

Comportement à la corrosion intrinsèque de couches minces à base d'aluminium (Al-M: M=Mo, Mg, Y et Gd) obtenues par co-pulvérisation cathodique magnétron

Moufida Bahroune¹, Moussa Zahzouh², Asma Mosbah¹, Nacereddine Beliardouh²,
et Fatma Guenfoud¹

¹ Laboratoire de magnétisme et spectroscopie des solides (LM2S), Faculté des Sciences,
Département de Physique, Université Badji Mokhtar, BP 12, Annaba 23000, Algérie.

² Département de métallurgie, Faculté des Sciences de l'Ingénieur,
Université Badji Mokhtar, BP 12, Annaba 23000, Algérie.

Accepté le 08/04/2009

تقنية الرش المهبطي المغنطروني (PVD) تعطي بديل مجدا لتعويض الالباسات الكهروكيميائية للكروم الصلب الذي هو عنصر ملوث للطبيعة. لهذا الغرض قمنا بانجاز الالباسات من خلائط الألمنيوم بطريقة الرش المهبطي المغنطروني لغرض تحسين الخصائص الميكانيكية و الفيزيوكيميائية للطبقات الواقية للفولاذ. كثيرا من المنشورات و البحوث أثبتت ارتفاع الخصائص الميكانيكية للالباسات المتعددة الطبقات و ذو الخاصية النانو بنيوية [1]. و في هذا الاتجاه يدخل بحثنا هذا. وللوصول إلي انجاز بناء مكون من عدة طبقات واقية قمنا أولا بتحضير و دراسة الالباسات من الخلائط الثنائية من الألمنيوم AI-M حيث $M = \text{Mo, Mg, Y, Gd}$. ومنه نجد الالباسات الجديرة لتكوين البناء الواقى كمصعد فدائي. تبين من دراستنا أن الخلائط من AI-Mo لها من الخصائص الكهروكيميائية التي تأهلها مقارنة بالخلائط AI-Al-Y و Mg, Al-Gd.

الكلمات المفتاحية: الرش المهبطي؛ خلائط الألمنيوم؛ مصاعد فدائية.

Résumé

La technique de dépôts par pulvérisation cathodique magnétron (PVD) offre une alternative louable pour remplacer les dépôts électrolytiques de chrome dur. Pour cela, des 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. Dans le but de réaliser une architecture multicouche nanostructurées, nous avons tout d'abord élaboré et caractérisé des couches binaires à base d'Aluminium (Al-M : M = Mo, Mg, Y et Gd) pouvant servir par la suite à échafauder des systèmes multicouches à l'aide de ces binaires et trouver les candidats potentiels comme anodes sacrificielles pour les aciers de construction. On a trouvé que les alliages Al-Mo ont les propriétés électrochimiques les mieux adaptées par rapport aux alliages Al-Mg, Al-Y et Al-Gd.

Mots clés : pulvérisation cathodique; alliages d'aluminium; corrosion; anodes sacrificielle.

Abstract

Physical vapour deposition (PVD) offers a good alternative to replace electrolytic deposits of hard chromium. For that purpose, base aluminium coatings (Al-M) were deposited by d.c magnetron sputtering and investigated in order to ensure mechanical and physico-chemical requirements. Several works showed an intensification of the mechanical properties for deposits PVD nanostructured in multilayer configuration. The objective of this study is to elaborate a nanostructured multilayer architecture with aluminium based coatings. First of all, we elaborated and characterized the binary layers on base of aluminium (Al-M: M = Mo, Mg, Y and Gd) deposited on glass. Afterward, classification by corrosion resistance is done for finding the potential candidates as sacrificial anodes for construction steels. It is found that intrinsic corrosion resistance is enhanced and the pitting corrosion potentials are shifted towards positive values. It is shown also that the coatings of Al-Mo alloy, has better electrochemical properties compared to Al-Mg, Al-Y and Al-Gd alloys.

Key words: cathodic magnetron sputtering; aluminium alloys; corrosion, sacrificial anodes.

Auteur correspondant: moufidabahroune@yahoo.fr (Moufida Bahroune)

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.

Des études récentes ont révélé que des revêtements monocouches à base d'aluminium [2-9] ont un caractère sacrificiel quelque soit la composition de l'alliage avec une amélioration significative des propriétés tribologique [1,4]. Ils ont montré entre autre que des architectures multicouches Al-Cr dopés azote donnaient de meilleures dispositions sacrificielles avec renforcement des propriétés mécaniques [1]. Dans cet même ordre d'idée, nous avons élaboré et caractérisé des monocouches binaires à base d'aluminium (structure et comportement à la corrosion) afin de les classer par rapport au potentiel cinétique de corrosion et enfin choisir des candidats potentiels servant à élaborer des architectures multicouches nanostructurées qui seraient alors des systèmes sacrificiels pour des aciers de construction.

2. ELABORATION ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Les couches minces sont obtenues par co-pulvérisation cathodique magnétron de deux cibles, l'une en aluminium pur et l'autre en élément d'addition tel que le Mo, le Mg et les Terres rares Y et Gd.

Le réacteur de pulvérisation utilisé est une chambre à vide de forme cylindrique de 30 litres environ. Sur la base inférieure du cylindre est placé un porte cible refroidi par circulation d'eau, permettant d'accueillir quatre cibles à la fois. Ces cibles sont en vis-à-vis d'un porte substrat relié à un moteur lui assurant une rotation

autour de l'axe du réacteur. Plusieurs piquages sur le réacteur servent pour l'entrée des gaz, de thermocouples, de jauge à vide etc.

