure à 99,9 %. Sa forme est cylindrique et ses dimensions sont 60 mm de diamètre et 35 mm de hauteur. La figure 18 montre l'état de surface de la cible après évaporation.



**Figure 20 : Etat de surface d'une cible de TA6V revêtu d'Al après évaporation
(observation au MEB) à T° ambiante**

b) Revêtements monocouches :

Les couches minces d'Al sont obtenues par évaporation thermique, sous un vide secondaire de 10^{-7} torr, sur des substrats d'alliage de titane TA6V, maintenu à la température ambiante, sous faible pression.

Une technique simple de réalisation des films d'aluminium a été utilisée qui consiste à placer le matériau solide polycristallin en petits grains dans le creuset en tungstène placé entre deux électrodes que l'on chauffe par application d'un courant de forte intensité de 400 Ampères. La température du creuset sous l'effet de ce courant monte considérablement pour atteindre la valeur de 700 à 800 °C. Les températures du creuset et substrat sont mesurées au moyen de thermocouples et introduits dans le creuset et le porte substrat et contrôlées à $\pm 2^{\circ}\text{C}$, $\pm 1^{\circ}\text{C}$ respectivement.

L'opération commence par un dégazage de la chambre, et nettoyage du substrat par évaporation, où décomposition des matières qui la polluent. Le substrat ainsi introduit dans l'enceinte à vide, est caché par un cache, puis préchauffé en tenant compte de la température de fusion du substrat.

En parallèle, on fait dégazer le matériau à évaporer à une température inférieure à la température d'évaporation pendant 15 mn. Puis, on fait monter progressivement la température de la source jusqu'à une température sélectionnée située dans la plage [700-750] °C.

Après avoir vérifié que la température de la source est stable, on ouvre le cache et le dépôt commence avec une vitesse qui est fonction de la température de la source et du substrat.

III.5 Caractérisation par MEB des revêtements d'Aluminium sur l'alliage TA6V et comportement des dépôts à haute température :

La caractérisation des dépôts obtenus a été faite au laboratoire de recherche Physicochimie des matériaux et le laboratoire SAPSEVA, de l'université d'El Tarf. Les techniques utilisées sont : la Diffraction des Rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (M.E.B.) avec analyse EDS. (Energy Dispersive Spectrometry). La morphologie de surface des échantillons revêtus d'un dépôt d'Al à la température ambiante, et oxydés 24h à 600 et à 800°C, sous atmosphère d'air, a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB).

III.5.1 Effet du dépôt d'aluminium sur le substrat TA6V, à l'ambiante :

L'observation par microscopie électronique à balayage montre que le revêtement obtenu par thermo évaporation à la température ambiante (Figure 19 (a)), présente un aspect homogène et la surface de cette couche est relativement plane.

Nous n'avons pas observé d'écaillage, et la couche d'oxyde est homogène et semble adhérente.

On peut observer la croissance de grains d' Al_2O_3 en surface dans les premiers stades d'oxydation en même temps que la présence d'une couche protectrice et passivante de TiO_2 .

La figure 19(b), est le grandissement de la zone centrale de la figure 19(a), qui confirme la présence de petits grains blancs d'alumine (Al_2O_3) et d'amas sphériques de rutil (TiO_2) dans la majorité des cas.

Chapitre III Elaboration et caractérisation d'un dépôt d'Aluminium réalisé par PVD sur l'alliage base titane TA6V Comportement à haute température

Cette observation confirme les connaissances déjà connues dans la littérature sur le comportement protecteur de l'alliage TA6V et ses propriétés remarquables à développer une couche d'oxyde de rutile à basse température, qui jouera le rôle de barrière à la diffusion des éléments externe à l'intérieur du substrat [34].

La littérature nous informe aussi, qu'en dépassant la température de 500°C, les problèmes d'oxydation de l'alliage TA6V apparaissent. C'est pourquoi l'utilisation d'un revêtement semble un moyen efficace pour lutter contre la corrosion de cet alliage.

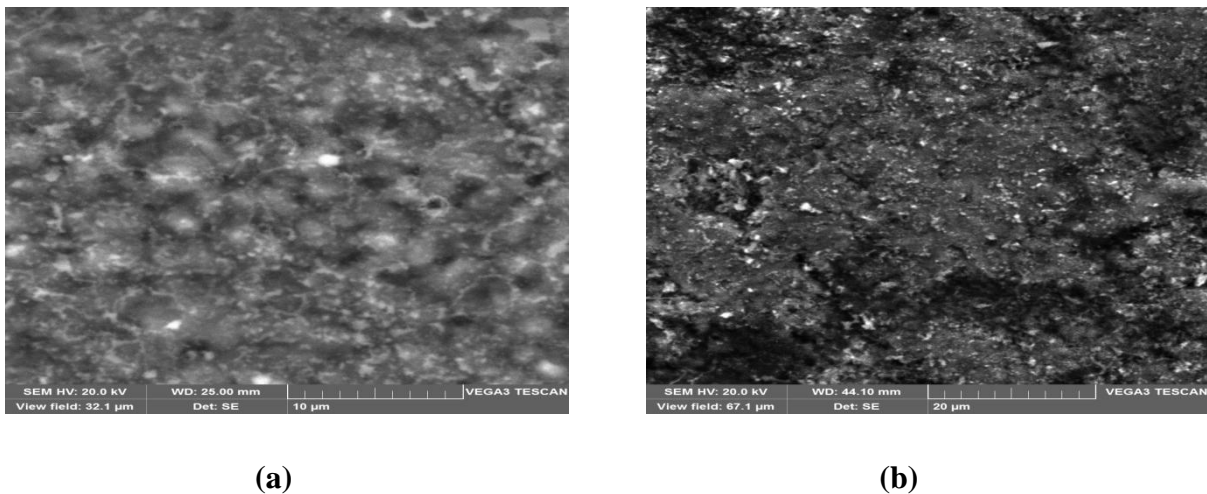
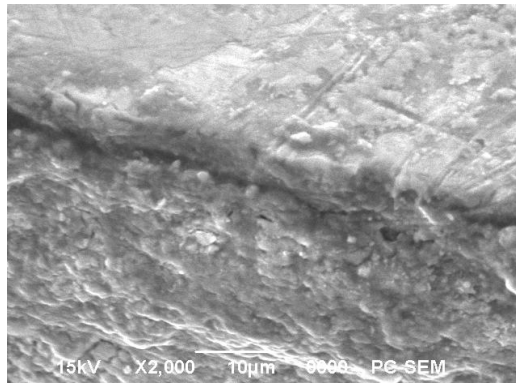


