

N°d'ordre : 03/2008-M/GM

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
HOUARI BOUMEDIENE**

**Faculté de génie de mécanique et génie des procédés**



**MEMOIRE**

*Présente pour l'obtention du Diplôme de MAGISTER*

*En G. MECANIQUE*

*Spécialité : Génie des surfaces*

Par

**Adel TENDJAOUI**

Sujet

**ELABORATION ET CARACTERISATION DES  
DEPOTS REFRACTAIRE DE TITANE SUR ACIER  
INOXYDABLE 304. ETUDE DU COMPORTEMENT  
ELECTROCHIMIQUE**

Soutenu le 02/12/2008 à 10h devant le jury composés de :

S. LEBAILI	Professeur, USTHB	Président
N. ZAOURAR-BOUTAREK	Maître de Conférence, USTHB	Directrice de la thèse
D. SAÏDI	Maître de Recherche, CRND/COMENA	Examineur
S.E. AMARA	Maître de Conférence, USTHB	Examineur
S. ABDI	Maître de Conférence, USTHB	Examineur

## Remerciement

*Je ne saurais commencer sans remercier notre bon dieu le tout puissant d'avoir fait de moi ce que je suis, de m'avoir éclairer de son savoir de m'avoir garder en bonne santé, en m'accorder le courage et la bonne volonté de réaliser et mener à bonne fin ce travail.*

*J'exprime mes gratitudes à Madame ZAOURAR Née N. BOUTAREK Maître de conférence à l'USTHB, de m'avoir guidé et dirigé mon travail tout au long de la durée de cette étude, Merci pour votre disponibilité exemplaire, ton aide, tes précieux conseils et tes encouragements quotidiens.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur S. LEBAILLI, Professeur à l'U.S.T.H.B., qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury.*

*Monsieur S. ABDI, Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B., Monsieur D. SAIDI, Maître de Recherches à CRND/COMENA et Monsieur S.E. AMARA Maître de Conférences à l'U. S. T. H. B. ont bien voulu accepter de juger ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide précieuse de <sup>Melle</sup> L. OMARI du centre de recherche CRNA, <sup>M<sup>elle</sup></sup> N. SAOLA du centre de recherche du développement de la technologie avancée CDTA, <sup>M<sup>er</sup></sup> D. SAIDI et <sup>M<sup>er</sup></sup> B. ZAID du centre de recherche CRND/COMENA que je tiens à les remercier.*

*Je tiens à remercier particulièrement mes amis S. MANSOUR, K. BOULGHEB, D. ABOUDI et O. AZZOUG dit KASSI pour l'aide qu'ils m'ont prodigués et la sympathie qu'ils m'ont toujours manifestés, et que les oublies me pardonnent.*

# *Dédicace*

*Je dédie le fruit de mes études en ce mémoire :*

*Aux être les plus chers de ma vie mon père, ma mère et ma femme avec toute ma gratitude et ma reconnaissance et mon affection sans vous je ne serais être se que je suis.*

- *A ma sœur, ma belle sœur et mes frères*
- *A ma directrice de thèse.*
- *A ma grande mère, mes tantes et mes oncles*
- *A toute ma famille*
- *A tous mes amis (es) sans exception*
- *A ceux qui me connaissent de près ou de loin*

*TENDJAOUI Adel.*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
------------------------------------	---

## **CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MATERIAUX ETUDIES**

Partie A : ACIERS INOXYDABLES .....	4
I. Introduction .....	4
II. Principaux types d'aciers inoxydables .....	5
II.1. Les aciers inoxydables austénitiques .....	6
II.2. Les aciers inoxydables martensitiques .....	7
II.3. Les aciers inoxydables ferritiques .....	7
II.4. Les aciers inoxydables semi-ferritiques .....	8
II.5. Les aciers inoxydables duplex .....	9
III. Influence des principaux éléments d'alliage sur la structure .....	10
III.1. Influence du Nickel et Chrome .....	10
III.2. Influence du Carbone .....	12
III.3. Influence du Molybdène .....	12
III.4. Influence de l'Azote .....	13
IV. Déstabilisation de la structure austénitique .....	14
IV.1. Déstabilisation de l'austénite par la formation de la ferrite .....	14
IV.2. Déstabilisation de l'austénite par la formation de la martensite .....	14
IV.3. Déstabilisation de l'austénite par précipitation à haute température .....	15
Partie B : LE TITANE ET SES ALLIAGES .....	17
I. Caractéristiques du titane .....	17
II. Alliages de titane .....	19
II.1. Les alliages « $\alpha$ » .....	20
II.2. Les alliages « $\alpha$ - $\beta$ » .....	21
II.3. Les alliages « $\beta$ » .....	22
III. Nitruration du titane .....	22
III.1. Nitrures de titane .....	22
III.2. Traitements de nitruration .....	24
III.3. Propriétés des nitrures de titane .....	24
▪ Dureté .....	25
▪ Résistance à l'usure .....	25
▪ Coefficient de frottement .....	25
IV. Applications .....	26
IV.1. Biomatériaux .....	26
IV.2. Abrasion et usure .....	27
Références bibliographiques .....	29

## **CHAPITRE II : CORROSION DU TITANE ET DES ACIERS INOXYDABLES**

I. GENERALITES SUR LA CORROSION .....	32
I.1. condition nécessaire pour qu'un métal se corrode .....	33
I.2. Phénomène de passivité .....	33
I.2.1 Formation du film passif .....	33
I.2.2. Rupture de la passivité .....	35
II. CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES .....	36
II.1. Rupture de la passivité .....	37
II.2. Types de corrosions qui affectent les aciers inoxydables .....	37
II.2.1. Corrosion sous contraintes .....	38
II.2.2. Corrosion par crevasses ou corrosion cavernueuse .....	38
II.2.3. Corrosion inter granulaire .....	38

II.2. 4. Corrosion par piqûres .....	38
III. CORROSION DU TITANE ET DE SES NITRURES .....	39
III.1. Corrosion du titane .....	39
III.2. Corrosion des nitrures de titane .....	39
IV. TRADUCTION ELECTROCHIMIQUE DU PHENOMENE DE CORROSION ....	40
IV.1. Evolution du potentiel libre en fonction de la durée d'immersion .....	41
IV.2. Courbes potentiodynamique .....	41
IV.3. Evolution de la résistance de polarisation (Rp) .....	42
Références bibliographiques .....	43

### **CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

PARTIE A : REALISATION ET TRAITEMENT DES DEPOTS .....	45
I. Préparation des substrats .....	45
I.1. Polissage et nettoyage ex situ .....	45
I.1.2. Décapage ionique (Nettoyage in situ) .....	46
II. Réalisation des dépôts .....	46
II.1. La pulvérisation cathodique .....	47
II.1.1. Principe de la méthode .....	47
II.1.2. Conduite de l'essai .....	48
II.2. Evaporation thermique sous vide .....	48
II.2.1. Principe de la méthode .....	48
1.Evaporation .....	49
2.Transfert source substrat .....	49
3.Condensation et croissance des couches .....	49
II.2.2. Conduite de l'essai .....	50
III. Traitement de nitruration .....	51
PARTIE B : CACTERISATIONS METALLURGIQUES .....	52
I. Analyse de la composition chimique .....	52
II. Caractérisations Morphologiques .....	52
II.1. Microscopie optique .....	52
II.2. Microscope électronique à balayage .....	53
III. Caractérisation de la structure cristalline par DRX .....	53
PARTIE C : ETUDE ELECTROCHIMIQUE.....	54
I. Dispositif électrochimique.....	54
II. Cellule électrochimique .....	54
III. Electrode de travail .....	55
IV. Méthodes d'études .....	56
IV.1. Potentiel à circuit ouvert: courbe $E = f(t)$ .....	56
IV.2. Courbe de polarisation: $\log(i) = f(E)$ .....	56
V. Conditions opératoires .....	56
V.1. Electrolyte .....	56
V.2. Agitation .....	56
V.3. Temps d'immersion .....	57
V.4 Vitesse de balayage .....	57
Références bibliographiques .....	58

### **CHAPITRE IV : RESULTATS ET INTERPRETATIONS**

PREMIERE PARTIE : DEPOT ET NITRURATION .....	59
I. CARACTERISATIONS DU SUBSTRAT .....	59
I.1. Composition chimique.....	59

I.2. Aspect micrographique du substrat .....	60
I.3. Structure cristalline du substrat .....	61
II. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE DES COUCHES DE TITANE.....	62
II.1. Caractérisation des couches obtenues par pulvérisation cathodique.....	62
II.1.1. Morphologie .....	62
II.1.2. Epaisseur des couches déposées .....	63
II.1.3. Structure cristalline .....	65
II.2. Caractérisation des couches obtenues par évaporation thermique sous vide.....	66
II.2.1. Epaisseur et morphologie.....	66
II.2.1. Caractérisation des couches par DRX .....	67
II.3. Conclusions .....	68
III. CARACTERISATION DES COUCHES DE TITANE NITRUREES .....	69
III.1. Présence de l'azote en surface .....	69
III.2. Evolution de la morphologie en fonction de la température du traitement de nituration.....	70
III.2.1. Traitement de nitruration à 900°C .....	70
III.2.2. Traitement de nitruration à 500°C .....	71
III.3. Conclusion .....	73
DEUXIEME PARTIE: COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE .....	74
I. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU SUBSTRAT .....	74
I.1. Milieu électrolytique NaCl .....	74
I.1.1. Courbe potentiel-courant .....	74
I.1.2. Détermination du courant de corrosion .....	75
I.2. Milieu électrolytique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaCl .....	75
I.2.1. Courbe potentiel-courant .....	75
I.2.2. Détermination du courant de corrosion .....	76
I.3 Conclusion .....	76
II. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES DEPOTS DANS LE MILIEU NaCl .....	77
II.1. Influence de l'épaisseur.....	77
II.2. Influence de la technique du dépôt.....	79
II.3. Influence du traitement de nitruration.....	80
II.4. Influence de la nature du milieu.....	82
Références bibliographiques .....	85
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>87</b>

## LISTE DES FIGURES

- Figure I.1 Influence de l'addition d'éléments gammagènes sur le diagramme fer-chrome.
- Figure I. 2 Coupe à centration définie du diagramme d'équilibre à haute température des alliages ternaire Fe-Cr-Ni.
- Figure I.3 Section à 1000°C du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni.
- Figure I.4 Solubilité du carbone à l'état de carbure  $M_{23}C_6$  (M=Cr, Fe) dans l'acier inoxydable à 18% Cr-8%Ni.
- Figure I.5 Effet du molybdène sur la structure d'équilibre des aciers inoxydables Fe-Cr-Ni refroidis à l'air depuis 1100 – 1150°C .
- Figure I.6 Influence de l'azote sur les frontières des domaines austénitique (A) et ferriques (F) et la structure des aciers inoxydables Fe-Cr-Ni.
- Figure I.7 Effet des équivalents Cr et Ni sur la constitution des aciers inoxydables.
- Figure I.8 Diagramme montrant la structure cristallographique des alliages Fe-Cr-Ni sur à l'ambiante. La zone hachurée représente la gamme de composition susceptible de se transformer en martensite entre +20°C et -196°C.
- Figure I.9 Courbe temps-température-sensibilisation d'un acier inoxydable de type 304.influence de la teneur en carbone. Réactif constitué de  $CuSO_4$  et de  $H_2SO_4$ .
- Figure I.10 Cristallographie du titane pur en fonction de la température.
- Figure I.11 Représentation schématique de la transformation allotropique.
- Figure I.12 Classification des alliages de titane en fonction de leur composition chimique.
- Figure I.13 Diagramme de phase binaire titane – azote.
- Figure I.14 Mesure du coefficient de frottement de TiN dans l'aire et dans  $N_2$  pour une vitesse de frottement de 20 cm/s, sous une charge de 2,5 N.
- Figure II.1 Evolution des courants anodiques  $i_A$  et cathodique  $i_K$  en fonction de la différence de potentiel métal -solution (E).
- Figure II.2 Evolution du courant anodique et traduction électrochimique des phénomènes de passivité sur le courbe  $i = f(E)$ .
- Figure II.3 Influence des divers éléments d'addition sur la position des diverses zones caractéristiques de la courbe potentiocinétique.

- Figure III.1 Schéma du principe de dépôt par pulvérisation cathodique.
- Figure III.2 Représentation schématique du principe d'évaporation thermique.
- Figure III.3 Représentation schématique du dispositif expérimental de l'évaporateur.
- Figure III.4 Photographie de la chaîne électrochimique.
- Figure III.5 Cellule de travail.
- Figure III.6 Electrode de travail.
- Figure IV.1 Morphologie substrat utilisé : acier austénitique.
- Figure IV.2 Spectre de diffraction des RX du substrat : indexation de la structure austénitique.
- Figure IV.3 Morphologie optique de la couche déposée.
- Figure IV.4 (a) Caractérisation morphologique par MEB de la surface de l'échantillon 2 revêtu par pulvérisation cathodique, (b) micrographie agrandie, (c) spectre EDS de la composition chimique globale.
- Figure IV.5 Analyse qualitative EDS des aciers revêtus par pulvérisation cathodique assistée par plasma.
- Figure IV.6 Spectre DRX de la surface de l'acier inoxydable (échantillon 2) revêtu par pulvérisation cathodique assistée par plasma.
- Figure IV.7 (a) Caractérisation morphologique par MEB de la surface de l'échantillon 5 revêtu par évaporation thermique sous vide, (b) et (c) micrographies agrandies, (d) spectre EDS de la composition chimique globale.
- Figure IV.8 Spectre DRX de la surface de l'acier inoxydable (échantillon 5) revêtu par évaporation thermique sous vide.
- Figure IV.9 Répartition des éléments Fe, Cr, Ni, Ti et N dans l'échantillon 2 revêtu et nitruré.
- Figure IV.10 (a) Caractérisation morphologique par MEB de la surface de l'échantillon 2 revêtu et nitruré à 900°, (b) micrographie agrandie, (c) spectre EDS de l'analyse de la phase blanche, (d) spectre EDS de l'analyse de la phase sombre.
- Figure IV.11 Morphologie optique de l'échantillon 1 après traitement de nitruration (500°C, 4h).
- Figure IV.12 (a) Caractérisation morphologique par MEB de la surface de l'échantillon 1 revêtu et nitruré à 500°C 4h, (b) micrographie agrandie, (c) spectre EDS de l'analyse de la phase sombre e, (d) spectre EDS de l'analyse de la

phase blanche.

- Figure IV.13 Superposition des spectres DRX du substrat et de l'échantillon 1 revêtu et nitruré.
- Figure IV.14 Courbe de polarisation de substrat dans la solution NaCl (9g/l, pH=6.3 et T= 37°C)
- Figure IV.15 Courbe de polarisation de substrat dans la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5M) + NaCl (3.5%) à pH=0.2 et T= 23°C.
- Figure IV.16 Courbes de polarisation des échantillons 3, 4, et 5 étudiés dans NaCl (9g/l, pH=6.3 et T= 37°C).
- Figure IV.17 Micrographie optique de la surface corrodée de l'échantillon 5 obtenus après tests de dans le milieu NaCl(9g/l, pH= 6.3 et T= 37°C).
- Figure IV.18 Courbes de polarisation des échantillons 2, 3, 4 et 5 étudiés dans la solution NaCl (9g/l, pH=6.3 et T= 37°C).
- Figure IV.19 Courbes de polarisation de l'échantillon 1 avant et après traitement de nitruration étudié dans la solution NaCl.
- Figure IV.20 Courbes de polarisation de l'échantillon 1 après nitruration : a) la solution NaCl (9g/l, pH=6.3 et T= 37°C) et b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>0.5M + NaCl 3.5% (pH= 0.2 et T=23°C).

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	Principaux aciers inoxydables austénitiques.
Tableau I.2	Composition chimique des principaux aciers inoxydables martensitiques.
Tableau I.3	Composition chimique des principaux aciers inoxydables ferritiques et semi-ferritiques.
Tableau I.4	Principaux aciers inoxydables Duplex et Super duplex.
Tableau I.5	Classification des éléments d'alliages selon leur influence sur les phases $\alpha$ et $\beta$ .
Tableau I.6	Propriétés cristallographiques des principales phases du système Ti- N.
Tableau III.1	Conditions opératoires des dépôts réalisés par pulvérisation cathodique assistée par plasma.
Tableau III.2	Conditions opératoires des dépôts réalisés par évaporation thermique sous vide.
Tableau III.3	Conditions expérimentales du traitement de nitruration.
Tableau IV.1	Composition chimique du substrat.
Tableau IV.2	Résultats de l'indexation du spectre DRX du substrat 'acier inoxydable austénitique Indexation de la phase austénitique $\gamma$ .
Tableau IV.3	Résultats de l'indexation du spectre DRX de l'échantillon 2 revêtu par pulvérisation cathodique : Indexation de la phase austénitique $\gamma$ et du Ti- $\alpha$ .
Tableau IV.4	Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier inoxydable austénitique étudiés dans le milieu NaCl (9g/l, pH= 6.3 et T=37°C).
Tableau IV.5	Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier étudiés dans le milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5M) + NaCl (3.5%) à pH= 0.2 et T=23°C.
Tableau IV.6	Paramètres électrochimiques de la corrosion des échantillons 3, 4 et 5 étudiés dans le milieu NaCl (9g/l, pH= 6.3 et T=37°C).
Tableau IV.7	Paramètres électrochimiques de la corrosion des échantillons 2, 3, 4 et 5 étudiés dans le milieu NaCl (9g/l, pH= 6.3 et T=37°C).
Tableau IV.8	Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'échantillon 1 revêtu avant et après traitement de nitruration étudiés dans le milieu NaCl (9g/l, pH= 6.3 et T=37°C).
Tableau IV.9	Paramètres électrochimiques de corrosion de l'échantillon 1 revêtu et nitruré étudié dans deux milieux électrolytiques.



# *INTRODUCTION GENERALE*

## ***INTRODUCTION GENERALE***

*Les propriétés du titane sont extrêmement variées. Il faut non seulement retenir la résistance à la corrosion, souvent associée à la résistance à l'érosion et au feu, la biocompatibilité mais aussi les excellentes propriétés mécaniques (résistance, ductilité, fatigue, etc.) qui permettent de concevoir des pièces plus fines et légères. Sa résistance spécifique (rapport résistance à la traction / densité) surclasse celle de l'aluminium et de l'acier. Cet éventail attractif de propriétés explique le développement des applications dans les domaines aéronautique, aérospatial, chimique et médical.*

*Dans le domaine médical par exemple, les qualités du titane sont largement reconnues. La réalisation de prothèses (notamment de la hanche) et autres visseries chirurgicales en alliage base titane, est maintenant courante en remplacement des traditionnels aciers inoxydables et autres alliages de cobalt. Néanmoins, des complications subsistent en raison des propriétés tribologiques et chimiques insuffisantes, ce qui contribue à limiter la durée de vie des prothèses articulaires. Par ailleurs, un des facteurs limitant l'utilisation du titane et ses alliages réside dans son prix de revient qui le rend parfois inaccessible.*

*La substitution du titane en masse par des couches minces de titane, peut être la solution à cet handicap. A cet effet, un développement parallèle des technologies de dépôts de couches minces est nécessaire. Les traitements de surface ouvrent des perspectives très prometteuses à l'échelle industrielle. Parmi ces traitements, nous pouvons évoquer les revêtements à base métaux réfractaires en particulier le titane permettant d'apporter d'intéressantes propriétés en surface telle qu'une bonne tenue à la corrosion et une bonne résistance à l'usure des aciers dans les milieux acides ou alcalins.*

Le déficit des procédés de dépôts des couches minces est justement de se rapprocher le plus possible de la structurale des matériaux à déposer. L'objectif étant d'arriver à remplacer le titane et ses alliages massifs par une simple couche déposée sur des substrats métalliques courants.

Dans notre étude qui s'inscrit dans ce cadre, nous avons étudié le système acier inoxydable austénitique 304 / titane. Ce travail a été guidé par l'obtention d'une connaissance du comportement électrochimique de couches de titane déposées sur l'acier inoxydable 304. Plusieurs objectifs ont été poursuivis:

- Tout d'abord, élaboration des revêtements en titane sur aciers inoxydables par deux techniques PVD: pulvérisation cathodique assistée par plasma et évaporation thermique sous vide.
- Traitement de nitruration des couches obtenues dans à une atmosphère riche en azote à 900°C et 500°C pendant 4 h, suivi d'un refroidissement lent dans le four.
- Caractérisations physico-chimiques des couches élaborées et traitées.
- Participer à une meilleure compréhension du comportement électrochimique des couches élaborées et traitées par l'étude de leur résistance à la corrosion dans deux types de milieux : milieu physiologique simulé NaCl (9g/l) et une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et de NaCl.

Ce travail s'articule autour de quatre chapitres. Tout d'abord, une synthèse bibliographique concernant les caractéristiques et les propriétés des martiaux rentrant dans le cadre de ce travail. Le second chapitre est dévolu à une revue bibliographique concernant la corrosion électrochimique en particulier celle des aciers inoxydables, et celle du titane et de ses alliages.

Nous entamons le troisième chapitre, par une partie consacrée à la description des dispositifs expérimentaux concernant les deux méthodes de dépôt utilisées. Les différentes techniques de caractérisations employées au cours de cette étude ainsi que les méthodes électrochimiques utilisées sont également exposées brièvement dans ce chapitre.

Enfin, le quatrième chapitre, scindé en trois parties, est consacré aux divers résultats obtenus. En premier lieu, nous présentons l'analyse physico-chimique du substrat. L'objectif de cette analyse est d'identifier la morphologie et les phases en présence dans le substrat. En

second lieu, les caractéristiques morphologiques et structurales des couches obtenues par les deux méthodes de dépôt sont exposées. Dans le but d'établir des relations entre la microstructure et le comportement électrochimique des couches synthétisées, les principaux résultats du comportement à la corrosion étudié dans les deux milieux NaCl (9g/l à 37°C et pH = 6,3), et la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M + NaCl 3,5% (pH = 0,2 à T = 23°C) sont présentés dans la troisième partie de ce chapitre.

Enfin une conclusion générale dans laquelle nous mettons en évidence les points essentiels de la présente étude clôt ce mémoire

*CHAPITRE I*  
*SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR*  
*LES MATÉRIAUX ETUDIÉS*

# CHAPITRE I

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MATERIAUX ETUDIES

### **Partie A : ACIERS INOXYDABLES**

#### **I. Introduction**

Sans prétendre donner ici une description complète des aciers inoxydables austénitiques, dont la bibliographie est d'ailleurs assez riche, nous allons surtout nous focaliser sur quelques rappels qui nous ont parus essentiels à notre étude.

Les normes s'accordent à dire que les aciers inoxydables sont des alliages ayant le fer comme constituant principal et contenant au minimum 11 % poids en chrome et un maximum de 1.10 % poids en carbone [1].

D'autres éléments d'addition sont ajoutés, soit pour améliorer la résistance à la corrosion (Mo, N, Ni, Cu, Si, Ti, Nb...), soit pour améliorer diverses propriétés mécaniques ; en premier lieu la dureté, l'aptitude à l'érouissage, la stabilité structurale et dimensionnelle, l'aptitude à la mise en forme par moulage ou par forgeage, l'usinage ou encore le soudage (C, N, Cu, Al...) [2]. Le carbone par ailleurs est maintenu bas ou stabilisé par du titane ou du niobium si l'acier est utilisé pour sa résistance à la corrosion [3]. Sa concentration sera plus importante si l'on désire des caractéristiques mécaniques élevées à haute température (fluage).

C'est cependant le chrome qui est l'élément fondamental car responsable de la passivité des aciers. Ainsi, pour qu'un acier soit dit inoxydable, il est nécessaire mais aussi suffisant qu'il contienne au moins 13 % de Chrome [1]. Les différents diagrammes d'équilibre de la figure I.1 montrent que selon la teneur en chrome on peut avoir ou ne pas avoir la transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  en fonction de la température. Ils montrent par ailleurs que la teneur minimum en chrome qui provoque la disparition du domaine d'existence de la phase  $\gamma$  dépend du caractère plus ou moins gammagène ou alphagène des autres éléments d'addition [1].

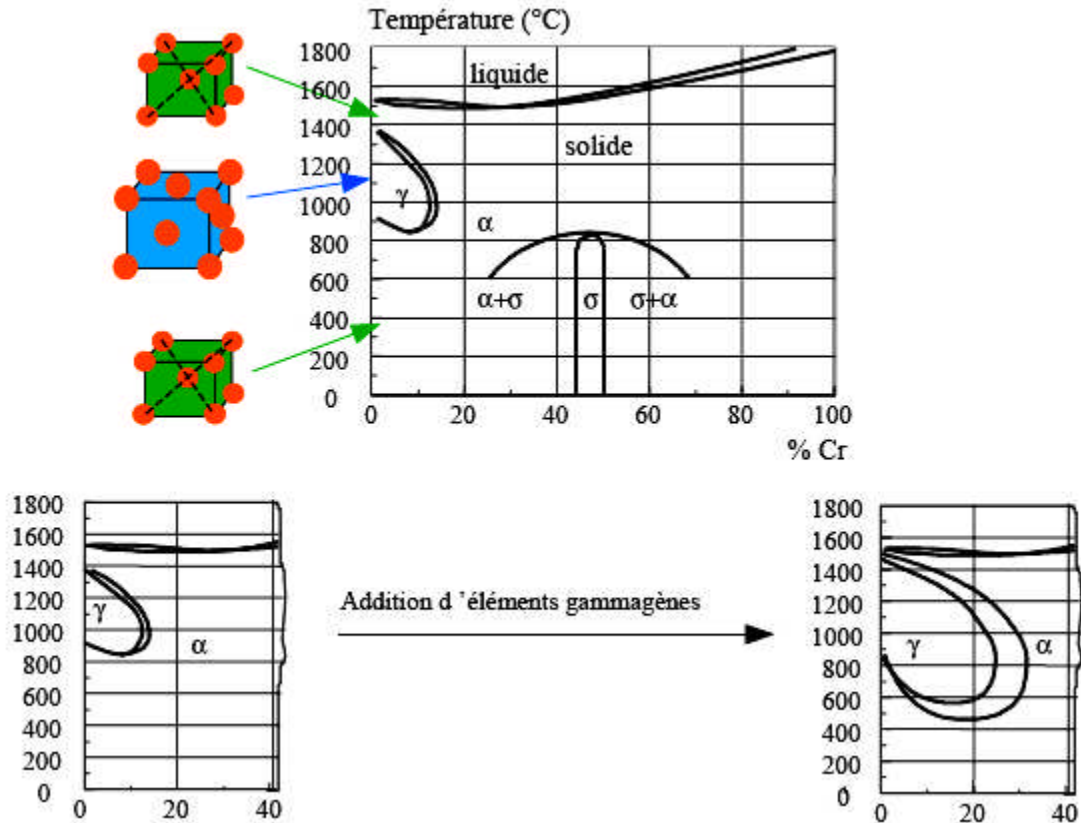


Figure I.1 : Influence de l'addition d'éléments gammagènes sur le diagramme fer-chrome [1].

## II. Principaux types d'aciers inoxydables

Les aciers inoxydables peuvent être classés selon divers critères. Parmi ces critères, on distingue la désignation basée sur la structure (associée à la composition chimique [4]) qui permet de définir les grandes familles des aciers inoxydables [5]. Il s'agit de :

- les aciers inoxydables austénitiques,
- Aciers inoxydables martensitiques qui se transforment totalement en une structure austénitique lors du chauffage et en une structure martensitique au cours du refroidissement du fait de leur forte trempabilité.
- Aciers inoxydables ferritiques qui présentent une structure ferritique à toute température.
- Aciers inoxydables semi-ferritiques qui subissent une transformation partielle en une structure austénitique lors du chauffage.

L'addition du nickel en quantité suffisante permet de conserver une structure austénitique stable à la température ambiante et conduite ainsi à deux classes complémentaires [1, 3] :

- les aciers duplex (austeno-ferritique).

Les nuances d'aciers inoxydables austénitiques se distinguent des autres nuances par la présence du nickel, élément gammagène en quantité suffisante qui permet à l'acier de conserver sa structure austénitique à la température ambiante. Ils sont amagnétiques, facilement soudables, et caractérisés par une résilience élevée [6]

### II.1. Les aciers inoxydables austénitiques.

C'est les aciers inoxydables les plus répandus mais aussi les plus coûteux. Fondamentalement, ce sont des alliages fer - chrome - nickel avec des additions variables de carbone et d'autres éléments qui permettent d'obtenir des propriétés particulières vis à vis de la corrosion, l'oxydation et la résistance mécanique à haute température (fluage) [1, 7].

Ils présentent une structure austénitique à toute température et ne peuvent donc pas durcir par trempe. Ils sont beaucoup moins sensibles au phénomène de grossissement de grain à haute température que les aciers ferritiques et, du fait de leur structure (CFC), ils ne présentent pas de rupture par clivage (rupture fragile) ce qui minimise considérablement les conséquences du grossissement des grains et fait d'eux des matériaux de choix pour les applications cryogéniques [1, 7].

L'absence de transformation structurale en fonction de la température fait que les propriétés mécaniques de ces aciers dépendent uniquement de leur composition chimique (effet de solution solide) et éventuellement du degré d'écrouissage [1].

La composition chimique des principaux aciers inoxydables austénitiques est indiquée dans le tableau I.1.