La polarisation des magnétrons est assurée par un générateur en courant continu ou pulsé. Les pressions de travail sont basses est de l'ordre de 0,3 Pa.

Les dépôts sont réalisés sur des substrats en acier ou/et en verres. Les dépôts réalisés sur substrat en verre servent pour la caractérisation de leur comportement électrochimique intrinsèque.

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées en utilisant le rayonnement $\lambda_{K\alpha}$ du Cobalt. Les spectres sont acquis en mode $\theta/2\theta$ dans un intervalle de 20 à 80° avec un angle d'incidence de 4°.

Ces analyses nous ont permis de déterminer la structure et la nature des phases présentes dans les dépôts. Le MEB (JEOL 5410) équipé d'un microanalyseur EDAX a été utilisé pour apprécier les compositions chimiques des différents alliages élaborés et l'état de ces couches.

L'impression de Vickers a été effectuée en utilisant un micro duromètre commandé par ordinateur. Il est équipé d'un pénétrateur en diamant. La charge maximum appliquée pendant l'essai est de 50 mN, ceci respectant la norme : dimension de l'empreinte est sept fois inférieure à l'épaisseur de la couche.

Les courbes de polarisation sont obtenues après immersion des dépôts dans un milieu salin aéré (3% NaCl) pendant un temps suffisant permettant la stabilité du potentiel. Les essais potentiodynamiques sont effectués entre ± 300 mV autour du potentiel d'abandonnant en utilisant un potentiostat EGG model 263A équipé d'une cellule standard de polarisation, d'une électrode de référence au calomel saturé (SCE) et d'une contre électrode en platine.

3. CARACTÉRISATION CHIMIQUE ET STRUCTURALE

3.1 Composition chimique

Les observations par MEB de ces couches minces ont révélé une morphologie fine à faible taille de grain et avec peu de défaut de croissance (fig. 1).

Les analyses ponctuelles par EDX nous ont donné les compositions relatives à chaque élément pour les différents dépôts. Les résultats sont consignés dans le tableau 1.

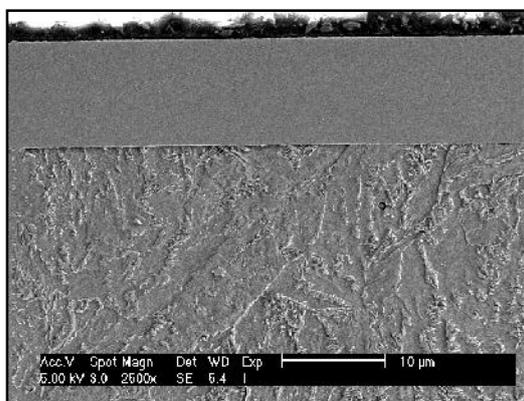


Figure 1. Photographie d'une couche mince par microscopie électronique à balayage (MEB).

3.2 Structure (RX)

Le diffractogramme des Rayons X sur le dépôt de l'Aluminium pur a donné des raies caractéristiques de la phase cubique à faces centrées de l'Aluminium massif (fig. 2) avec comme différence des raies larges indiquant une structure à grains fins (Scherrer). L'utilisation de l'incidence de 4° ne fait pas apparaître fortement le phénomène de diffusion relatif au substrat en plaque de verre (amorphe). Tous les autres diffractogrammes relatifs à l'ensemble des dépôts fait sur plaque de verre, sont réalisés dans les mêmes conditions. Les contraintes internes engendrées par la PVD, étant en général des contraintes de compression et leur

effet est surtout accentué sur les plans de plus haut indice [10-11].

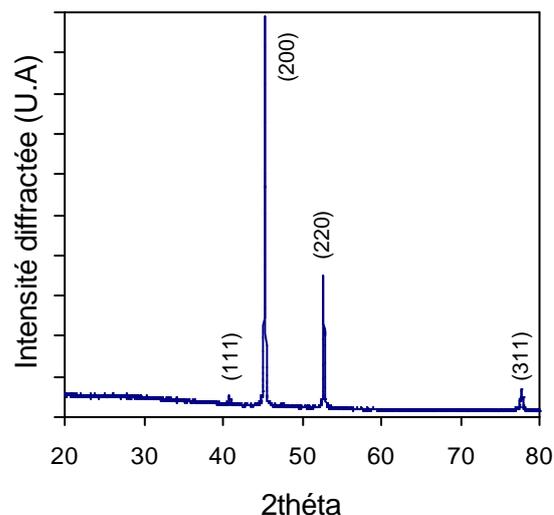


Figure 2. Diffractogrammes des Rayons X pour l'Aluminium pur.

Tableau 1. Composition chimique des dépôts alliages Al-Mo, Al-Mg et Al-R (R=Y, Gd).

Alliages	Al (at.%)	Mo (at.%)	Mg (at.%)	Y (at.%)	Gd (at.%)
Al-Mo	A ₁	92,08	7,92	--	--
	A ₂	78,45	21,55	--	--
	A ₃	71,57	28,43	--	--
	A ₄	66,03	33,97	--	--
	A ₅	59,51	40,49	--	--
Al-Mg	B ₁	89,40	--	10,60	--
	B ₂	83,54	--	16,46	--
	B ₃	72,84	--	27,16	--
	B ₄	61,25	--	38,75	--
	B ₅	50,58	--	49,42	--
Al-Y	C ₁	96,97	--	--	3,03
	C ₂	88,62	--	--	11,38
	C ₃	81,55	--	--	18,45
	C ₄	75,17	--	--	24,83
	C ₅	61,52	--	--	38,48
Al-Gd	D ₁	86,96	--	--	13,04
	D ₂	77,39	--	--	22,61
	D ₃	74,78	--	--	25,22
	D ₄	63,14	--	--	36,86
	D ₅	52,44	--	--	47,56

3.2.1 Dépôts du type Al-Mo

Pour les alliages Al-Mo (fig. 3), on observe une évolution des diffractogrammes des Rayons X en

fonction de la teneur en molybdène. Ainsi au faible teneur (environ 8 %at.), on note la présence d'une raie intense et large à des valeurs d'angles correspondant à la raie (111) de l'aluminium pur cela suggère que les dépôts sont composés d'une solution solide d'aluminium texturée sursaturée en molybdène de même nature (cfc) que celle de Al pur.

