

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR**  
**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA BEJAIA**  
**FACULTÉ DE TECHNOLOGIE**  
**DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE**

MEMOIRE

PRÉSENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

**MASTER**

FILIÈRE : GÉNIE MÉCANIQUE

SPÉCIALITÉ : GÉNIE DES MATÉRIAUX

PAR :

**ZERMANE ZAHIRA**

## Thème

---

Elaboration et caractérisation des couches protectrices hydrophobes de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  déposées sur des substrats de l'acier inoxydable 316L, par la voie sol-gel

---

Soutenu le 28/06/2018 devant le jury composé de:

Mr.	AMARI	Président
Mr.	KHERLFAOUI	Rapporteur
Mr.	YOUNES	Examineur

ANNÉE UNIVERSITAIRE 2017-2018

## *Remerciements*

*Je tiens tout d'abord à remercier Dieu qui m'a donné la santé, la volonté et le courage d'accomplir ce travail dans ces difficiles conditions.*

*Mes vifs remerciements vont à Mr Y.KHELFAOUI, mon promoteur, pour son aide, ses explications et suggestions pertinentes et pour avoir apporté tant de soins à la réalisation de ce mémoire.*

*Sans oublier Mr A.AYADI pour son aide et son encouragement, ses explications et suggestions pertinentes ses orientations tout au long de ce travail ainsi que Mr M.HAMIDOUCHE et Mr H.ATMANI pour leur encagement et l'équipe de laboratoire LMNM, unité de recherche, laboratoire chimique génie des procédés,*

*Je remercie également les membres de jury qui me font honneur en acceptant d'examiner et de juger mon travail. Mr. AMARI en tant que Président de jury, Mr. YOUNES en tant que examinateurs.*

*Que tous ceux qui ont contribué à ma formation trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.*

*Enfin, un merci tout particulier à tous ceux qui m'ont apporté leur soutien.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire aux personnes qui sont les plus chers :*

*A ma très chère mère, l'être le plus noble qui a sacrifiée les plus belles années de sa vie.*

*A mes sœurs*

*A mes frères*

*A mes meilleurs amis (FARID, ROUFEIDA, MERIEME).*

*A tous les membres de ma famille particulièrement mes cousines et cousins.*

*A tous les camarades de section matériaux pour l'ingénierie.*

**ZERMANE. Zahira**

# **Table des matières**

# Table des matières

**Introduction générale.....**

## **CHAPITRE I : Recherche bibliographique**

**I.1. Généralité sur les couches minces.....1**

**I.2. Méthodes de dépôts.....2**

**I .2.1. La techniques sol-gel.....2**

I.2.1.1. Le procédé sol-gel.....3

I.2.1.1.a. Centrifugation « Spin-coating ».....3

I.2.1.1.b. Trempage-retrait « Dip-coating ».....4

**I.2.2.Traitement thermique.....5**

**I.3 Acier inoxydable.....5**

I.3.1 Les principales nuances d'acier inoxydable.....6

I.3.2 Les type d'aciers inoxydables.....7

I.3.2.1 les aciers martensitiques.....7

I.3.2.2 Les aciers ferritiques.....7

I.3.2.3 Les aciers austénitiques.....7

I.3.2.4 Les aciers austino-ferritiques.....8

**I.4 Les oxydes binaires.....8**

**I.4.1 dioxyde de silicium.....8**

**I.4.2 Dioxyde de zircon.....9**

## **Chapitre II : technique expérimentale**

**II.1 Elaborations des échantillons.....10**

II.1 Choix de substrat.....11

**II.2 Les propriétés d'acier inoxydable 316 L.....12**

II.2.a Les propriétés physico-chimiques .....12

II.2.b Les propriétés mécaniques.....12

**II.3 Préparation métallographique.....12**

II.3.1 Découpage des échantillons.....12

II.3.2 Rectification .....12

# Table des matières

II.3.3 Polissage mécanique et nettoyage.....	13
<b>II.4 Préparation des solutions.....</b>	<b>13</b>
II.4.1 Matériaux utilisés .....	13
II.4.2 Moyens utilisés.....	13
<b>II.5 Méthodes expérimentales.....</b>	<b>14</b>
II.5.1 Synthèse de la solution $\text{SiO}_2$ .....	14
II.5.2 Synthèse de la solution $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .....	15
<b>II.6 Elaboration des couches .....</b>	<b>17</b>
<b>II.7 Les caractérisations des couches minces.....</b>	<b>19</b>
II.7.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	19
II.7.1.1 Principe.....	19
II.7.1.2 Le protocole : Elaboration des pastilles.....	19
II.7.1.3 L'appareil .....	20
<b>II.7.2 Profilomètre mécanique.....</b>	<b>20</b>
<b>II.7.3 Diffraction a rayon X (DRX) .....</b>	<b>21</b>
<b>II.7.4 L'angle de contact :.....</b>	<b>23</b>
<b>II.7.5 Micro-dureté :.....</b>	<b>23</b>
 <b>Chapitre III : résultats et discussions</b>	
<b>III.1 Résultat de FTIR .....</b>	<b>25</b>
<b>III.2 Résultat de profilometre mécanique.....</b>	<b>29</b>
<b>III.3 Résultat de DRX .....</b>	<b>33</b>
<b>III.4 L'angle de contact.....</b>	<b>35</b>
<b>III.5 Micro-dureté .....</b>	<b>36</b>
 <b>Conclusion</b>	

# Liste des tableaux

## Liste des tableaux

---

<b>Tableau I.1:</b> Tableau présente les propriétés des oxydes utilisés .....	9
<b>Tableau II.1:</b> la composition chimique d'acier inoxydable 316 L.....	11
<b>Tableau II.2:</b> Les propriétés physico-chimique d'un acier inoxydable .....	12
<b>Tableau II.3:</b> Les propriétés mécaniques d'un acier inoxydable.....	12
<b>Tableau III.1:</b> Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) pour chaque structure obtenue par spectro-infrarouge .....	26
<b>Tableau III.2:</b> Le profilometre des couches de $\text{SiO}_2$ .....	29
<b>Tableau III.3:</b> Le profilometre des couches de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .....	29
<b>Tableau III.4:</b> l'angle de contact .....	34



# Liste des figures

## Liste des figures

---

<b>Figure I.1</b> : Classification des procédés de dépôt de couches mince.....	3
<b>Figure I.2</b> : Schéma représentant le principe de sol-gel par trempage (dip-coating) pour la préparation de film mince.....	4
<b>Figure I.3</b> : Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait) .....	5
<b>Figure I.4</b> : Influence de traitement thermique sur la porosité des couches minces.....	5
<b>Figure II.1</b> :L'organigramme expérimental .....	10
<b>Figure II.2</b> : Dispositif de préparation de solution silice.....	14
<b>Figure II.3</b> : Etapes suivies pour la préparation de la solution SiO <sub>2</sub> .....	15
<b>Figure II.4</b> : Dispositif de préparation de solution silice-zircone.....	15
<b>Figure II.5</b> : Etapes suivies pour la préparation de la solution SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> .....	16
<b>Figure II.6</b> : Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait).....	17
<b>Figure II.7</b> : les organigrammes d'élaborations des couches minces .....	18
<b>Figure II.8</b> : l'étuve 30-500°C.....	18
<b>Figure II.9</b> : four 30-3000°C.....	18
<b>Figure II.10</b> : L'élaboration des pastilles de KBr.....	20
<b>Figure II.11</b> : spectromètre IRaffinity-1S.....	20
<b>Figure II.12</b> : Principe de mesure d'une épaisseur par profilomètre.....	21
<b>Figure II.13</b> : Profilomètre mécanique kla /tencor D-500.....	21
<b>Figure II.14</b> : Principe de diffraction de rayons X.....	22
<b>Figure II.15</b> : Diffractomètre de type X'PertPANalytical.....	22
<b>Figure II.16</b> : Machine a mesuré l'angle de contact.....	23
<b>Figure II.17</b> : Microduromètre utilisé Zwick/Roell.....	24
<b>Figure III.1</b> : spectre de transmission infrarouge de solution silice SiO <sub>2</sub> .....	25
<b>Figure III.2</b> : spectre de transmission infrarouge de solution silice-zircone SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> . .....	26
<b>Figure III.3</b> : spectre de transmission infrarouge de poudre silice SiO <sub>2</sub> .....	27
<b>Figure III.4</b> :spectre de transmission infrarouge de poudre silice-zircone SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> . .....	28
<b>Figure III.5</b> : Profils de rugosité de la couche silice traité a température 300°C. ....	30
<b>Figure III.6</b> : Profils de rugosité de la couche Silice-zircone de deux (02) dépôt.....	30
<b>Figure III.7</b> : Profils de rugosité de la couche silice a Vi=18 cm/min a température 300°C .....	31

## Liste des figures

---

<b>Figure II.8</b> : Profils de rugosité $r$ de la couche silice-zircone a température 400.....	31
<b>Figure II.9</b> : Profils de rugosité de la couche silice a $V_i = 30\text{cm/min}$ , $T=500^\circ\text{C}$ .....	32
<b>Figure III.10</b> : Spectre DRX de la poudre $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ recuite pendant 1h traité a différents températures .....	33
<b>Figure III.11</b> : dépôt de goutte sur une surface d'une couche mince.....	34
<b>Figure III.12</b> : Courbe représentant la micro-dureté des couches de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ traité sous différent température en fonction de la profondeur en $\mu\text{m}$ .....	37

# **Introduction générale**

## **Introduction :**

Le choix dans l'utilisation des matériaux dépend de plusieurs critères dont les caractéristiques mécaniques (limite élastique, masse, dureté, résilience,...), les caractéristiques physico-chimiques (comportement à la corrosion, vieillissement,...), les caractéristiques de mise en œuvre (usinabilité, soudabilité, trempabilité,...), et les caractéristiques économiques (prix, disponibilité, expérience industrielle, compatibilité avec l'environnement,...). On distingue 4 grandes classes de matériaux solides très utilisés à une grande échelle industrielle, les matériaux métalliques, les polymères, les céramiques et les composites.