Figure 21 : morphologie de la surface de l'alliage Ti-6Al-4V revêtu d'une couche d'Aluminium, à la température ambiante

L'observation des sections transversales permet de suivre l'évolution du dépôt d'Al.

Pour l'échantillon revêtu d'un dépôt d'Al à l'ambiante, La Figure 20(a) est une image MEB de la coupe transversale du revêtement formé sur l'alliage TA6V, avec les profils de concentration du titane, de l'aluminium du vanadium, et de l'oxygène correspondant.

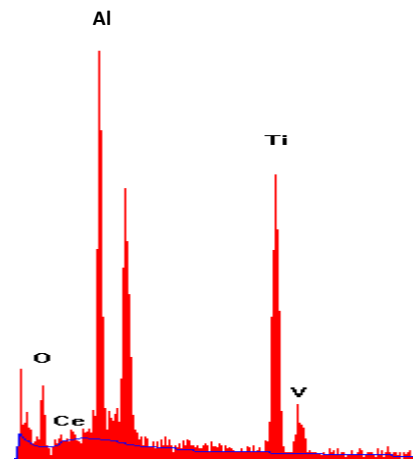
*Chapitre III Elaboration et caractérisation d'un dépôt d'Aluminium
réalisé par PVD sur l'alliage base titane TA6V Comportement à haute
température*



(a)

	Ti	Al	V	O	Ce
At	18,17	56,29	1,18	24,36	0,00
Wt	35,52	19,67	0,7	44,12	0,00

Tableau (b)



(c)

Figure 22 : micrographies électroniques des coupes transverses de l'alliage Ti-6Al-4V revêtu d'un dépôt d'Aluminium, après oxydation dans l'air, à la température ambiante.

On voit une couche compacte de 7 µm d'épaisseur environ.

L'analyse EDS du spectre de la figure 20(c), fait apparaître les pics du substrat et l'oxygène, le pic d'aluminium est le plus intense.

La quantification en pourcentage atomique de ces éléments est donnée dans le tableau (b) de la figure 20, montre que cette zone est composée de 24,36 % d'Oxygène, 18,17 % de Titane, 56,29 % d'Aluminium, 1,18 % de Vanadium. Ainsi, cette zone est plus riche en Aluminium et en Titane. On peut dire que la zone externe s'enrichit en oxyde d'aluminium avec le temps.

On obtient donc une couche d'oxyde avec une structure multicouche sur l'alliage Ti-6Al-4V, composée essentiellement d'Alumine Al_2O_3 et de Rutile TiO_2 .

Pour tous ces échantillons, nous n'avons pas observé d'écaillage. La couche d'oxyde est homogène, adhérente, et protectrice.

Caractérisation par DRX des revêtements d'Aluminium sur l'alliage TA6V à température Ambiante :

L'analyse par rayons X effectuée sur un échantillon de titane TA6V revêtu d'une couche d'Aluminium non traité thermiquement, permet d'identifier que les deux phases rutile TiO_2 , et alumine, aucun composé à base de vanadium n'est détecté. La figure 21, présente le diffractogramme d'un échantillon TA6V revêtu d'Al à l'ambiante.

Les résultats obtenus par DRX confirment la présence de la couche protectrice observée par MEB, et constituée essentiellement de couches d'alumine et de rutile.

Cette observation a également été trouvée par plusieurs Auteurs démontrant l'effet bénéfique et résistant de cette couche qui joue le rôle de barrière contre la diffusion de l'oxygène à l'intérieur du substrat, c'est-à-dire barrière contre la corrosion, et d'une manière générale expliquant l'utilisation large du titane et de ses alliages à ces températures dans différents domaines [35].

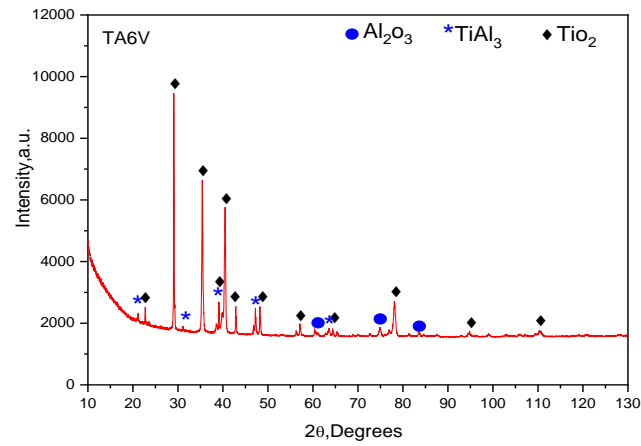


Figure 23 : Diffractogramme X d'un échantillon TA6V revêtu Al à la température ambiante.