Lorsque la teneur en molybdène augmente, les raies se décalent vers des valeurs de plus forts angles, correspondant

à une structure proche de celle du molybdène traduisant une légère diminution du paramètre cristallin au regard du rayon atomique du molybdène et celui de l'aluminium ($r_{Mo} = 0,136$ nm, $r_{Al} = 0,143$ nm). Pour des compositions plus importantes (échantillon A_4), les dépôts semblent être mal cristallisés. Les diffractogrammes présentent alors une raie très large pouvant être associée à une amorphisation de l'alliage.

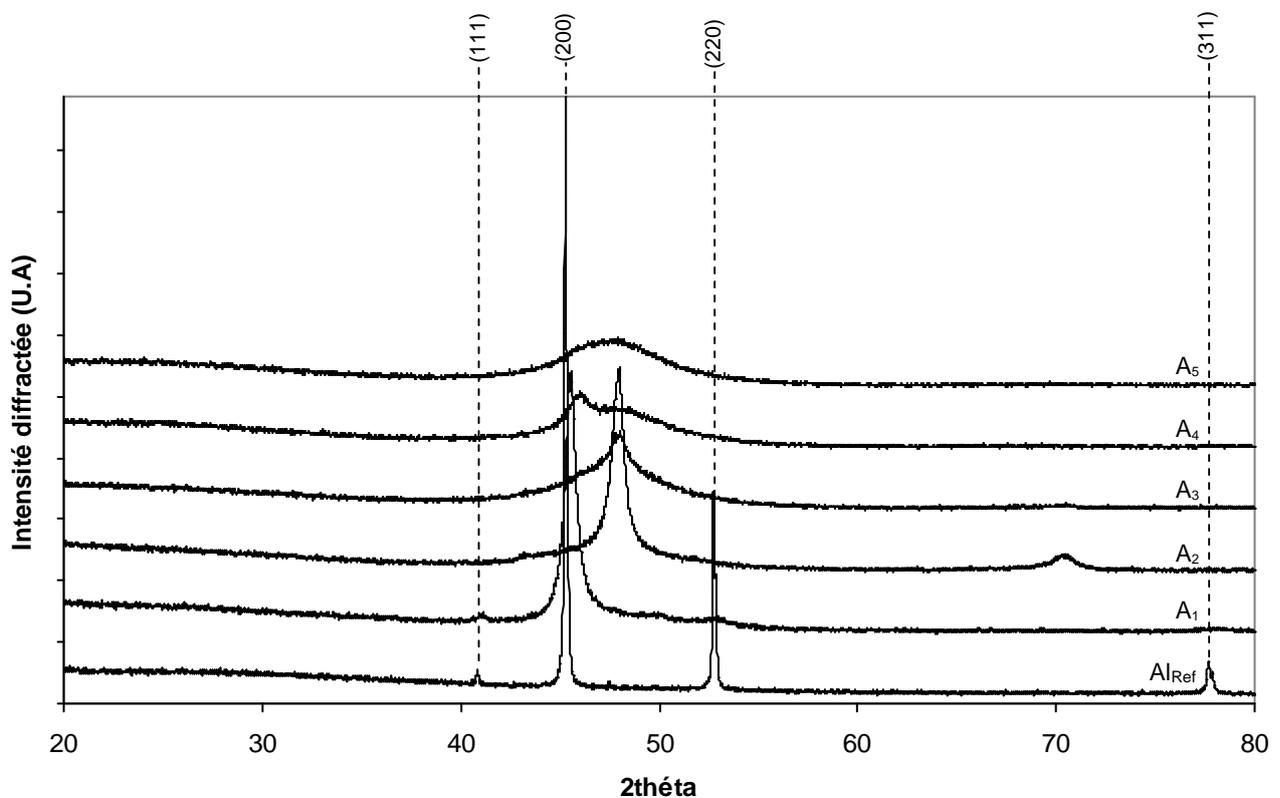


Figure 3. Diffractogrammes des Rayons X pour l'Alliage Al-Mo.

3.2.2 Dépôts du type Al-Mg

Dans la figure 4 est représenté les diffractogrammes des Rayons X des alliages Al-Mg. Pour les faibles teneurs en magnésium, les diffractogrammes présentent les raies caractéristiques de l'aluminium. Le rayon atomique du magnésium ($r_{Mg} = 0,159$ nm) ainsi que sa structure (hc) contribuent à une distorsion du réseau cristallin de l'aluminium. Ceci

s'accompagne d'une augmentation du paramètre de maille qui serait à l'origine du décalage des raies vers les bas angles. Pour des teneurs en magnésium importantes (échantillon B_4), on observe un caractère amorphe. Ce phénomène survient pour des concentrations en Mg relativement inférieures à ceux du Mo.

3.2.3 Dépôts du type Al-terres rares (Y, Gd)

Les diffractogrammes des Rayons X des alliages Al-Y et Al-Gd (fig. 5 et 6) présentent, en général, une raie large traduisant un caractère amorphe.