Tout progrès technologique important est souvent lié au développement de matériaux dotés de propriétés améliorées ou de nouveaux matériaux. Dans cette perspective, l'amélioration des propriétés de surface par le biais de dépôts de couches minces occupent une place importante dans l'industrie automobile, l'aéronautique, l'agriculture, la médecine, le conditionnement alimentaire.

L'acier inoxydable austénitique AISI 316L a une résistance acceptable à la corrosion, en raison de la formation d'une couche d'oxyde passive sur sa surface. Il est souvent utilisé dans l'industrie des implants orthopédiques, pour son bas prix de revient, pour sa facilité de fabrication et d'usinage, et pour sa biocompatibilité mais a l'inconvénient d'avoir une faible résistance aux différents type d'usure. Cependant, pour des applications à long-terme, l'acier inoxydable AISI 316L est fortement exposé au craquage du film passif est libère ainsi des ions métalliques qui vont aller provoquer l'amorçage de la corrosion par piqûres au niveau de la surface. Ainsi, un traitement de surface par dépôt d'un film sur ces aciers s'impose.

La plupart des chercheurs dans le domaine proposent le recouvrement de la surface de l'acier inoxydable 316L par le biais des traitements de surface. Ce recouvrement consiste en un dépôt de couches minces qui peut jouer un rôle passif de barrière à la corrosion tout en jouant un rôle majeur du très bon comportement en terme de résistance à l'usure.

Afin de participer à chercher une solution pour améliorer les propriétés de surfaces de l'acier inoxydables AISI 316L que nous avons utilisé comme substrat dans notre étude, notre choix s'est porté sur le dépôt de couches minces par la méthode sol-gel du Si et du Zr à partir de la synthèse des solutions SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

En plus d'une introduction générale, l'agencement de ce travail de mémoire est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à l'étude bibliographique, nous ferons un rappel des généralités sur les d'aciers inoxydables et leur propriétés. Ensuite nous aborderons des différentes techniques de dépôts de couches minces plus particulièrement la méthode sol-gel.

Le deuxième chapitre sera dédié aux différentes techniques expérimentales. Des analyses par diffraction des rayons X, spectroscopie FTIR, angle de contact, profilomètre et microdureté.

Dans le dernier chapitre, nous discuterons des différents résultats expérimentaux obtenus lors de nos différents essais et caractérisations.

En fin, une conclusion générale sera donnée à la fin de ce mémoire avec les références bibliographiques et perspectives.

# **Chapitre I**

## **Recherche bibliographique**

# Chapitre I: Recherche bibliographique

---

## I.1. Généralité sur les couches minces :

Les couches minces présentent un intérêt important dans le domaine industriel, c'est une technique qui permet de déposer un film mince de matériau sur un substrat ou sur des couches déposées antérieurement, l'élaboration des revêtements sur des matériaux massifs prévient leur dégradation, quelque soit l'origine chimique (corrosion) ou physique (usure)

Cette technique est utilisée souvent pour des applications diverses :

- L'optique ex : les couches réfléchissantes (miroirs) et antireflets, le développement des capteurs de rayonnements ;
- Domaine électrique ex : les couches conductrices métalliques ;
- La mécanique ex : les outils de coupe ;
- La chimie ex : les couches protectrices et la tenue à la corrosion par la création d'un film étanche ;
- Thermique ex : l'utilisation d'une couche barrière thermique (TBC).

Les couches formées sur le matériau possèdent des propriétés physicochimiques différentes qui sont liées à l'interaction entre le matériau et le substrat lors de l'élaboration du film

Les méthodes de dépôt de couche mince comportent trois éléments essentiels :

- Une source : le matériau à déposer est concentré dans un creuset, plaque métallique,.... etc.
- Un substrat : la pièce à revêtir, c'est ici qui intervient le phénomène de condensation.
- Un milieu : l'espace compris entre la source et le substrat ; c'est le siège du phénomène de transfert de la matière, cela peut être le siège de réaction chimique intervenant entre les atomes du matériau à déposer et un gaz réactif [1].

Les différentes techniques de dépôt de couches minces sont : les méthodes d'évaporation, la pulvérisation et le processus sol-gel, ce dernier est reconnu comme étant l'une des méthodes les plus utilisées à cause de sa simplicité et sa performance en termes de qualité. [2]

# Chapitre I: Recherche bibliographique

## I.2. Méthodes de dépôts

Plusieurs méthodes sont utilisées pour l'élaboration et la croissance des couches minces.

Ces méthodes sont, en général, classées en deux grandes familles distinctes:

- PVD (physical vapor deposition)
- CVD (chimical vapor deposition)

Chacune de ces familles possède une variété importante de sous-familles en constante évolution depuis quelques années.

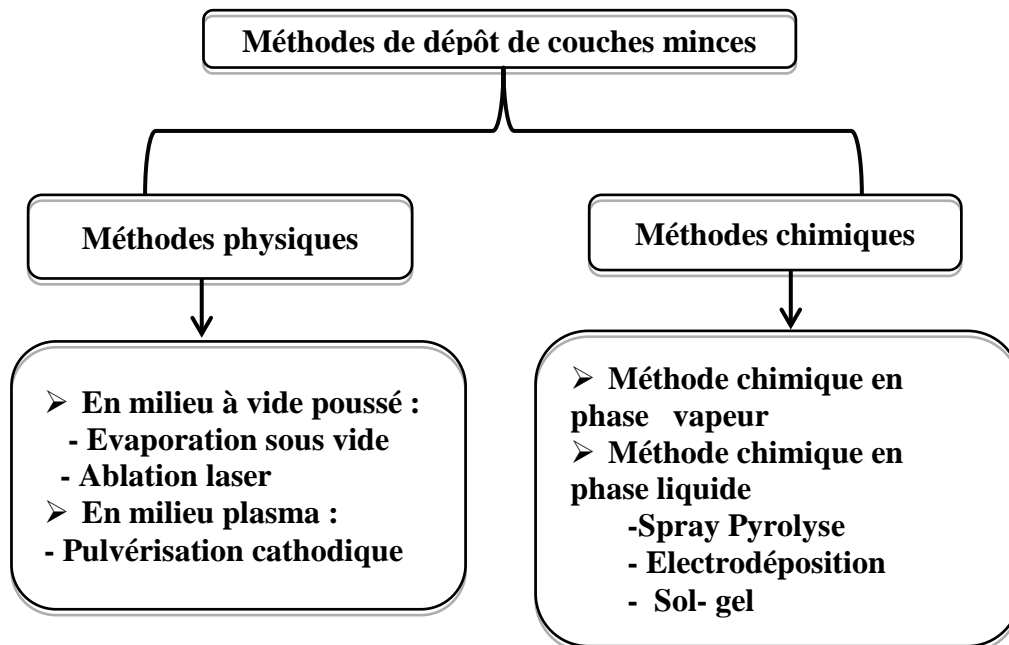


Figure I.1 : Classification des procédés de dépôt de couches mince

### I.2.1. La techniques sol-gel :

Le procédé sol-gel est apparu un peu avant le 20ème siècle comme une nouvelle méthode de synthèse chimique du verre. Il permet par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température. Ce procédé a été élargi à divers matériaux non vitreux [3].

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration des matériaux synthétisée (verres, céramiques composés hybrides) à partir des précurseurs en solution, sont domaines d'application est vaste, il est utilisée dans l'encapsulation et conception des matériaux hyper-poreux, mais dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application.



# Chapitre I: Recherche bibliographique

---

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ».brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères et des petites macromolécules dispersé stablement. A la suite, l'évolution de ce « sol » est effectuer par des réaction chimiques, en un réseau a viscosité infini appelé « gel ».l'idée de base de procédé sol-gel est le suivant :un mélange des précurseurs en phase liquide qui se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation (hydrolyse et condensation) a basse température, ces derniers conditions fait appelé ce procédé « chimie douce ».