III.5.2 Effet des dépôts d'aluminium sur le substrat TA6V, oxydés 24h à 600°C sous air :

La morphologie de la surface de l'échantillon TA6V revêtu d'un film d'aluminium, oxydé dans l'air (Oxygène 20%, Azote 80%) 24h à 600°C, est représentée dans la figure 22.

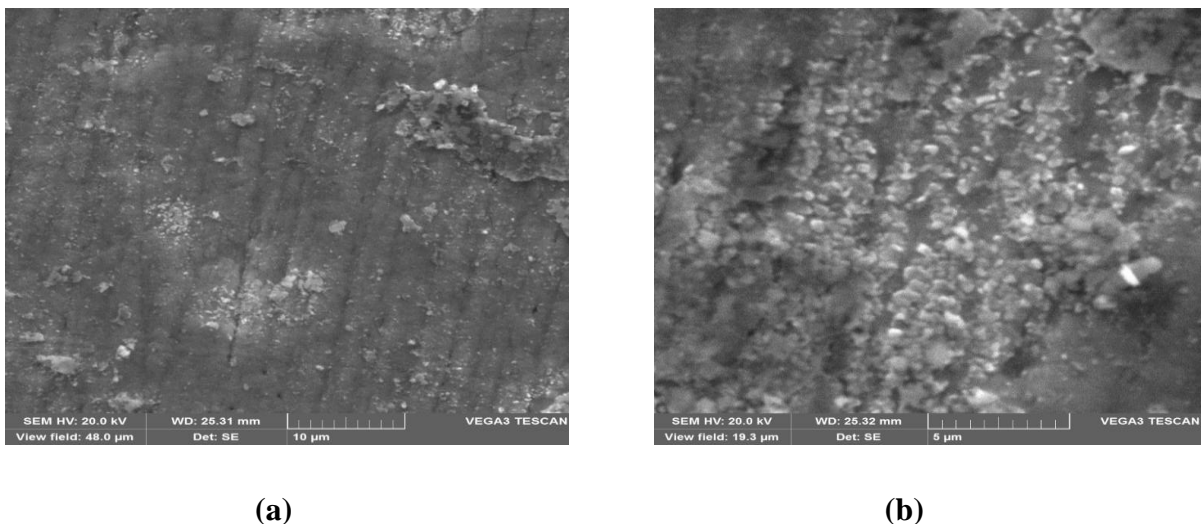


Figure 24 : morphologie de la surface de l'alliage Ti-6Al-4V revêtu d'une couche d'Aluminium, après oxydation dans l'air pendant 24 heures à 600°C

Chapitre III Elaboration et caractérisation d'un dépôt d'Aluminium réalisé par PVD sur l'alliage base titane TA6V Comportement à haute température

Après 24 h d'oxydation à 600°C, On peut observer la croissance de grains d' Al_2O_3 en surface dans les premiers stades d'oxydation en même temps que la présence d'une fine couche de TiO_2 (fig22(a)). Les grains d' Al_2O_3 croissent ensuite latéralement pour finir par totalement recouvrir la couche de TiO_2 (fig22(b)).

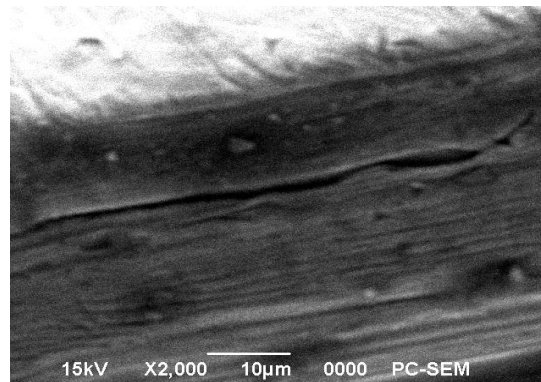
Le film déposé présente un aspect homogène, et apparait non fissuré et ne présente ni de craquelures, ni d'écaillés. Il apparait uniforme, et semble adhérent à la surface du substrat.

On peut conclure que la zone externe s'enrichit en oxyde d'aluminium avec le temps (échantillon oxydé à 600°C après 24h) et, pour un temps donné de 24h, avec la température d'oxydation.

Plusieurs études [36] sur la cinétique d'oxydation de TA6V sous air à 600°C, ont montré que l'alliage présente une cinétique de croissance parabolique, synonyme de développement d'un film protecteur qui joue le rôle d'une barrière à la corrosion [37].

Le film protecteur de quelques nanomètres développés sur le substrat TA6V, à cette température d'oxydation de 600°C sous air, est constitué d'une alternance de couches d'Alumine et de Rutile.