A faible concentration en élément terres rares nous remarquons, par ailleurs, un décalage de cette raie vers les bas angles lors de l'augmentation de la teneur en Terres rares. Ceci pourrait s'expliquer par la différence de rayon atomique entre ces deux terres rares et celui de l'Al pur

($r_Y = 0,177$ nm, $r_{Gd} = 0,178$ nm et $r_{Al} = 0,143$ nm). Par ailleurs leur comportement est semblable à celui des alliages Al-Mg du fait de leur microstructure (hc) comme celle de Mg. Le caractère amorphe de ces dépôts survient pour des teneurs moindres quand le rayon atomique de l'élément d'addition s'éloigne de celui de l'aluminium pur. On a l'ordre suivant pour l'amorphisation des dépôts :

Al-Gd (hc, $r_{Gd} = 0,178$) > Al-Y (hc, $r_Y = 0,177$ nm) > Al-Mg (hc, $r_{Mg} = 0,159$ nm) > Al-Mo (cfc, $r_{Mo} = 0,136$ nm)

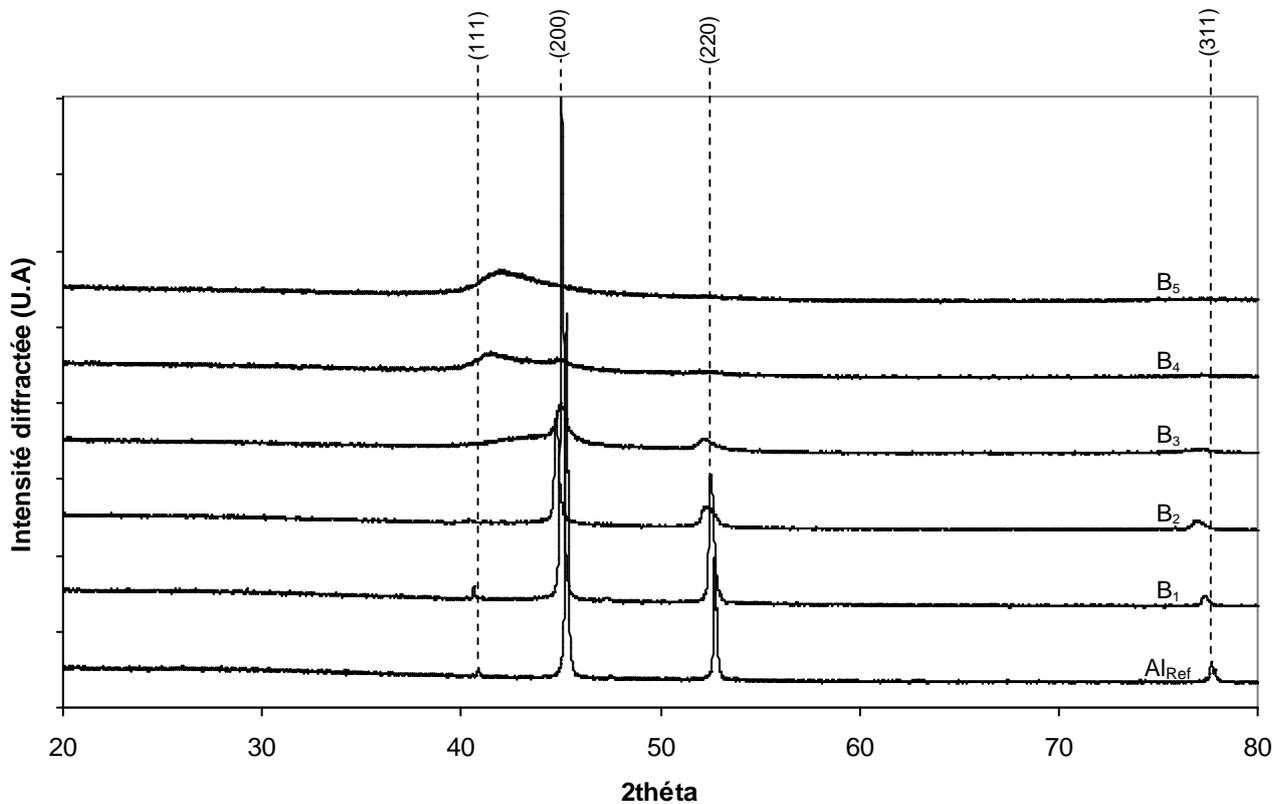


Figure 4. Diffractogrammes des Rayons X pour l'Alliage Al-Mg.