## I.2.1.1. Le procédé sol-gel :

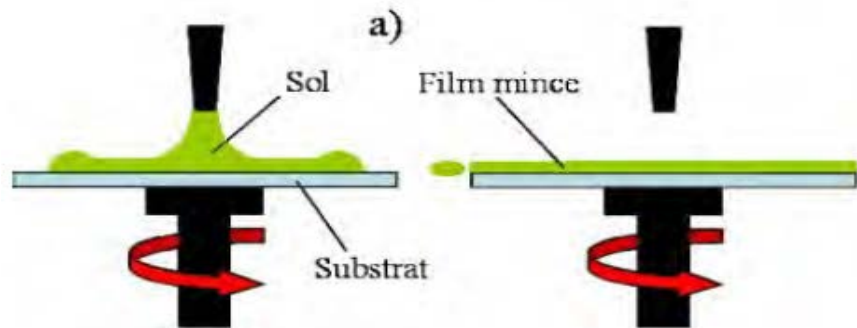
La voie sol-gel permet l'élaboration des couches minces possédant un épaisseur compris entre quelques nm et  $\mu\text{m}$ . Plusieurs techniques ont été développées pour le dépôt de couches minces sur un substrat donné (acier, verre, polymère,...). Le choix de la technique dépend des caractéristiques du substrat tel que sa géométrie ou sa taille ainsi que les propriétés géométriques qu'on veut donner à la couche mince et les propriétés de la solution (viscosité. Nous allons passer en revue les plus couramment utilisées :

### I.2.1.1.a. Centrifugation « Spin-coating » :

La technique « spin-coating ». Consiste à verser le sol sur un substrat plan dont les dimensions sont de l'ordre du centimètre carré mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge et l'épaisseur du dépôt est contrôlée par la fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt, La préparation d'une couche passe donc par quatre phases essentielles :

- **Le dépôt de la solution sur le substrat.**
- **L'accélération** : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
- **La rotation uniforme** : cette phase permet l'écoulement de sol sous forme de gouttelettes vers l'extérieur de substrat et la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme.
- **L'évaporation** : durant cette étape, l'évaporation des solvants les plus volatils ce qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

# Chapitre I: Recherche bibliographique



**Figure I.2:** Schéma représentant le principe de sol-gel par trempage (dip-coating) pour la préparation de film mince [4].

Cette technique a l'avantage de contrôler l'épaisseur déposés qui dépend de différents paramètres comme le montre la relation empirique :

$$e = C \left( \frac{3\eta V_e}{2\rho\omega^2} \right) [5]$$

$e$  : L'épaisseur de film

$\eta$  : La viscosité de la solution de dépôt

$C$  : Constante empirique

$\rho$  : La masse volumique

$\omega$  : La vitesse de rotation

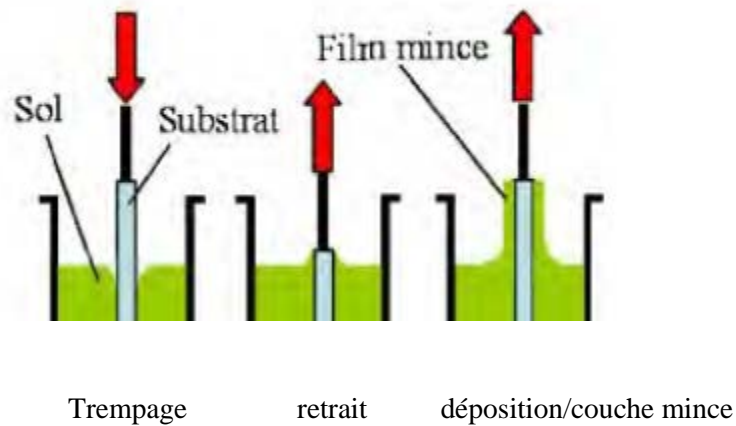
$V_e$  : La vitesse d'évaporation

## I.2.1.1.b. Trempage-retrait « Dip-coating »

### Principe :

Dip-coating consiste à immerger verticalement le substrat dans le sol avec une lente vitesse (cm/min) et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables, pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme.

# Chapitre I: Recherche bibliographique

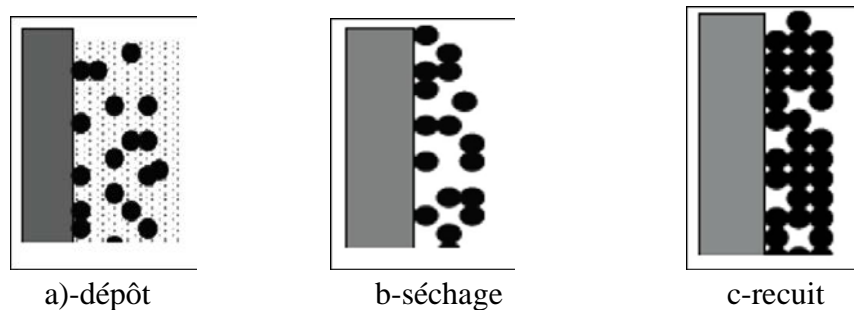


**Figure I. 3:** Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait) [4].

## I.2.2. Traitement thermique

La formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit.

Le séchage a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant (alcool). Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film céramique dense. Ces deux opérations, nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés [6].



**Figure I.4:** Influence de traitement thermique sur la porosité des couches minces [6].

## I.3 Acier inoxydable:

Les aciers inoxydables, couramment appelé inox, il est utilisé dans différent domaines : chimie, transport, industrie mécanique...etc., ces aciers sont des alliages composés de fer et de carbone

# Chapitre I: Recherche bibliographique

---

avec la présence de <10,5 % de chrome qui lui confère des propriétés importante de résistance à la corrosion.

L'acier inoxydable est protégé par une couche fine, invisible, adhérente et compacte, elle forme une barrière séparent l'acier de son milieu, est appelée « couche passive ». Grace à cette couche protectrice le processus d'oxydation (la formation des rouille) est tellement retardé par contre un acier ordinaire peut rouiller ou se corrode car la couche d'oxyde est poreuse [7].

La résistance de ces aciers ne limite pas au milieu aqueux (l'eau) sont résistant dans d'autre milieu dits agressif comme la pétrochimie, si pour cela ils jouent un grand rôle ou la corrosion n'est pas admissible pour des raisons techniques, esthétiques ou médicales exemple l'industrie alimentaire ,l'appareillage médicale, ....etc.

## I.3.1 Les principales nuances d'acier inoxydable:

Pour être classé dans la catégorie inoxydable, un acier doit contenir au moins 10,5 % de chrome (Norme EN 10020), Les normes les plus courants :

- X2CrNi18-10 (AISI 304L) : C : 0,02 %, Cr : 17 à 19 %, Ni : 9 à 11 %, utilisé pour réalisations des ouvrage tout qualité ;
- X2CrNiMo17-12 (AISI 316L) : C : 0,02 %, Cr : 16-18 %, Ni : 11-13 %, Mo (molybdène) : 2%, utilisé dans les industries chimiques, pharmaceutique, agro-alimentaire et aussi intensément en milieu nautique ;
- X8Cr17 (AISI 430) : C : 0,08 %, Cr : 16-18 %, utilisé dans les articles de ménage, électroménager, les éviers ;
- X6CrTi12 (AISI 409) : C : 0,06 %, Cr : 11-13 %, Ti (titane), utilisés dans les échappements automobiles, fourneaux, etc.
- La plus pars des aciers inoxydable utilises sont conformes par des normes :
  - Européennes (norme EN 10088 en particulier) ;
  - Américaines (normes de l'ASTM) ; L signifie low carbon (bas carbone), H signifie High carbon (Haut carbone).

Les normes d'autres pays existent également mais sont peu connues internationalement [8].

# Chapitre I: Recherche bibliographique

---

## **I.3.2 Les types d'aciers inoxydables :**

Pour des meilleurs propriétés mécaniques et une bonne résistance à la corrosion, on consiste à ajouter, plus du chrome et d'autres éléments d'alliage comme le nickel qui améliore la ductilité, le molybdène et le titane qui améliorent de stabilité de l'alliage pour des haut température ,le cuivre....etc. selon la méthode d'allier et suivant la teneur en élément d'alliage ,différent phase structurel peuvent être créé et on distingue les quatre familles d'aciers inoxydables suivantes :

### **I.3.2.1 les aciers martensitiques :**

Ils sont utilisés lorsque les caractéristiques de résistance mécanique sont importantes. Les plus courants titrent 13 % de chrome avec au moins 0,08 % de carbone. D'autres nuances sont plus chargées en additions, avec éventuellement un faible pourcentage de nickel. Exemples : X20Cr13, X46Cr13, X29CrS13 [9].

### **I.3.2.2 Les aciers ferritiques :**

Ils ne prennent pas la trempe. On trouve dans cette catégorie des aciers réfractaires à haute teneur en chrome (jusqu'à 27 %), particulièrement intéressants en présence de soufre. Les aciers ferritiques sont parfois utilisés comme barrière de résistance à la corrosion (tôles plaquées, tôle revêtues...) des parois d'équipements sous pression en acier utilisés dans les industries pétrochimique et chimique. Ces aciers sont souvent utilisés en lieu et place des aciers austénitiques pour la réalisation d'ustensiles de cuisine bon marché et de qualité médiocre (plats et couteaux par exemple). Exemples : X6Cr17 [9].