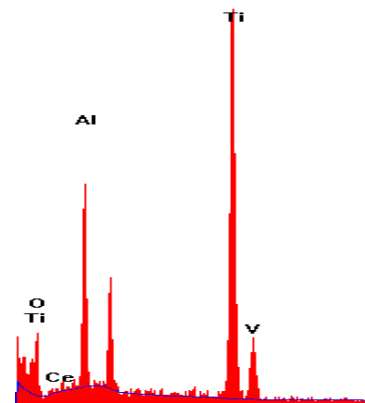
La Figure 23(a) est une image MEB de la coupe transversale du revêtement Al formé sur l'alliage TA6V dans les conditions du Tableau (b) de la figure 23, ainsi que le profil de concentration du titane et de l'aluminium correspondant (Figure 23(c))



(a)

	Ti	Al	V	O	Ce
Wt	56,29	17,17	1,18	23,35	2,02
At	35,52	19,23	0,7	44,12	0,44

Tableau (b)



(c)

Figure 25 : micrographies électroniques des coupes transverses de l'alliage Ti-6Al-4V revêtu d'un dépôt d'Aluminium, après oxydation dans l'air, à la température de 600°C, avec analyse EDS

La figure 23(a), montre l'évolution de la structure de la couche d'oxyde formée sur l'alliage Ti-6Al-4V en fonction de la température. La présence d'une couche d' Al_2O_3 en surface a été observée sur tous les échantillons oxydés. On peut aussi voir que l'on a toujours une couche de TiO_2 à l'interface alliage-oxyde. Si la température d'oxydation est assez élevée, la couche de rutile et la couche d'alumine croissent alternativement et on obtient donc une couche d'oxyde avec une structure multicouche sur l'alliage Ti-6Al-4V. Le nombre de couches successives de TiO_2 et d' $\alpha-Al_2O_3$ augmente avec la durée et la température d'oxydation.

Chapitre III Elaboration et caractérisation d'un dépôt d'Aluminium réalisé par PVD sur l'alliage base titane TA6V Comportement à haute température

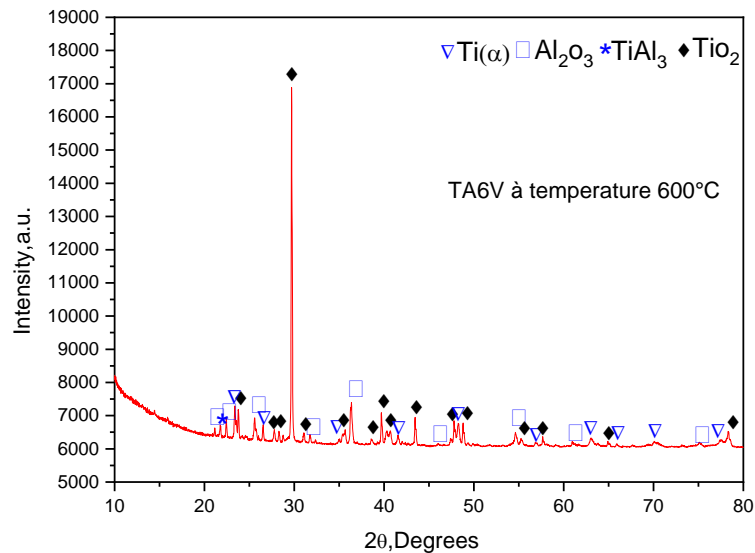
L'analyse semi-quantitative réalisée par EDS sur les échantillons traités (Figure 23 (c)) révèle la présence des éléments Titane, Aluminium, Oxygène, et Vanadium faiblement. Le tableau (Figure 23(b)) regroupe les résultats obtenus.

Compte tenu de la présence de l'oxygène fortement, on peut conclure que la couche déposée s'enrichit en oxyde d'aluminium et en oxyde de titane pour un temps donné de 24h, avec la température d'oxydation de 600°C, et que l'épaisseur des couches augmente avec le temps et la température d'oxydation.

Au vue de ses résultats, on remarque que la surface du revêtement présente le même aspect que précédemment (à l'ambiante), et que ce revêtement est relativement épais et généralement constitué de plusieurs sous-couches. Tous ces revêtements sont compacts et parfaitement adhérents au substrat. Ainsi le film obtenu par PVD et traité thermiquement à 600°C pendant 24h sous air présente un aspect de couche protectrice à haute température de 600°C.

Compte tenu de la littérature [48], il a été estimé que, en vue d'une application en protection contre l'oxydation à haute température, la formation d'un revêtement sans pores ni impuretés nous conduit à penser que le processus de croissance du revêtement retenu est contrôlé par la diffusion interne de l'aluminium vers le titane. L'épaisseur des revêtements devait être comprise entre 50 et 500 nm.

Analyse structurale des couches formées oxydées 24h à 600°C sous air :



**Figure 26 : Diffractogramme X d'un film déposé sur un échantillon TA6V
oxydé 24h à 600°C.**

L'analyse DRX montre que la couche d'oxyde formée à 600°C est composée de rutile (Figure 24). On note également la présence d'alumine stable α - Al_2O_3 , l'oxyde de vanadium n'est plus détecté en surface et on note la présence d'une phase notée $\text{Ti}(\alpha)$.

Ce qui confirme que la couche d'oxyde n'est pas épaisse. La comparaison de ce spectre avec celui obtenu dans la figure 7, montre une diminution des intensités des pics de TiO_2 et la présence de l'alumine Al_2O_3 , ce qui justifie le caractère de film protecteur à cette température.

III.5.3 Effet des dépôts d'aluminium sur le substrat TA6V, oxydés 24h à 800°C :

La morphologie de la surface de l'échantillon Ti-6Al-4V revêtu d'un film d'aluminium, oxydé 24h dans l'air (Oxygène 20%, Azote 80%) à la température 800°C, est représentée dans la figure 25 ci-dessous.