Normes		C Max	Ni	Cr	Mo	Autres
AISI	AFNOR					
304L	Z2CN18.10	0,030	9 / 11	17 / 19	-	-
304	Z6CN18.09	0.07	8 / 10	17 / 19	-	-
321	Z6CNT18.11	0.08	10 / 12	17 / 19	-	5C < Ti < 0,6
347	Z6CNNb18.11	0.08	10 / 12	17 / 19	-	10C < Nb+Ta < 1
316L	Z2CND17.12	0,030	11 / 13	16 / 18	2 / 2,5	-
316	Z6CND17.11	0.07	10 / 12	16 / 18	2 / 2,5	-
310	Z12CN25.20	0.12	19 / 21	24 / 26	-	-

Tableau I.1 : Principaux aciers inoxydables austénitiques [7].

## II.2. Les aciers inoxydables martensitiques

Ces aciers sont susceptibles de se transformer intégralement en austénite à haute température et réagissent donc aux cycles thermiques comme des aciers fortement alliés présentant une très grande trempabilité [3, 7].

Ils contiennent de 12 à 18 % de chrome et une teneur en carbone d'autant plus forte que la teneur en chrome est plus élevée afin de conserver une transformation complète en austénite à haute température (Fig. I.1).

Les compositions chimiques des aciers inoxydables martensitiques les plus courantes sont indiquées dans le tableau I.2.

Normes		C	Mn max	Si max	S max	P max	Cr	Autres
AISI	Afnor							
403	Z8C13	<0,15	1,00	0,50	0,030	0,040	11,5 / 13	
410	Z12C13	<0,15	1,00	1,00	0,030	0,040	11,5 / 13	
414		<0,15	1,00	1,00	0,030	0,040	11,5 / 13	Ni : 1,25 / 2,50
416	Z12CF13	<0,15	1,25	1,00	0,15	>0,060	12 / 14	Zr, Mo < 0,60
420	Z20C13	>0,15	1,00	1,00	0,030	0,040	12 / 14	
431		<0,20	1,00	1,00	0,030	0,040	15 / 17	Ni : 1,25 / 2,50
440A		0,60 / 0,75	1,00	1,00	0,030	0,040	16 / 18	Mo < 0,75
440B		0,75 / 0,95	1,00	1,00	0,030	0,040	16 / 18	
440C	Z100CD17	0,95 / 1,20	1,00	1,00	0,030	0,040	16 / 18	Mo < 0,75

Tableau I.2 : Composition chimique des principaux aciers inoxydables martensitiques [7].

Ces aciers sont utilisés à l'état trempé et revenu et sont essentiellement choisis en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques alliées à une résistance à la corrosion relativement élevée (aubes de turbines, soupapes, boulons, arbres et hélices marines, et pour les plus chargés en carbone : coutellerie, lames de rasoir et instruments de chirurgie) [7].

## II.3. Les aciers inoxydables ferritiques

Ces aciers conservent une structure ferritique à toute température. Ils contiennent 25 à 30 % de chrome et sont surtout employés en raison de leur résistance à l'oxydation et à la

sulfuration à haute température. Toutefois, deux caractéristiques défavorables ont toujours limité leur développement en construction chaudronnée :

- Ils sont très sensibles à l'effet d'entaille : à la température ambiante la résilience est très faible, la température de transition ductile / fragile étant de l'ordre de 100 °C. Cette sensibilité à l'entaille est, entre autre, liée à la présence d'éléments interstitiels tels que le carbone, l'oxygène et l'azote et peut, par conséquent, être éliminée en utilisant des aciers élaborés ou refondus sous vide. Compte tenu de leurs prix élevés, ces aciers sont toutefois limités à des applications très spéciales [8].
- De part leur nature ferritique, ces aciers ne peuvent subir aucune régénération du grain par de simples traitements thermiques. Un chauffage à haute température ne peut conduire qu'à un fort grossissement du grain entraînant une fragilité supplémentaire. De ce fait, ces aciers sont difficilement soudables et il est donc de première nécessité de limiter le plus possible l'énergie de soudage, de manière à réduire les dimensions de la zone affectée thermiquement fragilisée par ce phénomène [8].

Dans cette catégorie des aciers inoxydables ferritiques, il existe également des aciers beaucoup moins chargés en chrome auxquels on a ajouté des éléments fortement alphagènes (Al, Si ...) ou carburigènes (Ti, Nb ...), de manière à conserver une structure ferritique à toutes températures. A titre indicatif, nous pouvons citer les aciers américains type 406 qui contiennent 12 à 14 % de chrome et 4 % d'aluminium, ce qui permet d'accroître notablement la résistance à l'oxydation à haute température.

#### **II.4. Les aciers inoxydables semi-ferritiques**

Au cours d'un chauffage à haute température, ces aciers traversent la zone biphasée ( $\alpha+\gamma$ ) du diagramme d'équilibre (figure I.1). Après refroidissement depuis les températures élevées, la structure est biphasée (martensite + ferrite). Les zones transformées en austénite durant le passage dans le domaine  $\alpha+\gamma$  se transforment en martensite au cours du refroidissement du fait de la très grande trempabilité que procure la forte teneur en chrome [8].

En général ces aciers contiennent de 15 à 18 % de chrome et moins de 0,12 % de carbone. Certains d'entre eux contiennent également du molybdène (~1 %) afin d'améliorer la résistance à la corrosion par piqûres [1, 8]. Ils sont particulièrement employés en raison de leur excellente résistance à la corrosion atmosphérique dans l'acide nitrique et de nombreux milieux organiques. Leur résistance à la corrosion par l'eau de mer est supérieure à celle des aciers martensitiques, et ils restent insensibles à la corrosion sous contrainte. Les

compositions chimiques des principaux aciers ferritiques et semi-ferritiques sont regroupées dans le tableau I.3 :

Normes		C	Ni	Cr	Mo	Autres
AISI	Afnor					
403	Z6C13	< 0,08	< 0,5	11,5 / 13,5	-	
405	Z6CA13	< 0,08	< 0,5	11,5 / 13,5	-	Al : 0 10 / 0,30
430	Z8C17	< 0,10	< 0,5	16 / 18	-	
430F	Z10CF17	< 0,12	< 0,5	16 / 18	< 0,6	S : 0,15 / 0,25
446	Z8CAz25	< 0,2	< 0,5	23 / 27		N < 0,25

Tableau I.3 : Composition chimique des principaux aciers inoxydables ferritiques et semi-ferritiques [7].

## II.5. Les aciers inoxydables duplex

Contenant moins de nickel (4 à 7%) que les aciers inoxydables austénitiques classiques, les aciers duplex sont équilibrés chimiquement pour présenter à la température ambiante une structure mixte composée sensiblement de 50% d'austénite et de 50% de ferrite [1, 7].

Leurs intérêts résident de ce qu'ils possèdent :

- Une forte teneur en Cr, Mo et N qui leur confère une excellente résistance à la corrosion par piqûre dans de nombreux milieux.
- Une dureté élevée qui les rend très résistants aux phénomènes d'abrasion – corrosion.
- Une résistance à la rupture et une limite d'élasticité beaucoup plus élevées que celles des aciers inoxydables austénitiques (+35 à 40 %) ce qui permet de réduire les épaisseurs et donc le coût des constructions.

Toutefois, le domaine d'application des aciers Duplex est limité en température à l'intervalle  $-50^{\circ}\text{C} / + 280^{\circ}\text{C}$  :

- En dessous de  $-50^{\circ}\text{C}$  ils présentent une fragilité excessive liée à leur forte teneur en ferrite,

- Au dessus de 280 °C, ils sont le siège de précipitations de phases ( $\alpha'$ ,  $\chi$  et  $\sigma$ ) qui les fragilisent et altèrent leur résistance à la corrosion.

La composition des principaux aciers inoxydables Duplex et Super duplex sont cités dans le tableau I.4.

Normes			Ni	Cr	Mo	N	Cu
RFA	UNS	AFNOR					
W 1.4362	32 304	Z2CN26.4 Az	3.00/5.5	21,5 / 24,5	< 0,6	0,05/0,20	-
W 1.4462	31 803	Z2CND22.5 Az	4,50/6,50	21,0 / 23,0	2,50/3,50	0,08/0,20	-
W 1.4460	31 250	Z2CND25.7 Az	4,50 / 6,0	25 / 28	1,30/2,00	0,05/0,20	-
-	32 550	Z2CNDU25.7Az	5,50/7,50	24 / 26	2,70/3,90	0,14/0,25	1,0/ 2,0

Tableau I.4 : Principaux aciers inoxydables Duplex et Super duplex [7]

### III. Influence des principaux éléments d'alliage sur la structure :

#### III.1. Influence du Nickel et Chrome :

La structure à haute température de l'alliage Fe-Cr-Ni dépend essentiellement de la proposition relative du chrome, élément alphasène qui rétrécit le domaine  $\gamma$  et stabilise la ferrite ( $\delta$  ou  $\alpha$  selon la température), et du nickel, élément gammagène qui étend le domaine  $\gamma$ .

L'addition croissant de nickel dans un acier inoxydable ferritique à 18% de Cr le rend austénitique (Figure I.2).

L'influence des teneurs en chrome et en nickel sur la constitution à haute température des aciers inoxydables austénitique peut être mise en évidence à partir des sections isothermes du diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni (Figure I.3). L'augmentation de la teneur en chrome (équivalent) d'un acier inoxydable austénitique représenté par le point (a) dans coupe à 1000°C du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni fait apparaître une certaine proportion de ferrite (point b). L'augmentation de la teneur en nickel (équivalent) restitue ensuite la structure entièrement austénitique A (point c).

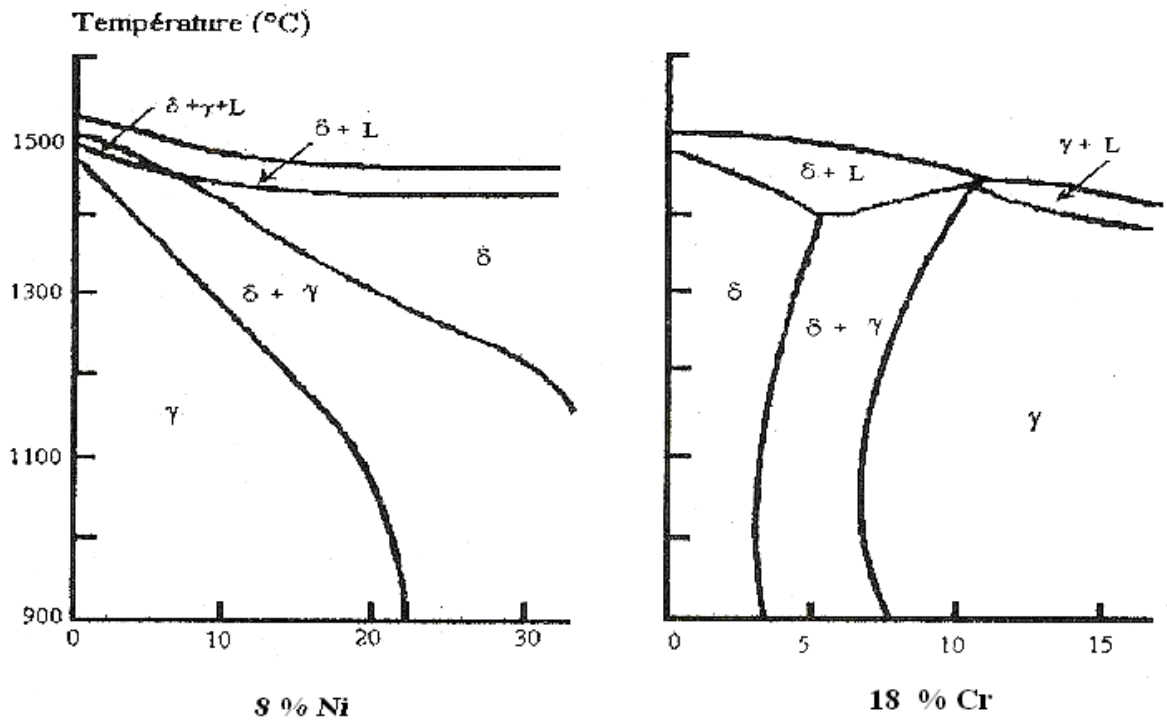


Figure I.2 : Coupe à centration définie du diagramme d'équilibre à haute température des alliages ternaire Fe-Cr-Ni [9]

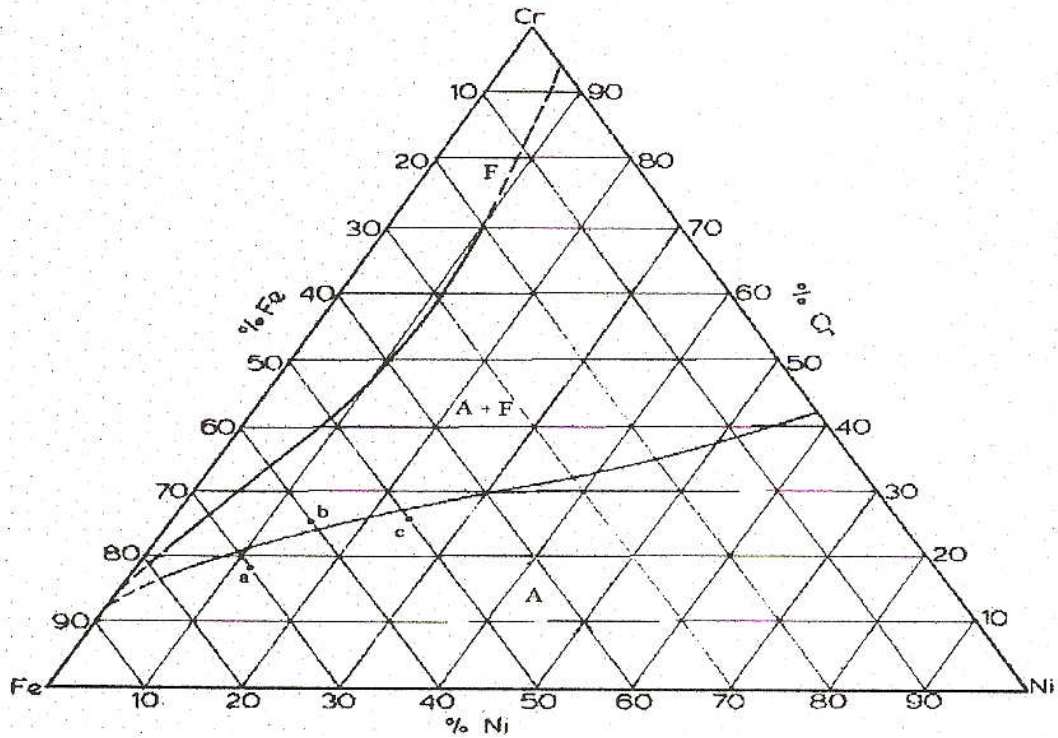


Figure I.3 : Section à 1000°C du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni [9].

### III.2. Influence du Carbone :

Les aciers austinitique Fe-Cr-Ni dissolvent aux hautes températures une certaine quantité de carbone, élément gammagène (Figure I.4). La solubilité du carbone diminue lorsque la température décroît et une certaine proportion de carbone précipite lentement sous forme de carbures riches en chrome.

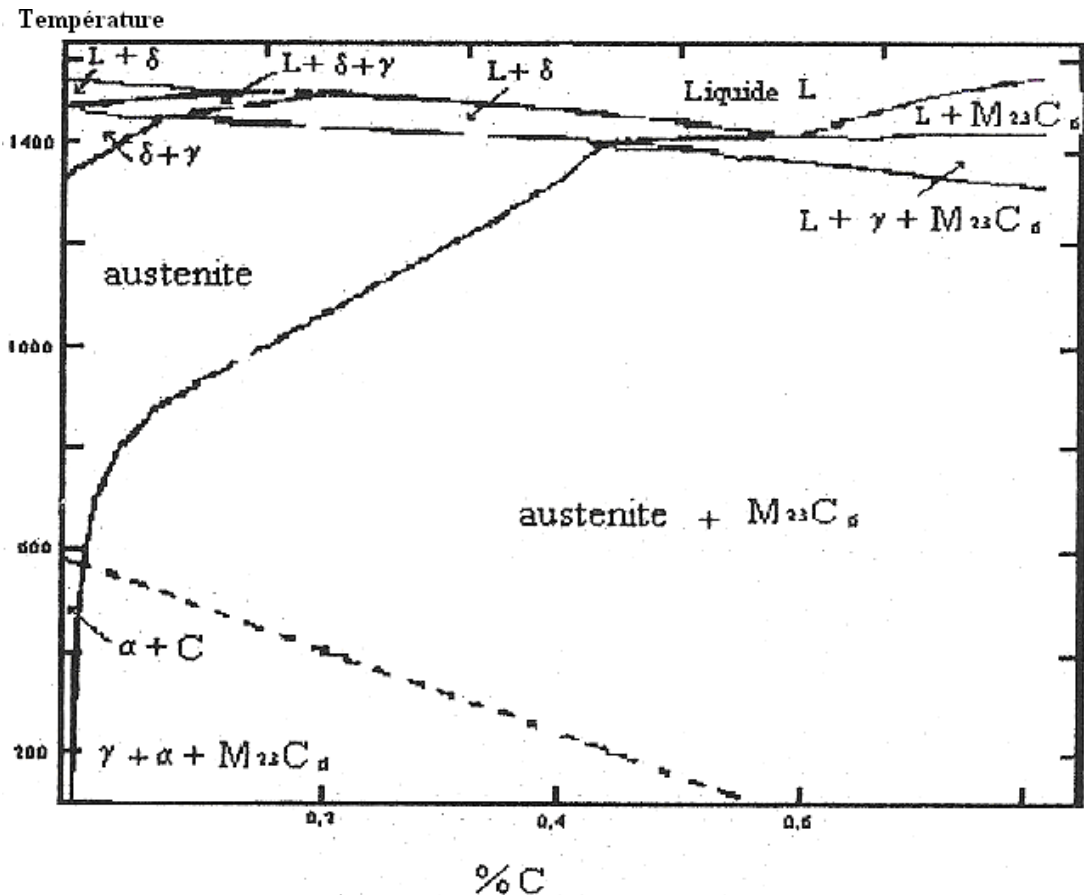


Figure I.4 : Solubilité du carbone à l'état de carbure  $M_{23}C_6$  ( $M=Cr, Fe$ ) dans l'acier inoxydable à 18% Cr-8%Ni [9].

### III.3. Influence du Molybdène :

Son caractère stabilisant de la ferrite est illustré par la figure I.5 qui montre que la structure à température ambiante d'un acier inoxydable à 18% Cr - 8% Ni et 2% Mo est biphasée : austénite (A) + ferrite (F). Le maintien d'une structure purement austénitique nécessite de porter la teneur en nickel de l'acier inoxydable 18% Cr- 2% Mo au dessus de 10 % et au-delà de 12 % si la teneur en molybdène favorise en outre, la formation de phases intermétalliques, notamment la phase sigma.

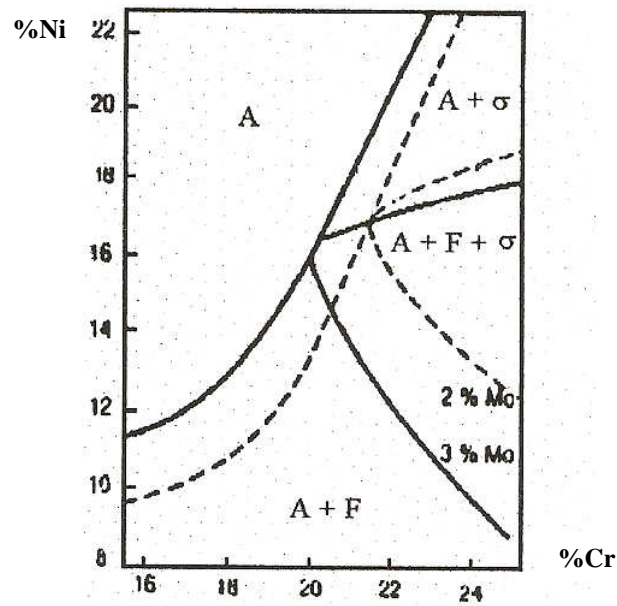


Figure I.5 : Effet du molybdène sur la structure d'équilibre des aciers inoxydables Fe-Cr-Ni refroidis à l'air depuis 1100 – 1150°C [9].

#### III.4. Influence de l'Azote :

Qu'il soit à l'état d'impureté incontrôlée, ou à l'état d'addition volontaire, l'azote a une action gammagène puissante dont l'influence est illustrée sur la figure I.6. Il peut être maintenu en solution métastable par trempe ou précipité sous forme de nitrure de chrome CrN.

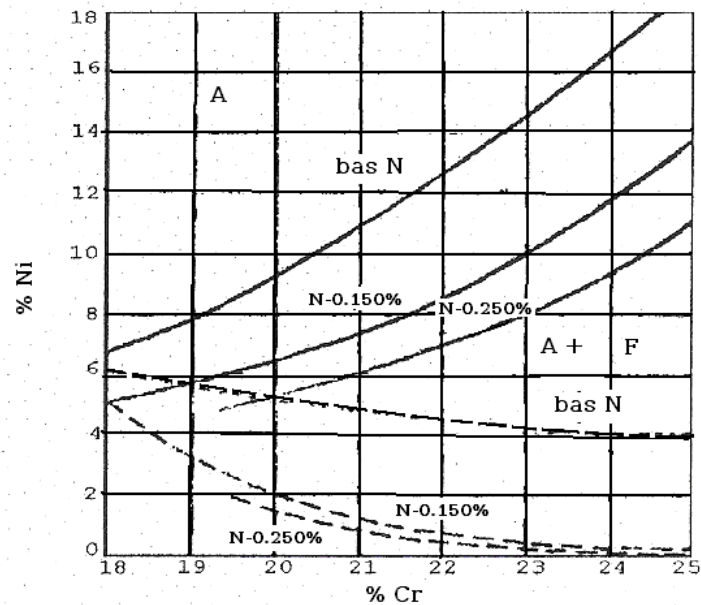


Figure I.6 : Influence de l'azote sur les frontières des domaines austénitique (A) et ferriques (F) et la structure des aciers inoxydables Fe-Cr-Ni [9].

## IV. Déstabilisation de la structure austénitique :

### IV.1. Déstabilisation de l'austénite par la formation de la ferrite :

Les aciers inoxydables austénitiques, contiennent des éléments alpha-gènes (Cr, Ni), sont susceptibles de présenter un taux de ferrite résiduel. Si la présence de ferrite  $\delta$  facilite le soudage de ces aciers par atténuation des risques de fissuration à très haute température [10], elle se révèle néfaste car elle fragilise l'acier aux températures usuelles d'utilisation et rend plus difficile la mise en forme à hautes températures.

L'influence des teneurs pondérales en éléments d'alliages sur la constitution des aciers inoxydables peut être appréciée par le digramme de Schaeffler, (figure I.7), établi dans les conditions rencontrées en soudage à l'arc et modifié par Scheffler [11]. Il représente de façon schématique l'influence de la nature et la teneur des éléments présents dans l'acier en termes de Cr et de Ni équivalents.

$$Ni_{eq} = \%Ni + \%Co + 0,5(\%Mn) + 0,3(\%Cu) + 25(\%N) + 30(\%C) ;$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + 2(\%Si) + 1,5(\%Mo) + 5(\%V) + 5,5(\%Al) + 1,75(\%Nb) + 1,5(\%Ti) + 0,75(\%W)$$

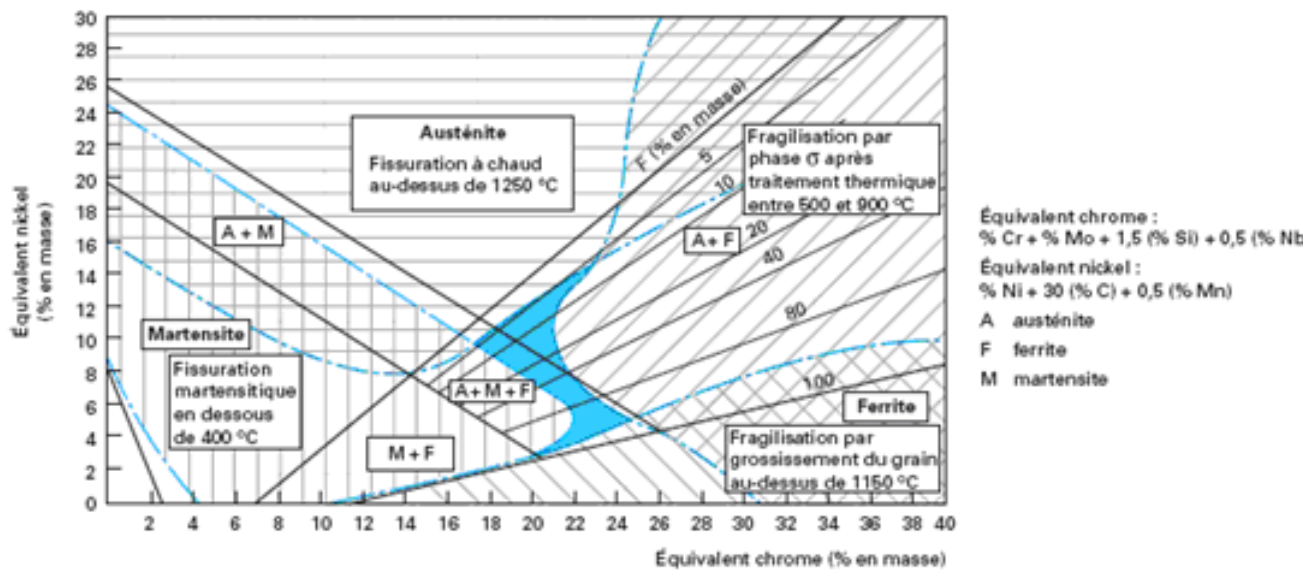


Figure I.7 : Effet des équivalents Cr et Ni sur la constitution des aciers inoxydables [11]

### IV.2. Déstabilisation de l'austénite par la formation de la martensite :

Si la structure CFC des aciers inoxydables est parfaitement stable à haute température, en revanche, à basse température l'austénite peut devenir métastable ou instable (figure I.8) et peut se transformer en deux types de martensite :  $\epsilon$  de structure hexagonale ou  $\alpha'$  de structure cubique centrée, (ou légèrement quadratique, si la teneur en carbone est assez élevée). La formation de ces martensites peut être induite :

- Soit par refroidissement depuis le domaine austénitique au dessous d'une certaine température dite  $M_s$  ;
- Soit par déformation plastique à plus au moins basse température.

On distingue alors deux températures de transformation martensitique de l'austénite instable :

- La première,  $M_s$  correspond à l'apparition de martensite d'origine thermique ;
- La seconde,  $M_d$  caractérise la possibilité de formation de martensite sous l'effet d'une déformation plastique.

La transformation martensitique est observée fréquemment au cours de la mise en œuvre des aciers inoxydables : emboutissage, tréfilage...etc. la quantité de martensite formée est fonction à la fois de la composition chimique de l'acier inoxydable austénitique, du mode, du taux et de la vitesse de déformation ainsi que de la température.

Tous les éléments en solution solide dans l'austénite abaissent la température  $M_s$ , leur effet apparaît dans les formules proposées par Pickering [12].

$$M_s (^{\circ}\text{C}) = 502 - 810 (\% \text{C}) - 1230 (\% \text{N}) - 13 (\% \text{Mn}) - 30 (\% \text{Ni}) - 2 (\% \text{Cr}) - 54 (\% \text{Cu}) - 6 (\% \text{Mo})$$

$$M_{d30} (^{\circ}\text{C}) = 497 - 462 (\% \text{C} + \% \text{N}) - 9.2 (\% \text{Si}) - 8.1 (\% \text{Mn}) - 13.7 (\% \text{Cr}) - 20 (\% \text{Ni}) - 18.5 (\% \text{Mo})$$

Où  $M_{d30}$  représente la température pour laquelle 50% de martensite apparaît sous une déformation vraie de 30%.

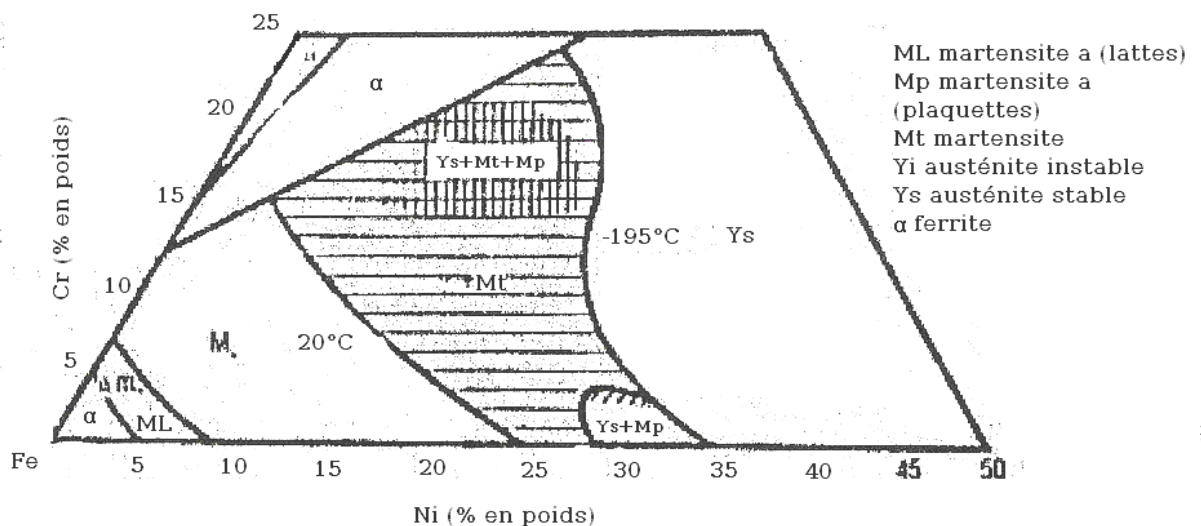


Figure I.8 : Diagramme montrant la structure cristallographique des alliages Fe-Cr-Ni sur à l'ambiante. La zone hachurée représente la gamme de composition susceptible de se transformer en martensite entre  $+20^{\circ}\text{C}$  et  $-196^{\circ}\text{C}$  [9].