### **I.3.2.3 Les aciers austénitiques :**

Ce sont de loin les plus nombreux, en raison de leur résistance chimique très élevée, de leur ductilité comparable à celle du cuivre, et leurs caractéristiques mécaniques élevées. Les teneurs en éléments d'addition sont d'environ 18 % de chrome et 10 % de nickel. La teneur en carbone est très basse et leur stabilité peut être améliorée par des éléments tels que le titane ou le niobium. De par leur excellente ductilité, ces aciers ont aussi un domaine d'utilisation aux basses températures

# Chapitre I: Recherche bibliographique

---

(jusqu'à moins 200 °C) et sont en compétition avec les alliages légers et l'acier à 9 % de nickel pour la réalisation d'équipements destinés à la cryogénie. Exemples : X2CrNi18-9 [9].

## **I.3.2.4 Les aciers austino-ferritiques:**

Ils ont des propriétés de résistance à la corrosion inter-granulaire remarquables. Ils ont un comportement mécanique semblable aux aciers de construction. La transformation liquide / solide se traduit par une solidification en phase ferritique (ferrite delta) puis d'une seconde transformation, à l'état solide, en austénite. Ils devraient donc, en conséquence, être dénommés aciers ferrito-austénitiques. Le simple fait de désigner correctement ces aciers permet de tout de suite comprendre qu'un refroidissement lent, pendant le soudage, permettra à un maximum de phase ferritique de se transformer en phase austénitique et réciproquement, un refroidissement rapide aboutira à un gel de la ferrite laissant peu de possibilités à la transformation austénitique. Exemple : X2CrNiN23-4. [9]

## **I.4 Les oxydes binaires :**

Sont des oxydes c'est à dire une liaison entre un atome de Si ou Zr et 2 atomes d'oxygène, pour former la molécule d'oxyde à l'échelle atomique moins que le nano.

### **I.4.1 dioxyde de silicium :**

Le dioxyde de silicium est le composé chimique de formule  $\text{SiO}_2$ , c'est un minéral très abondant dans l'écorce terrestre (55% en masse). La majorité de la silice naturelle est cristalline. On la trouve sous des formes très variées comme par exemple le quartz, la trydimite, la cristobalite, ou synthétique. La silice est constituée d'un réseau tridimensionnel d'atomes de silicium dans un environnement tétraédrique liés entre eux par des ponts de type siloxane (Si-O-Si) avec en surface des groupements hydroxyle appelés silanols Si-OH. Selon les méthodes de synthèse, elle peut se présenter sous des formes très variées (comme les fibres, les sols, les gels, les particules....) qui permettent l'accès à un grand nombre d'applications. On la retrouve en tant que matériaux de structure pour améliorer les propriétés mécaniques, en tant que support de catalyseurs], comme agent de séparation en chromatographie ou encore comme matériau fonctionnalisé lorsque les

# Chapitre I: Recherche bibliographique

silanols de surface réagissent avec une molécule donnée en particulier pour des applications biologique [10].

## I.4.2 Dioxyde de zircon :

C'est un composé inorganique du zirconium de formule  $ZrO_2$ . Ce matériau est une céramique technique d'aspect opaque appelé CZ (cubique zirconia), il est utilisé pour imiter le diamant par exemple pour des pièces de frottement, sous sa forme tétragonal, l'oxyde de zirconium est un matériau a vocation mécanique, cette évolution cristallographique lui confère une dureté très élevé (1200 HV) ainsi qu'une bonne résistance aux sollicitations mécanique [12].

Les caractéristiques des oxydes utilisés sont motionné dans le tableau suivant [10]:

**Figure I.1:** tableau présente les propriétés des oxydes utilisés [12] [13].

ormule brute	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
Masse molaire	123,22 g/mol	60,0843
T°C de fusion	2715°C	1050°C
Solubilité	1mg.l <sup>-1</sup>	/////
Masse volumique	5,89g.cm <sup>-3</sup>	2,2g.cm <sup>-3</sup>
Indice de réfraction	n=1,96	1,40

## **Chapitre II**

# **Matériaux et techniques expérimentales**

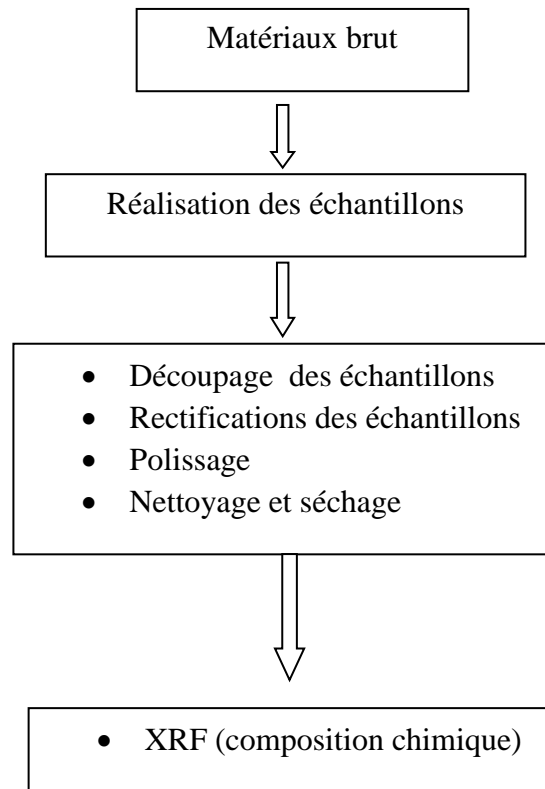


## Chapitre II : Techniques expérimental

---

### II.1 Elaborations des échantillons :

La procédure d'élaboration des échantillons est présentée dans l'organigramme ci-dessous :



**Figure II.1 : L'organigramme expérimental**

## Chapitre II : Techniques expérimental

---

### II.1.1 Choix de substrat

L'acier utilisé dans notre dépôt c'est l'acier inoxydable 316L d'où les caractéristiques sont mentionnées dans les tableaux ci-dessous :

#### Fiche technique [13]:

- **Normalisation :**

AISI 316L

DIN 1.4404

AFNOR X2 Cr Ni Mo 17 12 2

- **Caractéristiques :**

C'est un Acier inoxydable austénitique, amagnétique a une bonne résistance a la corrosion. Recommande pour les sites industriels, alimentaires, pharmaceutiques... et les zones côtières. Il présente une microstructure homogène. Cette acier déforme facilement à froid (pliage, étampage, emboutissage) est apte aux traitements galvaniques ainsi qu'aux dépôts chimiques et physiques.

- **Composition :**

On a caractérisé la composition chimique de l'acier 316L par XRF au niveau de l'unité de recherche Sétif-1 :

**Tableau II.1:** la composition chimique d'acier inoxydable 316 L.

Elément	Fe	C	Mn	P	Si	Cr	Ni	Cu	Mo
%	67.4	<0,03	1,92	0.0319	0.434	17.5	9.81	0.381	2.12

## Chapitre II : Techniques expérimental

### II.1.2 Les propriétés d'acier inoxydable 316 L.

#### II.1.2.a Les propriétés physico-chimiques :

Tableau II.2 : les propriétés physico-chimique d'un acier inoxydable [14]

L'acier	Densité (kg/m <sup>3</sup> )	Module D'élasticité (GPa)	Développement thermique (μm/m/°C)			Conductivité thermique (W/m.K)		Chaleur précis (J/kg.K)	Résistance électrique (nΩ.m)
			0-100 °C	0-315 °C	0-538 °C	A 100 °C	A 500 °C		
316L	8000	193	15,9	16,2	17,5	13,3	21,5	500	740

#### II.1.2.b Les propriétés mécaniques :

Tableau II. 3: les propriétés mécaniques d'un acier inoxydable [15]

L'acier	Re MPA	Re 0,2% MPA	Allongement (%) en 50mm)	Dureté HR MAX	Dureté HB MAX
316L	485	170	40	90	217

### II.1.3 Préparation métallographique :

Le substrat est un acier de nuance AFNOR X2 Cr Ni Mo 17 12 2 avec une concentration d'environ 0,03% en masse de carbone (d'après la norme d'AFNOR).

#### II.1.3.1 Découpage des échantillons :

Les substrats sont découpés sous forme de petits rectangles de longueur de 30 mm, de largeur de 15mm, à l'aide d'une poinçonneuse manuelle

#### II.1.3.2 Rectification :

L'objectif de cette opération est d'obtenir des surfaces planes. Pour cela on utilise un laiton pour les biens planifiés.

## Chapitre II : Techniques expérimental

---

### II.1.3.3 Polissage mécanique et nettoyage :

L'objectif de cette opération est d'obtenir une surface réfléchissante et prête au dépôt des couches minces.

- **Polissage préparatoire :**

le polissage préparatoire s'effectue à l'aide d'une série de papiers abrasif, F220, F500, F800, F1200, F2400 montés sur une roue tournante à une vitesse constante de 600 tr/min. En prenant soin de renouveler le papier très fréquemment afin d'obtenir une bonne qualité de surface.