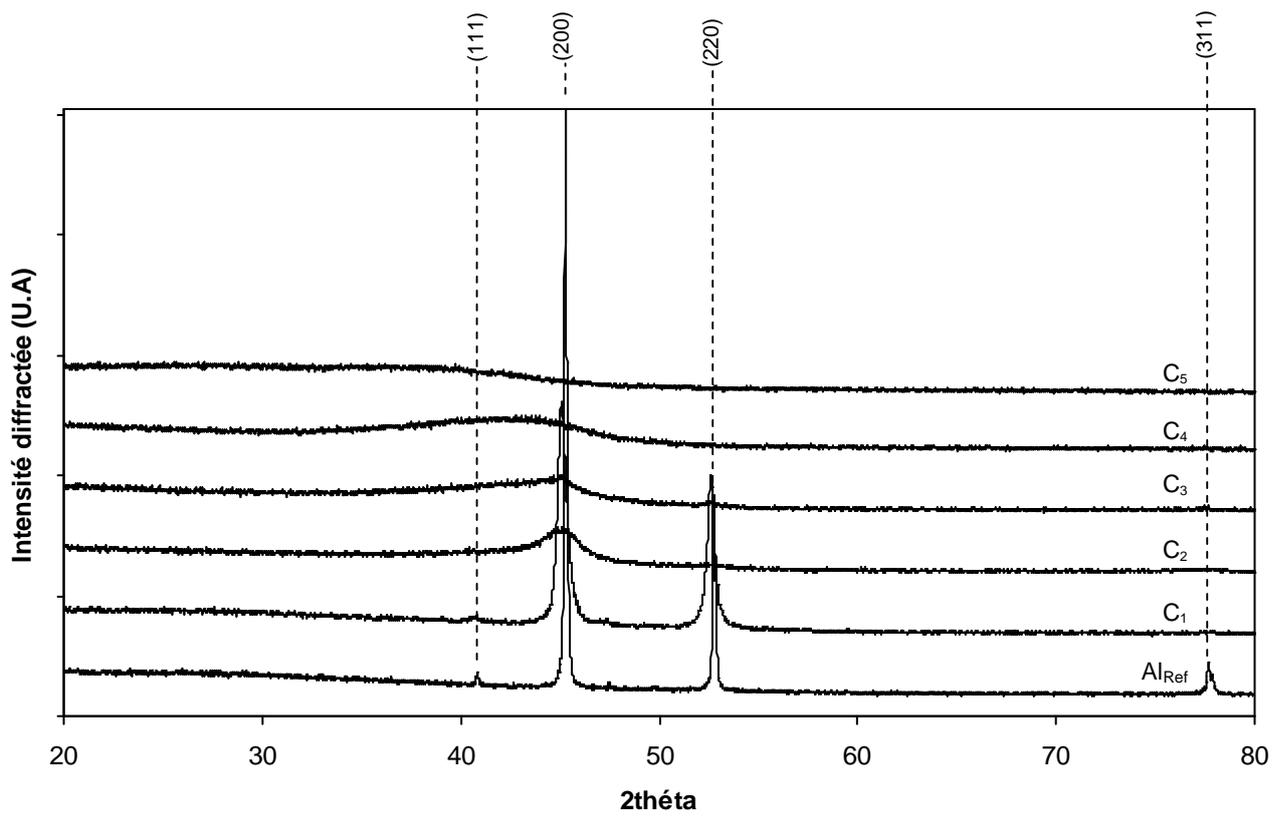


Figure 5. Diffractogrammes des Rayons X pour l'Alliage Al-Y.

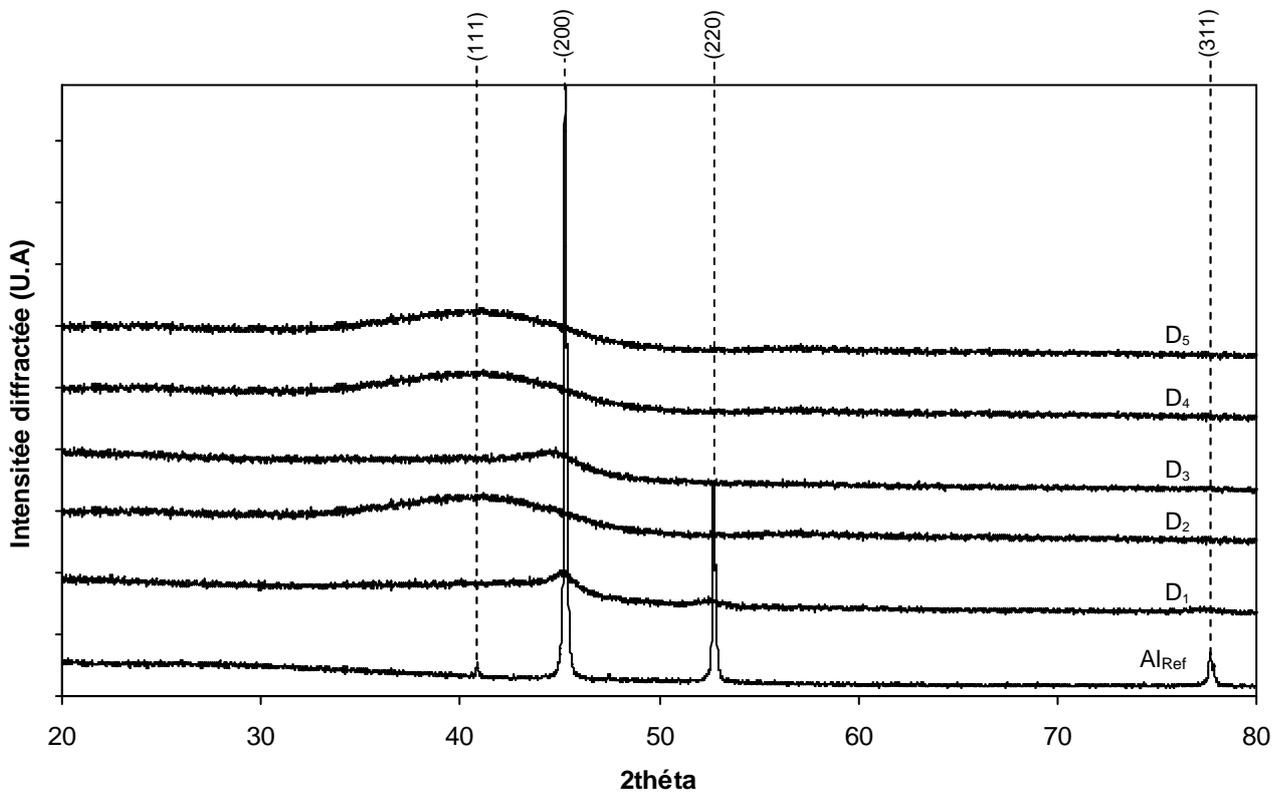


Figure 6. Diffractogrammes des Rayons X pour l'Alliage Al-Gd.