#### IV.3. Déstabilisation de l'austénite par précipitation à haute température :

Les aciers inoxydables austénitiques ne sont pas stables lors des maintiens à haute température (500 – 800°C). Les éléments Cr, Mo, Si, Ti, Nb sont alors responsables d'une déstabilisation de l'austénite par précipitation de carbures, carbonitrides et nitrures, mais aussi de phases intermétalliques  $\sigma$ ,  $\chi$ ,  $\eta$  dont les principaux constituants, à côté du fer, sont le chrome et le molybdène [10, 13, 14]. La phase austénitique peut dissoudre à chaud des quantités importantes de carbone (jusqu'à 0.25% en poids à 1200°C [15]) qui après hypertrempe à la température ambiante reste en sursaturation. Le carbone en sursaturation a tendance à précipiter sous forme de carbure dès que la température s'élève ou au cours du refroidissement si la trempe n'est pas suffisamment sévère. Cette évolution dite sensibilisation, dépend de la température, de la durée de maintien à chaud et de la teneur en carbone qui joue un rôle défavorable très important.

La durée minimale de sensibilisation diminue considérablement lorsque la teneur en carbone augmente. La figure I.9 indique dans un diagramme temps-température, les domaines de sensibilisation d'un acier austénitique de type 304 en fonction de la teneur en carbone.

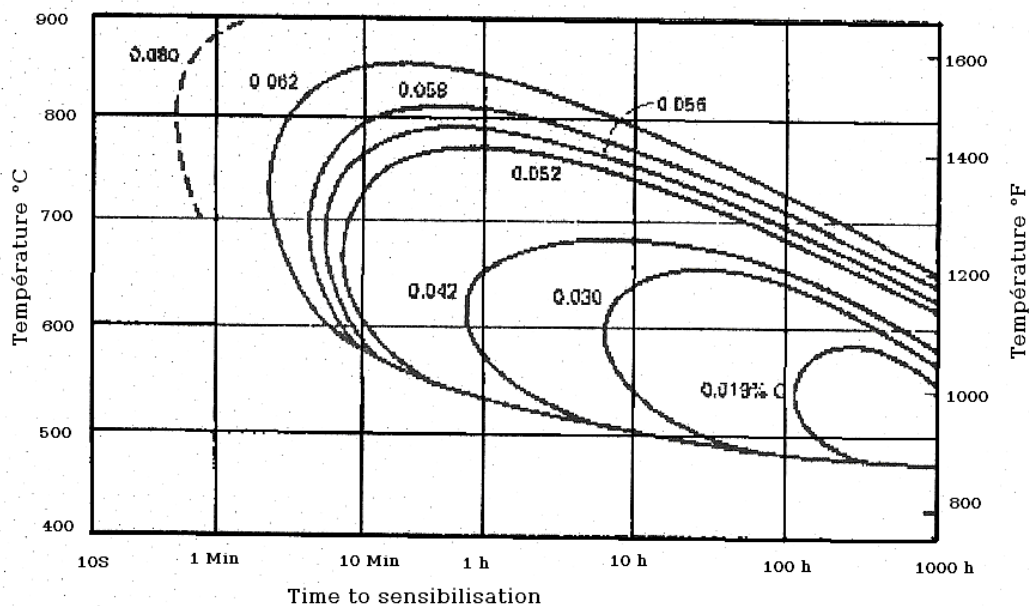


Figure I.9 : Courbe temps-température-sensibilisation d'un acier inoxydable de type 304. influence de la teneur en carbone. Réactif constitué de  $\text{CuSO}_4$  et de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [16].

Dans les aciers austénitiques courants du type Z6CN 18-09 (AISI 304) et du type Z6CN 17-11 (AISI 316) dont la teneur en carbone est le plus souvent inférieure à 0.05 %, on trouve surtout le carbure  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . La cinétique de précipitation est rapide dans la gamme de température de 600 à 900°C [17], cette dernière se fait préférentiellement sur les joints de grains et sur tous les défauts du réseau cristallin ; elle est largement favorisée par le phosphore et le bore [9].

Dans les aciers inoxydables austénitiques stabilisés au titane ou au niobium, le revenu après hypertrempe provoque la précipitation intergranulaire et intracristalline de carbure de titane (ou du niobium) de type MC et dans les aciers contenant du molybdène on trouve également des carbures du type  $M_6C$ .

La précipitation du nitrure vde chrome  $Cr_2N$  est très rare dans les aciers inoxydables du type Z6CN 18-09 (AISI 304) ou Z6CN 17-11 (AISI 316) en raison de la solubilité assez grande de cet élément [12]. En revanche, dans les aciers stabilisés au Ti (et à un moindre degré ceux stabilisés au Nb), la solubilité de TiN ou NbN est très basse et des phases apparaissent sous forme d'inclusion dès la solidification du métal. Les phases intermétalliques ne sont pas présentes à l'état brut de livraison dans les aciers inoxydables austénitiques, cependant elles peuvent se former dans les conditions de service correspondant à un maintien à une température élevée pendant des temps longs.

## Partie B : LE TITANE ET SES ALLIAGES

### I. Caractéristiques du titane

Le titane pur est un métal de la colonne IVB de la classification périodique des éléments présentant deux structures cristallographiques différentes stables respectivement à basse et à haute température (figure I.10) : la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$ .

La phase  $\alpha$  est stable à température ambiante. La structure cristalline est de type hexagonale compacte (groupe spatial  $P6_3/mmc$ ) de paramètre de maille à 25°C :  $a = 0.295$  nm,  $c = 0.4682$  nm,  $c/a = 1.587$  [18]

Ce rapport est inférieur à 1.633 (soit  $\sqrt{3/8}$ ), qui est le rapport  $c/a$  théorique de compacité idéale du système hexagonal, ce qui induit un certain nombre de propriétés. Ainsi, dans le cas des alliages de titane, le plan de base perd son privilège de plan atomique de haute densité au profit des faces du prisme et des plans pyramidaux. La multiplication des plans de glissement ou de maillage qui en résulte explique en grande partie la ductilité relativement importante du titane par rapport à d'autres systèmes hexagonaux plus classiques (ex : Zn ou Mg).

La phase  $\beta$  est la phase stable à haute température dans le titane. Elle représente une structure cubique centrée de paramètre de maille :  $a_\beta = 0.332$  nm [18]

Les deux structures ainsi définies sont représentées schématiquement sur la figure I.10. La température de transition  $\alpha \leftrightarrow \beta$ , appelée transus  $\beta$  ( $T_\beta$ ), est de 882°C dans le cas du titane pur.

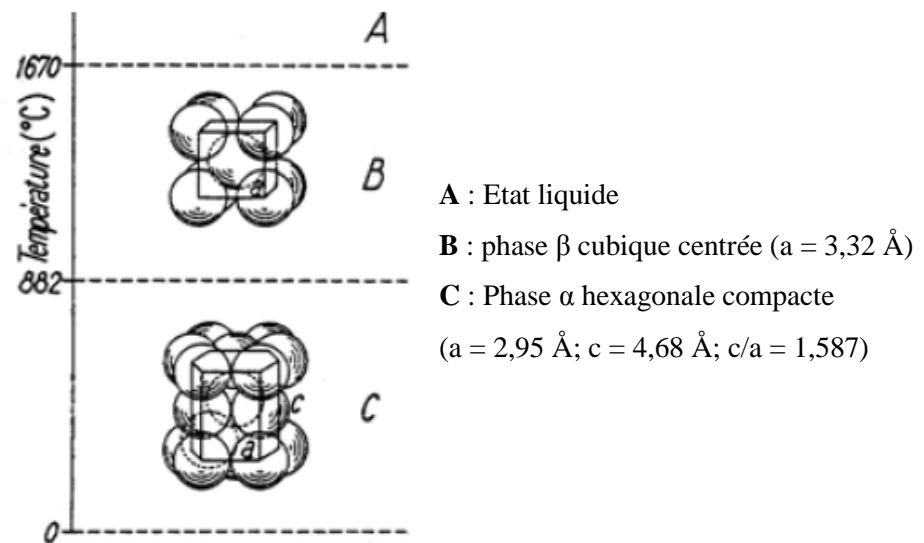


Figure I.10 : *Cristallographie du titane pur en fonction de la température [19].*

La transformation allotropique  $\beta \rightarrow \alpha$  est une transformation de type martensitique. Du point de vue cristallographique, il a été mis en évidence l'existence de relations d'orientation particulières (relations de Burgers) entre ces deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ , caractérisées par :

- > Plan :  $\{110\}_\beta // \{0001\}_\alpha$
- > Direction :  $\langle 111 \rangle_\beta // \langle 11-20 \rangle_\alpha$

Selon le mécanisme proposé par Burgers [20], il est possible de passer de la structure cubique centrée à la structure hexagonale compacte par un faible déplacement coordonné des atomes (inférieur à une distance interatomique) et par un léger réarrangement atomique. Ce mécanisme schématisé sur la figure 1-11 montre qu'une direction compacte  $\langle 111 \rangle_\beta$  peut alors devenir l'une des trois directions compactes hexagonales  $\langle 11-20 \rangle_\alpha$ . Il est démontré que ce mécanisme n'implique donc de manière directe aucun mécanisme de diffusion.

Néanmoins, certaines études [22-23] ont montré que les relations d'orientation étaient conservées même lorsque les vitesses de transformation étaient faibles. Ceci implique donc la présence des mécanismes diffusionnels avec apparition de la nouvelle phase activée par un mécanisme de germination et croissance plus classique, mettant en jeu des déplacements atomiques sur des plus longues distances.

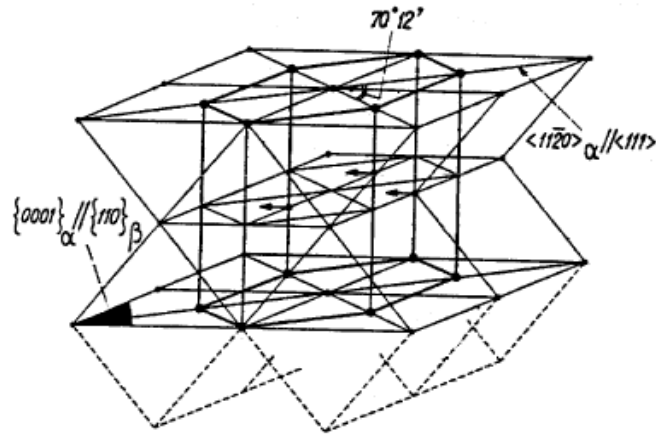


Figure I.11 : Représentation schématique de la transformation allotropique  $\beta \rightarrow \alpha$  [21]

## II. Alliages de titane

Le titane étant un métal de transition, il peut former des solutions solides avec un grand nombre d'éléments d'addition (en substitution ou en insertion dans le réseau selon la nature de ceux-ci). Le tableau I.5 présente une classification schématique des principaux éléments d'alliage rencontrés. Ces éléments agissent sur la transformation de phase en influençant le domaine de stabilité ainsi que les cinétiques de germination et de croissance de l'une ou de l'autre des phases  $\beta$  ou  $\alpha$  [24-25].

Caractère	Insertion	Substitution
Alphagène	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , B, C	Al
Bétagène Isomorphe		Mo, V, Nb, Ta
Bétagène Eutectoïde	H <sub>2</sub>	Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, W, Co, Ag, Au, Si.

Tableau I.5 : Classification des éléments d'alliages selon leur influence sur les phases  $\alpha$  et  $\beta$  [24]

Ainsi, selon leur propension à stabiliser l'une ou l'autre des deux phases, nous pouvons distinguer :

- Les éléments alphagènes qui tendent à augmenter le domaine de stabilité de la phase  $\alpha$  et par conséquent à augmenter la température de transus  $\beta$ .
- Les éléments betagènes qui stabilisent la phase  $\beta$  et tendent donc à faire baisser la température de transformation  $\beta \rightarrow \alpha$ .
- Les éléments neutres ayant peu d'effet sur la valeur des températures de transformation.

L'action des éléments d'addition sur la stabilité peut être traduite en terme d'équivalent Molybdène %Mo<sub>éq</sub> [26] d'après la formule empirique (1). Cette formule permet d'évaluer l'influence respective de tous les éléments d'addition, le molybdène étant considéré comme référence.

$$\%Mo_{éq} = 1 Mo + 0.67 V + 0.44 W + 0.28 Nb + 0.22 Ta + 2.9 Fe + 1.6 Cr... - 1 Al \quad (1)$$

La constante placée devant le pourcentage massique de chaque élément correspond au rapport entre le caractère betagène de la référence, le molybdène, et le caractère betagène de l'élément considéré. On peut donc constater que le fer est l'élément le plus betagène alors que l'aluminium présente une valeur de coefficient négative traduisant sa tendance à stabiliser la phase  $\alpha$  [19, 21, 27]. Il est alors possible de classer les alliages dans différentes classes selon la nature de leur composition chimique. Trois grandes catégories peuvent ainsi être distinguées.

Selon leur degré de stabilité de la phase  $\beta$  et la nature de la microstructure obtenue par trempe à partir du domaine  $\beta$ , les alliages peuvent être classés soit « alpha » (sur le côté gauche du diagramme pseudo-binaire présenté sur la figure 1-12), soit « alpha-beta » si les deux phases coexistent, soit enfin  $\beta$ -stable si la phase  $\beta$  est retenue après un refroidissement lent,  $\beta$ -métastable si une trempe est nécessaire pour empêcher un début de transformation.

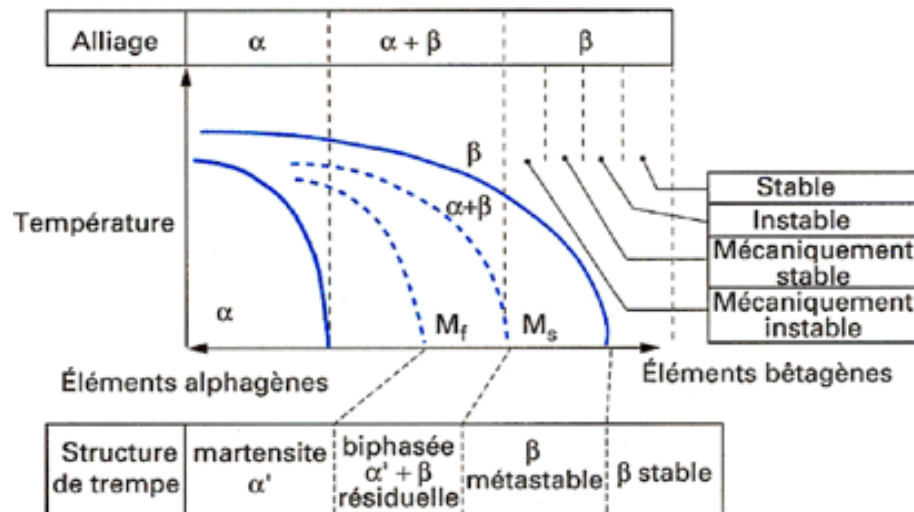


Figure I.12 : Classification des alliages de titane en fonction de leurs compositions chimiques [19].

### II.1. Les alliages « $\alpha$ »

Ce sont des alliages contenant essentiellement des éléments d'addition de type alphasène, l'alliage T40 (titane commercialement pur) par exemple. Dans ce cas, leur composition ne permet donc pas à la phase  $\beta$  d'être retenue sous forme métastable à température ambiante. Si la trempe est suffisamment rapide, une transformation de type martensitique peut être obtenue. Après un traitement de recuit, deux types de microstructures peuvent être observées :

Lorsque l'alliage est fortement alphasène, des grains  $\alpha$  équiaxes peuvent être obtenus suite à un traitement dans le domaine  $\alpha$ .

Si l'alliage contient moins d'éléments alphasènes, une structure dite «  $\beta$ - transformée » constituée de plaquettes  $\alpha$  est obtenue.

Les alliages sont dits « pseudo alpha » si aux éléments alphasènes est ajoutée une faible quantité d'éléments betagènes. Dans ce cas, une faible proportion de phase  $\beta$  peut être retenue à température ambiante sous forme métastable. Les alliages traités au dessus du transus présentent toujours une structure «  $\beta$ - transformée » constituée d'une faible quantité de phase  $\beta$  entre les plaquettes  $\alpha$ . Par traitement thermique dans le domaine  $\alpha+\beta$ , on peut obtenir à côté de la structure «  $\beta$ - transformée » une faible fraction volumique de grains  $\alpha$  primaires.

### II.2 Les alliages « $\alpha$ - $\beta$ »

Cette catégorie représente la grande majorité des alliages de titane développés sur le marché, le T-A6V par exemple. Les éléments alphasènes et betagènes sont présents en quantité suffisante pour obtenir un large domaine ( $\alpha+\beta$ ) et de fait, une plus grande diversité de microstructures est possible à température ambiante.

Pendant le refroidissement, la phase  $\beta$  peut se décomposer partiellement en phase  $\alpha$  ou en martensite  $\alpha'$  (hexagonale) ou  $\alpha''$  (orthorhombique) selon la vitesse de trempe.

Les traitements de mise en solution dans le domaine  $\alpha/\beta$  conduisent à des structures bimodales constituées de grains  $\alpha$  primaires dans une matrice «  $\beta$ - transformée ». La fraction volumique de chacune des phases varie dans une large mesure en fonction de la température de traitement thermique. Pour les alliages les plus stables, la phase  $\beta$  métastable, retenue à température ambiante contient parfois de la phase  $\omega$  formée de façon athermique lors de la trempe. Des traitements thermiques ultérieurs peuvent alors modifier cette structure métastable. La phase  $\beta$  résiduelle se transforme généralement partiellement de façon isotherme en phase  $\omega$

( $\omega_{iso}$ ) [28]. Une séparation de  $\beta$  en phase riche en soluté ( $\beta$ ) et pauvre en soluté ( $\beta'$ ) a été également observée.

Ces phases intermédiaires sont métastables et subissent généralement de nouvelles transformations au cours des traitements ultérieurs pour aboutir aux phases  $\alpha$  et  $\beta$  dans les proportions correspondant à l'équilibre thermodynamique.

Ainsi, selon la nature des procédés thermomécaniques entrepris, la proportion et la morphologie des phases obtenues à l'équilibre peuvent être facilement modulées.

### **II.3. Les alliages « $\beta$ »**

Dans les alliages pseudo- $\beta$  ou alliages  $\beta$ -métastables, la concentration en éléments betagènes est suffisante pour déplacer les points  $M_s/M_f$  de transformation martensitique en dessous de la température ambiante. La cinétique de germination de la phase  $\alpha$  est fortement ralentie si bien qu'il est possible de retenir sous forme métastable 100% de phase  $\beta$  à température ambiante

## **III. Nitruration du titane**

### **III.1. Nitrures de titane**

Le titane pur qui possède une transformation allotropique à 1670°C, est présent sous deux formes polymorphiques. Il cristallise dans la forme  $Ti\alpha$  de structure hexagonale compacte (HC) stable en dessous de cette température, et sous la forme  $Ti\beta$  de structure cubique centrée (CC) stable au-dessus de 1670°C. Ceci induit des transformations de phases analogues dans les alliages riches en titane.

En effet, la figure I.13 qui représente le diagramme d'équilibre du système titane-azote [29] révèle bien la continuité des deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  dans le binaire Ti-N côté riche en azote. Les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  deviennent alors des solutions solide d'insertion de l'azote dans le titane  $\alpha$  et titane  $\beta$  respectivement.

L'ensemble des propriétés cristallographiques des phases en présence dans ce système est résumé dans le tableau I.6.

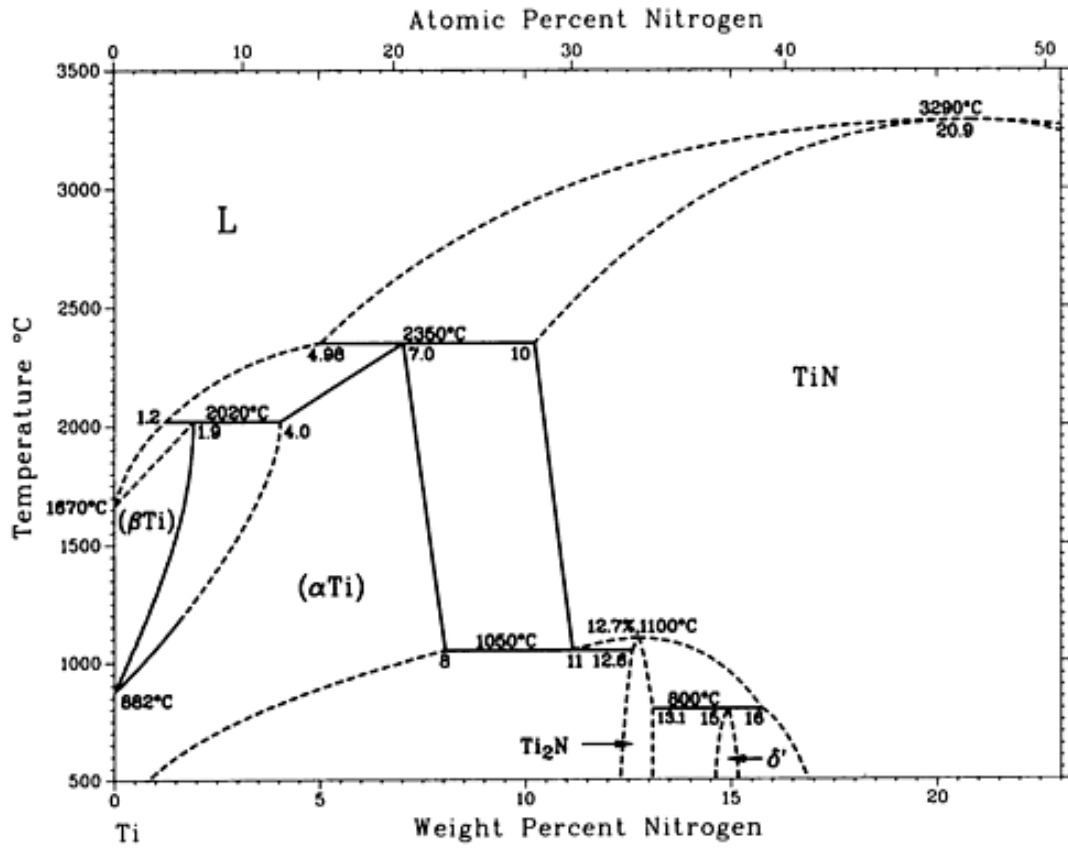


Figure I.13 : Diagramme de phase binaire titane - azote [29].

Phase	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètres (Å)	Références
α(Ti)	Hexagonale compacte	P6 <sub>3</sub> /mmc	a=2.95 c=4.68	[30]
β(Ti)	Cubique centrée CC	Im-3m	a=3.28	[31]
Ti <sub>2</sub> N	Quadratique	P4 <sub>2</sub> /mnm	a=4.94 c=3.03	[32]
TiN	Cubique a face centrée	Fm-3m	a=4.40	[33]

Tableau I. 6 : Propriétés cristallographiques des principales phases du système Ti- N.

### III.2. Traitements de nitruration

Les alliages base titane sont très largement employés pour leurs très bonnes propriétés mécaniques et leur faible masse volumique, mais résistent mal aux sollicitations chimiques ou tribologiques. L'obtention d'une couche de nitrure dure et faisant barrière de diffusion a donc été envisagée comme solution à ces problèmes.

Le traitement (ou procédé) de nitruration est un traitement de surface qui consiste en un enrichissement de la surface en azote. Cette diffusion superficielle d'azote est aujourd'hui réalisée selon divers procédés :

- Phase gazeuse : par dissociation de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) ;
- Phase plasma : ionisation gaz  $\text{N}_2$  ;
- Phase liquide : bain de sels fondus (cyanates...).

Une fois le traitement effectué la zone nitrurée est partagée en deux couches :

- La couche de combinaison en surface (appelée parfois couche blanche en raison de sa couleur après attaque nital), d'une épaisseur approximative de 20  $\mu\text{m}$ , elle est composée de nitrures  $\epsilon$  et  $\gamma'$ .
- La couche de diffusion plus épaisse (100 à 1000  $\mu\text{m}$ ). Si le métal contient des éléments d'alliage il se forme des précipités de nitrures finement dispersés dans la zone de diffusion. Ces précipitations conduisent à un durcissement important, les niveaux de dureté obtenus sont compris entre 400 et 1300 HV. La couche de diffusion est donc plus dure que la couche de combinaison.

### III.3 Propriétés des nitrures de titane

Les nitrures de titane caractérisés par une couleur identique à celle de l'or, se sont développés en raison de leurs propriétés physicochimiques attrayantes (dureté et résistance à l'oxydation à haute température). Ils sont utilisés comme revêtement de montres de valeur, d'outils coupants, d'ailettes de turbines...

Les revêtements en nitrures de titane, réalisés sous vide par dépôt physique en phase vapeur (PVD), sont renommés pour augmenter la durée de vie des outils de coupe et ont par conséquent connu un rapide développement à l'échelle industrie. Ils sont réputés pour leurs propriétés :

- **Dureté :**

La première raison du développement des couches à base de nitrure est le durcissement superficiel engendré par cette couche mince. Les auteurs s'accrochent sur des valeurs de dureté de l'ordre de 25 GPa pour TiN [34] suivant les conditions de dépôts [35].

- **Résistance à l'usure :**

Suivant le type d'usure étudié, différents protocoles sont évoqués pour caractériser la résistance des revêtements. Le test "*pion plan*" consiste à faire tourner, sous une charge connue, une bille (généralement en alumine) en contact avec la surface revêtue. Le "*fretting*" et le "*frottement alternatif*" sont deux tests moins agressifs qui permettent d'étudier la réponse d'un échantillon à un frottement linéaire alternatif. Le "*fretting*" présente cependant la particularité de n'étudier qu'une surface très faible de la pièce (typiquement quelques centaines de  $\mu\text{m}^2$ ). Enfin, il est commun de rencontrer l'essai de "*scartch test*" qui consiste à rayer la pièce à l'aide d'une pointe diamant sous une charge croissante et à déterminer les charges nécessaires pour lesquelles apparaissent les premières fissures puis l'écaillage du revêtement. Dans tous les cas, l'usure est quantifiée par la quantité de matière usée rapportée à la charge appliquée et à la distance parcourue ( $\text{mm}^3/\text{N.m}$ ) : *c'est le taux d'usure*. Ces tests caractérisent donc la durée de vie des matériaux. Ils permettent également, par l'étude de l'empreinte laissée dans l'échantillon, de déterminer le mécanisme de l'usure.

Les résultats obtenus par le premier test montrent que TiN permet d'améliorer la tenue à l'abrasion d'une pièce revêtue d'un facteur trois à quatre par rapport au substrat seul [34].

Cependant la présence de contraintes compressives au voisinage de l'interface substrat/revêtement conduit souvent à une mauvaise adhérence du dépôt [36-37], qui peut être significativement accrue en intercalant une couche de titane métallique entre le substrat et TiN [32]. En outre, cette sous-couche métallique permet d'améliorer la tenue à la corrosion [37].

- **Coefficient de frottement :**

Les revêtements TiN sont également bien connus pour leur oxydation rapide dès que la température dépasse  $500^\circ\text{C}$  [34, 38]. L'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  formé agit comme un lubrifiant qui réduit le coefficient de frottement. C'est le phénomène *d'autolubrification*.

Ainsi, à partir d'une distance d'usure critique au cours des tests tribologiques en présence d'oxygène, une chute violente du coefficient de frottement est observée comme en témoigne la figure I.14.

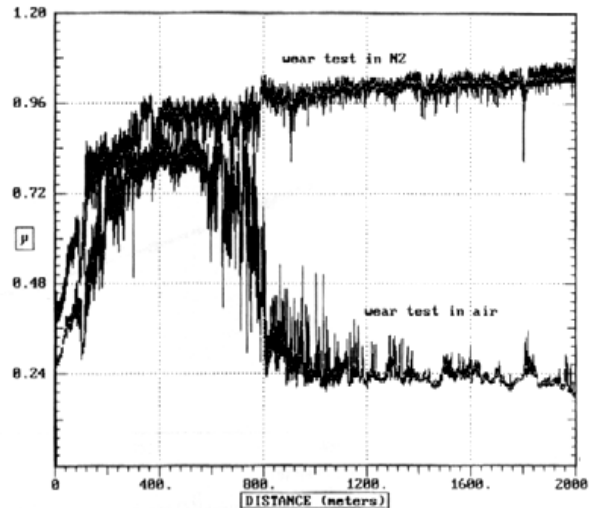


Figure I.14 : Mesure du coefficient de frottement de TiN dans l'air et dans  $N_2$  pour une vitesse de frottement de 20 cm/s, sous une charge de 2.5 N [38].

La même expérience réalisée en milieu non oxydant ( $N_2$ ) montre, par contre, un coefficient constant. L'autolubrification trouve son explication dans le fait qu'en présence d'oxygène, sous l'effet de l'augmentation de la température au cours du frottement, TiN s'oxyde en  $TiO_2$  moins résistant à l'abrasion, qui est progressivement usé. Les débris formés restent dans la rayure [36] et agissent comme un lubrifiant qui limite le contact entre la bille et le plan et réduit donc le coefficient de frottement.

#### IV. Applications :

Les propriétés du titane sont extrêmement variées. Il faut non seulement retenir la résistance à la corrosion, souvent associée à la résistance à l'érosion et au feu, la biocompatibilité mais aussi les excellentes propriétés mécaniques (résistance, ductilité, fatigue, etc.) qui permettent de concevoir des pièces plus fines et légères. Cet éventail attractif de propriétés explique le développement des applications dans les domaines aéronautique, aérospatial, chimique et médical. Nous n'aborderons dans ce paragraphe que deux d'entre elles.