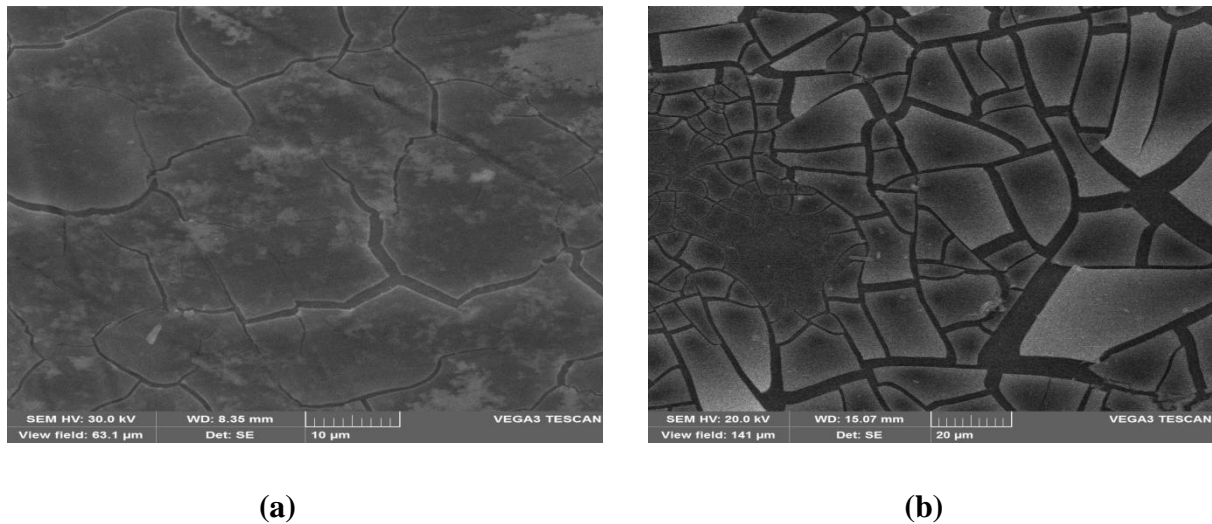


Figure 27 : morphologie de la surface de l'alliage Ti-6Al-4V revêtu d'une couche d'Aluminium, après oxydation dans l'air pendant 24 heures à 800°C

A 800°C, la surface présente un aspect différent, elle est composée de petites plaques séparées de différentes formes visibles à l'œil nu. Cette dernière observation semble traduire une accélération dans le mécanisme d'oxydation.

Le film déposé apparaît fissurer et présente des craquelures et des écailllements.

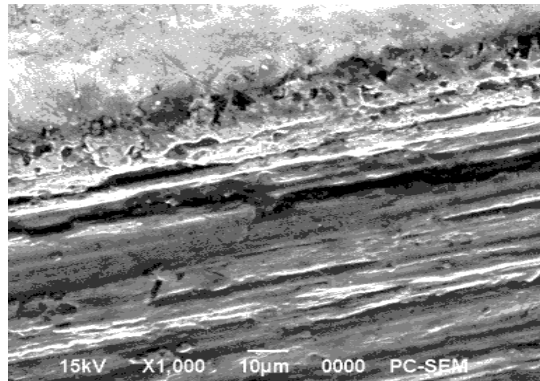
Cette morphologie serait alors caractéristique de films épais ayant subi une croissance de l'épaisseur sous l'effet de la température dans des conditions atmosphériques.

Ces fissures sont la conséquence de la contraction du dépôt d'oxyde à structure multiple lors du départ des molécules d'eau pendant le séchage dans un milieu humide ou l'effet des contraintes internes entre les différentes couches d'oxydes à structure multiple due à la diffusion de l'oxygène à l'intérieur de cette matrice dépôt et qui engendre une diminution de sa pression partielle à l'interface métal-oxyde .

La littérature nous informe qu'un alliage TA6V oxydé à haute température, à cause de la plasticité limitée de la couche d'oxyde, des fissures vont apparaître entre la couche d'oxyde et le substrat dès que l'épaisseur critique de la couche d'oxyde va être atteinte. De plus les contraintes causées par la différence des coefficients d'expansion thermique entre les oxydes

*Chapitre III Elaboration et caractérisation d'un dépôt d'Aluminium
réalisé par PVD sur l'alliage base titane TA6V Comportement à haute
température*

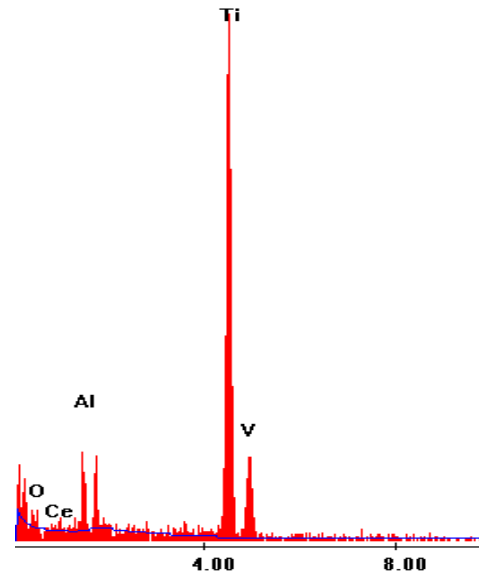
et l'alliage ne peuvent être relâchés que par la formation de fissures aux extrémités de l'échantillon. Ces fissures vont ensuite se développer progressivement sur toute la surface [39].



(a)

	Ti	Al	V	O	Ce
Wt	79,31	8,24	3	6,92	2,52
At	67,01	12,36	2,38	17,52	0,73

Tableau (b)



(c)

Figure 28 : micrographies électroniques des coupes transverses de l'alliage Ti-6Al-4V revêtu d'un dépôt d'Aluminium, après oxydation dans l'air, à la température de 800°C, avec analyse EDS

La figure 26, montre l'évolution de la structure de la couche d'oxyde formée sur l'alliage Ti-6Al-4V oxydé 24h à 800°C.