- **Polissage de finition :**

Pour cela, on a utilisé un papier abrasif de fraction F4000, pour obtenir une surface bien polie (aspect miroir), Il est conseillé de bien nettoyer les surfaces après chaque changement des papiers par l'eau pour dégager les résidus de l'abrasif et à la fin rinçage par l'éthanol avec le coton.

### II.1.4 Préparation des solutions

- ✓ Synthétiser la solution et mener des séries de dépôt, de couches minces, à l'aide d'un appareillage réalisé au sein du laboratoire.
- ✓ caractériser les performances structurales et optiques des couches minces de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  déposées (DRX, FTIR, l'angle de contact, profilometre mécanique, micro-dureté,...)
- ✓ Optimiser les conditions de synthèse et de travail. Pour cela, nous avons étudié l'influence des paramètres suivants : la température de recuit et la vitesse de tirage, la différence entre les dépôts de silice et silice-zircone.

#### II.1.4.1 Matériaux utilisés

Les matériaux utilisés dans le cadre de ce travail sont :

- ✓ L'acier 316L, utilisées comme substrat.
- ✓ Le Tétraéthoxysilane (TEOS), l'éthanol (EtOH), l'acide chlorhydrique HCl (0,1N), le methyltriéthoxysilane (MTES) et l'oxyde de zircone ( $\text{ZrO}_2$ ), utilisés pour la synthèse des couches de silice et silice-zircone.

#### II.1.4.2 Moyens utilisés

- ✓ Bêchers, balance électrique, Agitateur magnétique, réfrigèrent, Thermorégulateur : pour la préparation de la solution.
- ✓ Dispositif de dépôt: utilisée pour le trempage tirage de l'échantillon.

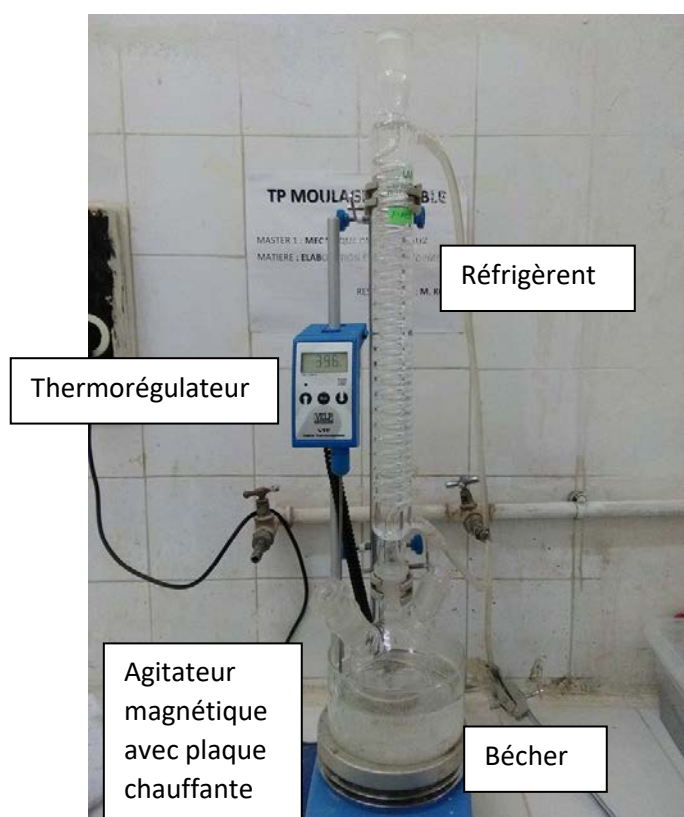
## Chapitre II : Techniques expérimental

- ✓ Etuve électrique : utilisée pour le séchage des échantillons.
- ✓ Four programmable : utilisé pour réaliser le recuit de la couche déposée sur les plaques des verres.

### II.1.5 Méthodes expérimentales

#### II.1.5.1 Synthèse de la solution silice $\text{SiO}_2$ :

Le dispositif utilisé pour la synthèse du sol de  $\text{SiO}_2$  est schématisé dans la figure II. 1 :

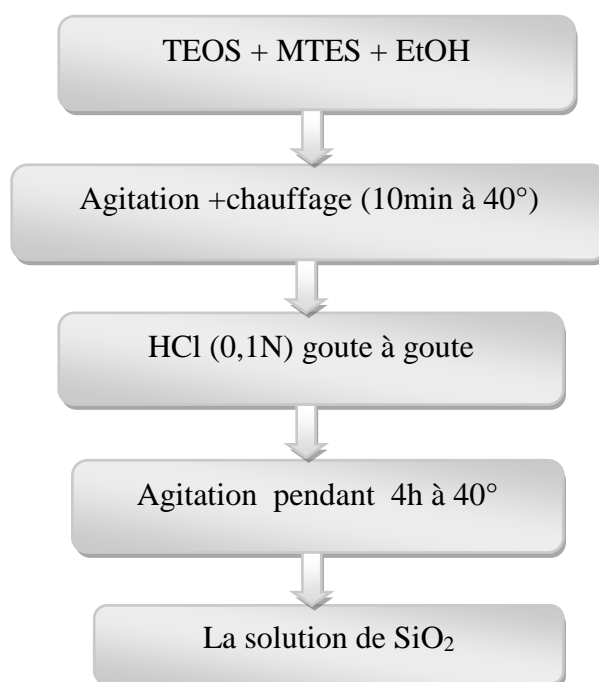


**Figure II.1:** Dispositif de préparation de solution (1) silice

La solution (organique) sol-gel est préparée en ajoutant deux précurseurs de  $\text{SiO}_2$  connus tétra-éthyle-ortho-silicate (TEOS) de formule  $(\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4)$ , et le methyltriethoxysilane (MTES) de formule  $(\text{CH}_3\text{-Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3)$ . La procédure de préparation inclut la dissolution de l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) comme dissolvant suivi de l'ajout de l'acide chlorhydrique (HCl) permettant de contrôler les réactions de polymérisation. La solution a été mise sous reflux pendant quatre heures à  $40^\circ\text{C}$ . La solution finale obtenue est transparente et légèrement visqueuse. Elle reste stable plus de deux mois, stockée à la température ambiante.

## Chapitre II : Techniques expérimental

La procédure utilisée pour la préparation de la solution sol-gel est résumée dans la figure II.2. [1]



**Figure II.2 :** Etapes suivies pour la préparation de la solution SiO<sub>2</sub> .

### II.1.5.2 Synthèse de la solution silice-zircone SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> :

Le dispositif utilisé pour la synthèse du sol de SiO<sub>2</sub> est schématisé dans la figure II. 1 :