##### IV.1. Biomatériaux

Un biomatériau est un matériau non vivant utilisé dans un dispositif médical destiné à interagir avec les systèmes biologiques. Au delà de toute définition formelle, la notion de biomatériaux est entièrement contenue dans la prise en compte du contact de ces matériaux avec des tissus ou fluides vivants. Cet aspect de contact, qui est évident dans le cas d'implants, doit être étendu aux contacts intervenant à la surface ou à l'extérieur du corps

comme ceux, par exemple, qui se produisent dans l'hémodialyse ou avec la cornée dans les lentilles de contact. A la limite, il devrait même être étendu aux ustensiles de diagnostic (microplaques, supports de culture,...) et aux matériaux pour biotechnologie, qui sont au contact de cellules vivantes.

Les biomatériaux représentent des enjeux économiques et sociaux gigantesques si l'on se réfère, d'une part au marché mondial estimé à plus de 25 milliards d'euro par an (avec un taux de croissance annuel estimé à 12%) et d'autre part, à la population concernée. En effet, leurs champs d'application sont nombreux : ophtalmologie, odontologie, chirurgie orthopédique, chirurgie cardio-vasculaire... Ces matériaux sont appelés à se développer du fait, en particulier, de l'allongement de la durée de vie et de l'exigence de plus en plus grande d'une bonne qualité de vie.

Le titane est l'un des métaux les plus biocompatibles, avec l'or et le platine, c'est-à-dire qu'il résiste totalement aux fluides corporels. De plus, il possède une haute résistance mécanique et un module d'élasticité très bas, ce qui le rend compatible avec les structures osseuses [39-40].

L'emploi du titane dans ce domaine s'est développé en raison de son caractère biocompatible. En effet, l'os adhère spontanément au titane ce qui en fait un matériau privilégié pour la réalisation de prothèses. En plus de cet aspect biocompatible, le titane est mécano-compatible. Le titane a aussi fait une percée importante dans le domaine de l'odontologie où il sert d'implant dans l'os pour les supports de prothèses ainsi que pour la confection d'infrastructures prothétiques.

Par ailleurs, il faut signaler l'apparition d'outillage en titane pour la chirurgie, comme les forets creux refroidis à l'eau. À l'inverse de l'acier, tout débris d'outil en titane pouvant rester dans le corps n'occasionnera pas d'infection postopératoire, du fait de sa biocompatibilité.

#### **IV.2. Abrasion et usure**

D'une façon générale, l'usure peut être considérée comme associant des mécanismes de rupture (cisaillement de micro-jonctions, fatigue...) à des phénomènes interactifs tels que des effets thermiques, des phénomènes volumiques (déformations plastiques, changement de phase, diffusion) et naturellement des effets de surface (réactions, adsorption, ségrégation...). De nombreuses classifications de mécanismes d'usure existent avec une approche phénoménologique plutôt que mécanistique.

D'autre part, l'usure par abrasion provient de la pénétration et du déplacement de matière lié à un corps étranger (troisième corps), plus dur que les surfaces antagonistes, qui peut être, soit une particule abrasive, soit un débris d'usure d'origine adhésive, soit une particule d'oxyde.

Le titane est considéré comme un métal ayant une résistance mécanique importante et une bonne ductilité dans les conditions standard de température. Sa résistance spécifique (rapport résistance à la traction / densité) surclasse l'aluminium et l'acier. Néanmoins, des complications dans les applications concernant l'industrie de coupe subsistent en raison de ses propriétés tribologiques insuffisantes.

Dans le but d'augmenter la résistance à l'usure et également à la corrosion, des traitements de surface sont envisagés. D'une manière générale, les traitements de surface qui vont entraîner une réduction des phénomènes d'usure devront remplir une ou plusieurs des fonctions suivantes :

- faciliter le glissement sur la surface antagoniste,
- donner un haut niveau de dureté superficielle,
- introduire un état de contraintes résiduelles de compression,
- donner à la surface une grande stabilité thermique et/ou chimique,
- constituer une barrière à la diffusion d'espèces réactives.

En effet, les besoins de l'industrie de coupe, demandeuse d'outils dotés d'une excellente résistance à l'usure, ont conduit, depuis plusieurs décennies, au développement de couches minces de nitrure de métaux de transition déposée par procédé physique en phase vapeur (PVD). Contenu des conditions extrêmes auxquelles ils sont soumis, ces dépôts doivent présenter plusieurs caractéristiques particulières. Duretés et propriétés tribologiques optimisées sont les premières à considérer, compte tenu de l'application potentielles de ces couches dans le domaine de l'usinage. En outre ils doivent présenter une bonne tenue à l'oxydation a chaud en raison de l'élévation de température concomitante au frottement. En fin ils doivent constituer un moyen efficace de lutter contre la corrosion du substrat, pour limiter par exemple l'agression d'un éventuel lubrifiant ou lors d'un stockage en atmosphère industrielle. Les revêtements monocouches TiN ont ainsi largement été étudiés au cours de ces dix dernières années et ont trouvé de nombreuses applications industrielles, notamment dans le domaine du fraisage pour leurs propriétés mécaniques exceptionnelles

**Références bibliographiques**

- [1] A. DHOOGHE, *Survey on reheat cracking in austenitic stainless steels and Ni base alloys*, welding in the World, 1998, P.41.
- [2] A. DESESTRET, *deuxième école maghrébine de corrosion*, Alger, 1993.
- [3] H. LIMU , N.E. HANNERZ, *Influence of vanadium and niobium on weld solid state cracking*, Int. J. for the joining of materials, 8 (4) 1996, p. 134.
- [4] A. KOZLOWSKI, *Techniques de l'Ingénieurs*, M 323 1993.
- [5] P. LACOMBE, B. BAROUX, G. BERANGER, *Les aciers inoxydables, Edition de Physique*, 1990.
- [6] J. M. DORLOT, J. P. BAILON, J. MASOUNANE, *Des Matériaux*, Edition Ecole Polytechnique de Montréal, 1986.
- [7] N. SUUTALA, *Effect of solidification conditions on the solidification mode in austenitic stainless steels*, Metals Trans, 14A, (1983) P.323.
- [8] N. BAILEY, *Weldability of Ferritic Steels*, Abington publishing, 1994.
- [9] P. LACOMBE, B. BAROUX, G. BERANGER, *Les acier inoxydable, Edition de physique* (1990), p. 09, 62, 165, 166, 265, 320 et 321.
- [10] L. COLOMBIER, J. HOCHMANN, *Stainless and heat resisting steels Edition Arnold LTD* (1967).
- [11] A. CONSTANT, G. HENRY, J. C. CHARBONNIE, *Principes de base des traitements thermiques, thermomécaniques et thermochimiques des aciers*.
- [12] F. B. PERCKERING, *Physical metallurgy and the design of steels. Applied science publishers LTD*, London (1978).
- [13] B. WEISS, R. STICKER, *Met. Trans.*3(1972) p. 851.
- [14] H. TUMA, V. L LANDA, K. LOBL, *Revue de Métallurgie : Mémoires et Etude Scientifiques* 78 N°5(1981) p. 255.
- [15] P. MARSHALL, *Austenitic stainless steels Ed Elsevier*, Lonon (1984) p. 66.
- [16] R. M. DAYISON, T. DEBOLS, M.JOHNSON *Metals Hand Book Corrosion of stainless steels* 9<sup>e</sup> Edition Vol 13 p. 551. (1989).

- [17] D. PECNER, I. M. BERNSTEIN, *Handbook of stainless steels* Ed Mc Graw Hill, New York (1978).
- [18] E. DELVAT, *thèse de Doctorat en Sciences des Matériaux – option Métallurgie - Contribution au développement de nouveaux alliages biocompatibles à base de titane-soutenue* décembre 2006.
- [19] B. CHAMPIN, B. GELAS, *Traitements thermiques des alliages de titane* Techniques de l'ingénieur, (1984), M 1335.
- [20] W. G. BÜRGERS, *Metallwirtschaft*, 13, (1934), p. 785.
- [21] L. SERAPHIN, *Réponse des alliages de titane aux traitements thermiques. Mémoires scientifiques, Rev. Métallurgique* 62-4 (1965) p. 291.
- [22] W.G. INDERSON, *Physica*, 1 (1934) p. 561.
- [23] D. BHATTACHARYYA, G. B. VISWANATHAN, R. DENKENBERGER, D. FURRER, H. L. FRASER, *Acta Materialia* 51-16 (2003) p. 4679.
- [24] J. C. WILLIAMS, B. S. HICKMAN, D. H. LESLIE, *Metall. Trans.* 2, (1971) p. 477.
- [25] B. CHAMPIN, *Traitement thermique* 163 (1982) p. 19.
- [26] D. EYLON, *Beta titanium alloys, Paris, Ed. De la revue métallurgique*, (1994), p. 75.
- [27] B. GELAS, M. ARMAND, L. SERAPHIN, R. TRICOT, *Titane et alliages de titane, Techniques de l'ingénieur*, M 557, (1976).
- [28] Y. MURAKAMI, *Phase transformation and heat treatment, 4th international conference on titanium*, (1980) p. 154.
- [29] ASM Handbook, *Alloy phase diagrams, volume 3*, (1992) p.1167.
- [30] R.R. DESHPANDE, *Acta Crystallogr., Sec.A*, volume 24 A, (1968) p. 316.
- [31] B.W. LEVINGER, *J. Met*, volume 5, (1953) p. 195.
- [32] B. HOLMBERG, *Acta Chem. Scand*, volume 16, (1962) p.1255.
- [33] K. BECKER, F. EBERT, *Phys*, volume 31, (1925) p. 26.
- [34] G. TEXIER *thèse de Doctorat en Sciences des Matériaux, Elaborations et caractérisations micro et nanostructurales d'alliages à base de titane à destination biomédicale soutenue le 8 décembre 2005.*

- [35] M. TAKEMOTO, S. FUJIBAYASHI, M. NEO, J. SUZUKI, T. MATSUSHITA, T. KOKUBO, T. NAKAMURA, *Biomaterials*, 27 (2006) p. 2682.
- [36] T. SOHMURA, H. TAMASAKI, T. OHARA, J. TAKAHASHI, *Journal of Biomedical Materials Research* 58-5 (2001) p. 478.
- [37] T. W. DUERIG, G. T. TERLINDE, J. C. WILLIAMS, *Titanium 80 Science and Technoogie*, volume 2, (1980) p. 1299.
- [38] Y. MURAKAMI, *Titanium 80 Science and Technologie*, (1980), volume 1, p. 153.
- [39] W. CAO, L. L. HENCH, *Bioactive Materials, Ceramics International* 22 (1996) p.493.
- [40] C. CHU, X. XUE, J. ZHU, Z. YIN, *Journal of materials science : materials in medicine* 15 (2004) p. 665.

*CHAPITRE II*  
*CORROSION DU TITANE ET DES*  
*ACIERS INOXYDABLES*

# **CHAPITRE II**

## **CORROSION DU TITANE ET DES ACIERS**

### **INOXYDABLES**

Les matériaux sont fortement exposés à la corrosion qu'ils soient au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives. Les principaux facteurs de la corrosion sont couramment classés selon leur nature :

- Chimique : oxygène, salinité, PH, gaz carbonique,
- Physique : vitesse des courants, température, pression.

De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés sont complexes et souvent spécifiques.

#### **I. GENERALITES SUR LA CORROSION**

On définit la corrosion comme étant une destruction relativement lente et progressive des métaux qui résulte d'attaque chimique effectuée par les agents atmosphériques, par l'eau ou la vapeur, ou par les divers produits chimiques. Elle résulte de l'interaction chimique et physique entre le matériau et son environnement, elle ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux et alliages métalliques, ainsi que les polymères et les céramiques.

Le phénomène de corrosion se traduit par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit à la surface du matériau. Dans tous les cas, le phénomène de corrosion est un problème de surface, plus précisément d'interface entre un métal et son environnement liquide ou gazeux. Elle se traduit généralement par une diminution du poids, d'altération de la surface et d'affaiblissement des propriétés.

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service va dépendre d'une multitude de facteurs:

- Composition chimique et microstructure du matériau.
- Composition chimique de l'environnement (milieu).
- Paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc..).
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc....).

La résistance à la corrosion n'est donc pas une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal/ solution.

### I.1. condition nécessaire pour qu'un métal se corrode

Pour qu'un métal se corrode, l'existence en solution d'un constituant oxydant dont le potentiel d'équilibre de la réaction cathodique est plus élevée que celui de la réaction anodique, est nécessaire. Ce potentiel d'équilibre est celui donné par la relation de Nernst [1]. Dans le cas de la réaction anodique, on a :

$$E_{M/M^{n+}} = E_{M/M^{n+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log(a_m^{n+})$$

Avec

$a_m^{n+}$  : Activité des ions  $M^{n+}$  en solution

R : Constante universelle égale à  $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

F : constante universelle égale  $96500 \text{ C}$

T : Température en kelvin

$E_{M/M^{n+}}^{\circ}$  : Tension standard.

Pour que la corrosion ait lieu, la thermodynamique électrochimique exige que:

$$E_{\text{ox/red}} > E_{M/M^{n+}}$$

Avec

$E_{\text{ox/red}}$  : Tension de NERST correspondant à la réaction cathodique.

### I.2. Phénomène de passivité

#### I.2.1 Formation du film passif

Lorsqu'un métal se dissout dans un milieu, sa surface est le siège d'une réaction anodique qui correspond à l'oxydation des atomes métalliques :



En milieu acide, la réaction cathodique correspond à :



Et en milieu aéré :



Lorsque le métal est au potentiel d'abandon dans la solution, l'intensité de la réaction anodique ( $i_A$ ) est égale à celle de la réaction cathodique ( $i_K$ ) en valeur absolue (figure II.1). Le potentiel pris par le métal est appelé le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) ou encore potentiel libre ou potentiel d'abandon. Le courant global,  $i_G = i_K + i_A$ , s'annule au potentiel de corrosion. Si le métal est polarisé positivement ( $E - E_{\text{corr}} > 0$ ), la réaction de dissolution anodique sera prépondérante. L'intensité de cette réaction dépend aussi bien du potentiel appliqué entre le métal et le milieu que du pH de la solution.

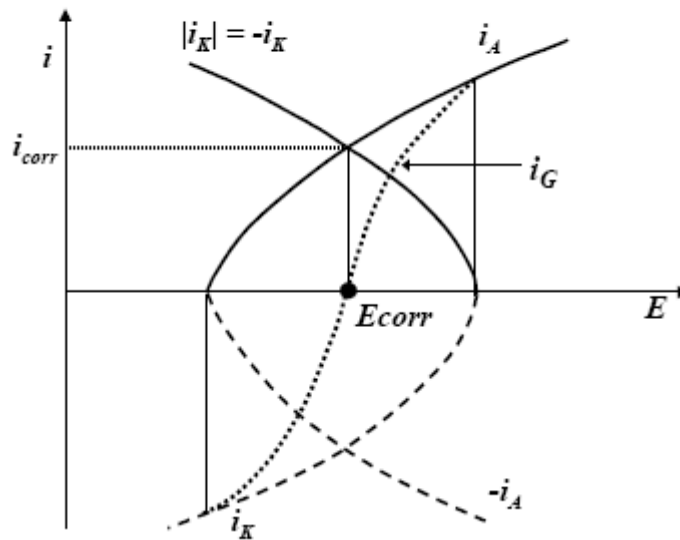


Figure II.1. Evolution des courants anodiques  $i_A$  et cathodique  $i_K$  en fonction de la différence de potentiel métal-solution ( $E$ ).

Lorsqu'on impose progressivement une surtension positive au système, le courant anodique augmente jusqu'à ce que le potentiel imposé soit égal au potentiel critique ( $E_{\text{crit}}$  ou le potentiel de Flade) qui est caractérisé par le courant critique ( $i_{\text{crit}}$ ). Au potentiel critique, le courant n'augmente plus et commence à diminuer notablement (figure II.2) suite à la formation d'une couche constituée par des espèces oxydées.

Les espèces intermédiaires adsorbées sur la surface conduisent à la formation d'une couche stable qui est suffisamment compacte pour que la dissolution du métal soit bloquée.

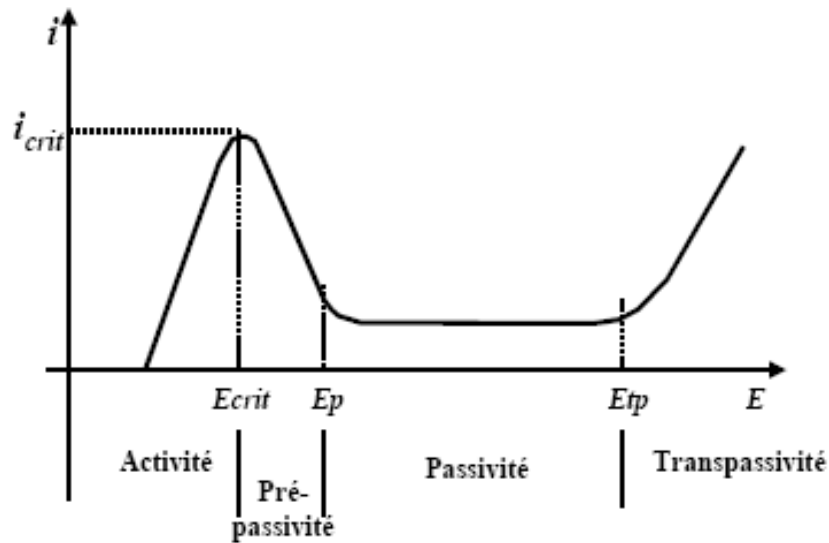


Figure II.2. Evolution du courant anodique et traduction électrochimique des phénomènes de passivité sur le courbe  $i = f(E)$ .

### I.2.2. Rupture de la passivité

La rupture du film passif dans une situation de corrosion localisée telle que la corrosion par piqûres ou par effet de crevasse est généralement considérée comme se développant en deux étapes :

- 1) Germination, au cours de laquelle des sites stable de corrosion se forment sur la surface ;
- 2) Propagation, au cours de laquelle ces sites se développent en profondeur.

Une repassivation de ces sites peut se produire dans des conditions favorables. C'est pourquoi, certains auteurs distinguent une étape intermédiaire qu'ils appellent étape piqûres métastables ou étape de pré-piqûration [2]. Bien qu'il y ait un accord général au sujet des mécanismes de l'étape de propagation, des doutes demeurent encore sur les processus menant à la germination des sites de corrosion sur la surface du film passif. Les modèles les plus appropriés au sujet de cette étape de germination sont : modèle de pénétration ou migration d'anions [3], modèle chimi-mécanique [4-5], modèle des défauts ponctuels [4, 6], théorie chimique de la dissolution [6] et théorie de la dépassivation et de la repassivation [7].

## II. CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES

La bonne tenue à la corrosion des aciers inoxydables austénitiques est due à la présence de chrome dans sa composition, avec une teneur au moins égale à 12% [8-9]. Cette teneur est suffisante pour protéger le métal de l'environnement agressif, en formant à sa surface une couche d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qui tend à se former spontanément à l'air. Les espèces ioniques étant freinées, ce film passif peut être considéré comme très ralenti, et dans certains cas pratiquement négligeable [10].

Les caractéristiques physico-chimiques des couches passives des aciers inoxydables conditionnent leurs propriétés protectrices et donc la plus ou moins grande résistance à la corrosion. Ces caractéristiques sont étroitement liées à la composition chimique du film et du milieu agressif dans lequel il travaille. De nombreux travaux ont été réalisés en mettant en œuvre les méthodes physiques d'analyse de surface à savoir : ESCA, SIMS, RBS, AES.

Il en ressort de ces analyses que la composition de la couche passive dépend à la fois de la composition de l'acier et du milieu dans lequel l'acier est immergé. Ceci confirme qu'elle n'a pas un caractère définitif mais qu'elle est susceptible d'évoluer lors de toute modification du milieu [11].

La structure et la composition de la couche passive dont la propriété essentielle est la limitation de la dissolution du métal ont fait l'objet de plusieurs travaux. Sa composition est en général fortement enrichie en chrome, en molybdène, en silicium et parfois en nickel [12]. Néanmoins, ces films passifs peuvent être rompus pour plusieurs raisons dont les principales sont un excès de l'acidité ou de la teneur en chlorure dans la solution. Dans les milieux acides, la rupture est plus insidieuse, elle prend la forme d'une corrosion localisée [11].

L'effet des divers éléments d'addition sur les caractéristiques de cette couche est schématisé sur la figure II.3.

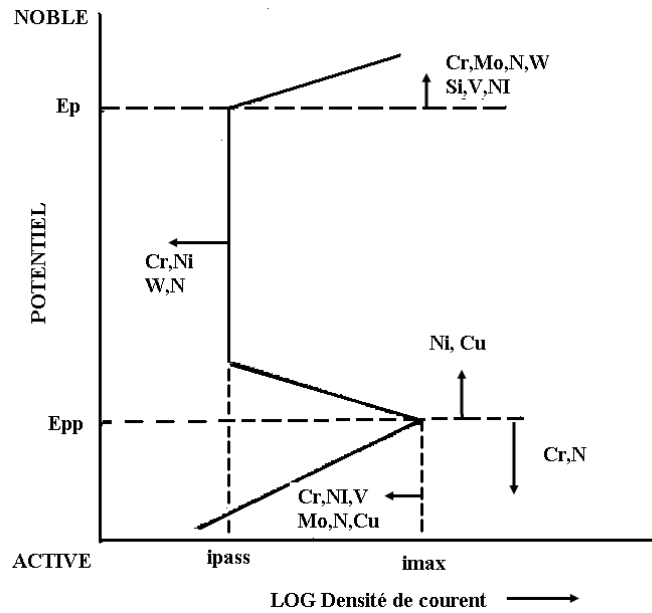


Figure II.3. Influence des divers éléments d'addition sur la position des diverses zones caractéristiques de la courbe potentiocinétique [13]

## II.1. Rupture de la passivité

La stabilité du film passif peut être affectée par :

- le potentiel métal – solution : la différence de potentiel métal - solution est fixée par l'équilibre dynamique des réactions anodique (dissolution ou passivation) et des réactions cathodiques.
- l'augmentation de la qualité de protons dans la solution qui a tendance à déstabiliser le film passif. Pour chaque milieu, il existe un PH critique appelé PH de dépassivation ( $PH_d$ ) au dessus duquel le courant critique de passivation devient de l'ordre de grandeur du courant de passivité.
- la présence d'ions halogénures et en particulier les ions  $Cl^-$  les plus présents dans l'écosystème ou les aciers inoxydables sont majoritairement employés a tendance à favoriser les réactions de destruction du film passif au détriment des réactions du point de vue fonctionnement du système thermodynamique métal/film/solution avec, comme conséquence, dans certains cas la rupture générale ou localisée du film.

## II.2. Types de corrosions qui affectent les aciers inoxydables

Sans prétendre décrire tous les modes d'attaque des aciers inoxydables, nous avons surtout porté notre attention sur les phénomènes les plus souvent observés:

### **II.2.1. Corrosion sous contraintes**

C'est le phénomène de fissuration des matériaux sous l'action simultanée d'un environnement et d'un régime de contraintes statique de traction dont au moins une composante est positive.

Elle produit, même sur des alliages ductiles, une fissuration d'aspect fragile et de propagation relativement lente, dans des conditions de sollicitation mécaniques souvent très éloignées des limites de rupture [11].

Les aciers inoxydables austénitiques sont les plus affectés par ce type de corrosion, particulièrement dans les milieux chlorurés chauds.

### **II.2.2. Corrosion par crevasses ou corrosion cavernueuse**

Tous les types d'aciers inoxydables sont susceptibles de subir une corrosion par crevasses. Elle est spécifique des zones confinées (recoins de structure, sous les joints, etc.), en provoquant une dissolution très rapide de ces zones. Cette corrosion se produit en milieux chlorurés neutres après des temps d'incubation plus au moins longs.

### **II.2.3. Corrosion inter granulaire**

Elle est localisée aux environs immédiats des joints de grains, qui constituent des sites favorables à la participation de composés métalliques, de carbures, ou des phases inter métalliques (la phases sigma..) et à la ségrégation de nombreux éléments solutés ou d'impuretés. Le cas le plus courant est fourni par les zones au voisinage des cordons de soudure (zones affectées thermiquement). Ce type de corrosion affecte surtout les aciers inoxydables austénitiques.

### **II.2.4. Corrosion par piqûres**

Parmi les types de corrosion localisée, on trouve la corrosion par piqûres qui tient une place particulière. Elle se distingue par la formation à la surface du matériau de cavités de faibles dimensions mais souvent de profondeur importante. Elle nécessite la présence d'anions agressifs, notamment les ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  et d'un oxydant. Le nombre et la forme des piqûres de corrosion varient selon les conditions du milieu. La perte de poids est relativement faible, mais les caractéristiques mécaniques sont sensiblement affectées [14]. Ce type de corrosion affecte toutes les familles d'aciers inoxydables.

### III. CORROSION DU TITANE ET DE SES NITRURES

#### III.1. Corrosion du titane :

Le titane est un métal extrêmement oxydable. Dans la série des potentiels électrochimiques standards, il se place au voisinage de l'aluminium, entre le magnésium et le zinc. Il n'est donc pas un métal noble, son domaine de stabilité thermodynamique ne présente, en effet, aucune partie commune avec le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau et est situé fortement au-dessous de ce dernier. L'une des causes de la résistance à la corrosion du titane est le développement d'une couche protectrice passivante de quelques fractions de micromètre, constituée majoritairement d'oxyde  $\text{TiO}_2$ , mais il est reconnu qu'elle peut contenir d'autres variétés. Cette couche est intègre et très adhérente. En cas de rayure de la surface, l'oxyde se reforme spontanément en présence d'air ou d'eau. Il y a donc inaltérabilité du titane dans l'air, l'eau et l'eau de mer. De plus, cette couche est stable sur une large gamme de pH, de potentiel et de température.

Des conditions très réductrices, ou des environnements très oxydants, ou encore la présence d'ions fluor (agent complexant), diminuent le caractère protecteur de cette couche d'oxyde. Il y a alors formation de cation titane (II) et (III).

Par ailleurs, le titane est très peu sensible aux modes particuliers de corrosion tels que la corrosion cavernueuse ou la corrosion par piqûre. Ces phénomènes ne sont observés qu'en cas d'utilisation dans un domaine proche d'une limite pratique de tenue à la corrosion générale. Les risques de corrosion sous contrainte apparaissent dans les conditions suivantes :

- à froid dans l'eau de mer (en présence d'entailles aiguës seulement) ;
- dans certains milieux particuliers tels que le méthanol anhydre ;
- à chaud, en présence de NaCl fondu.

Les deux structures allotropiques se distinguent au niveau de la résistance à ce dernier type de corrosion ; le titane  $\alpha$  y est fort sensible alors que le  $\beta$  quasiment pas.

#### III.2. Corrosion des nitrures de titane :

Il a été montré [15] que le potentiel à l'abandon intrinsèque de TiN déposé sur verre est de 60 mV/ECS dans NaCl 3% après une heure d'immersion. C'est un potentiel assez élevé comparativement à celui des métaux classiques, notamment de l'acier. Lorsque TiN est déposé sur acier, le substrat moins noble se comporte donc

comme une anode et souffre du couplage galvanique généré. Une rupture de revêtement ou un pore débouchant conduit donc à une corrosion localisée du substrat au niveau des défauts du dépôt en laissant le revêtement intact. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la surface du métal mis à nu est faible. Une limite couramment admise en corrosion pour caractériser l'efficacité de la protection de l'acier par un revêtement est un courant de corrosion de  $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Il a été montré [16] que cette limite, étudiée dans HCl 0,8 M et pour une nuance d'acier SS41 revêtu par TiN, est atteinte à partir d'une épaisseur de  $14\mu\text{m}$ . En outre, il est possible d'améliorer la tenue à la corrosion uniforme comme localisée en ajoutant une couche de titane pur entre le substrat et TiN [16-17] ou une couche de nickel déposé par voie chimique [17-19].

#### IV. TRADUCTION ELECTROCHIMIQUE DU PHENOMENE DE CORROSION

Les méthodes électrochimiques peuvent être scindées en deux groupes : les méthodes stationnaires et les méthodes non stationnaires dites transitoires.

Dans le cas des méthodes stationnaires, ces dernières permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles tiennent compte de tous les couples rédox dans la solution.

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive ...), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés des courbes potentiodynamiques et les spectres d'impédances.

Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [15], également désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié [15].

L'interprétation repose sur le diagramme dit d'Evans qui exprime graphiquement que le courant global correspond à la somme algébrique des composants anodiques et cathodiques. La figure II.2 illustre ce principe [15]. Bien qu'il s'agit d'un potentiel mixte, qui n'est pas une quantité thermodynamique, sa

valeur peut être interprétée à l'aide des diagrammes potentiel – pH- température de Pourbaix qui définissent pour chaque couple métal – milieu les domaines de stabilité de l'état métallique (immunité par protection cathodique), du cation en solution (corrosion active), de composés solides en surface (passivation) [15].

Il faut toutefois garder présent à l'esprit qu'il s'agit là d'une information issue de la thermodynamique qui ne donne donc aucune indication sur la vitesse effective de dissolution dans les domaines de corrosion ou de passivation. Les mesures de potentiel de corrosion sont donc systématiquement complétées par des tracés de courbe intensité – potentielle, ou courant tension [15].

#### **IV.1. Evolution du potentiel libre en fonction de la durée d'immersion**

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive,...), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour le tracés des courbes potentiodynamique et les spectres d'impédances. Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [15].