3.3 Microdureté

Les résultats de la microdureté (fig. 7) montre que la dureté augmente avec l'augmentation de la teneur en élément d'addition pour les différents types de dépôts (Al-Mo, Al-Mg, Al-Y et Al-Gd). La dureté la plus élevée étant enregistrée pour les alliages Al-Mo pour une valeur de 700Hv.

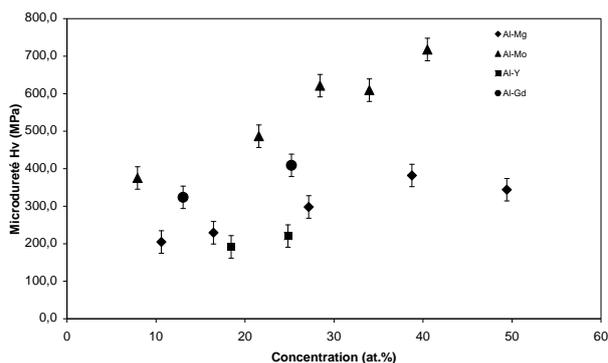


Figure 7. Courbe de la microdureté des alliages Al-X (X=Mo, Mg, Y et Gd)

3.4 comportement à la corrosion

3.4.1 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation sont tracées après une heure d'immersion en milieu salin (à 30g/l). Les essais potentiodynamiques sont effectués entre ±300 mV autour du potentiel libre de corrosion (OCP) à vitesse de balayage de 0,2 mV/s, permet d'accéder à l'évolution de la vitesse de dégradation au cours de l'immersion.

-Revêtement de référence : Al pur

La figure 8 présente la courbe de polarisation du revêtement d'aluminium pur. Le potentiel de corrosion du revêtement d'aluminium est très bas -1 mV/SCE. Un large plateau de passivation est observé dans le domaine anodique. En effet, un milieu neutre (pH=7) favorise la formation d'un film passif stable sur l'aluminium [12] (tab. 2). Le potentiel de piqure semble être différent de celui de

l'aluminium massif, ceci est probablement dû à la faible taille des grains pour ce type de dépôt (§3.2).

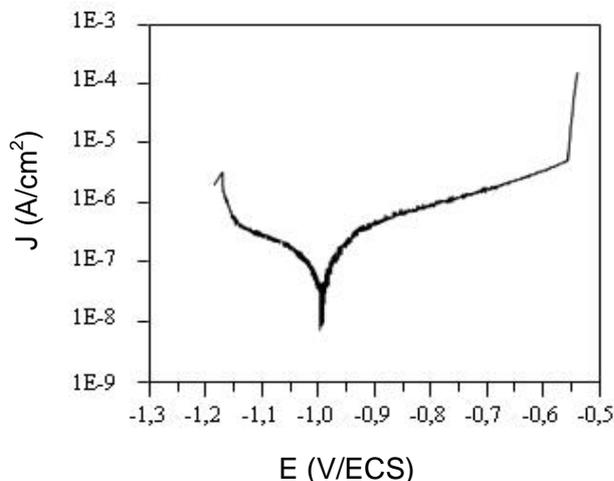


Figure 8. Courbe de polarisation de l'aluminium pur après une heure d'immersion en milieu salin (NaCl 3%, pH=7, T=25°C).

Tableau 2. Caractéristiques électrochimiques des alliages d'aluminium après une heure d'immersion en milieu salin (NaCl 3%).

	E_{corr} (mV/ECS)	J_{corr} (-A/cm ²)	V_{corr} (-m/an)	E_{piq} (mV/ECS)	E_{ab} (mV/ECS)
Al pur	-995	0,2	2,2	-575	-980
A ₁	-575	0,95	10,31	-211	-512
A ₂	-490	0,35	3,76	-150	-488
A ₃	-471	0,28	3	--	-481
A ₄	-459	0,12	1,28	--	-462
A ₅	-413	0,16	1,7	--	-409
B ₁	-1158	0,2	2,27	-739	-1051
B ₂	-1194	0,45	2,32	-846	-1102
B ₃	-1209	5	60,4	-955	-1177
B ₄	-1263	2	25,2	--	-1245
B ₅	-1343	15	195,6	--	-1263
C ₁	-1060	0,11	1,23	-671	-1083
C ₂	-1155	0,2	2,42	-705	-1170
C ₃	-1264	0,3	3,86	--	-1231
C ₄	-1352	1,1	14,86	--	-1287
C ₅	-1453	2,1	31,61	-800	-1445
D ₁	-1005	0,12	1,48	-692	-1080
D ₂	-1192	0,2	2,67	-710	-1143
D ₃	-1214	0,2	2,72	-705	-1250
D ₄	-1251	0,12	1,78	-717	-1253
D ₅	-1288	1,6	25,66	-800	-1294

-Revêtements Aluminium-Molybdène

La figure 9 regroupe les courbes de polarisation des alliages Al-Mo. On observe que le potentiel de corrosion se décale vers le domaine anodique quand la teneur en molybdène augmente. Les couches d'alliages Al-Mo ont un potentiel proche de celui des aciers (compris entre -480 et -620 mV/ECS). Pour des teneurs en molybdène supérieur à 20 at.% le revêtement devient cathodique par rapport aux aciers (tab. 2).