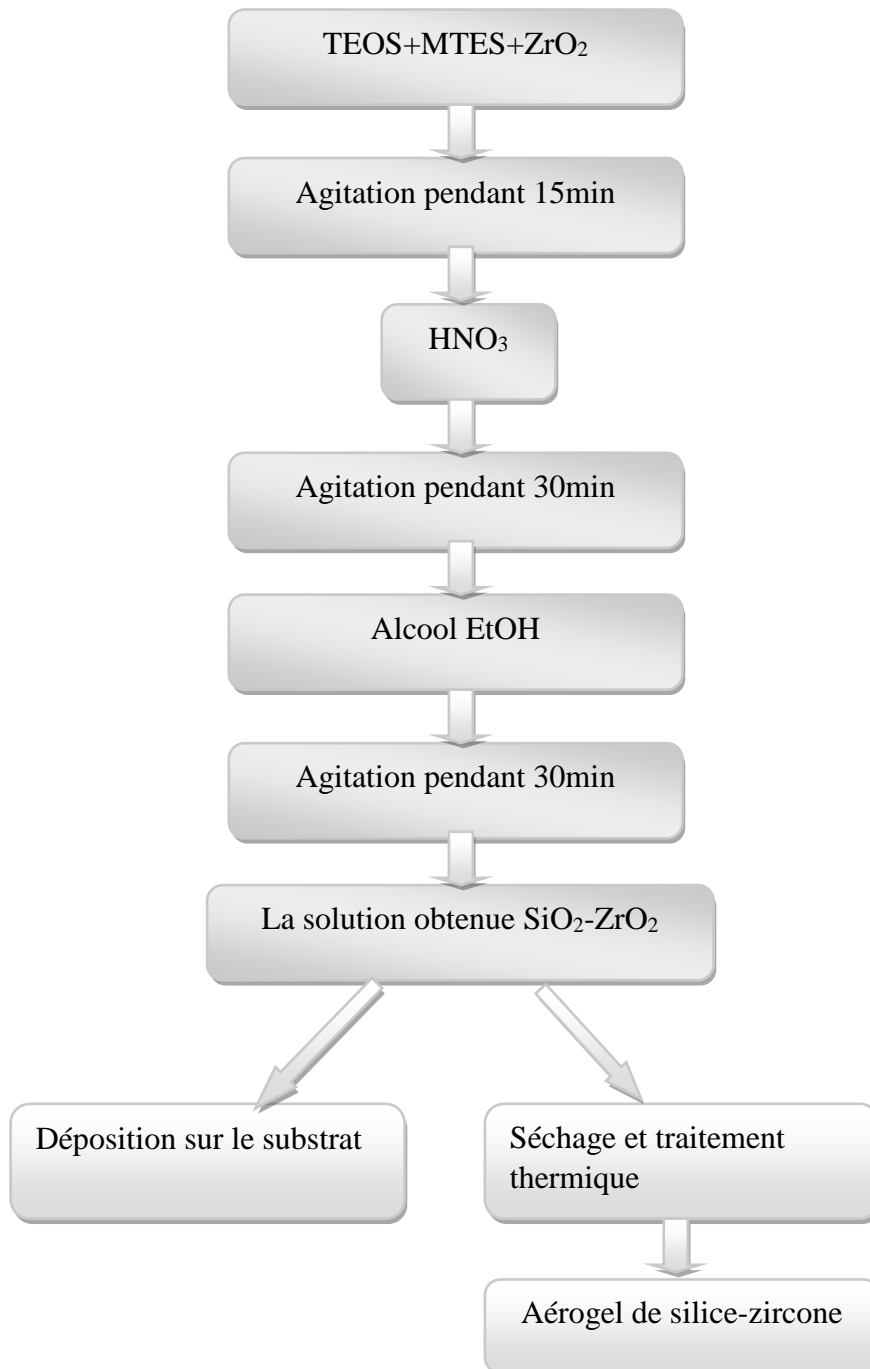


**Figure II.3:** Dispositif de préparation de solution (2) silice-zircone

La solution sol-gel est préparée en ajoutant deux précurseurs de SiO<sub>2</sub> connus tétraéthyle-orthosilicate (TEOS) de formule (Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>4</sub>), et le methyltriéthoxysilane (MTES) de formule (CH<sub>3</sub>-Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>3</sub>) et l'oxyde de zircone de formule (ZrO<sub>2</sub>). La procédure de

## Chapitre II : Techniques expérimental

préparation inclut la dissolution de l'éthanol ( $C_2H_5OH$ ) comme dissolvant suivi de l'ajout de l'acide chlorhydrique (HCl) permettant de contrôler les réactions de polymérisation (accélération des réactions). La solution a été mise en agitation pendant 1h et 40min a température ambiante  $26^{\circ}C$ . La solution finale obtenue est transparente et légèrement visqueuse. La procédure utilisée pour la préparation de la solution2 sol-gel est résumée dans la figure II.2

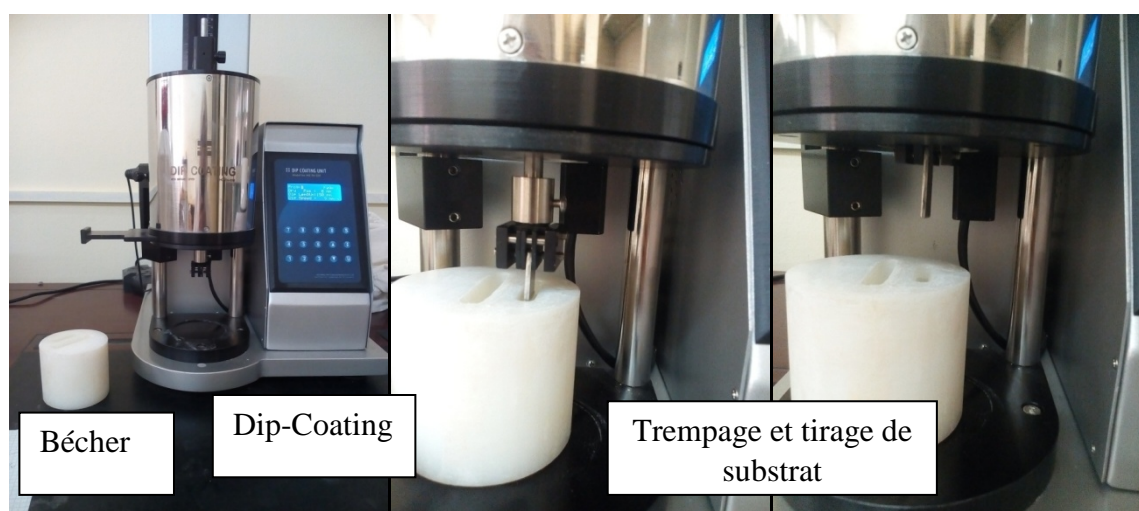


**Figure II.4:** Etapes suivies pour la préparation de la solution  $SiO_2-ZrO_2$ .

### II.6 Elaboration des couches :

Le dépôt des couches minces des deux solutions  $\text{SiO}_2$  et  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  a été réalisés au niveau de laboratoire LMNM, Sétif-1. la couche déposé sur la surface de substrat s'effectue par l'immersion de substrat dans la solution(le dispositif d'immersion est composé d'un béccher contenant la solution à déposer ) sous une vitesse lente et bien contrôlé (cm/min), après le tirage, le solvant évapore ,ensuite y'aura un drainage du liquide en excès et polymérisation du dépôt, à un film xérogel (gel contenant encore du solvant).

La procédure d'élaboration des couches minces du dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  et dioxyde de silicium-dioxyde de zircone  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  sont présenté dans les figures et les organigrammes ci-dessous :



**Figure I. 3:** Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait).



## Chapitre II : Techniques expérimental

- Les dépôts de couches  $\text{SiO}_2$  et  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ :

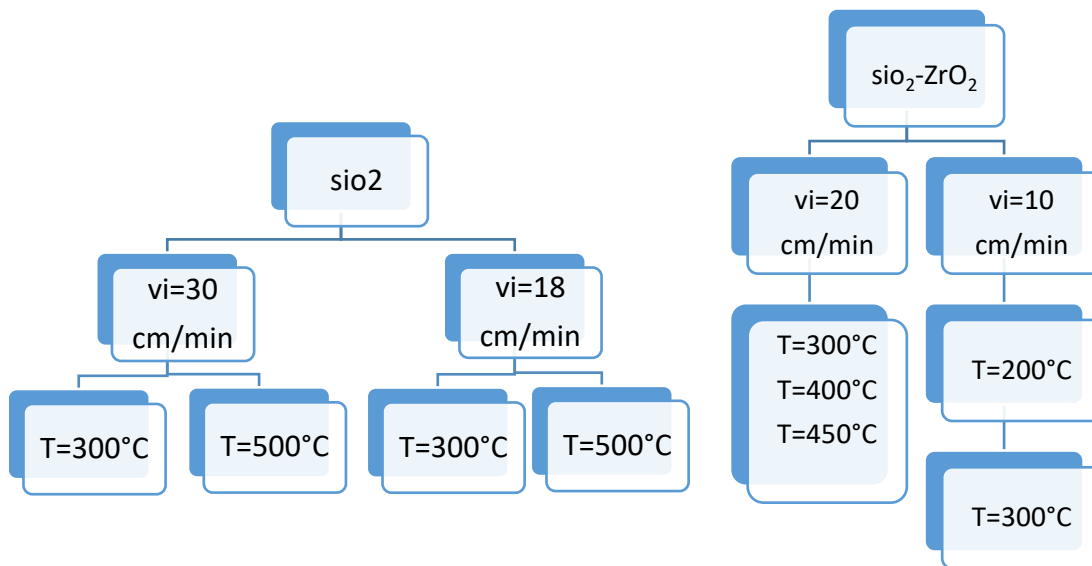


Figure II.4 : les organigrammes d'élaborations des couches

- **Traitement thermique :**

Traitement thermique a été effectué au niveau de laboratoire LMNM Sétif-1, on a utilisé l'étuve pour le séchage des dépôts élaborés et les fours pour le recuit.



Figure II.5: l'étuve 30-500°C



Figure II.6: four 30-3000°C

### II.7 Les caractérisations des couches minces

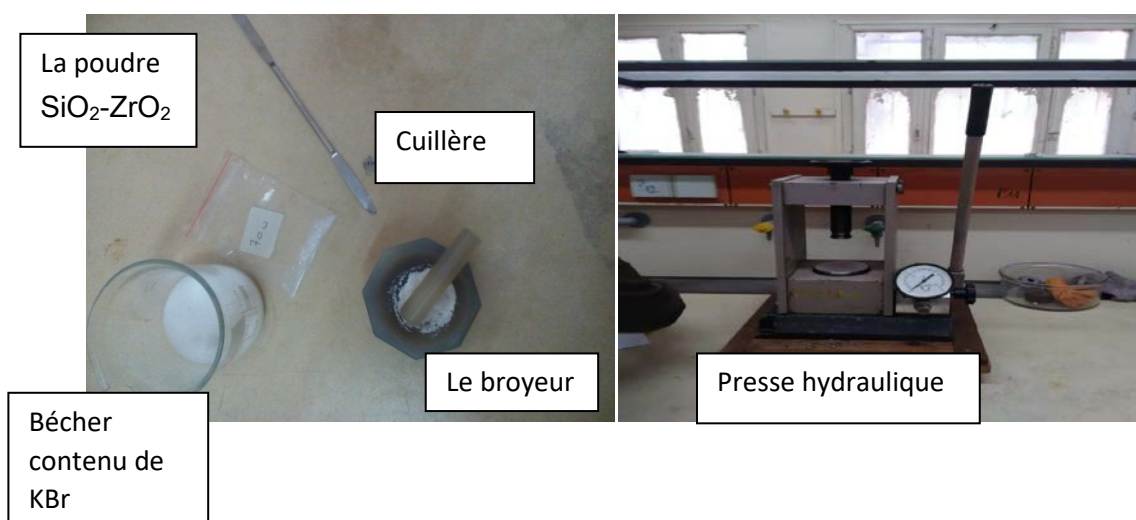
#### II.7.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