#### **IV.2. Courbes potentiodynamique**

Une courbe potentiodynamique décrit l'évolution de la densité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel.

Cette courbe donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudié.

Nous, imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant traversant l'électrode de travail.

La courbe classiquement étudiée est le logarithme décimal de la densité de courant  $\log(I)$  exprimé en  $A/cm^2$ , en fonction du potentiel appliqué  $E$ , exprimé en  $mV/ECS$ .

Une courbe potentiodynamique est composée de deux branches :

- Une branche anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydation :



- Une branche cathodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réduction.

### IV.3. Evolution de la résistance de polarisation ( $R_p$ )

La mesure de la résistance de polarisation  $R_p$  est une technique peu, voire non « perturbatrice » de l'interface métal/milieu. Elle permet donc un suivi de l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'échantillon.

La résistance de polarisation est égale à l'inverse de la pente à la courbe de polarisation  $i=f(E)$ , au voisinage de  $E_{cor}$ .

$$R_p = \Delta E / \Delta i$$

Une polarisation de quelques millivolts autour de potentiel de corrosion suffit à déterminer la résistance de polarisation d'une électrode.

Pour une variation de potentiel donné, plus l'intensité varie et plus la  $R_p$  est faible. Ainsi à une faible résistance de polarisation correspond une forte vitesse de corrosion et inversement.

**Références bibliographiques**

- [1] B.BAROUX, G.BERANGER, C.LEMAITRE, *Les aciers inoxydables, Passivité et rupture de la passivité des aciers inoxydable*, Les Ulis Editions de physique, 1990, page163.
- [2] T. SOURISSEAU, *Influence d'éléments d'alliage sur la résistance à la corrosion par piqûre d'aciers inoxydable austénitique*, Thèse, Grenoble (INPG), 2001.
- [3] G. OKAMOTO, *Passive of film 18-8 stainless steel structure and its function*, Corrosion Sciences, volume 13, n° 6, 1973, page 471.
- [4] T. P.HOAR, *The production and breakdown of the passivity of metals*, Corrosion Science, vol. 7, n°6, 1967, page 341.
- [5] N. SATO, *A Theory for breakdown anodic oxide films on metal*, Electrochem. Acta, volume 16, n°10, 1971, page 1683.
- [6] C.Y. CHAO, F.L.LIN, D.D. MACDONALD, *A point defect model for anodic passive film*, J. Electrochem. Soc., vol. 128, n° 6, 1981, page 1187.
- [7] J.L.DAWSON, M.G.S.FERREIRA, *Electrochemical studies of the pitting of austenitic stainless steel*, Corrosion science, vol. 26, n° 12, 1986, page 1009.
- [8] J. DERNARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT, J. TALBOT, *Métallurgie générale Parie MASSON*, (1984), Edition PYC (1992), page 358.
- [9] M. G. FONTANA, *Corrosion engineering*, Mc CRAW, HILL international Edition, (1987) page 67.
- [10] J. HORVATH, H. H. UHLIG, J. *Electrochem. Soc*, 115, (1968), page791.
- [11] E. VERENING, V. D. EISENHUTTENLENTES, *Les aciers inoxydables Edition Lavoisier* (1990), page 17.
- [12] H. E. HANNINEN, *Inter. Met. Rev.*, 24 (1979), page 85.
- [13] T. KODAMA. J. R. AMBROSSE, *Corrosion* 33(1977), page 155.
- [14] A. DEVASENAPATHI, V. S. RAJA, *Corrosion*, 52 (1996), page 249.
- [15] W. KURZ, J. MUCIER, G. ZAMBILI, *corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Presses Polytechnique et Universitaire Romondi (1993).

- [16] P. LACOMBE, B BANUX, G. BERANGER, *Les aciers inoxydables*, Edition de physique (1990).
- [17] International Atomic Energy Agency, *Waterside corrosion of zirconium alloy in nuclear power plants*, IAEA-TECDOC-996, IAEA, Vienna, 1998.
- [18] L. COLOMBIER, J. HOCHMONN, *Acier réfractaires, acier inoxydables*, Dunod, Paris (1960).
- [19] B. DOGALIER, M. MARCY, *Manuel Technique des aciers inoxydables*, PYC Edition SEMAJ, Paris (1970).

*CHAPITRE III*  
*TECHNIQUES EXPERIMENTALES*

## CHAPITRE III

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans le présent chapitre, nous allons présenter les différentes techniques expérimentales utilisées pour la préparation et la caractérisation des échantillons étudiés, à savoir:

- Les techniques de dépôt des couches minces de titane;
- La microscopie optique et microscopie électronique à balayage couplé à l'EDS pour la caractérisation métallographique et l'analyse chimique;
- La diffraction des rayons X pour l'identification des phases en présence;
- Les tests de corrosion pour étudier le comportement électrochimique du dépôt dans deux milieux électrolytiques agressifs: NaCl (9g/l) [1, 2,3], et une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5M) + NaCl (3,5%) [4, 5, 6,7].

Pour mener à bien notre travail, nous présenterons les différentes techniques utilisées en trois parties. La première englobe la phase élaboration des dépôts de titane. La seconde partie sera consacrée aux techniques de caractérisations métallurgiques. Enfin dans la troisième partie, nous évoquerons les techniques électrochimiques auxquelles nous avons eu recours lors de notre étude.

## **PARTIE A : REALISATION ET TRAITEMENT DES DEPOTS**

### **I. Préparation des substrats :**

#### **I.1. Polissage et nettoyage ex situ :**

Quelque soit le procédé de dépôt, il est nécessaire d'avoir des substrats polis dont la surface est soigneusement nettoyée

Les échantillons découpés sous forme de pastille ( $\varnothing = 1\text{cm}$ ,  $e = 0.5\text{ cm}$ ) sont polis par frottement sur des papiers abrasifs de granulométrie de plus en plus fine passant de 280 à 1200. Le polissage se fait habituellement sous arrosage d'eau (lubrifiant) pour éliminer tout

risque d'échauffement de l'échantillon. Le polissage mécanique est suivi par un polissage de finition effectué sur un disque à feutre, imbibé d'une suspension d'alumine de granulométrie 200 Å, l'objectif est d'obtenir une surface avec un aspect miroir.

Afin d'éliminer toutes les traces d'impuretés ou de graisses qui pourraient être présentes, les échantillons polis sont introduits dans un bain ultrason d'acétone suivi d'un autre bain d'éthanol pendant une durée de 30min. un séchage est ensuite effectué en prenant soin d'éviter toutes trace de solvant. L'échantillon est alors prêt à être introduit dans le réacteur de dépôt.

### **I.1.2. Décapage ionique (Nettoyage in situ) :**

En général lorsque on met un échantillon sous vide, ce dernier peut toujours contenir une couche d'oxyde de quelques nanomètres. Dans le souci d'obtenir des couches de meilleure qualité, l'échantillon est tout d'abord nettoyé par un décapage ionique sous atmosphère d'argon.

Le principe de ce décapage consiste à créer un plasma chimiquement inerte avec le substrat. L'argon ne réagit pas chimiquement avec le substrat, mais par accélération de ses ions vers la surface de celui-ci, la couche d'oxyde est décapée au bout de 10min.

## **II. Réalisation des dépôts :**

L'objectif premier de notre travail consiste en l'obtention de couches minces de titane de bonne qualité (composition chimique, uniformité...).

Parmi les techniques de dépôt, on distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces :

- Les méthodes physiques (physical vapour deposition), telles que la pulvérisation cathodique ou l'évaporation thermique sous vide,
- Les méthodes chimiques, comme la CVD (chemical vapour deposition).

Les méthodes physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement (vitesse de dépôt plus grande) [8].

Dans notre travail, pour la réalisation des dépôts de titane, nous avons opté pour deux techniques PVD : la pulvérisation cathodique assistée par plasma, et l'évaporation thermique sous vide. Les arguments de notre choix sont basés sur :

- La disponibilité des équipements;
- La rapidité dans la réalisation des dépôts.

## II.1. La pulvérisation cathodique :

### II.1.1. Principe de la méthode :

Le principe de base de la pulvérisation cathodique (figure III.1) est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode. Une tension de quelques kV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge auto-entretenu si la pression de gaz est suffisante (10 à 500 mTorr). Autour de ce dispositif de base peuvent se greffer d'autres fonctions qui permettent d'augmenter l'efficacité de la méthode de dépôt [9,10]. On distingue en particulier le procédé triode, qui inclue une source auxiliaire d'électrons et permet de travailler avec des pressions de gaz plus faibles (0,1mTorr), le procédé magnétron, pour lequel des aimants permanents distribués autour de la chambre permettent de créer un confinement magnétique du plasma et par là même d'augmenter le rendement d'ionisation des électrons qui effectuent alors des trajectoires hélicoïdales, et le procédé radiofréquence, pour lequel on applique une tension radiofréquence, qui permet de pulvériser des isolants contrairement aux procédés précédents [10,11].

Le grand intérêt de la pulvérisation cathodique est sa capacité à synthétiser rapidement un grand nombre d'échantillons de caractéristiques variables [11].

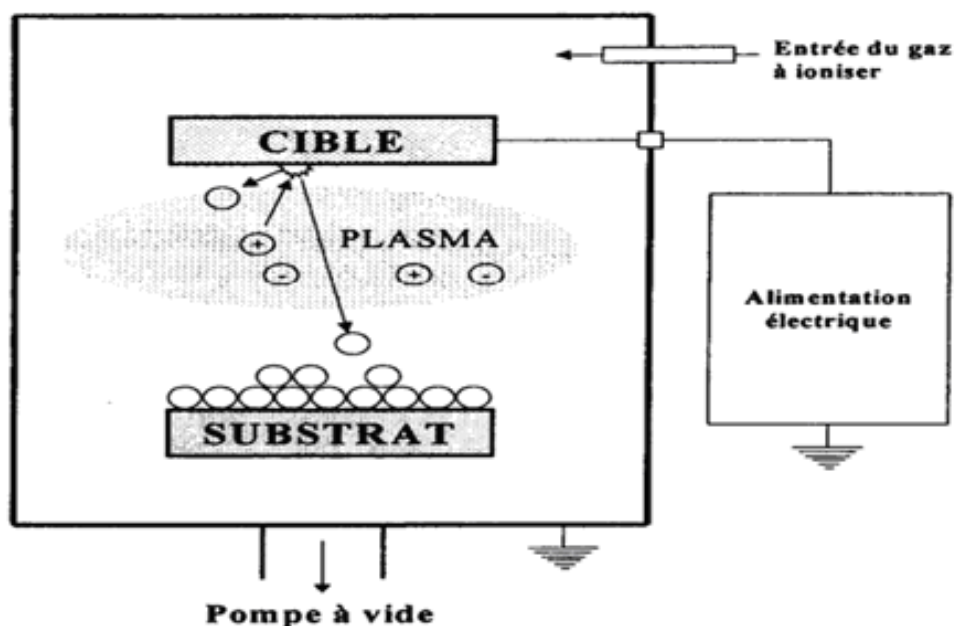


Figure III.1: Schéma du principe de dépôt par pulvérisation cathodique.

### II.1.2. Conduite de l'essai

Les dépôts ont été effectués en utilisant un réacteur de dépôt par CVD assisté par plasma au Centre de Développement Des Technologies Avancées (CDTA)

Les substrats en aciers inoxydables 304 préparés (pré-polissage, polissage, nettoyage ex situ et in situ) sont introduits dans le réacteur de dépôt. La distance inter-électrode est de 3Cm, et deux dépôts fonction des conditions expérimentales regroupées dans le tableau III.1 ont été réalisés.

	Pression Argon (mTorr)	Puissance (W)	Polarisation Substrat (V)	Tempe de Dépôt (min)
Echantillon 1	20	150	-25	10
Echantillon 2	20	150	-25	70

Tableau III.1: Conditions opératoires des dépôts réalisés par pulvérisation cathodique assistée par plasma.

## II.2. Evaporation thermique sous vide :

### II.2.1. Principe de la méthode :

L'évaporation sous vide est une technique de dépôt de couches minces qui procède par condensation de la vapeur du matériau à déposer sur le substrat à recouvrir. Le principe de cette méthode est la suivant :

Un métal est chauffé au moyen d'un courant électrique par effet joule dans une enceinte sous vide. Lorsque les conditions de température et de la pression sont attendues, le métal s'évapore et les molécules de vapeurs se propagent en ligne droite vers le substrat, où elles se condensent après une période généralement très brève de germination (figure III.2)

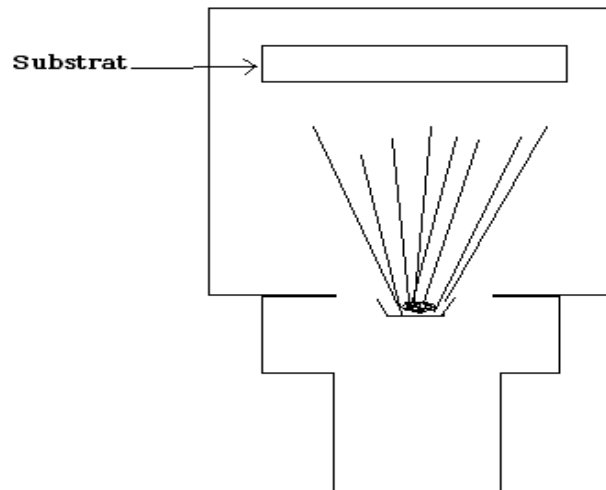


Figure III.2. Représentation schématique du principe d'évaporation thermique.

Le processus de dépôt, peut être résumé par les trois étapes essentielles:

1. Evaporation :

Elle constitue l'étape de création d'une espèce en phase vapeur. Elle correspond au passage de la phase condensée (Ti solide) à la phase gazeuse. Ce passage implique la transformation de l'énergie thermique (communiquée au matériau) en énergie mécanique permettant à la molécule de s'échapper. L'explication physique de cette transition phase condensée – phase gazeuse est celle de l'oscillateur simple [12].

2. Transfert source substrat :

Les molécules s'échappent de la surface évaporante dans toutes les directions, cela dans le cas des sources ponctuelles. Par contre, dans le cas des sources planes (cas des creusets), les molécules s'échappent de la surface évaporante en suivant des directions préférentielles, normales au bain évaporant [12,13].

3. Condensation et croissance des couches :

Les molécules évaporées se condensent sur la surface des substrats pour former des îlots de nucléation stables. Les îlots vont ensuite se développer et se rejoindre pour former une couche continue [14].

### II.2.2. Conduite de l'essai

La figure III.3 schématise le dispositif utilisé. Le dépôt s'effectue dans une enceinte (cloche en verre) sous vide connecté à un groupe de pompage capable d'attendre une pression résiduelle inférieure à  $10^{-4}$  mbar. La procédure à respecter est la suivante :

1. On charge le matériau à déposer, le titane (99.99 %) sous forme de petite lingotin, dans un creuset en tantale. Ce creuset a été réalisé par déformation d'une tôle de tantale (99%) ;
2. On installe les substrats à recouvrir en face de ce creuset à une distance, de manière que la surface à recouvrir soit en vu du creuset ;
3. on réalise un vide primaire à l'intérieur de l'enceinte de l'évaporateur type UNIVEX400(figIII.3), grâce à une pompe primaire refroidie à l'huile (circuit fermé) ;
4. Quand le vide dans l'enceinte atteint  $10^{-2}$  mbar, on lance le vide secondaire à l'aide d'une pompe thurbomoléculaire, refroidie à l'eau (circuit ouvert) ;
5. A  $10^{-5}$  mbar, on fait passer un courant électrique qui chauffe progressivement le creuset ;
6. Quand on maintient le chauffage du creuset pour épaissir le dépôt à la valeur de l'épaisseur visée, puis on arrête le chauffage ;
7. On isole ensuite l'enceinte du groupe de pompage et on introduit de l'air pour ramener l'enceinte à la pression atmosphérique ;
8. Les échantillons sont ensuite immédiatement introduits dans un dessiccateur, afin d'éviter l'oxydation des couches déposées.

Les dépôts obtenus par cette méthode ont été réalisés au sien du Centre De Recherche Nucléaire D'Alger (CRNA). Les couches de titane ont été effectuées à l'aide d'un évaporateur Leybold-Herques Uviex 300.

A noter que pour les mesures in situ des épaisseurs déposées, une balance à quartz de marque Xwficon est placée juste à côte des cibles.

Le tableau III.2. Regroupe les conditions opératoires utilisées pour l'obtention des trois couches de titane.

	Vitesse d'évaporation (Å/s)	Courant (A)	Vide ( $10^{-5}$ bar)	Epaisseur (Å)
Echantillon 3	2	4	2	310
Echantillon 4	2	4	3.5	466
Echantillon 5	2	4	5	670

Tableau III.2 : Conditions opératoires des dépôts réalisés par évaporation thermique sous vide.

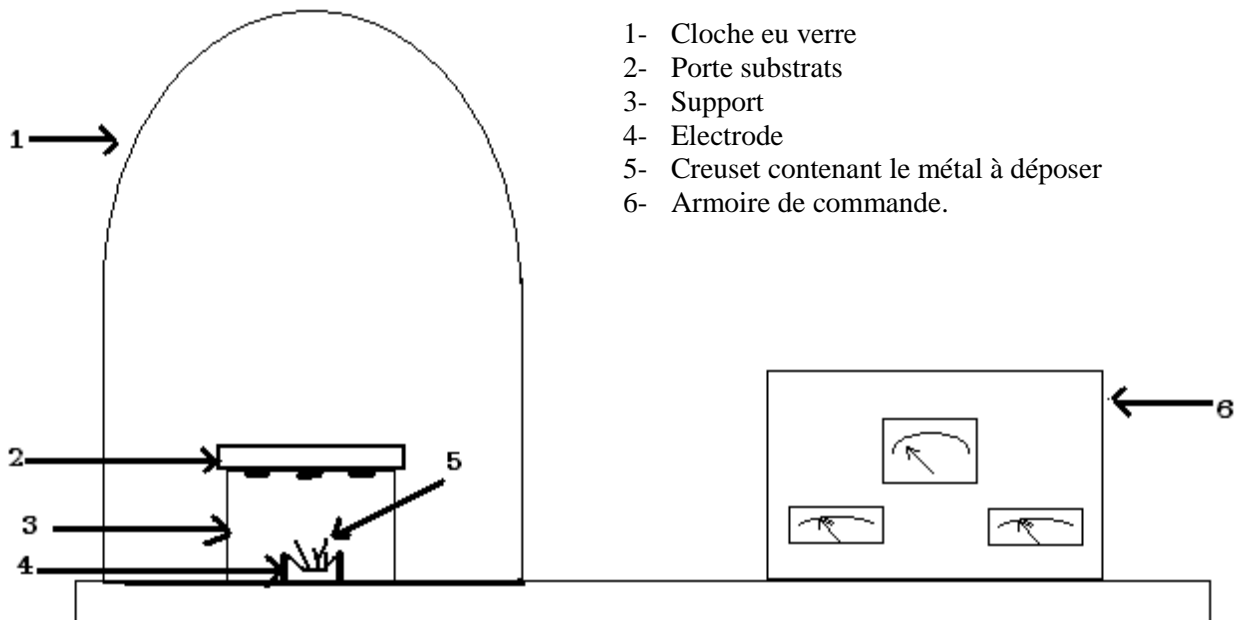


Figure III.3. Représentation schématique du dispositif expérimental de l'évaporateur.

### III. Traitement de nitruration

Les alliages base titane sont très largement employés pour leurs très bonnes propriétés mécaniques et leur faible masse volumique, mais résistent mal aux sollicitations chimiques ou tribologiques. L'obtention d'une couche de nitrure dure et faisant barrière de diffusion a donc été envisagée comme solution à ces problèmes.

Par conséquent, après l'étape de la réalisation des dépôts de titane, notre objectif consistait à obtenir des couches de titane nitrurées à la surface de l'acier inoxydable austénitique 304. A cet effet nous avons réalisées sur les couches de titane déposées par pulvérisation cathodique assistée par plasma, des traitements de nitruration dans une atmosphère riche en azote (100 %), à deux température différentes 900 °C, et 500°C pendant 4h (tableau III.3), suivi d'un refroidissement lent dans le four. Le but étant l'investigation des paramètres de nitruration (température) sur la morphologie des couches déposées.

	Technique de dépôt PVD	Température du traitement (°C)	Temps de traitement (h)
<b>Echantillon 1</b>	Pulvérisation cathodique	500	4
<b>Echantillon 2</b>	Pulvérisation cathodique	900	4

Tableau III.3 : Conditions expérimentales du traitement de nitruration.

## **PARTIE B : CACTERISATIONS METALLURGIQUES**

Dans ce qui suivra, nous allons exposer succinctement les principes de mise en œuvre et les caractéristiques des méthodes utilisées pour la caractérisation des matériaux étudiés.

### **I. Analyse de la composition chimique**

La détermination des éléments chimiques, a été réalisée à l'aide d'un spectromètre par fluorescence X (XRF). Cette donnée est indispensable pour la vérification de la composition chimique de notre substrat (nuance de l'alliage) et pour la sélection des réactifs d'attaques adéquats.

A cet effet, nous avons utilisé un équipement XRF de type SIEMENS SRS 3400 pour la détection de tous les éléments d'alliages hormis le carbone (élément léger non mis en évidence par XRF). L'élément carbone dans l'acier a été analysé par dosage des gaz CO et CO<sub>2</sub> après combustion de l'alliage.

### **II. Caractérisations Morphologiques :**

#### **II.1. Microscopie optique**

L'examen micrographique des échantillons a été effectué dans un premier temps à l'aide d'un microscope optique type EPIPHOT équipé d'une caméra et relié à un ordinateur.

Cette technique nous a permis d'observer la morphologie: texture des grains (équiaxes, colonnaire ou monograin) à des grossissements allant de 50 à 1000.

## II.2. Microscope électronique à balayage :

Les échantillons caractérisés par microscopie optique ont été réexaminés par Microscopie Electronique à Balayage. Cet outil permet une étude morphologique plus poussée grâce aux forts grossissements qu'il peut atteindre ( $\times 100.000$ ), et à la très grande profondeur de champs qui le caractérise.

Le recours à la Microscopie Electronique à Balayage (MEB type JEOL JSM 35X et JEOL JSM 6360LV) nous a permis d'observer et d'analyser les morphologies mises en évidence sans aucune préparation.

Les contrastes des images obtenues par MEB proviennent des électrons rétrodiffusés (Back Scattering Electron, BSE) qui sont sensibles au numéro atomique.

Par ailleurs le MEB utilisé pour nos caractérisations est couplé à un analyseur X à énergie dispersive (EDS) permettant ainsi d'effectuer des analyses ponctuelles semi quantitatives de la composition chimique. En effet, les constituants en présence peuvent être déterminés en identifiant à partir des spectres  $I = f(\lambda)$  leurs pics caractéristiques.

## III. Caractérisation de la structure cristalline par DRX

Le spectre de diffraction des rayons X est une empreinte incontournable de l'état de cristallinité et d'équilibre des phases présentes dans nos échantillons.

L'indexation des spectres obtenus par cette technique conduit à l'identification des phases en présence et au calcul des paramètres de maille. L'évaluation des intensités des pics peut conduire au pourcentage volumique des phases en présence. Enfin, la largeur à mi-hauteur conduit à la mesure de la taille des grains.

La caractérisation de nos échantillons a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre  $\theta$ - $2\theta$  à goniomètre vertical (SIEMENS) muni d'une anticathode en cuivre ( $\lambda_{Cu}=1,54 \text{ \AA}$ ).

Les résultats sont directement donnés sous forme d'un spectre  $I = f(2\theta)$ . Le dépouillement de ces spectres est réalisé à l'aide des données bibliographiques relatives aux fiches ASTM des phases en présence.

## PARTIE C : ETUDE ELECTROCHIMIQUE

### I. Dispositif électrochimique

Les essais électrochimiques ont été réalisés au moyen d'une chaîne électrochimique (figure III. 4) composée de:

- Un potentiostat-galvanostat type EGG model 273.
- Une unité de traitement informatique composée d'un micro-ordinateur, muni d'un logiciel de corrosion M352. Ce dernier permet le calcul des paramètres électrochimiques et l'évaluation de la vitesse électrochimique.
- Une cellule électrochimique cylindrique en verre pyrex, permettant l'introduction de l'électrode de travail, l'électrode de référence au calomel saturée (ECS), l'électrode auxiliaire où contre électrode ainsi que le barboteur et le thermomètre.

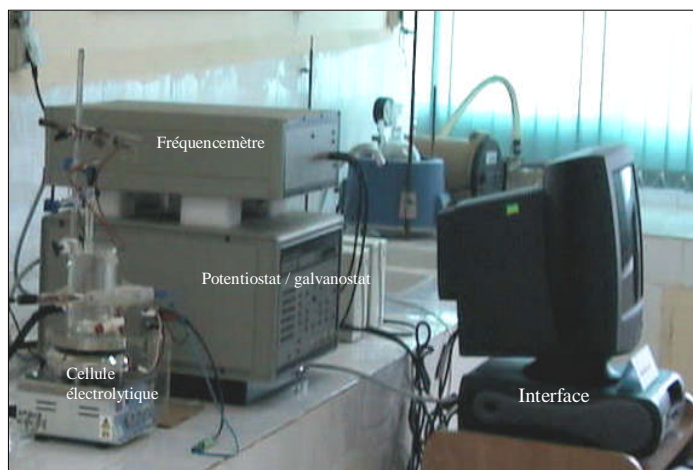


Figure III.4. Photographie de la chaîne électrochimique

### II. Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule de forme cylindrique en verre pyrex d'une contenance de 200 ml (Figure III.5).

Le montage de cette cellule est un montage classique à trois électrodes: l'électrode auxiliaire, l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le potentiel de l'électrode de travail est défini et mesuré par rapport à l'électrode de référence, connectée à la cellule électrolytique à l'aide d'un pont de KCL (Chlorure de Potassium) dont l'extrémité du capillaire se trouve à 1mm de l'échantillon. Une troisième électrode dite auxiliaire où contre électrode permet de faire passer dans le circuit le courant électrique nécessaire pour produire la

différence de potentiel désirée. Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante, avec agitation continue du bain électrolytique.

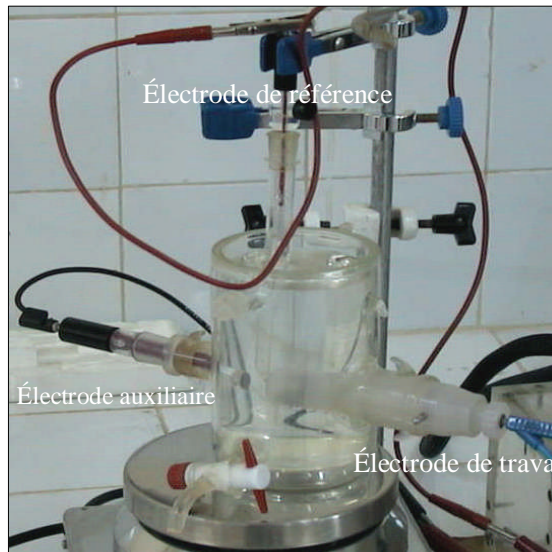


Figure III.5 : Cellule de travail.

### III. Electrode de travail

Les échantillons destinés aux essais électrochimiques, sont montés sur une électrode de travail (figure III.6) de façon à cacher la partie non recouverte par le titane par du téflon, et ne laisser ainsi que la partie dépôt en contact direct avec le milieu corrosif.



Figure III.6 : Electrode de travail.

## IV. Méthodes d'études

Pour étudier le comportement électrochimique de nos échantillons, nous avons tracé trois types de courbes électrochimiques à savoir :

### IV.1. Potentiel à circuit ouvert: courbe $E = f(t)$

La mesure du potentiel à circuit ouvert, communément désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre, en fonction du temps permet d'atteindre l'état stationnaire de l'électrode de travail et de délimiter l'intervalle de polarisation cathodique et anodique des courbes de polarisation. Dans notre cas, un temps d'immersion de 60 min est suffisant pour atteindre cet objectif.

### IV.2. Courbe de polarisation: $\log(i) = f(E)$ .

Le tracé des courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique  $\log(i) = f(E)$ , dans le domaine de Tafel permet d'avoir un aperçu qualitatif des différents phénomènes électrochimiques (réduction de l'électrolyte, activation, passivation de l'électrode de travail...). Ces courbes sont obtenues en imposant à l'électrode de travail une rampe de potentiel à une vitesse de 1 mV/s. Les courants faradiques des réactions électrochimiques sont alors enregistrés en fonction des potentiels appliqués. La polarisation est effectuée dans le sens cathodique-anodique après le temps de stabilisation du potentiel d'abandon (60 min).

## V. Conditions opératoires

### V.1. Electrolyte

Le comportement électrochimique des couches considérées a été étudié au contact de deux solutions différentes:

- Une solution de NaCl (9g/l) à 37°C et pH=6.3. Ce type de solution est un sérum physiologique connu pour être très agressive [15,16].
- Une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5M) + NaCl (3.5%) et pH=0.2 à T=23°C [17,18].

### V.2. Agitation

Tout le long de nos expériences, nous avons maintenu une agitation moyenne. Cette agitation permet de renouveler la solution au voisinage de l'électrode de travail et de fixer un régime hydrodynamique reproductible.

### V.3. Temps d'immersion

A l'abandon dans une solution d'électrolyte, une électrode prend une tension  $E$  ( $i = 0$ ) appelée potentiel libre  $E_l$ . Ce potentiel est mesuré à circuit ouvert par rapport à une électrode de référence. Nos échantillons sont immergés dans la solution corrosive pendant 45 minutes avant chaque essai électrochimique, temps au bout duquel la tension d'abandon devient stable.