Plus la teneur en molybdène augmente, plus le potentiel de corrosion s'anoblit avec une diminution légère de la réactivité de l'alliage. Au-delà de 28 at.% de molybdène, l'alliage n'est plus sensible à la corrosion par piqûre et la couche semble se dissoudre uniformément.

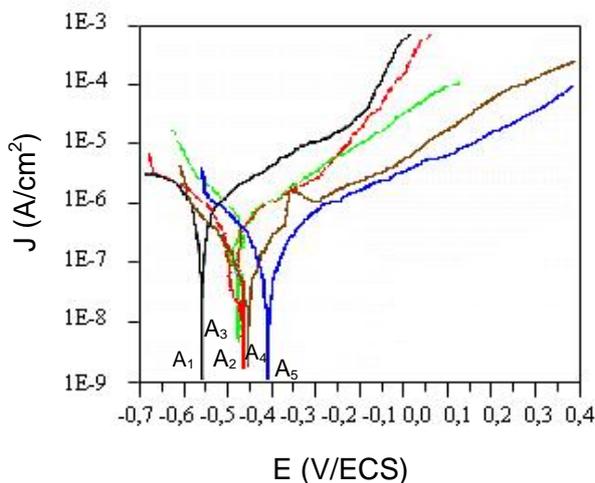


Figure 9. Courbes de polarisation des alliages aluminium-molybdène après une heure d'immersion en milieu salin (NaCl 3%, pH=7, T=25°C).

-Revêtement Aluminium-magnésium

Les courbes de polarisation des alliages Al-Mg sont présentées dans la figure 10 et sont similaires à celui du dépôt de l'aluminium pur pour des teneurs allant jusqu'à 40 at.% de Mg.

On observe que le potentiel de corrosion se décale vers le domaine cathodique avec l'augmentation de magnésium et s'accompagne d'un

accroissement de la réactivité de l'alliage pour les plus fortes teneurs. Le potentiel de piqûre est lui aussi décalé vers les potentiels cathodiques. A plus forte teneur en Mg l'alliage présente une dissolution complexe et pas de corrosion par piqûre (tab. 2).

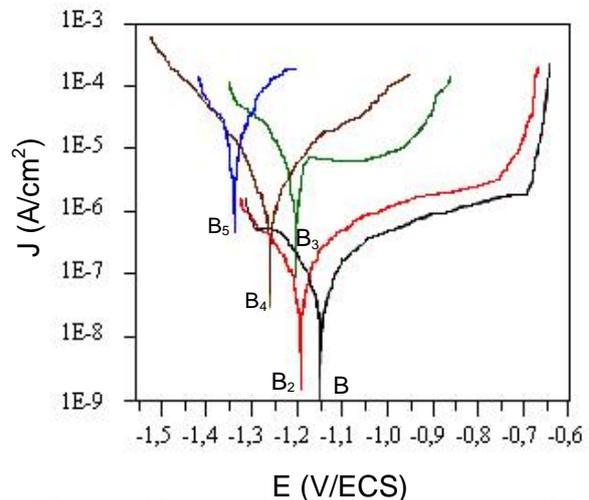


Figure 10. Courbes de polarisation des alliages aluminium-magnésium après une heure d'immersion en milieu salin (NaCl 3%, pH=7, T=25°C).

-Revêtement aluminium-Terres rares

Dans les figures 11 et 12 nous présentons les courbes de polarisation des alliages Al-Y et Al-Gd. On observe que le potentiel de corrosion se décale vers le domaine cathodique avec l'augmentation de la teneur en élément d'addition. Ces potentiels de corrosion sont nettement plus négatifs que celui de l'aluminium pur (valeur maximale -1,45 mV/ECS). On remarque que pour les alliages Al-Y, la densité de courant augmente lentement lors des surtensions anodiques traduisant une cinétique de dissolution lente pour l'alliage (tab. 2).

A plus faible concentration en yttrium, la courbe de polarisation dans le domaine anodique est similaire à celle de l'aluminium pur avec une légère translation vers les valeurs les plus négatives de potentiel de piqûre (-671 à 706) et les densités de courant évoluent légèrement.

A moyenne concentration, la branche anodique des courbes de polarisation ne présente plus de palier de passivation. La densité de courant augmente régulièrement traduisant une dissolution uniforme du matériau. Ces alliages, pour ces compositions, ne sont pas sensibles à la corrosion localisée par piqûres.

Enfin la branche anodique a une allure comparable à l'Al pur pour les concentrations les plus élevées.

Pour les alliages Al-Gd, on remarque une augmentation de la densité de courant résiduelle associée au plateau de passivation. Ceci est dû probablement à la modification de la composition et de la nature du film passif se formant sur ces alliages.

L'incorporation du Gd entraîne un décalage des courbes de polarisation vers le domaine cathodique. La réactivité n'est pas affectée comparativement à l'Al pur, et les courbes sont similaires à celle de l'Al pur.

Les densités de courant de corrosion sont de même grandeurs ; le potentiel de piqûre est aussi de même ordre de grandeur pour tous les alliages (entre -692 à -717 mV/ECS). Une forte concentration du Gd est néfaste pour ces alliages lors du couplage galvanique avec l'acier.