##### II.7.1.1 Principe :

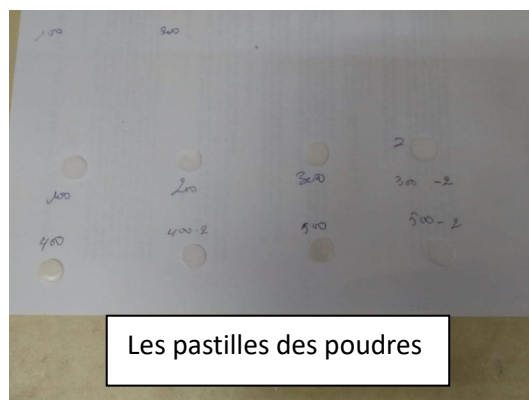
La spectrométrie FTIR a connu un essor considérable au cours de ces 15 dernières années grâce à la rapide évolution de l'informatique. Son principe est basé sur l'exposition de l'échantillon à une grande gamme de rayonnement électromagnétique de l'IR moyen, ceci est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Certains d'entre-deux provoquant des modifications de l'état énergétiques vibrationnel de la molécule étudié. Traiter le signal obtenue pour faire apparaitre les bandes (pics) d'absorption ainsi obtenu d'identifier des bandes qui caractérisent les modes normaux de vibrations de groupes d'atomes et de groupement fonctionnelles remarquable remarquables ,présents dans la molécule.[16]

##### II.7.1.2 Le protocole : Elaboration des pastilles

1. Séchage et recuit des quantité de la solution  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  sous différent température (100,200, 300, 400, 500, 600, 700 et 800°C) pour avoir des poudres .
2. Préparer des pastilles de 98% KBr, les échantillons de la poudre de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  est incorporé a un support qui n'absorbe pas dans l'IR moyen, ici le bromure de potassium.
3. Mettre les pastilles dans le spectromètre Raffinity-1S pour l'analyse.



## Chapitre II : Techniques expérimental



**Figure II.7 :** L'élaboration des pastilles de KBr

### II.7.1.3 L'appareil :

L'appareil utilisé est le model IRaffinity-1S, elle est équipé d'une optique de haute qualité, qui en fait le spectrophotomètre FTIR le plus performant de sa catégorie. Il est également doté d'un système innovant et unique de protection de l'optique. Grâce à un compartiment étanche muni d'une membrane hydrolytique, l'IRAffinity-1S est protégé de l'humidité en permanence, éteint comme allumé, sans aucune intervention manuelle tout au long de sa durée de vie. Résolution élevée ( $0,05\text{cm}^{-1}$ ) [16].



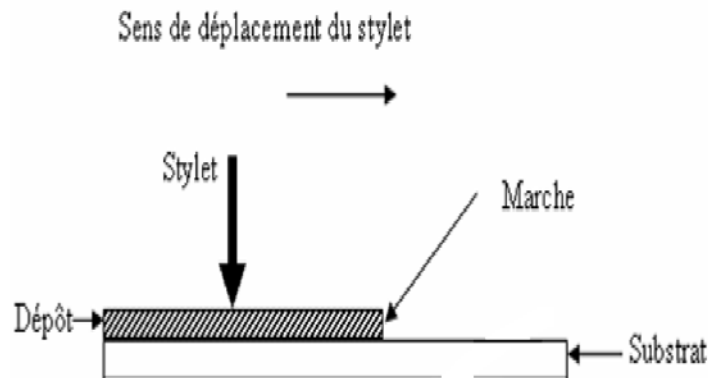
**Figure II.8:** spectromètre IRaffinity-1S []

### II.7.2 Profilomètre mécanique:

La mesure de l'épaisseur à l'aide d'un profilomètre consiste à déplacer horizontalement un stylet de pointe de diamant le long de l'échantillon analysé, ce balayage permet l'enregistrement du profil de la surface. La mesure de l'épaisseur par cette méthode nécessite la réalisation d'une marche sur l'échantillon, entre une zone recouverte d'un film mince et une

## Chapitre II : Techniques expérimental

autre non recouverte, voir la figure ci-dessous (II.10). Ce dispositif permet aussi d'analyser la rugosité de surface (variation de l'épaisseur de la couche déposée) [17].



**Figure II.9** : Principe de mesure d'une épaisseur par profilomètre [17].

Les échantillons élaborés sont analysés par le profilomètre mécanique présenté ci-dessous :



**Figure II.11**: profilomètre mécanique kla /tencor D-500

### II.7.3 Diffraction à rayon X (DRX) :

La diffraction des rayons X a une importance de caractérisation qui suit l'élaboration des échantillons. Dans le cadre de notre étude, cette technique expérimentale très importante qui a été pour longtemps l'outil essentiel aboutissant aux informations sur la structure cristalline des solides: l'identification des matériaux inconnus, les constantes et la géométrie de la maille, l'orientation des monocristaux, l'orientation préférentielle des poly cristallins et les contraintes etc. La diffraction des rayons X a l'avantage d'être non destructive et n'exige pas

## Chapitre II : Techniques expérimental

une préparation spécifique de la couche à caractériser. Cette technique repose sur la loi de Bragg dont le principe est le suivant :

un faisceau de rayons X monochromatique incident est diffracté par l'échantillon à certains angles spécifiques, suivant la loi de Bragg. L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et intensités des pics de diffraction obtenus. L'indexation de ces pics est réalisée à l'aide de bases de données spécifiques permettant l'identification du (ou des) composé(s) en présence.

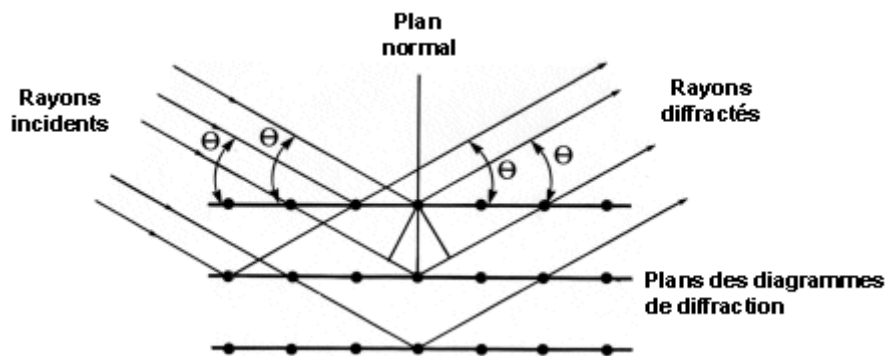


Figure II.11: Principe de diffraction de rayons X. [17]

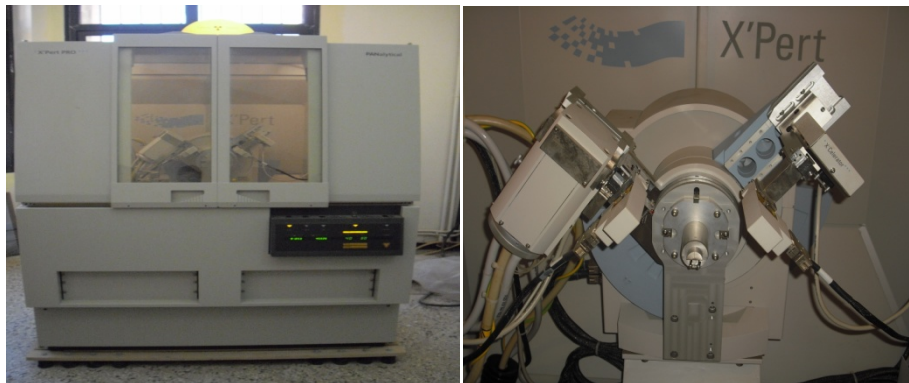


Figure II.12 : Diffractomètre de type X'Pert PANalytical

La diffraction est obtenue si la condition de Bragg est vérifiée:

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

$n$  : est l'ordre de diffraction ( $n \in \mathbb{N}$ ) ;

$\lambda$  : est la longueur d'onde du rayonnement ;

$\theta$  : est l'angle de réflexion, demi-angle de diffraction.

## Chapitre II : Techniques expérimental

### II.7.4 L'angle de contact :

L'**angle de contact** (ou **angle de raccordement**) d'un liquide sur un solide est l'angle formé par la surface du solide avec la tangente à une goutte du liquide (eau ou alcool) bien précis (ex :  $0,05\mu\text{l}$ ,  $0,1\mu\text{l}$ ,...) déposée sur ce solide passant par le bord de la goutte. Sa valeur d'équilibre se calcule par la **loi de Young-Dupré**.