L'image ainsi obtenue révèle la présence d'une couche d'oxyde épaisse, caractérisée par une décohésion et une alternance entre les sous couches.

Ainsi, avec l'augmentation de la température et l'évolution du temps, le nombre de couches successives de rutile et d'alumine augmente, et on obtient une couche d'oxyde avec une structure multicouche sur TA6V.

Les analyses E .D.S . Réalisées dans ce cas confirment que la couche est constituée d'une alternance de rutile et d'alumine, puisque d'après le tableau (b) de la figure 26, la quantification en pourcentage atomique donne : Titane 67,01%, Aluminium 12,36%, Vanadium 02,38%, et Oxygène 17,52%.

La décohésion de la couche d'oxyde du substrat va rendre la diffusion d'Al et Ti vers l'extérieur très difficile et la surface interne de la couche de TiO_2 va très vite ne plus être saturée en Ti. Par contre, l'oxygène va toujours diffuser vers l'intérieur et ceci va avoir pour conséquence une augmentation importante de la pression partielle d'oxygène dans les fissures. L'état d'équilibre du système O- TiO_2 -Ti va alors être rompu.

On peut aussi remarquer que l'épaisseur des couches d'alumine diminue avec l'augmentation de la température d'oxydation, que l'on a toujours décohésion entre les couches de TiO_2 et les couches d' $\alpha-Al_2O_3$.

De plus, Becker et *col.* [40] ont observé que l'addition de vanadium supprimait la formation de la couche d'alumine ce qui semble indiquer que la présence du vanadium diminue l'activité de l'aluminium dans le Ti-6Al-4V. On peut donc comprendre à l'aide de ces observations pourquoi la couche d'alumine ne peut pas se former à l'interface métal- oxyde même pour la très faible pression pO_2 atteinte à cette interface.

Analyse structurale des couches formées oxydées 24h à 800°C sous air :

L'analyse DRX montre que la couche d'oxyde formée à 800°C est composée de rutile (Figure 27). La phase rutile est détectée aussi bien en extrême surface que plus en profondeur,

ce qui indique que c'est la phase majoritaire de la couche d'oxyde, ceci est visible à travers le pic intense de rutile dans la figure.

On observe aussi, des pics faibles de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, signifiant qu'à 800°C , l'alumine n'est plus détecté en surface (Figure 27) et on note la présence des phases résiduelles TiAl_3 et $\text{Ti}(\alpha)$.

Ce résultat peut s'expliquer à travers les résultats expérimentaux déjà trouvés qui montrent que l'addition de vanadium supprimait la formation de la couche d'alumine ce qui semble indiquer que la présence du vanadium diminue l'activité de l'aluminium dans le Ti-6Al-4V [41].

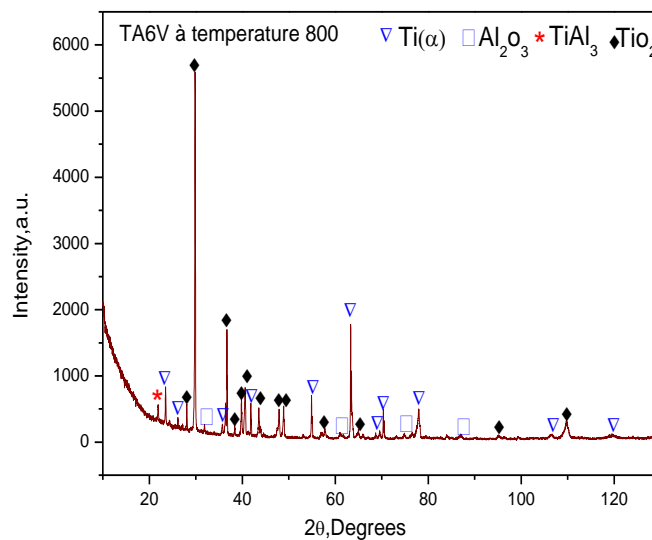


Figure 29 : Diffractogramme X d'un film Al déposé sur un échantillon TA6V oxydé 24h à 800°C .

L'étude comparative des spectres de diffraction du film d'aluminium déposé sur l'alliage base titane TA6V dans les conditions de température : ambiante, 600°C et 800°C pendant 24h est montrée dans la figure 28. Dans tous les spectres, on note la présence d'un pic intense de rutile.

Chapitre III Elaboration et caractérisation d'un dépôt d'Aluminium réalisé par PVD sur l'alliage base titane TA6V Comportement à haute température

L'intensité des pics d'alumine diminue à 800°C, ce qui signifie l'influence d'addition du vanadium qui empêche la formation de l'alumine. On note l'apparition de phases intermédiaires caractéristiques du substrat.

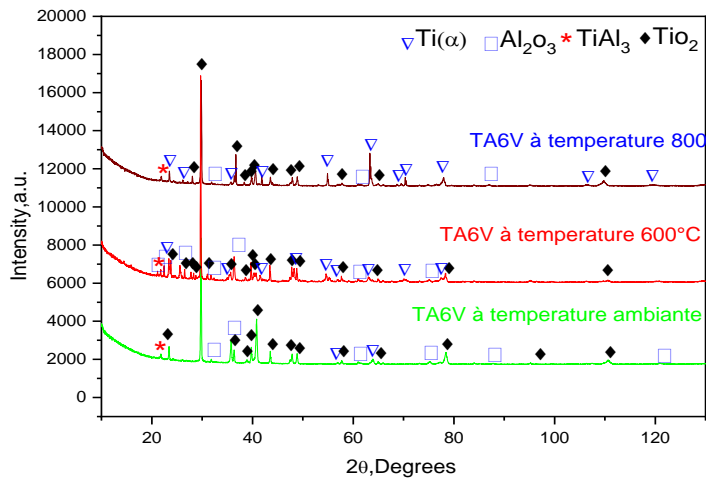


Figure 30 : Diffractogramme X d'un film Al déposé sur un échantillon TA6V à T° ambiante, oxydé 24h à 600°C, et oxydé 24h à 800°C.