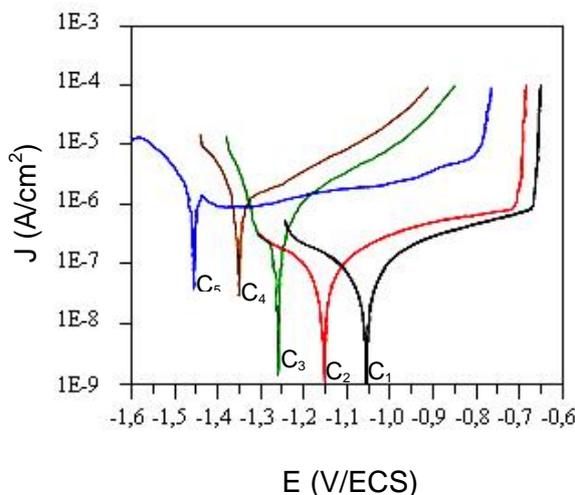


Figure 11. Courbes de polarisation des alliages aluminium-yttrium après une heure d'immersion en milieu salin (NaCl 3%, pH=7, T=25°C).

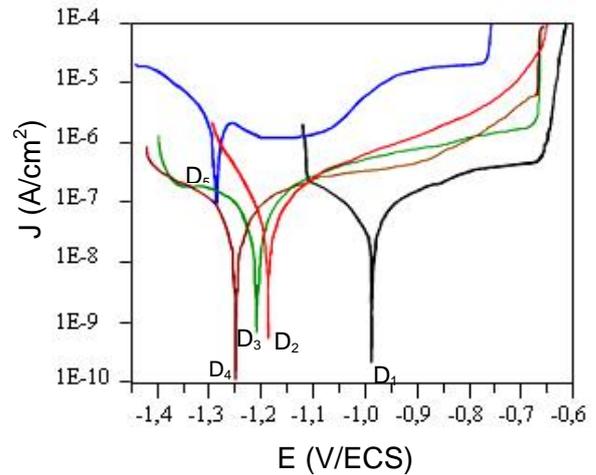


Figure 12. Courbes de polarisation des alliages aluminium-gadolinium après une heure d'immersion en milieu salin (NaCl 3%, pH=7, T=25°C).

4. CONCLUSION

Toutes les couches relatives à ces alliages à base d'aluminium Al-X (X=Mo, Mg, Y et Gd) ont un potentiel d'abandon nettement inférieur à celui de l'aluminium massif qui est de l'ordre de -680 à -750 mV/ECS). Ces différences sont probablement liées aux paramètres de structures et morphologie de chaque matériau.

Les matériaux présentant des potentiels de dissolutions plus négatifs que ceux des aciers (-480 à -620mV/ECS) donnent, lors d'un couplage galvanique, un caractère sacrificiel vis-à-vis des aciers permettant d'assurer une protection cathodique. Ces éléments sont plus réactifs telles les terres rares et le magnésium.

Le bilan de notre travail a permis d'élaborer un classement des potentiels de dissolution en milieu salin à 30 g/l à pH neutre des différents alliages Al-X. Les matériaux de références sont les aciers (matériaux à protéger) et l'aluminium l'élément de base de ces dépôts.

Pour les alliages Al-Mo : l'incorporation du molybdène décale fortement le potentiel de corrosion E_{corr} vers le domaine anodique ; au delà de

28 at %, l'alliage n'est plus sensible à la corrosion par piqûres.

Pour les alliages Al-Mg : l'incorporation du magnésium décale le potentiel de corrosion E_{corr} vers le domaine cathodique avec accroissement de la réactivité de ces alliages. Ils sont plus sensibles à la corrosion par piqûre jusqu'à 40 at. %.

Pour les alliages Al-Terre rares : l'incorporation de l'yttrium et du gadolinium décale le potentiel de corrosion E_{corr} vers le domaine cathodique. A forte concentration ces alliages ont une dissolution accrue et ne peuvent être candidat à la protection sacrificielle. Pour les alliages Al-Gd, on remarque une augmentation de la densité de courant résiduelle associée au plateau de passivité. Ceci est dû probablement à la modification de la composition et de la nature du film passif se formant sur ces alliages.

Enfin pour une même teneur en élément d'addition, la classification des déplacements du potentiel de corrosion est le suivant : Al-Y > Al-Mg > Al-Gd > Al_r > aciers > Al-Mo.

Pour sélectionner un ternaire présentant de meilleures dispositions, tant mécanique que résistance à la corrosion, les candidats le mieux placés étant les alliages Al-Mo avec un rajout de l'yttrium ou du gadolinium pour réduire sa "noblesse". Ceci permettra à terme, d'élaborer des configurations multicouches qui pourraient avoir un meilleur caractère sacrificiel et de meilleures propriétés mécaniques.

Références

- [1] J. Creus, E.H. Top, C. Savall, Ph. Refait, C. Ducros, F. Sanchette, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, 2008, p. 4047-4055.
- [2] F. Sanchette, T.H Loi, A. Billard, C. Frantz, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 57, 1993, p. 179.
- [3] F. Sanchette, T.H Loi, A. Billard, C. Frantz, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 74-75, 1995, p. 903.
- [4] O. A. Abu-Zeid et R. I. Bates, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 86-87, 1996, p. 526-529.
- [5] K.R. Baldwin, R.I. Bates, R.D. Arnell et C. J. E. Smith, *Corrosion Science*, Vol. 38, 1996, p. 155-170.
- [6] F. Sanchette, A. Billard, C. Frantz, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 98, 1998, p. 1162.
- [7] J.M. Bordes, Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, Besançon, (France) 1999.
- [8] F. Sanchette, A. Billard, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 142-144, 2001, p. 218.
- [9] J. Creus, A. Billard, F. Sanchette, *Thin Solid Films*, Vol. 466, 2004, p. 1.
- [10] A. Saker., Thèse I.N.P.L, Nancy, (France) 1993.
- [11] A. Billard, Thèse I.N.P.L, Nancy, (France) 1991.
- [12] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solution*, N.A.C.E., Houston, 1974.