### V.4 Vitesse de balayage

La vitesse de balayage du potentiel doit être suffisamment faible pour permettre à un état stationnaire de s'établir en tout point de la courbe de polarisation. Les courbes globales de polarisation ont été tracées à une vitesse de 1 mV/s. Le domaine de balayage s'étend de -800 à +1000 mV par rapport à l'ECS. Un temps de 7000 second a été adopté pour l'étude du potentiel en fonction du temps.

Par ailleurs, une vitesse de 0,166 mV/s a été utilisée pour l'étude de la résistance de polarisation linéaire, dans un intervalle de balayage de  $\pm 20$  mV par rapport au potentiel de corrosion.

**Références bibliographiques**

- [1] L. COLOMBIER, J. HOCHMANN *Stainless and heat resisting steels* Edition Arnold LTD (1967).
- [2] U.R. EVANS *The mechanism of metals*, j 1. chem.soc (1927).Page 1020.
- [3] V.K.W. GRIPS, V.E. SELVI, H.C. BARSHILIA, K.S. RAJAM, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3461.
- [4] J. B. TALBO, R. A. ORIANI, J. M. DICARLO *j. electrochem. Soc* 132,7(1985).Page 56.
- [5] G. BERANGER, C. LE MAITRE *Revue de Métallurgie*, Décembre (1988).Page675.
- [6] W. KURZ, J. MERCIER, GZAMBILI *Corrosion et chie de la surface des métaux. Presses polytechnique et universitaires ROMANDE* Vol12 (1993).Page 67.
- [7] P.Q. WU, J.P. CELIS, *Electrochemical noise measurements on stainless steel during corrosion-wear in sliding contacts*, *Wear* 256 (2004) page 480.
- [8] C. HARISH, M. BARSHILIA, S.PRAKASH, A. POOJARI, K.S. RAJAM, *Thin Solid Films* 460 (2004) page 133.
- [9] D. MUSTER. *Biomatériaux et biomateriels en chirurgies osseuses et dentaire* (1<sup>Er</sup> partie).Edition *Technique-Encyclopédie Médico-chirurgicale* (paris – France) 22-014-F-10 (1991) page14
- [10] M. DISERENS *couches minces de TiN/SiN, déposées par pulvérisation magnétron réactive: propriétés électroniques, mécaniques et résistance à l'oxydation* THÈSE de doctorat (2000) Page 55.
- [11] A.A. HERMAS, K. OGURA, S. TAKAGI, T. ADACHI *Corrosion.Sci.*51 (1995) Page9
- [12] J.J. BESSO. *Technique de l'ingénieur M1655 Dépôts par évaporation sous vide* (1990).
- [13] B. WEISS, R. STICKKLR. *Met. Trans.*3 (1972) Page 851.
- [14] A. RICHARDT, A. M. DURAND *Le vide, les couches minces-les couches dures* Edition IN FINE, Paris(1994).
- [15] T. KODAMA. J. R. AMBROSSE, *Corrosion* 33(1977), page 155.
- [16] A. DEVASENAPATHI, V. S. RAJA, *Corrosion*, 52 (1996), page 249.
- [17] J. HORVATH, H. H. UHLIG *J. electrochm.soc*, 115(1968) Page791.
- [18] L. COLOMBIER, J. HOCHMONN, *Acier réfractaires, acier inoxydables*, Dunod, Paris (1960).

*CHAPITRE IV*  
*RESULTATS ET INTERPRETATIONS*

## CHAPITRE IV

### RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats relatifs aux caractérisations physico-chimiques et morphologiques des matériaux étudiés, d'une part, l'acier qui constitue le substrat, et d'autre part, des couches de titane déposées, traitées et nitrurées, réalisés par les deux techniques PVD à savoir pulvérisation cathodique et évaporation thermique sous vide. Enfin dans la dernière partie, nous présenterons les résultats relatifs à leur comportement électrochimique étudié dans deux milieux électrolytiques : NaCl (9g/l) [1, 2,3], et une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5M) + NaCl (3,5%) [4, 5, 6, 7].

Corriger vos références

#### **PREMIERE PARTIE : DEPOT ET NITRURATION**

##### **I. CARACTERISATIONS DU SUBSTRAT :**

La première étape de notre travail a porté sur le choix du substrat. Il doit être d'une part conforme à notre choix (acier inoxydable austénitique type 304) et d'autre part, en quantité suffisante pour nos travaux. Le choix du type d'acier inoxydable a été guidé par:

- Le grand champ d'application de cet acier,
- Sa relative facilitée de fabrication et de mise en forme,
- Son aptitude à la déformation,
- Sa résistance à la corrosion,
- Sa grande stabilité structurale dans un large domaine de température.

Nos échantillons ont été prélevés à partir de barreaux importés. Ils ont été caractérisés par différentes techniques:

- La composition chimique par spectrométrie par fluorescence X,
- La morphologie par observation microscopique,
- L'identification des phases par diffraction des RX.

##### **I.1. Composition chimique**

Les résultats de l'analyse globale de la composition chimique réalisée par spectrométrie par fluorescence X et complétée par l'analyse du carbone sont regroupés dans le tableau IV.1.

Cette composition qui révèle la présence majoritaire du fer avec des additions de Cr, Ni et Mn est conforme et rentre dans la fourchette de la composition des aciers inoxydables austénitiques 304 [8].

Eléments	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	S	C
% Poids	70.26	18.58	9.38	1.05	0.45	0.025	0.027

Tableau IV.1 : Composition chimique du substrat.

Comme l'indique le tableau IV.1, la composition du substrat utilisé, conformément aux nuances répertoriées, est celle d'un acier inoxydable type 304 de désignation [8,9]:

- Afnor : Z2CN18-10 (française),
- AISI : 304 (américaine),
- DIN X2CrNi18-10 (allemande),
- BS : 304S62 (anglaise).

## I.2. Aspect micrographique du substrat :

La morphologie révélée par les observations au microscopique optique révèle une structure homogène avec des joints de grains bien définis s présentant des angles vifs (figure IV.1). Cette structure classique s'identifie facilement à la structure austénitique d'un acier [10], qui se reconnaît par la présence de macles et par la forme polyédrique des grains.

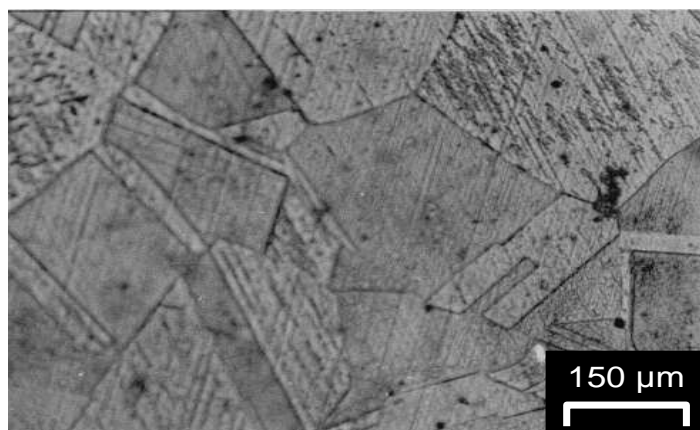


Figure IV.1 : Morphologie substrat utilisé : acier austénitique.

### I.3. Structure cristalline du substrat :

Le spectre de diffraction des RX (figure IV.2) obtenu présente cinq pics bien résolus qui s'indexent parfaitement (tableau IV.2) dans la structure austénitique  $\gamma$  (CFC). La structure de notre acier est par conséquent complètement monophasée : austénitique comme son nom l'indique.

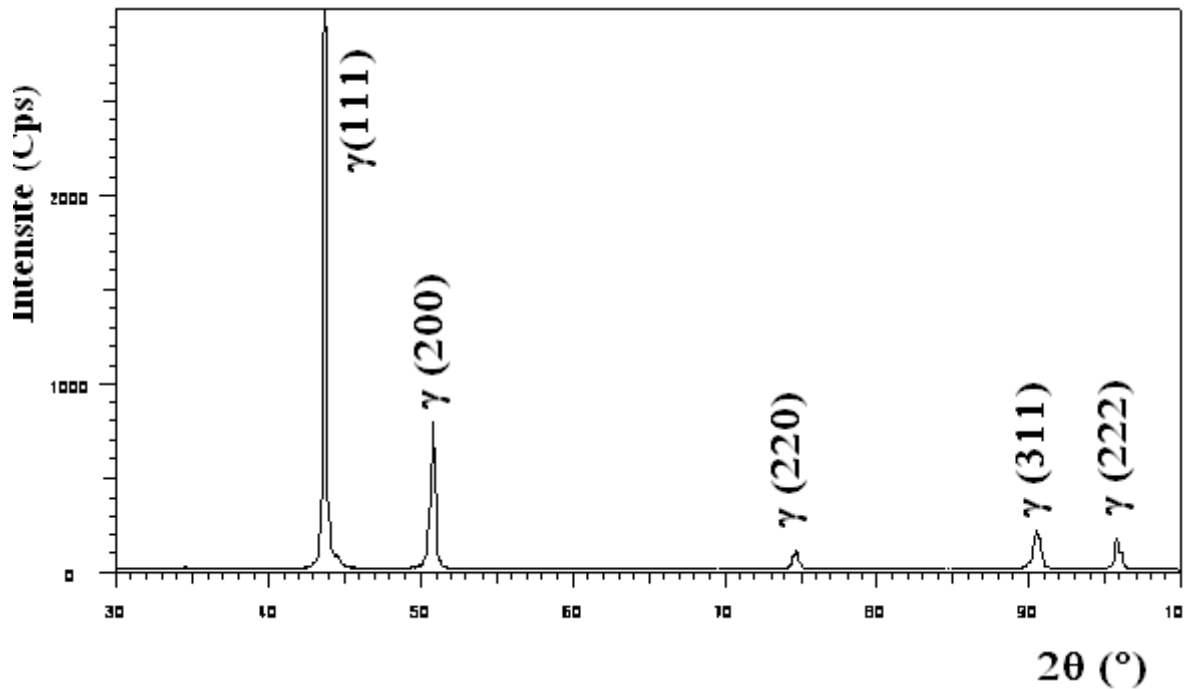


Figure IV.2 : Spectre de diffraction des RX du substrat : indexation de la structure austénitique.

N° du pic	2θ (°)	d (Å)	I/I <sub>max</sub> (%)	(hkl)	a (Å)
1	43.64	2.072	100	(111)	3.588
2	50.73	1.798	30	(200)	3.596
3	74.67	1.270	5	(220)	3.592
4	90.63	1.083	10	(311)	3.591
5	95.95	1.037	12	(222)	3.592
					a <sub>moy</sub> = 3.592

Tableau IV.2 : Résultats de l'indexation du spectre DRX du substrat 'acier inoxydable austénitique  
Indexation de la phase austénitique  $\gamma$ .

## II. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE DES COUCHES DE TITANE :

Les couches de titane ont été obtenues par deux méthodes de dépôts PVD: la pulvérisation cathodique et l'évaporation thermique sous vide. Après l'étape synthèse, et afin de vérifier la qualité, la composition et la morphologie des couches élaborées nous avons caractérisé ces couches par microscopie optique et microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse ponctuelle des phases en présence par EDS, et également par diffraction des RX.

### II.1. Caractérisation des couches obtenues par pulvérisation cathodique:

Après l'étape concernant la synthèse des couches, notre premier souci était de vérifier la présence du titane en surface et la mise en évidence de sa morphologie et de sa structure.

#### II.1.1. Morphologie :

L'aspect morphologique des deux couches élaborées par pulvérisation cathodique assistée par plasma (tableau III.3) est similaire. Par conséquent dans ce qui suit, nous présentons les micrographies d'un seul échantillon (échantillon 1) représentative de la microstructure dans ce cas.

La surface des aciers revêtus est présentée figure IV.3. Les observations métallographiques à faible grossissement révèlent un dépôt continu et homogène présentant une structure à grain.

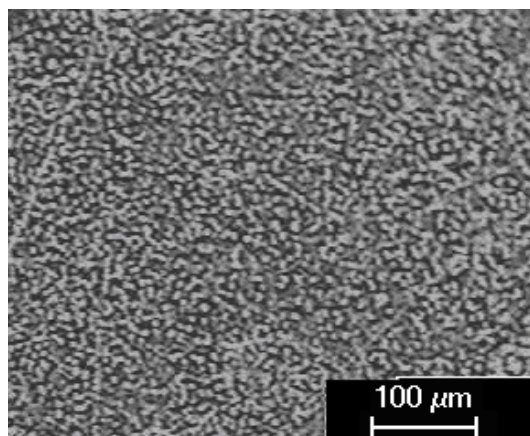


Figure IV.3 : Morphologie optique de la couche déposée.

L'observation détaillée au microscope électronique à balayage révèle un dépôt homogène constitué de grains allongés répartis uniformément à la surface du substrat (figure

IV.a). A plus fort grossissement (figure IV.4. b) apparaît clairement une structure rugueuse présentant des microreliefs. En revanche le contraste est uniforme et la phase est probablement unique. Ce constat est confirmé par l'analyse globale de la composition chimique réalisée par EDS (figure IV.C) qui présente un spectre avec la présence de deux raies qui appartiennent toutes les deux au titane (les raies  $K\alpha$  et  $K\beta$ ). La détection de ces pics par EDS est la preuve incontournable de la présence du titane sur la surface de nos substrats.

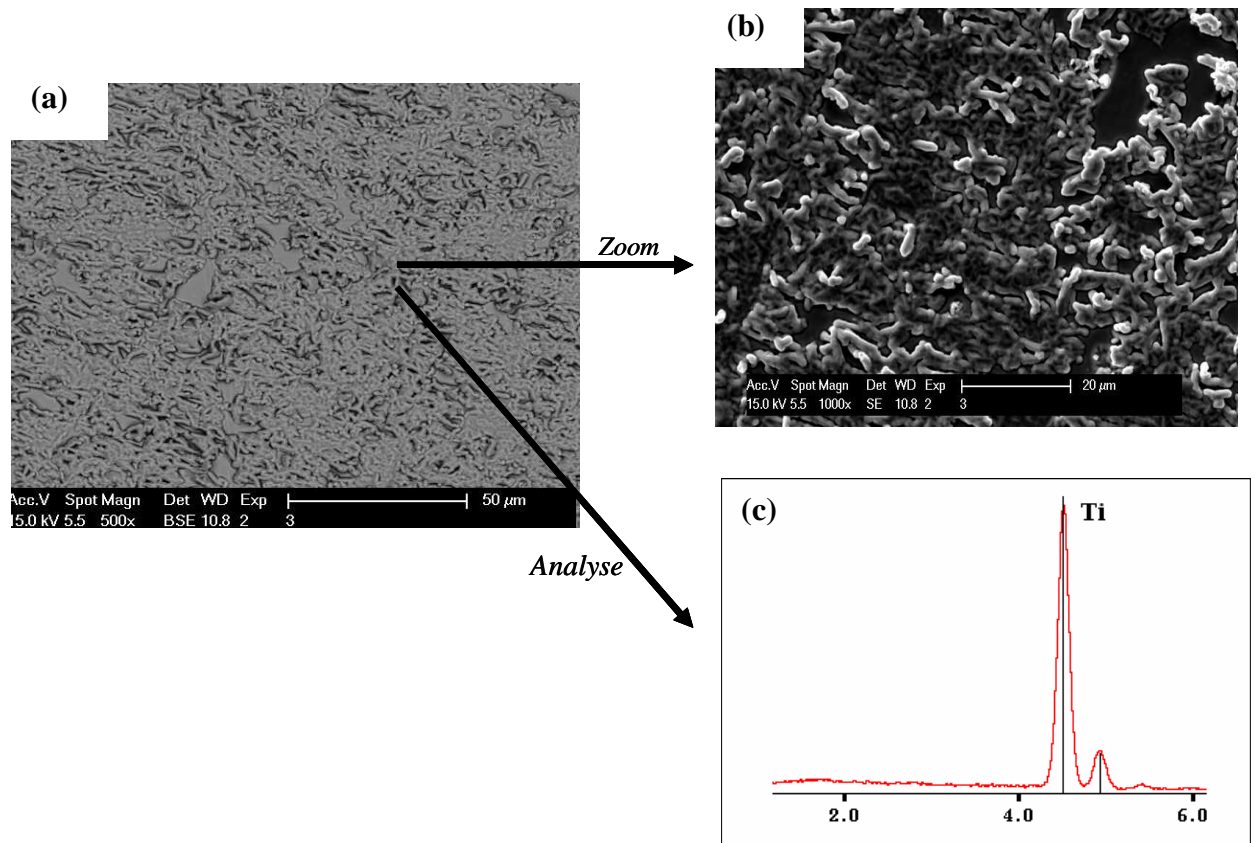


Figure IV.4 : (a) Caractérisation morphologique par MEB de la surface de l'échantillon 2 revêtu par pulvérisation cathodique, (b) micrographie agrandie, (c) spectre EDS de la composition chimique globale.

### II.1.2. Epaisseur des couches déposées :

La superposition des spectres EDS de l'analyse chimique globale des deux échantillons 1 et 2 élaborés par pulvérisation cathodique assistée par plasma est présentée figure IV.5. Dans les deux cas, la présence des raies  $K\alpha$  et  $K\beta$  du Ti a été détectée côté dépôt. Leur intensité n'étant pas identique dans les deux cas, on peut déjà déduire que l'épaisseur des couches élaborées est différente dans les deux échantillons. L'intensité des raies étant liée à la quantité de matière analysée, et donc à l'épaisseur du dépôt. Elle croît dans le sens : échantillon 1, échantillon 2.

Notons que sur le spectre EDS de l'échantillon 2, le signal du substrat (raies relatives à l'analyse du Fe, du Cr et du Ni) n'est pas détectable. Ce constat nous laisse prédire une épaisseur de la couche de titane supérieure à la profondeur de la poire de détection du rayonnement incident. Ce résultat est à relier aux conditions opératoires concernant l'étape synthèse. En effet, rappelons que le temps de dépôt était de 70 min dans le cas de l'échantillon 2, alors que ce dernier n'était que de 10 min pour l'échantillon 1 (voir tableau III.1).

Par ailleurs, de ce résultat ressort une indication sur l'épaisseur de la couche synthétisée. Cette dernière est estimée au minimum à  $1\mu\text{m}$  dans le cas de l'échantillon 2.

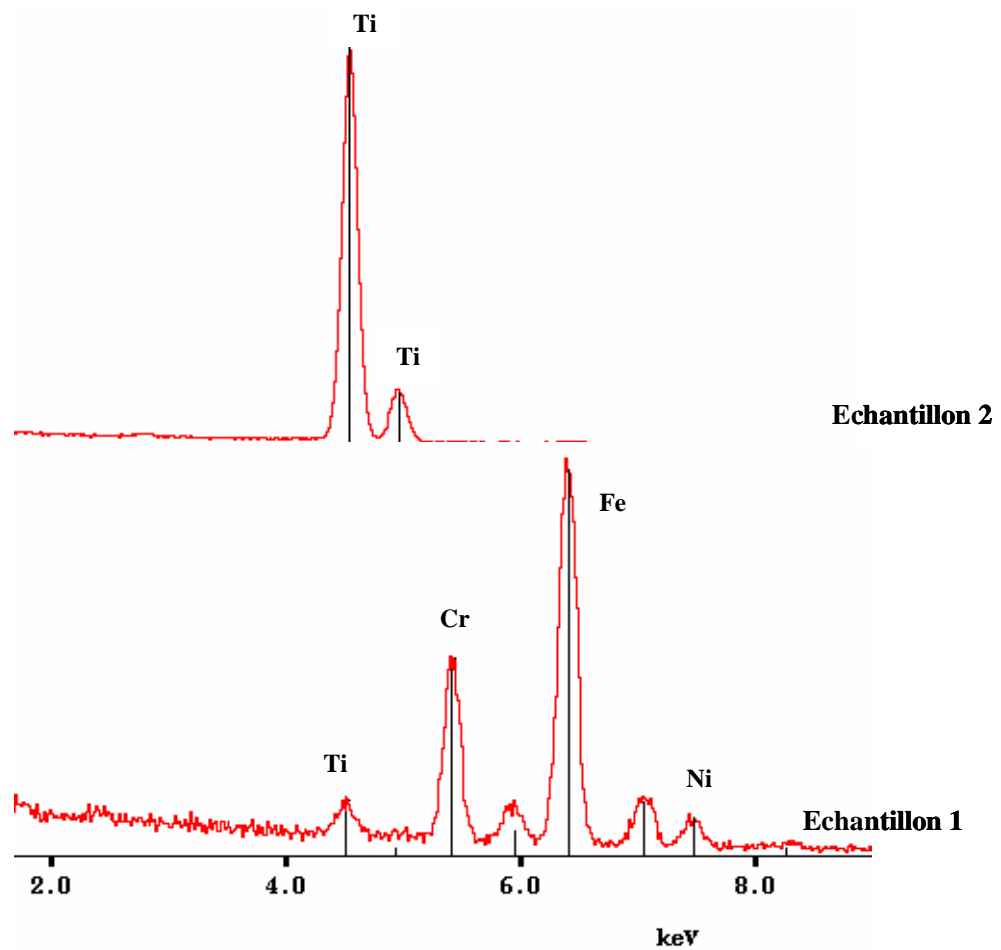


Figure IV.5 : Analyse qualitative EDS des aciers revêtus par pulvérisation cathodique assistée par plasma.

### II.1.3. Structure cristalline:

La figure IV.6 représente le spectre de diffraction des RX de l'échantillon 2. Les pics relatifs à la présence de la structure austénitique sont indexés (tableau IV.3). Par ailleurs, le spectre révèle également la présence de trois raies de faible intensité qui s'indexent dans la forme hexagonale compacte ( $\alpha$ ) du titane (tableau IV.3). La faible intensité de ces pics s'explique par la localisation du titane en surface (sous forme de dépôt). L'analyse du substrat (structure austénitique) par DRX à incidence normale prime dans ce cas.

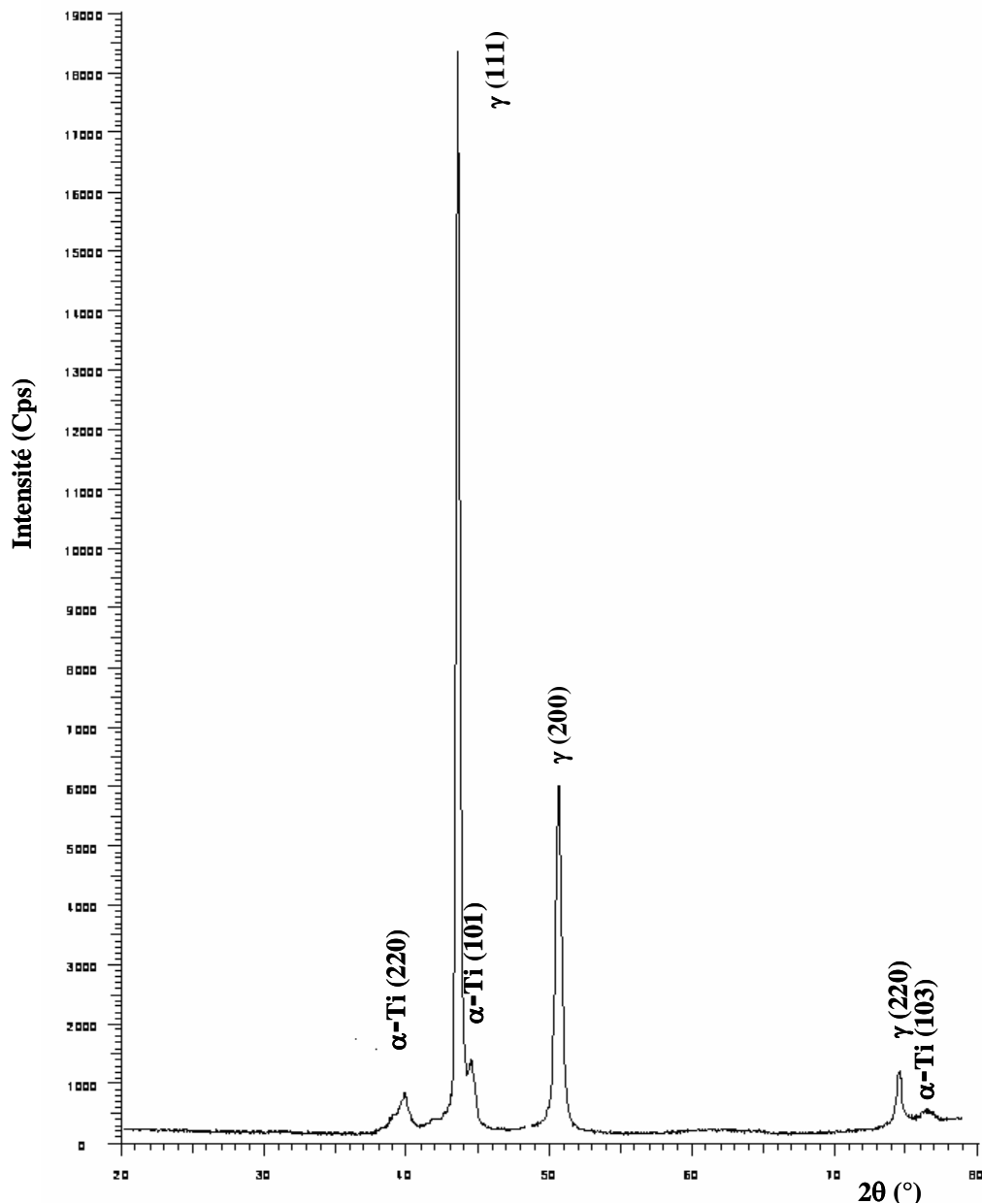


Figure IV.6 : Spectre DRX de la surface de l'acier inoxydable (échantillon 2) revêtu par pulvérisation cathodique assistée par plasma.

Phase	$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	$I/I_{\max}$ (%)	(h k l)
<b>Austénite (<math>\gamma</math>)</b>	43.64	2.072	100	(111)
	50.73	1.798	30	(200)
	74.67	1.270	10	(220)
<b>Titane (<math>\alpha</math>)</b>	39.11	2.55	7	(220)
	44.03	2.23	10	(101)
	76.51	1.36	5	(103)

Tableau IV.3 : Résultats de l'indexation du spectre DRX de l'échantillon 2 *revêtu par pulvérisation cathodique* : Indexation de la phase austénitique  $\gamma$  et du Ti-  $\alpha$ .

## II.2. Caractérisation des couches obtenues par évaporation thermique sous vide

### II.2.1. Epaisseur et morphologie

En fonction des conditions opératoires, trois couches ont été élaborées (voir tableau III.2) par évaporation thermique sous vide. Les épaisseurs de ces couches mesurées in situ à l'aide de la microbalance équipant l'évaporateur, sont estimées à 310Å (échantillon 3), 466Å (échantillon 4), et 670Å (échantillon 5). Par conséquent, on peut dans un premier temps déduire que les couches de titane élaborées par évaporation thermique sous vide ont des épaisseurs nettement inférieures à celles obtenues par pulvérisation cathodique assistée par plasma.

L'aspect morphologique des trois couches élaborées par évaporation thermique sous vide est similaire. Les observations métallographiques révèlent un dépôt continu et homogène (figure IV.7a). A plus fort grossissement (figure IV.4.b et c) apparaît clairement une structure lisse présentant de légers microreliefs. Le contraste est uniforme et la phase est probablement unique.

L'analyse globale de la composition chimique réalisée par EDS (figure IV.7.d) confirme ce résultat. En plus des raies relatives à l'analyse du Fe, Cr et Ni, signal du substrat, on

retrouve également la raie  $K\alpha$  du titane. Notons que dans ce cas, cette raie présente une faible intensité en comparaison avec celles relevées sur les spectres EDS des couches élaborées par pulvérisation cathodique (figure IV.5). Ce résultat confirme les valeurs des épaisseurs mesurées in situ, ce qui conforte notre conclusion concernant l'estimation des épaisseurs élaborées par les deux techniques.