III.6 Conclusion

Ce travail a permis d'obtenir, sur toutes les faces d'un substrat TA6V, un dépôt contenant de l'aluminium utilisant la technique d'évaporation en phase vapeur PVD.

La morphologie du revêtement a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB), et par diffraction des rayons X.

Les dépôts ont subi un traitement thermique sous air pendant 24h à 600 et 800°C, pour des tests d'oxydation à haute température.

Les films n'ayant pas subi un traitement thermique sont protecteurs, alors que ceux traités à 600°C montrent de bonnes propriétés de résistance à la corrosion. Les films obtenus à 800°C sont fissurés.

Conclusions Générales et Perspectives

Conclusion générales et perspectives :

L'objectif de ce travail est l'élaboration de films minces contenant un élément l'aluminium par voie PVD ou thermoévaporation, afin d'en étudier les effets sur le comportement en oxydation aux hautes températures des alliages de titane.

Le premier volet de cette étude a été consacré à l'étude des conditions d'élaboration, par des voies originales, d'un revêtement susceptible de trouver une application industrielle : un film mince à base d'un élément aluminifère, l'aluminium.

Les films minces à base d'aluminium ont été élaborés par thermo évaporation sur la surface du substrat TA6V,

Le contrôle des conditions de dépôt (température, durée) permet de contrôler les quantités et donc les épaisseurs déposées. Un film mince contenant de l'aluminium couvrant toutes les surfaces du substrat métallique a été obtenu par PVD.

Pour tester l'efficacité des dépôts à haute température, les dépôts ont subi un traitement thermique à 600, et à 800°C.

La morphologie du dépôt a été déterminée par microscopie électronique à balayage (MEB), et par diffraction des rayons X (DRX).

Les analyses effectuées par microscopie électronique à balayage et microsonde EDS ont permis de mettre en évidence une couche d'oxyde développée sur l'alliage Ti-6Al-4V. Cette couche est d'une structure multiple, constituée d'une alternance de sous couches de rutile et d'alumine.

Les revêtements formés sur l'alliage TA6V sont compacts et parfaitement adhérents au substrat à 600°C, alors qu'ils sont fissurés et écaillés à 800°C.

La couche d'oxyde semble protectrice à 600°C, et catastrophique à 800°C.

Analyse par diffraction des Rayons X qui nous permettra de voir la structure de notre substrat et l'évolution de cette dernière en fonction des différents traitements

L'analyse par rayons X, à travers la détection dans les spectres des pics des oxydes de rutile et d'alumine, a permis de mettre en évidence la nature de film protecteur à 600°C, et dévastateur à 800°C,

A 600°C, la couche d'oxyde est principalement composée de TiO₂ rutile et de l'alumine α -Al₂O₃. La couche d'oxyde n'est pas épaisse.

A 800°C, la couche d'oxyde est principalement composée de TiO₂ rutile. De l'alumine α -Al₂O₃ est cependant détectée sous forme plus ou moins dispersée au sein de la couche. La couche d'oxyde est épaisse, présente de nombreux pores et fissures elle est décollée du substrat au niveau de l'interface métal/couche d'oxyde.

Des études complémentaires de thermogravimétrie devront être envisagées afin d'étudier le comportement en conditions d'oxydation à hautes températures par les gaz de l'alliage TA6V revêtu d'un film mince à base d'aluminium obtenu par thermo évaporation.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Cécile Fizanne-Michel, Evaluation par nanoindentation des propriétés mécaniques locales d'alliages de titane superélastiques et à mémoire de forme,(07-11-2017).
- [2] X.BOIDIN, Contribution à l'étude expérimentale et numérique à l'échelle de la microstructure de l'écaillage d'un alliage de titane (8-12-2005).
- [3] G. Lutjering et J. C. Williams, *Titanium*, 2e ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007
- [4] B.DEFFONTAINES, Etude physicochimique de la faisabilité pour la réalisation de revêtements céramiques phosphatés multicomposants sur alliage de titane utilisé en génie biomédical, (22-01-1992).
- [5] E.BERTRAND, Elaboration et caractérisation d'alliages biocompatibles Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques et à mémoire de forme, (02-11-2011).
- [6] Y. ROBERT, Simulation numérique du soudage du TA6V par laser YAG impulsif: caractérisation expérimentale et modélisations aspects thermomécanique associées à ce procédé
- [7] A.CELLIER, Etude du fraisage de l'alliage de titane Ti-6Al-4V influence des angles de coupe et des rayons de bec sur l'intégrité de surface et la limite d'endurance des pièces,(23-10-2003).
- [8] D.MEREIB, Fabrication et caractérisation des matériaux composites lamellaires à matrice Ti et TA6V, (27-02-2018).
- [9] Y.COMBRES, Propriétés du titane et de ses alliages, M 557.
- [10] S.Hamdi, S.Guerfi & R.Siab.Elaboration and Characterization of Thin Solid Films Containing Cerium. Elsevier Physics Procedia 2(2009) 737-743.
- [11] Y.COMBRES, B.CHAMPIN, Traitements thermiques des alliages de titane.
- [12] M.K.Mc Quillan, Met.Rev.8(29) ,41(1963).
- [13] [http:// :www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- [14] A.Mennad(2015), les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications.vol18 N°4. 713-719.
- [15] F.Serna et al. , La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques, N°116- october 2014.

[16] La microscopie électronique à balayage, documentation du centre commun d'analyse .université de la rochelle.

[17] R.Langevin, Le Comité sectoriel de la main-d'oeuvre dans la fabrication métallique industrielle (PERFORM), septembre 2015.

[18] COMBRES (Y.) et CHAMPIN (B.) –Traitements thermiques des alliages de titane.

[19] J. Creus, E.H. Top, C. Savall, Ph. Refait, C. Ducros, F. Sanchette, Surface and Coatings Technology, Vol. 202, 2008, p. 4047-4055.

[20] F. Sanchette, T.H Loi, A. Billard, C. Frantz, Surface and Coatings Technology, Vol. 74-75, 1995, p. 903.

[21] F. Sanchette, T.H Loi, A. Billard, C. Frantz, Surface and Coatings Technology, Vol. 57, 1993, p. 179.

[22] AUDISIO, S. •MEVREL, R. PARLIER, M. Les dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse. Traitement de surface et protection contre la corrosion. Edité par AUDISIO, S. CAILLET, M. GALERIE, A. et MAZILLE, H. Paris : Les Editions de Physique, 1989. p. 299-311.

[23] MASUBUCHI, K. Materials for ocean engineering. The M .I.T . press : Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts and London, England, 1970. Chapitre IV : Aluminium and its alloys p. 86 - 118.

[24] STOJANOVIC, M. VASCIC, V. and DRAZIC, D .M. Comparison o f the corrosion properties of aluminium and some aluminium alloys in the laboratory and long term atmospheric corrosion tests. Lji. : 11 th International corrosion congress, Florence-Italy, April 2-6, 1990. Vol. 2. Milan : AIM, p. 2 .63-2 .69 .

[25] VARGEL, C. Le comportement de l'aluminium et de ses alliages. Paris : Dunod, 1979. Chapitre II ; Généralités sur la corrosion d e l'aluminium et de ses alliages, p. 23-59.

[26] MIMOUN, E. EDWARD, G. ANDRE, G. Corrosion par piqûres des alliages d'aluminium 5083-H321 et 6061-T651. Journal of Applied Electrochemistry. 1988 Vol. 18 p. 257-267.

- [27] GIMENEZ, Ph. RAMEAU, J.J. and REBOUL, M. Experimental pH potential diagram of aluminium for sea. water. *Corrosion Nace*, 19 81, Vol. 37, N° 12, p. 673-682.
- [28] WAGNER, G. WUPPERTAL, H. Adhérence des peintures su r l'aluminium-Galvano-Organo-Traitement de Surface. 1990. N° 619. p. 951-954.
- [29] MANCE, A. CEROVIC, D. MIHAJLOVIC, A. The effect of small additions of gallium and phosphorus on the corrosion behaviour of aluminium in sodium chloride solution. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1985, Vol. 15, p. 415-420.
- [30] MANCE. A. CEROVIC, D. MIHAJLOVIC, A. The effect of small additions of indium and thallium on the corrosion behaviour of aluminium in sea water . *Journal of Applied Electrochemistry*. 1984, Vol. 14, p. 459-466.
- [31] STOJANOVIC, M. VASCIC, V. and DRAZIC, D .M. Comparison of the corrosion properties of aluminium and some aluminium alloys in the laboratory and long term atmospheric corrosion tests . Lji. : 11 t h International corrosion congress, Florence-Italy, April 2-6, 1990. Vol. 2. Milan : AIM, p. 2 .63-2 .69 .
- [32] FOLEY, R.T. Localised corrosion of aluminium alloys. *Corrosion Nace* 1986, Vol. 42, N° 5, p. 277-287.
- [33] SIGURDSSON, H. Aluminium as construction material in the petroleum industry. Ln... : 1 Ph International corrosion congress, Florence-Italy, April 2-6,1990. Vol. 2. Milan : AIM, p. 2.591-2.598.
- [34] I.Zhitomirsky.Electrophoretic and electrolytic deposition of ceramic coatings on carbon fibers.*J.Eur.Ceram.Soc.* 18:849-856,1998
- [35] L.Arurault,P.Monsang,J.Salley,R.S.Bes.*Thin Solid Films*.466(2004).
- [36] J.Creus, F.Brezault, C.Rebere, M.Gadouleau.Synthesis and characterization of thin cerium Oxide coatings elaborated by cathodic electrolytic deposition on steel substrate;*Surface& Coatings Technology*, 200:4636-4645,2006.
- [37] I.Zhitomirsky and A.Petric.Electrolytic deposition of ZrO_2 - Y_2O_3 .*Mater.Lett.*, 50:189-193,2001.
- [38] A.Takasaki, K.Ojima, Y.Taneda, T.Hoshiya, and A.Mitsubishi, "High-temperature oxidation process of intermetallic compound Ti-42%Al", *J.Mat.Sci.* vol.28, pp.1067-1073, 1993.
- [39] G.H.Meier, F.S.Pettit, and S.Hu, "Oxidation behavior of titanium aluminides", *J.de Physique IV-colloque C9*, vol.3, pp.395-402, 1993.

Références bibliographiques

[40] S.Becker, A.Rahmel, M.Schorr & M.Scutze, Oxi; Met.38, 425(1992)

[41] G.H.Meier, F.S.Pettit, and S.Hu,"Oxidation behavior of titanium aluminides", J.de Physique IV-colloque C9, vol.3, pp.395-402,1993.