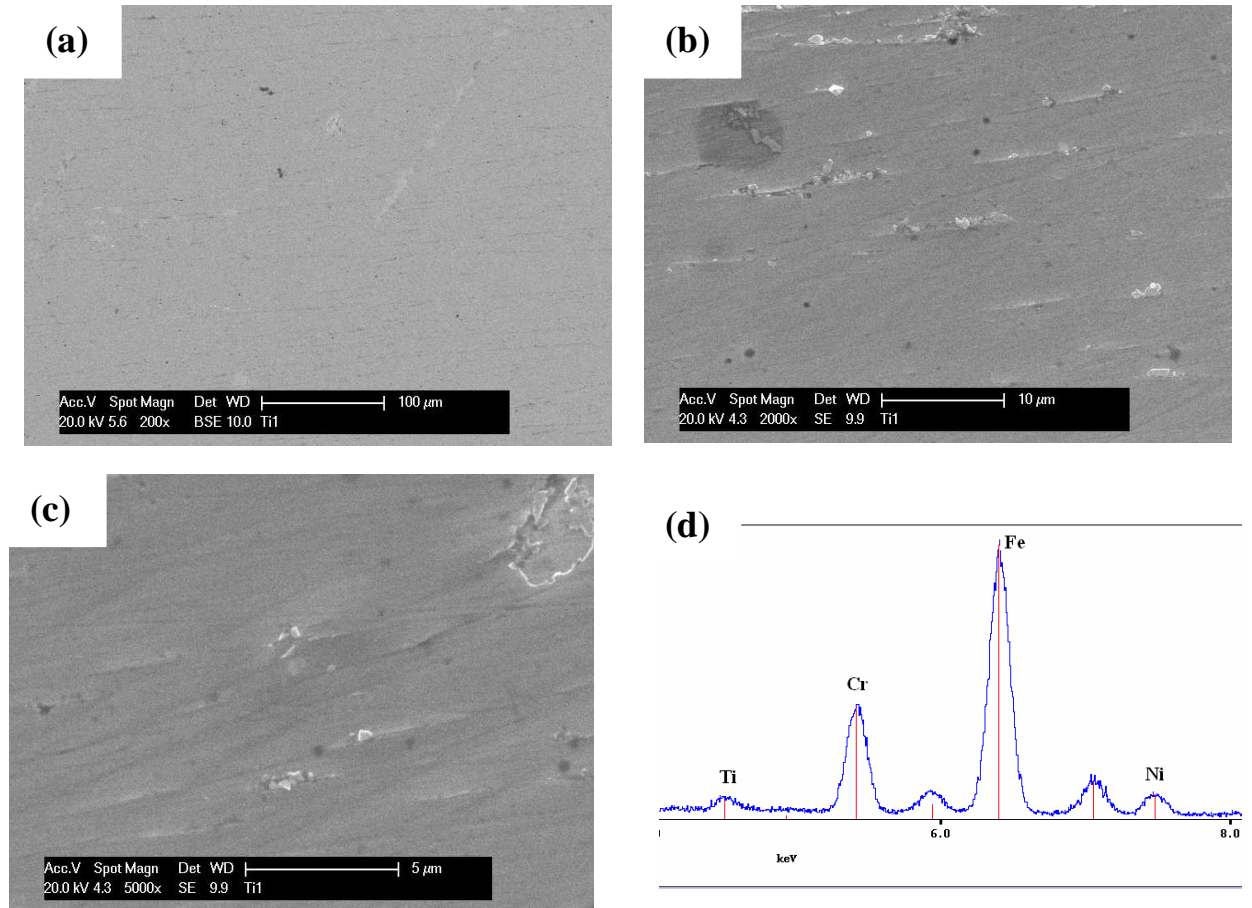


Figure IV.7 : (a) Caractérisation morphologique par MEB de la surface de l'échantillon 5 revêtu par évaporation thermique sous vide, (b) et (c) micrographies agrandies, (d) spectre EDS de la composition chimique globale.

### II.2.1. Caractérisation des couches par DRX :

Afin de confirmer la présence du titane sur la surface des substrats revêtus par évaporation thermique sous vide, nous avons procédé à des caractérisations par diffraction des RX. Les spectres obtenus dans les trois cas (échantillon 3, 4 et 5) sont identiques. Comme le montre le spectre DRX de l'échantillon 5 (figure IV.8), seul les pics appartenant au substrat (structure austénitique) sont indexés. L'absence des pics relatifs à la présence du titane

(présence mise en évidence par EDS) peut s'expliquer par la faible épaisseur des couches élaborées (max 670 Å, cas de l'échantillon 5).

L'effet du traitement de dépôt n'est par conséquent pas quantifiable par cette technique. L'utilisation de la technique DRX à incidence rasante serait plus conforme dans ce cas.

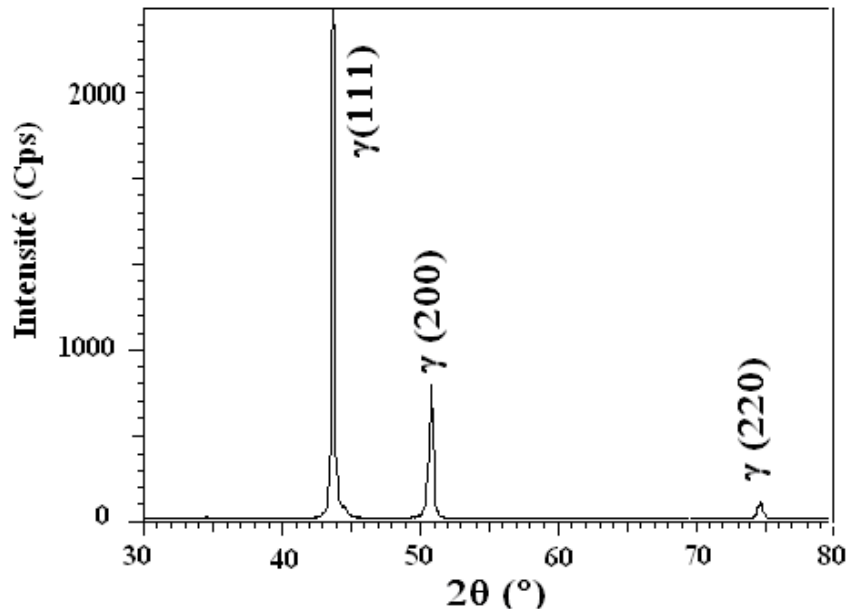


Figure IV.8 : Spectre DRX de la surface de l'acier inoxydable (échantillon 5) revêtu par évaporation thermique sous vide.

### II.3. Conclusions :

- La présence du titane en surface après dépôt par les deux techniques : pulvérisation cathodique assistée par plasma, et évaporation thermique sous vide a été mise en évidence par des analyses qualitatives par EDS.  
Dans le cas des couches élaborées par pulvérisation cathodique assistée par plasma, cette présence a été également confirmée par DRX.
- Les dépôts que nous avons réalisés sont homogènes et continus. Toutefois, dans le cas des couches réalisées par pulvérisation cathodique assistée par plasma, ces dépôts présentent un aspect rugueux.
- Au vu des résultats obtenus conjointement par EDS, DRX et mesures des épaisseurs par microbalance, nous pouvons déduire que les couches obtenues par pulvérisation cathodique assistée par plasma sont nettement plus épaisses (facteur ~ 100) que celles obtenues par évaporation thermique sous vide.
-

### III. CARACTERISATION DES COUCHES DE TITANE NITRUREES :

#### III.1. Présence de l'azote en surface

L'objectif de notre travail est d'obtenir des couches de titane nitrurées sur la surface de l'acier inoxydable austénitique 304. A cet effet, nous avons réalisé sur les couches de titane déposées pulvérisation cathodique assistée par plasma, deux traitements de nitruration : le premier à 900°C, et le second à 500°C dans une atmosphère riche en azote (voir tableau III.3), suivi d'un refroidissement lent dans le four. Le but étant de déposer de l'azote en surface et de le faire diffuser dans la couche de titane.

La présence de l'azote après le traitement de nitruration a été confirmée dans les trois cas de traitement. En effet l'analyse par MEB de la dispersion des éléments Fe, Cr, Ni, Ti et N (cartographie) révèle sans ambiguïté la présence conjointe du Ti et de l'azote sur la surface des aciers traités (figure IV.9).

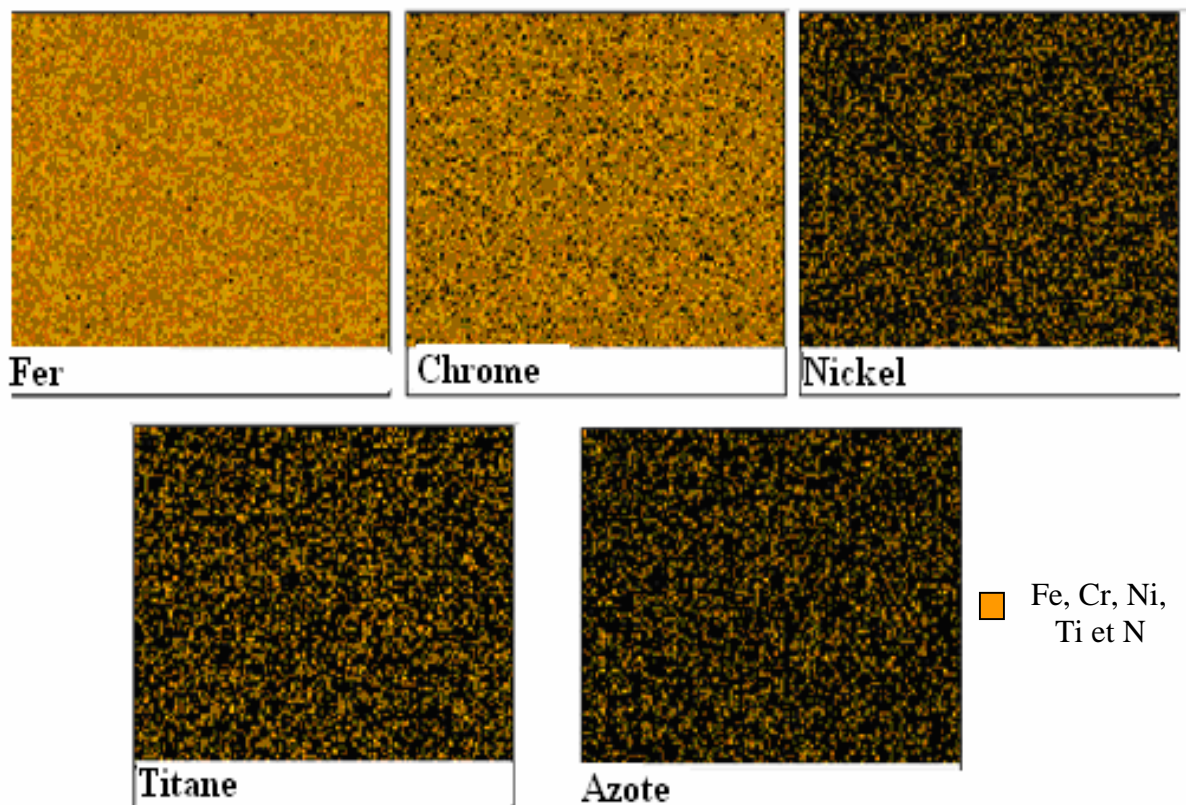


Figure IV.9 : Répartition des éléments Fe, Cr, Ni, Ti et N dans l'échantillon 2 revêtu et nitruré.

Notons que la proportion des éléments en présence évolue en toute logique dans l'ordre décroissant suivant : Fe, Cr, Ni, Ti et N.

### III.2. Evolution de la morphologie en fonction de la température du traitement de nitruration

Afin de déterminer l'influence du paramètre température sur les traitement de nitruration et déterminer ainsi les conditions opératoires optimales, nous avons réalisé ces traitements dans une atmosphère à 100% d'azote, en fixant le paramètre temps (4h), et en faisant varier la température. Deux températures différentes ont été choisies : 900°C et 500°C (voir tableau III.3).

#### III.2.1. Traitement de nitruration à 900°C

L'aspect micrographique de l'échantillon 2 nitruré dans ces conditions (900°C pendant 4h) présente en surface la morphologie typique de la couche de combinaison appelée parfois couche blanche en raison de sa couleur après attaque Nital (figure IV10). Elle sera composée essentiellement d'après la bibliographie de nitrures TiN et Ti<sub>2</sub>N sur quelques microns [11, 12, 13].

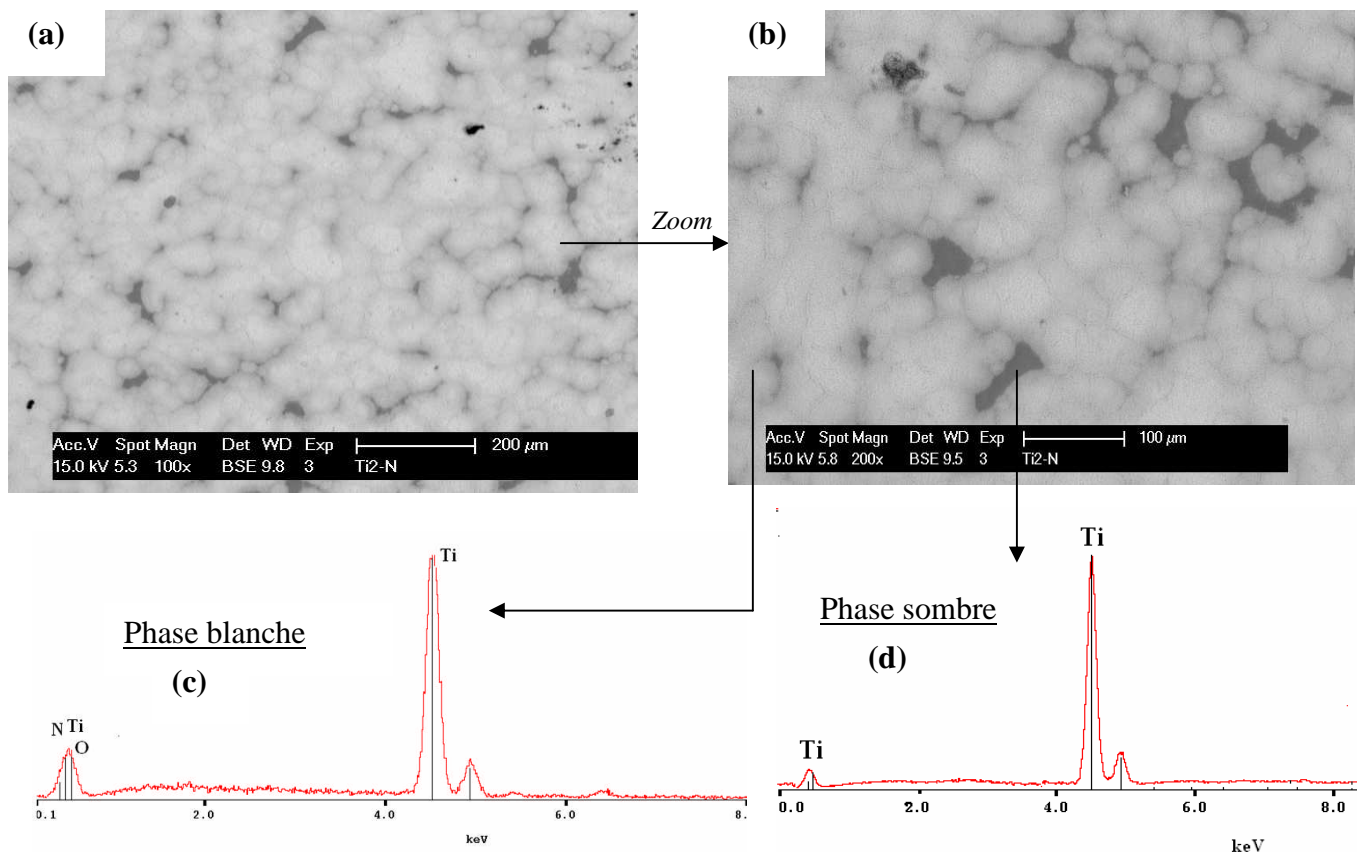


Figure IV.10 : (a) Caractérisation morphologique par MEB de la surface de l'échantillon 2 revêtu et nitruré à 900°, (b) micrographie agrandie, (c) spectre EDS de l'analyse de la phase blanche, (d) spectre EDS de l'analyse de la phase sombre.

L'analyse de la zone sombre détectée par endroit en dessous de la zone blanche présente les raies typiques du titane. Cette zone correspond à la couche de titane caractérisée précédemment (voir paragraphe II.2 du chapitre IV).

En revanche, l'analyse de la zone blanche révèle en plus des raies relatives à la présence du titane (couche de dessous), une raie de faible intensité qu'on peut attribuer à la présence de l'azote. Notons que l'azote est considéré comme un élément léger, et par conséquent il est très difficile de le quantifier par analyse EDS. Son analyse par une technique de surface (AES...) sera plus adéquate.

### III.2.2. Traitement de nitruration à 500°C

La micrographie optique de l'échantillon 1 nitruré dans ces conditions (500°C pendant 4h) présente une structure homogène à grains régulière (figure IV.11).

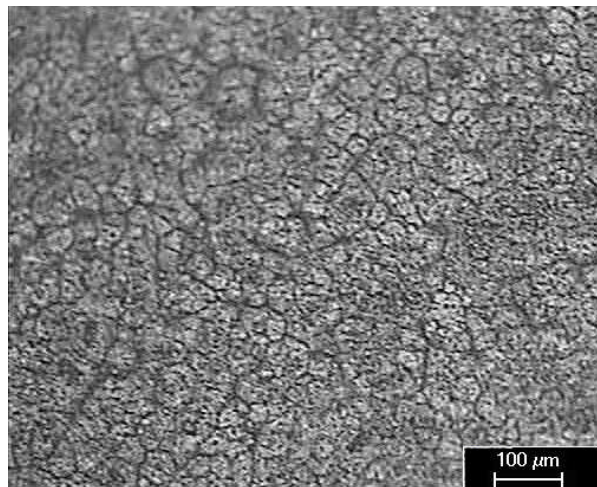


Figure IV.11 : Morphologie optique de l'échantillon 1 après traitement de nitruration (500°C, 4h).

L'examen détaillé à plus fort grossissement au microscope électronique à balayage (figure IV.12) révèle la présence aux joints du grain d'une lisière blanche (couche de combinaison). Les analyses qualitative de la composition chimique de ces différents zones, le grain (contraste sombre) et lisière (contraste blanc) sont présentées figures IV.12 c et d.

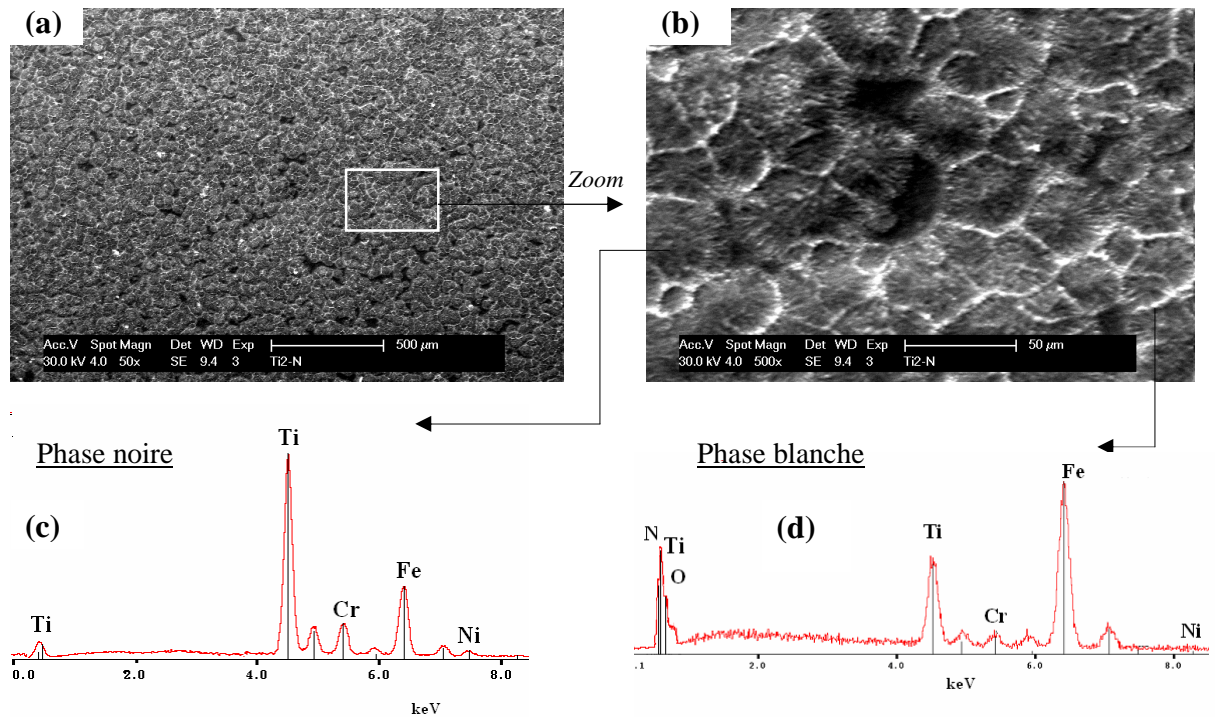


Figure IV.12 : (a) Caractérisation morphologique par MEB de la surface de l'échantillon 1 revêtu et nitruré à 500°C 4h, (b) micrographie agrandie, (c) spectre EDS de l'analyse de la phase sombre, (d) spectre EDS de l'analyse de la phase blanche.

L'absence d'une couche de combinaison (couche blanche) continue sur toute la surface de l'acier revêtu dans ce cas est due à la température du traitement 500°C plus faible que dans le cas du premier traitement (900°C). Il est important de noter que la température joue un rôle très important dans le processus de nitruration du fait que la diffusion de l'azote est avant tout un phénomène activé thermiquement.

Plusieurs auteurs [11, 12, 13] ont montré que la formation de la couche blanche est fonction de la température et du mélange gazeux utilisé. Le temps de nitruration semble ne pas jouer un rôle important dans le processus.

La figure IV.13 montre le spectre DRX de l'échantillon 1 revêtu et nitruré auquel nous avons superposé celui du substrat pour mieux initier les comparaisons. Hormis les pics (111), (200), (221), (311) et (222) appartenant à la structure austénitique  $\gamma$ , et le pic (101) appartenant à la structure  $\alpha$ -Ti, aucun pic de nitrures n'a été détecté.

L'effet du traitement de nitruration (traitement superficiel) n'est par conséquent pas quantifiable par cette technique. L'utilisation d'une technique d'analyse de surface comme la DRX à incidence rasante serait plus adéquate dans notre cas.

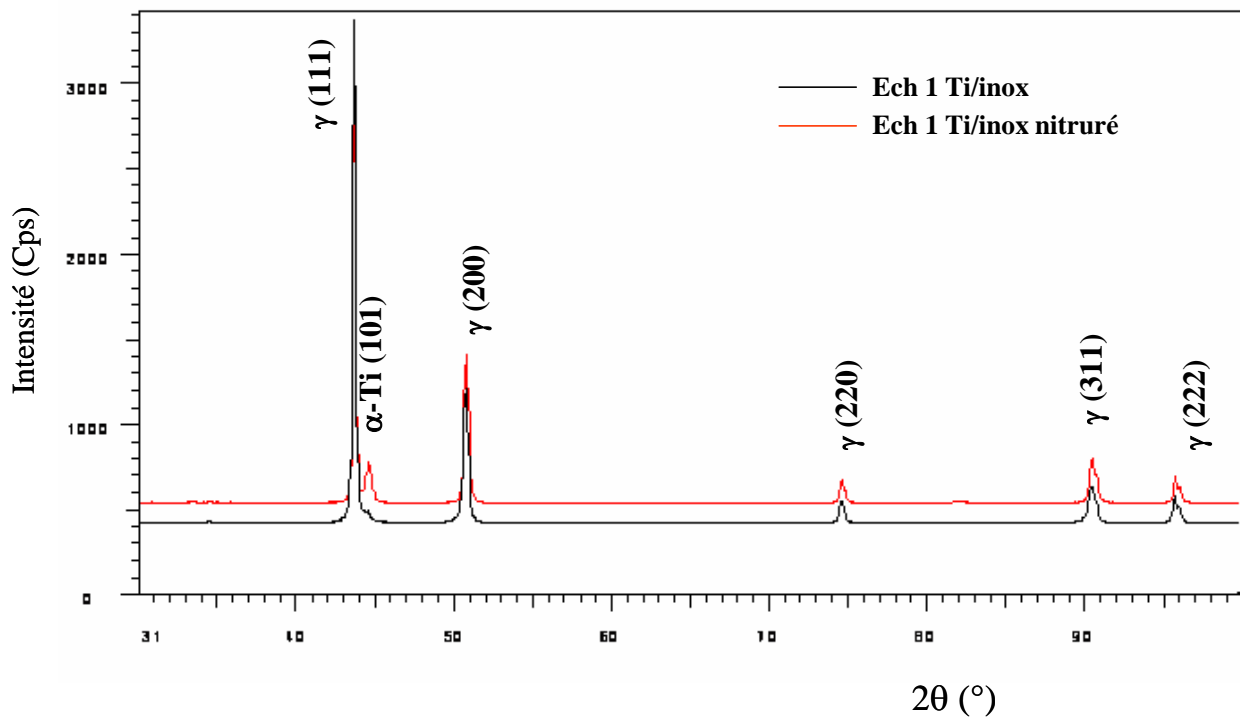


Figure IV.13 : Superposition des spectres DRX du substrat et de l'échantillon 1 revêtu et nitruré.

### III.3. Conclusion

La caractérisation des échantillons 1 et 2 revêtus de titane par pulvérisation cathodique assistée par plasma, et nitruré dans une atmosphère d'azote (900°C et 500°C, 4h) a permis de mettre en évidence les points suivants :

- Le traitement de nitruration a conduit dans les deux cas à la formation en surface d'une couche blanche de morphologie typique de la couche de combinaison, qui sera composée d'après la bibliographie essentiellement de nitrures TiN et Ti<sub>2</sub>N [11, 12, 13].
- L'influence de la température sur la proportion et la morphologie de la couche de combinaison est également mise en évidence. Une température basse (500°C) provoque la formation d'une couche de combinaison sous forme de lisière ségrégée aux joints de grains du titane. En revanche, une température plus élevée (900°C) a conduit à la formation d'une couche de combinaison continue sur toute la surface de l'acier revêtu.

## DEUXIEME PARTIE: COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE

Pour l'étude du comportement électrochimique, nous avons utilisé deux types de milieux électrolytiques: NaCl (9g/l, pH= 6.3 et T= 37°C) et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5M) + NaCl 3.5% (pH= 0.2 et T=23°C). Nous présenterons en premier lieu le comportement du substrat acier inoxydable 304 avant de détailler les résultats concernant les aciers revêtus et nitrurés.

### I. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU SUBSTRAT

#### I.1. Milieu électrolytique NaCl

##### I.1.1. Courbe potentiel-courant

La courbe de polarisation décrit le comportement du substrat (acier 304L) en milieu NaCl (9g/l, pH= 6.3 et T= 37°C) (figure IV.14). La partie anodique de la courbe de polarisation montre un accroissement continu du courant en fonction du potentiel. Pour une valeur du potentiel de 0.378 Volt, une accélération brusque de la corrosion, qui peut s'expliquer par la formation des piqûres, est mise en évidence.

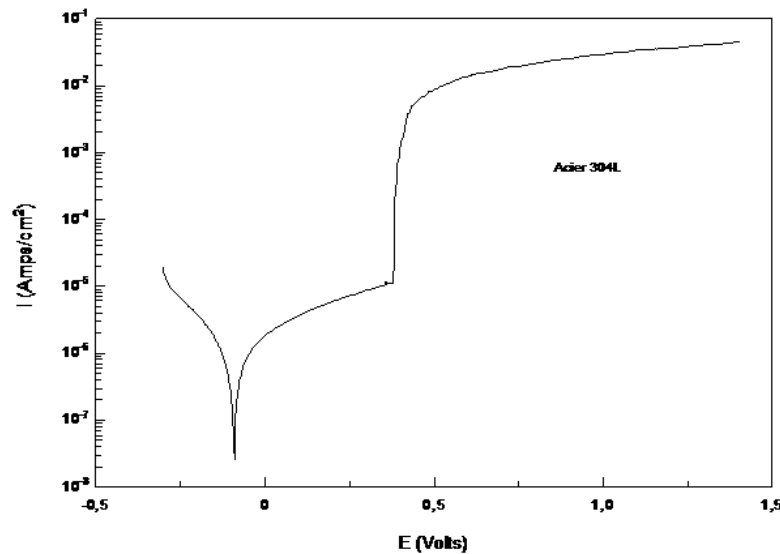


Figure IV.14: Courbe de polarisation de substrat dans la solution NaCl (9g/l, pH=6.3 et T= 37°C)

En milieu désoxygéné, la réaction ayant lieu sur les aires cathodiques correspond à la réduction de l'ion hydronium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ou du proton hydraté H<sup>+</sup><sub>aq</sub>.

L'allure de la branche anodique de la courbe potentiel-courant, montre une dissolution continue de l'élément de base de l'acier (le fer) qui passe en solution en abandonnant sa charge négative suivant la réaction d'oxydation :



### I.1.2. Détermination du courant de corrosion

Le traitement de la courbe de polarisation (figure IV.13) moyennant l'utilisation du logiciel de corrosion M352 nous a permis de déterminer le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  et le courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  par extrapolation des pentes anodique  $\beta_a$  et cathodique  $\beta_c$  de Tafel relatives au comportement de l'acier dans ce milieu (NaCl (9g/l, pH= 6.3 et T= 37°C)). Le tableau IV.4 regroupe tous les paramètres de corrosion relatifs au comportement de l'acier dans le milieu considéré.

$E_{\text{corr}}$ (Vol)	$i_{\text{corr}}$ (A/Cm <sup>2</sup> )	$V_{\text{cor}}$ (MPY)	$E_{\text{piq}}$ (Vol)
-0.0891	4.47 E <sup>-7</sup>	0.131	0.378

Tableau IV.4 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier inoxydable austénitique étudiés dans le milieu NaCl (9g/l, pH= 6.3 et T=37°C).

## I.2. Milieu électrolytique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaCl

### I.2.1. Courbe potentiel-courant

La figure IV.15 présente la courbe de polarisation du substrat. La présence d'un palier de passivation rend compte de la grande tenue à la corrosion.

La courbe de polarisation présente une partie cathodique dans la quelle le matériau est dépourvu de toutes réactions chimique à la surface. La seule réaction possible dans ce cas est la réduction des protons H<sup>+</sup>.

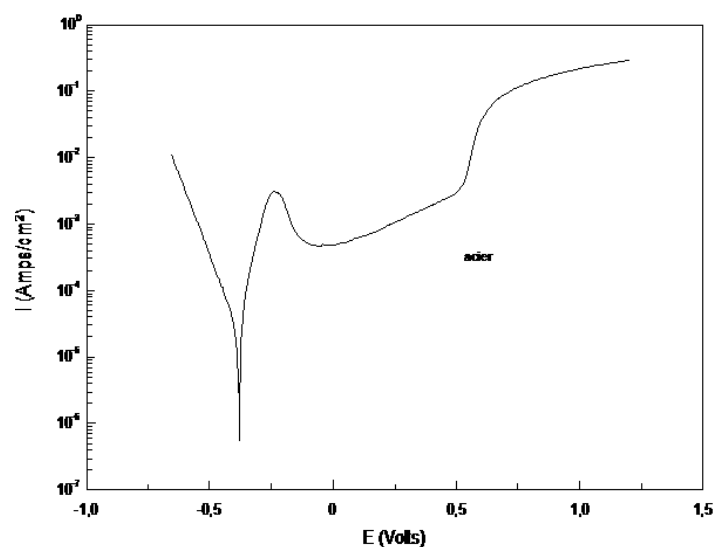


Figure IV.15: Courbe de polarisation de substrat dans la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5M) + NaCl (3.5%) à pH=0.2 et T= 23°C.

Après le potentiel de corrosion, on note la réaction anodique dans laquelle le matériau commence à se corroder d'une manière accentuée jusqu'à un potentiel donné. Cette réaction est suivie par une résistance du matériau à la corrosion, matérialisée par un palier de passivation. A partir d'un potentiel appelé potentiel de rupture ou de transpassivation, le courant augmente d'une manière brusque et la corrosion s'accélère d'une manière progressive. La dissolution dans ce cas de l'élément de base de l'acier (le fer en l'occurrence) est continue. Le fer passe en solution en abandonnant sa charge négative suivant la réaction d'oxydation :



### I.2.2. Détermination du courant de corrosion

La détermination des paramètres du processus de corrosion (potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  et courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$ ) est réalisée à l'aide du logiciel de corrosion M352 par extrapolation des droites de Tafel au potentiel. Le tableau IV.5 regroupe tous les paramètres de corrosion relatifs au comportement de l'acier dans ce milieu.

$E_{\text{corr}}$ (Vol)	$i_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$V_{\text{cor}}$ (MPY)	$E_{\text{piq}}$ (Vol)
-0.3814	3.74 E <sup>-6</sup>	11.249	0.51

Tableau IV.5 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier étudiés dans le milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.5M) + NaCl (3.5%) à pH= 0.2 et T=23°C.

### I.3 Conclusion

L'allure des courbes de polarisations de l'acier inoxydable austénitique dans les deux milieux étudiés  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.5M) + NaCl (3.5%), et la solution NaCl (9g/l) présentées figures IV.14 et IV.15 nous laisse supposer qu'au niveau de l'aire cathodique une seule réaction est mise en jeu. Il s'agit de la réduction des protons accompagnée d'un dégagement d'hydrogène. D'autre part, on remarque une stabilité du courant au niveau de la branche anodique dans la solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.5M) + NaCl (3.5%) à pH= 0.2 et T=23°C, ce qui laisse supposer qu'un film de passivation s'est formé [14].

Par ailleurs, la vitesse de corrosion dans le milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.5M) + NaCl (3.5%) à pH= 0.2 et  $T=23^\circ\text{C}$ , est très importante par rapport à celle mesurée dans le milieu NaCl (9g/l, pH=6.3 et  $T=37^\circ\text{C}$ ).

## II. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES DEPOTS DANS LE MILIEU NaCl

L'objectif visée dans ce cas est la mise en évidence du comportement électrochimique des couches à base de Ti dans le milieu NaCl (9g/l, pH= 6.3 et  $T=37^\circ\text{C}$ ) d'une part, et de suivre l'évolution de ce comportement en fonction de l'épaisseur des couches de titane déposées d'autre part.

### II.1. Influence de l'épaisseur

Dans cette partie nous avons regroupé les résultats des trois échantillons élaborés par évaporation thermique sous vide (échantillons 3, 4 et 5) et présentant des épaisseurs différentes (voir tableau III.2).

L'action de la solution NaCl (9g/l, pH= 6.3 et  $T= 37^\circ\text{C}$ ) sur le comportement électrochimique des dépôts de titane des trois échantillons 3, 4 et 5, est traduite par les courbes de polarisation globales, représentées figure IV.16. Pour mieux comparer les comportements nous avons superposé les courbes des trois échantillons sur le même graphe (figure IV.16).

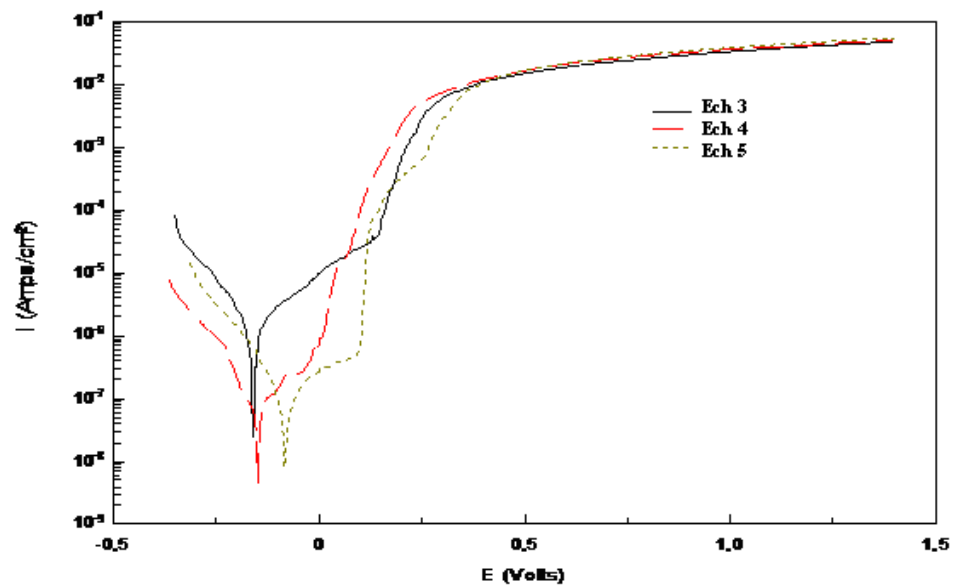


Figure IV.16 : Courbes de polarisation des échantillons 3, 4, et 5 étudiés dans NaCl (9g/l, pH=6.3 et  $T= 37^\circ\text{C}$ ).

L'effet de l'épaisseur ne modifie en rien la partie cathodique des trios courbes de polarisation (échantillons 3, 4 et 5).

Concernant l'échantillon 5 ( $e = 670\mu\text{m}$ ), l'allure de la partie anodique ne change par rapport à celle des autres échantillons, elle est juste déplacée légèrement vers les valeurs les plus nobles. Par conséquent, le potentiel de corrosion se déplace légèrement vers les valeurs positives.

Par ailleurs, l'allure de la partie anodique de l'échantillon 3 ( $e=310\mu\text{m}$ ) est déplacée légèrement vers la gauche par rapport à celle de l'échantillon 4 ( $e=466\mu\text{m}$ ). Le potentiel de corrosion dans ce cas est déplacé vers les valeurs négatives.

Le calcul des différents paramètres de corrosion déterminés conjointement à partir du logiciel de corrosion M353, de l'extrapolation des droites de Tafel et des courbes de polarisation linéaires est regroupé dans le tableau IV.6.

Echantillons	$E_{\text{corr}}$ (Vol)	$i_{\text{corr}}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{\text{cor}}$ (MPY)	$E_{\text{piq}}$ (Vol)
Ech 3 ( $310\mu\text{m}$ )	-0.1595	$1.63 \text{ E}^{-6}$	0.4911	0.149
Ech 4 ( $466\mu\text{m}$ )	-0.1479	$3.12 \text{ E}^{-7}$	0.0940	0.044
Ech 5 ( $670\mu\text{m}$ )	-0.0829	$4.69 \text{ E}^{-7}$	0.141	0.099

Tableau IV.6 : Paramètres électrochimiques de la corrosion des échantillons 3, 4 et 5 étudiés dans le milieu NaCl (9g/l, pH= 6.3 et  $T=37^\circ\text{C}$ ).

De ces résultats ressort les évaluations quantitatives suivantes :

1. La valeur du potentiel de corrosion de l'échantillon 5 est déplacée vers les valeurs positives (nobles) par rapport à celles des échantillons 3 et 4.
2. L'augmentation de l'épaisseur de la couche déposée a pour effet de diminuer considérablement le courant de corrosion.

L'aspect morphologique de la surface corrodée des trois échantillons, caractérisée par la présence de piqûres, est similaire. La morphologie de l'échantillon 5 ( $e = 670\mu\text{m}$ ) est représentée figure IV.17

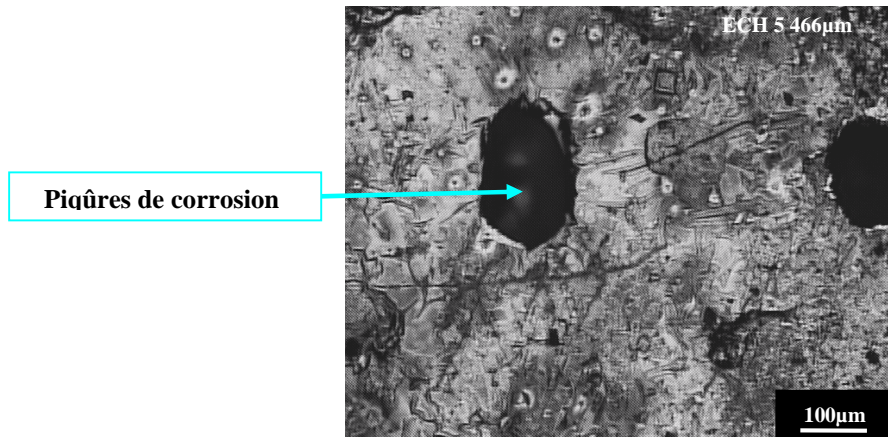


Figure IV.17 : Micrographie optique de la surface corrodée de l'échantillon 5 obtenus après tests de dans le milieu NaCl(9g/l, pH= 6.3 et T= 37°C).

La micrographie de la figure IV.17 qui présente une attaque par piqûres rejoint le résultat concernant la faible valeur du potentiel de rupture de la couche de passivation et confirme l'accélération du processus de corrosion par piqûres mis en évidence sur la courbe de polarisation.

## II.2. Influence de la technique du dépôt

L'action de la solution NaCl (9g/l, pH= 6.3 et T= 37°C) sur le comportement électrochimique des dépôts de titane des échantillons élaborés par pulvérisation cathodique et par évaporation sous vide, est traduite par les courbes de polarisation globales, représentées figure IV.18. Pour mieux comparer les comportements nous avons superposé les courbes des échantillons 2, 3, 4 et 5 sur le même graphe (figure IV.18).

Les paramètres du processus de corrosion (potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  et courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$ ), déterminés à l'aide du logiciel de corrosion M352 par extrapolation des droites de Tafel au potentiel sont regroupés dans le tableau IV.7.

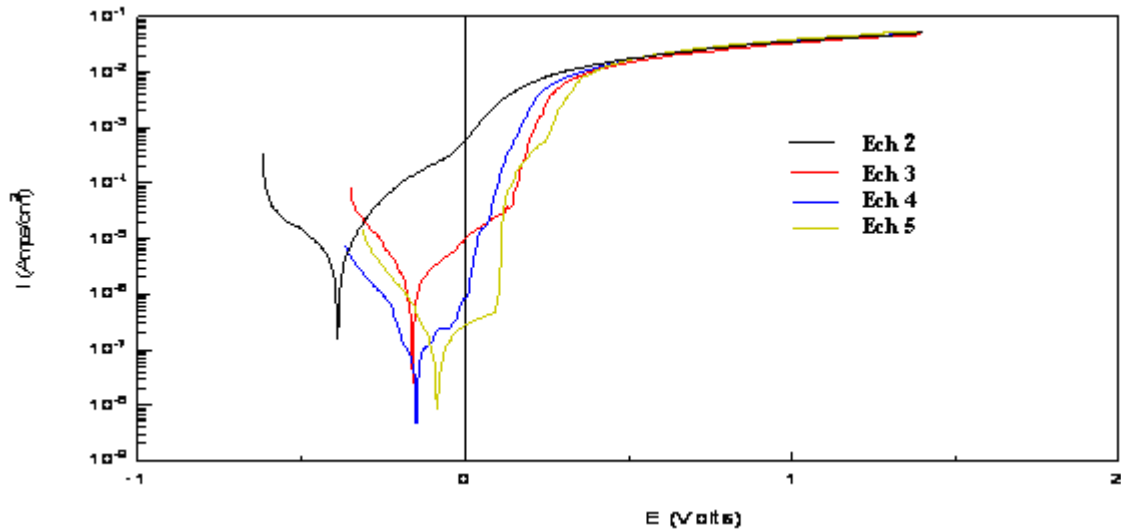


Figure IV.18 : Courbes de polarisation des échantillons 2, 3, 4 et 5 étudiés dans la solution NaCl (9g/l, pH=6.3 et T= 37°C).

Technique de dépôt	Echantillons	$E_{corr}$ (Vol)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$V_{cor}$ (MPY)	$E_{piq}$ (Vol)
Evaporation sous vide	Ech 3 (310µm)	-0.1595	1.63 E <sup>-6</sup>	0.4911	0.149
	Ech 4 (466µm)	-0.1479	3.12 E <sup>-7</sup>	0.0940	0.044
	Ech 5 (670µm)	-0.0829	4.69 E <sup>-7</sup>	0.141	0.099
Pulvérisation cathodique	Ech 2	-0.374	6.93 E <sup>-7</sup>	0.2085	0.153

Tableau IV.7 : Paramètres électrochimiques de la corrosion des échantillons 2, 3, 4 et 5 étudiés dans le milieu NaCl (9g/l, pH= 6.3 et T=37°C).

On déduit d’après les valeurs obtenues :

1. Le dépôt obtenu par pulvérisation cathodique se corrode plus vite que les dépôts obtenus par l’évaporation sous vide.
2. Les dépôts réalisés par évaporation thermique sous vide sont plus nobles par rapport à ceux réalisés par la pulvérisation cathodique assistée par plasma.

### II.3. Influence du traitement de nitruration

Le comportement électrochimique de échantillon 1 avant et après nitruration étudié dans la solution NaCl (9g/l, pH= 6.3 et T= 37°C) est traduite par les courbes de polarisation globales, représentées figure IV.19. Pour mieux comparer les comportements nous avons superposé les courbes sur le même graphe.

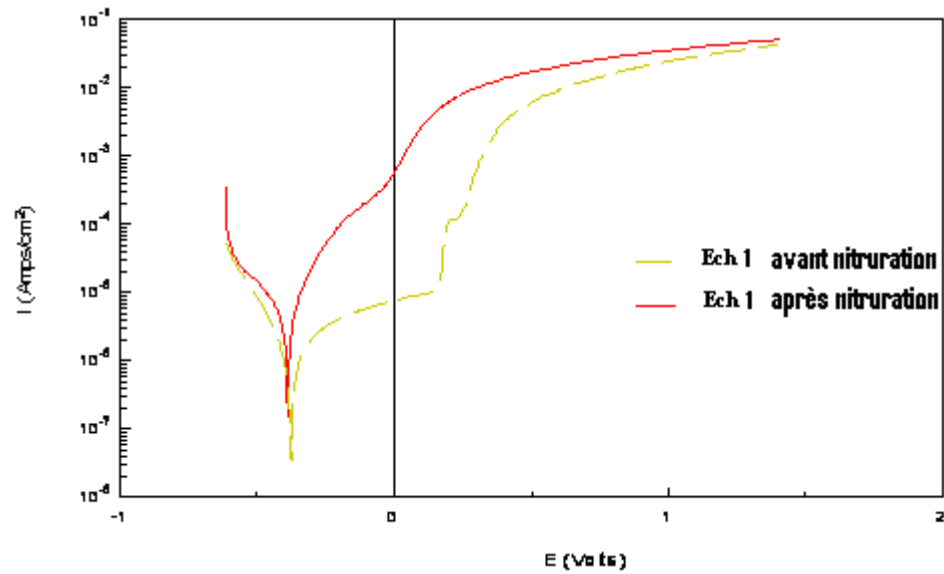
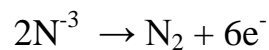


Figure IV.19 : Courbes de polarisation de l'échantillon 1 avant et après traitement de nitruration étudié dans la solution NaCl.

L'effet de la nitruration ne modifie en rien la partie cathodique des deux courbes de polarisation, en revanche la partie anodique ne subit pas le même comportement.

Concernant l'échantillon 1 revêtu par pulvérisation cathodique avant nitruration, l'allure de la partie anodique montre un accroissement continu du courant en fonction du potentiel. Pour  $E = 0.153$  Volt, on note une accélération brusque de la corrosion par piqûre. Par contre, l'allure de la partie de l'échantillon 1 après traitement de nitruration révèle une dissolution continue de l'élément de base du revêtement (azote) qui passe en solution en abandonnant sa charge négative suivant la réaction d'oxydation :



Les différents paramètres de corrosion déterminés conjointement à partir du logiciel de corrosion M353, de l'extrapolation des droites de Tafel et des courbes de polarisation linéaires sont regroupés dans le tableau IV.8.

Echantillons	$E_{\text{corr}}$ (Vol)	$i_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$V_{\text{cor}}$ (MPY)	$E_{\text{piq}}$ (Vol)
<b>Ech 1</b> revêtu	-0.374	6.93 E <sup>-7</sup>	0.2085	0.153
<b>Ech 1</b> revêtu et nitruré	-0.386	3.65E <sup>-7</sup>	0.0956	-

Tableau IV.8 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'échantillon 1 revêtu avant et après traitement de nitruration étudiés dans le milieu NaCl (9g/l, pH= 6.3 et T=37°C).

De ces résultats ressort les évaluations quantitatives suivantes :

1. La nitruration n'a pas d'influence notable sur le potentiel de corrosion qui reste pratiquement constant.
2. la nitruration a pour effet de diminuer la vitesse de corrosion de  $3.35E^{-7}$  à  $6.93E^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>.

#### II.4. Influence de la nature du milieu

Pour l'étude de l'effet du milieu de la tenue à la corrosion des échantillons nitrurés, nous avons utilisé deux types de milieux électrolytiques: NaCl (9g/l, pH= 6.3 et T= 37°C) et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M + NaCl 3.5% (pH= 0.2 et T=23°C).

Le comportement électrochimique de l'échantillon 1 revêtu et nitruré étudié dans les deux milieux NaCl (9g/l, pH= 6.3 et T= 37°C) et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M + NaCl 3.5% (pH= 0.2 et T=23°C) est traduit par les courbes de polarisation globales, représentées figure IV.20. Pour mieux comparer les comportements nous avons superposé les courbes sur le même graphe.

La partie anodique de la courbe de polarisation étudiée dans le milieu NaCl (9g/l, pH= 6.3 et T= 37°C) de l'échantillon 1 revêtu et nitruré (figure IV.20), montre un accroissement continu du courant en fonction du potentiel c'est à dire une dissolution continue de la couche de nitrure.

La courbe de polarisation étudié dans le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M + NaCl 3.5% (pH= 0.2 et T=23°C) du l'échantillon 1 revêtu et nitruré met en évidence une grande tenue à la corrosion. Après le potentiel de corrosion, on notera la réaction anodique dans laquelle le matériau commence à se corroder d'une manière accentuée jusqu'à un potentiel donné. Cette réaction est suivie par une résistance du matériau à la corrosion, qui se matérialise par la présence du palier de passivation. A partir d'un potentiel appelé potentiel de rupture ou de

transpassivation, le courant augmente d'une manière brusque et la corrosion s'accélère d'une manière progressive (dissolution continue de l'élément de couche nitrurée).

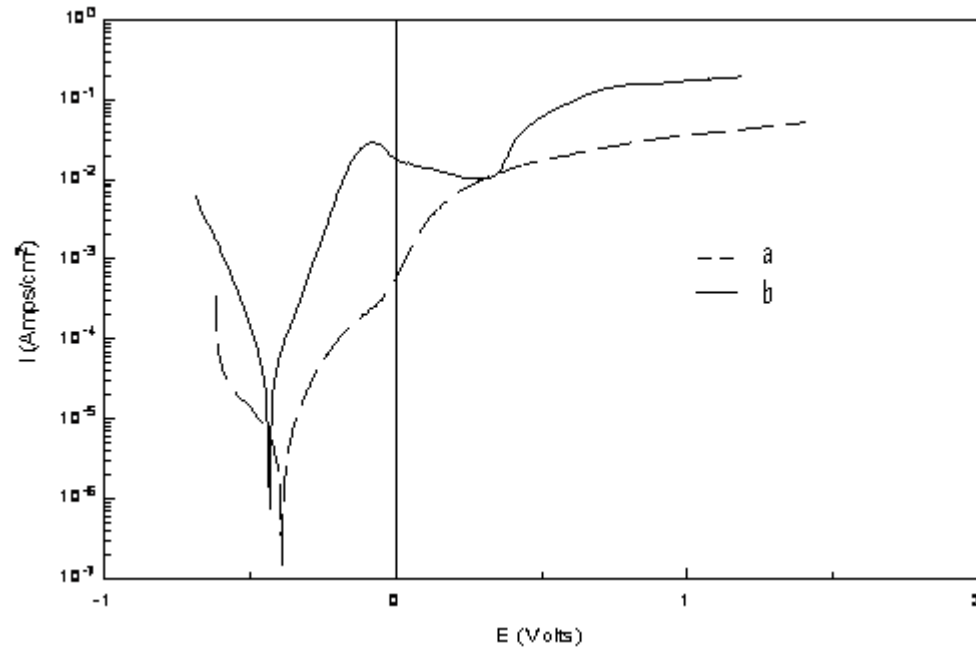


Figure IV.20 : Courbes de polarisation de l'échantillon 1 après nitruration : a) la solution NaCl (9g/l, pH=6.3 et T= 37°C) et b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>0.5M + NaCl 3.5% (pH= 0.2 et T=23°C).

Les paramètres de corrosion (potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  et courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$ ) sont présentés dans le tableau IV.9.

Milieu	$E_{\text{corr}}$ (Vol)	$i_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$V_{\text{cor}}$ (MPY)	$E_{\text{piq}}$ (Volt)
Solution (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> NaCl)	-0.431	3.44 E <sup>-7</sup>	10.35	0.344
NaCl (9g/l)	-0.386	3.65E <sup>-7</sup>	0.0956	-

Tableau IV.9 : Paramètres électrochimiques de corrosion de l'échantillon 1 revêtu et nitruré étudié dans deux milieux électrolytiques.

De ces résultats ressort les évaluations quantitatives suivantes :

1. Le changement du milieu n'a pas d'influence notable sur le potentiel de corrosion qui reste pratiquement constant.
2. Le courant de corrosion de l'échantillon nitruré est légèrement plus faible dans la solution (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaCl), par rapport à celui obtenu dans le milieu NaCl (9g/l).

3. La vitesse de corrosion mise en évidence dans le milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  de l'échantillon nitruré est nettement supérieure à celle du même échantillon étudié dans le milieu  $\text{NaCl}$  (9g/l).

**Références bibliographiques :**

- [1] L. COLOMBIER, J. HOCHMANN *Stainless and heat resisting steels* Edition Arnold LTD (1967).
- [2] U.R. EVANS *The mechanism of metals*, j 1. chem..soc(1927).Page 1020.
- [3] V.K.W. GRIPS, V.E. SELVI, H.C. BARSHILIA, K.S. RAJAM, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3461.
- [4] J. B. TALBO, R. A. ORIANI, J. M. DICARLO *j. electrochem. Soc* 132,7(1985).Page 56.
- [5] G. BERANGER, C. LE MAITRE *Revue de Métallurgie*, Décembre (1988).Page675.
- [6] W. KURZ, J. MERCIER, GZAMBILI *Corrosion et chie de la surface des métaux. Presses polytechnique et universitaires ROMANDE* Vol12 (1993).Page 67.
- [7] A. CONSTANT, G. HENRY, J. C. CHARBONNIE, *Principes de base des traitements thermiques, thermomécaniques et thermochimiques des aciers.*
- [8] N. SUUTALA, *Effect of solidification conditions on the solidification mode in austenitic stainless steels*, Metals Trans, 14A, (1983) P.251.
- [9] P. LACOMBE, B. BAROUX, G. BERANGER, *Les aciers inoxydables, Edition de Physique*, 1990
- [10] D. MUSTER. *Biomatériaux et biomateriels en chirurgies osseuses et dentaire* (1<sup>Er</sup> partie).Edition *Technique-Encyclopédie Médico-chirurgicale* (paris – France) 22-014-F-10 (1991) page58.
- [11] V. FOUQUET, APP. SURF. SC., 221 (2004) p. 248.
- [12] V. FOUQUET, SCRIPTA MATERIALIA 51 (2004) p. 899.
- [13] C. FERNANDEZ, Surf. Coat. Technol., vol 2, (2006) p22
- [14] T. KODAMA. J. R. AMBROSSE, *Corrosion* 33(1977), page 178.

## *CONCLUSION GENERALE*

## **CONCLUSION GENERALE**

L'objectif de cette étude, conduite selon une démarche purement expérimentale, est de fournir une connaissance des propriétés physico-chimiques et du comportement électrochimique des aciers inoxydables revêtus d'une couche de nitrures de titane.

Plusieurs voies ont été poursuivies:

1. Tout d'abord, l'obtention de revêtements en titane sur aciers inoxydables 304, par deux techniques PVD : la pulvérisation cathodique assistée par plasma et l'évaporation thermique sous vide.
2. Traitement de nitruration des couches obtenues par pulvérisation cathodique dans une atmosphère riche en azote à deux température 900°C et 500°C pendant 4 h, suivi d'un refroidissement lent dans le four.
3. Caractérisations physico-chimiques des couches synthétisées et traitées. Pour ce faire, la mise en œuvre d'une gamme de techniques de caractérisation par spectrométrie par fluorescence X (XRF), analyse par métallographie optique et électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse chimique par EDS et diffraction des Rayons X (DRX), a été indispensable.
4. Participer à une meilleure compréhension du comportement électrochimique des couches élaborées et nitrurées par l'étude de la résistance à la corrosion par piqûres dans deux types de milieux électrolytique : milieu physiologique simulé NaCl (9g/l) et une solution acide constituée de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et de NaCl.

Les premiers travaux menés consolidés par les résultats de ces différentes analyses ont confirmé un certains nombre de points, qui peuvent se résumer de la manière suivante :

1. L'utilisation des techniques PVD, pulvérisation cathodique assistée par plasma et évaporation thermique sous vide, a permis l'obtention de couches de titane d'épaisseurs appréciables. La présence du titane en surface après dépôt a été mise en évidence par des analyses qualitatives par EDS. Dans le cas des couches élaborées par pulvérisation cathodique assistée par plasma (couches plus épaisses), cette présence a été également confirmée par DRX.
2. Les couches de titane obtenues après dépôts sont parfaitement homogènes et continues. Toutefois, dans le cas des couches réalisées par pulvérisation cathodique assistée par plasma, ces dépôts présentent un aspect rugueux, contrairement aux dépôts obtenus par évaporation thermique sous vide, qui présentent un aspect lisse.
3. Les traitements de nitruration que nous avons réalisés ont permis la formation d'une couche blanche de morphologie typique de la couche de combinaison, qui sera composée d'après la bibliographie essentiellement de nitrures TiN et Ti<sub>2</sub>N.
  - La présence de l'azote en surface a été confirmée par la cartographie réalisée au MEB qui représente la dispersion des différents éléments en présence;
  - L'influence de la température sur la proportion et la morphologie de la couche de combinaison a été également mise en évidence. Une température basse (500°C) provoque la formation d'une couche de combinaison sous forme de lisière ségréguée aux joints de grains du titane. En revanche, une température plus élevée (900°C) conduit à la formation d'une couche de combinaison continue sur toute la surface de l'acier revêtu.
4. Par ailleurs, l'étude du comportement électrochimique de nos échantillons dans les deux milieux électrolytiques (physiologique NaCl et solution acide : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaCl), nous a permis d'évaluer et d'apprécier la résistance à la corrosion par piqûres des aciers inoxydables austénitiques revêtus et nitrurés. Dans leur état actuel, ces résultats permettent de distinguer un certains nombres de points:
  - Le meilleur comportement électrochimique est obtenu lorsque le dépôt de titane est nitruré ;
  - Les dépôts réalisés par évaporation thermique sous vide sont plus nobles que ceux réalisés par pulvérisation cathodique assistée par plasma.

Sur de nombreux points, le travail présenté constitue un premier apport à la compréhension des différents phénomènes rencontrés lors de la synthèse et nitruration de couches minces de titane. A ce jour, plusieurs voies méritent d'être envisagées:

- Sur le plan expérimental concernant la synthèse des couches de titane, des expérimentations complémentaires seront nécessaires afin de définir les conditions opératoires optimales permettant la maîtrise des conditions d'élaboration des couches tant pour le contrôle de la qualité (adhérence, uniformité...) que des épaisseurs.
- Sur le plan structural, des caractérisations complémentaires seraient certainement très fructueuses. Il s'agit de :
  - Spectroscopie Auger : étude de la topographie en surface, distribution et détermination des profils de concentration des éléments en surface;
  - Diffraction des RX à incidence rasante pour l'identification des phases présentes en surface;
  - Observations microscopiques détaillées par Microscopie électronique à balayage et à transmission sur les sections perpendiculaire à la direction de diffusion de l'azote.
- Investigation des paramètres de nitruration afin de déterminer les effets des différents paramètres à savoir, la température, le temps de traitement et la composition du mélange gazeux sur la microstructure, les propriétés mécaniques et le comportement à la corrosion électrochimique des couches de titane nitrurées.
- Explorer les propriétés mécaniques et tribologiques des couches de titane nitrurées (usure, dureté superficielle, frottement...).