La notion d'angle de contact n'est pas limitée aux interfaces solide-liquide, elle s'applique aussi aux interfaces liquide-liquide et solide-solide.

Dans mon cas pratique j'ai utilisé une goutte de  $0,05\mu\text{l}$  sur 8 échantillons, le but de ce test est d'évaluer la porosité et le temps dispersion de la goutte sur les couches déposé.

Les figures ci-dessous représentent la machine utilisée pour les mesures d'angle de contact :



**Figure II.13** : Machine à mesurer l'angle de contact

### II.1.3.5. Micro-dureté :

La mesure de microdureté Vickers se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre faces égal à  $136^\circ$ . L'empreinte a donc la forme d'un carré; on mesure les deux diagonales  $d_1$  et  $d_2$  de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur  $d$  en effectuant la moyenne de  $d_1$  et  $d_2$ . C'est  $d$  qui sera utilisé pour le calcul de la dureté. La force et la durée de l'appui sont également normalisées.

Les tests de microdureté sont réalisés sous différentes charges  $0,1\text{N}$ ,  $0,15\text{N}$  et  $0,2\text{N}$  à l'aide d'un microdureté Vickers équipant un microscope.

La dureté Vickers HV est liée à la longueur de la diagonale de l'empreinte ( $d$ ) et à la charge appliquée ( $F$ ) par la relation :

## Chapitre II : Techniques expérimental

---

$$HV_{\mu} = 1,854 F/d^2$$

F: Force en kgf

d : est la moyenne des diagonales  $d_1$  et  $d_2$  ( $d=(d_1+d_2)/2$ ) en mm.

La micro-duromètre instrumentée utilisé est de type Zwick/Roell (figure II.12), les essais a été réalisé au niveau e laboratoire des matériaux non métalliques Sétif-1. Il permet de réaliser des empreintes Vickers et de les visualiser sur un écran d'ordinateur. Il est constitué des éléments suivants :

- Une tête de mesure de dureté munie d'un pénétrateur Vickers.
- Trois objectifs (10x, 20x, 40x) et d'un oculaire.
- Une table de déplacement XY
- Un système optique pour visualiser les empreintes et les fissures.



**Figure II. 14** : Microduromètre utilisé Zwick/Roell

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussions**



### III Résultat et discussions :

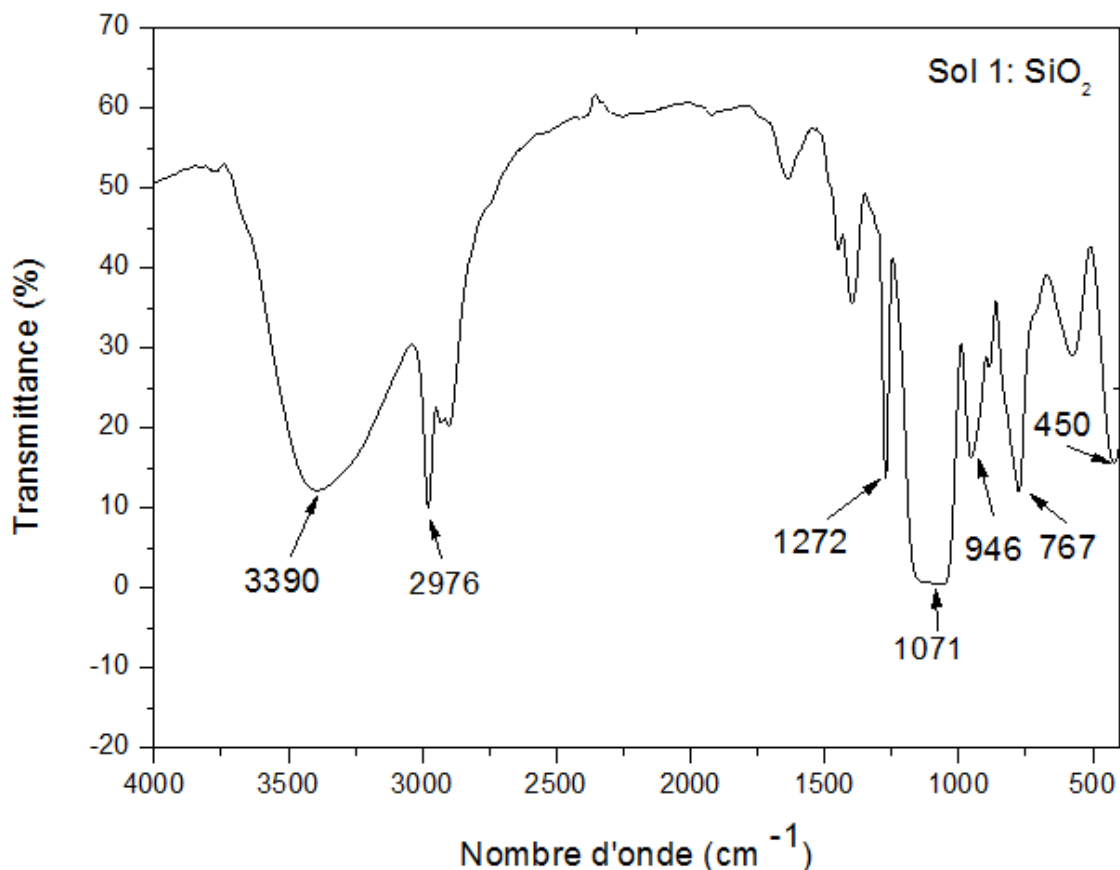
#### III.1 Résultat de spectroscopie infrarouge FTIR :

- Etude de solution  $\text{SiO}_2$  et  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  :

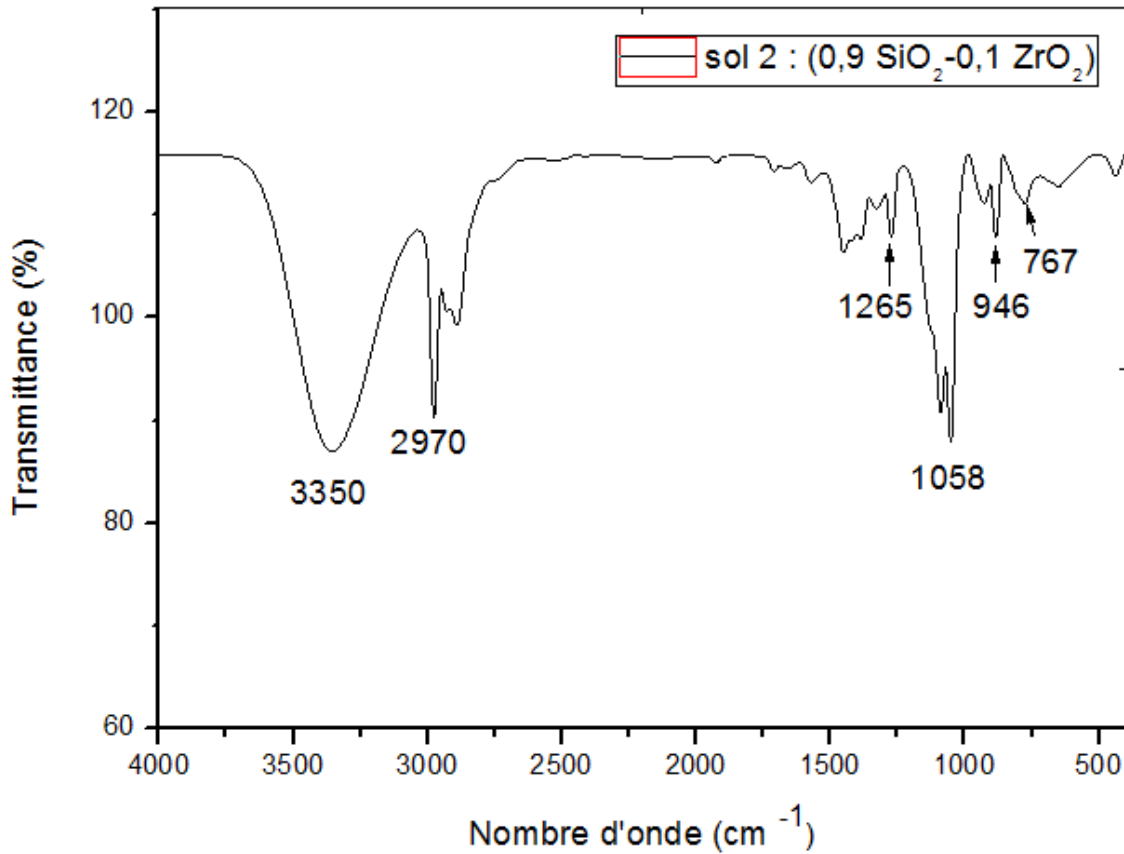
Le principe de FTIR est l'irradiation d'une molécule qui mène à l'absorption de rayonnement électromagnétique par la liaison existante dans le domaine IR et à base de l'énergie absorbée on trouve la fréquence de cette dernière.

Ces spectres des solutions sont réalisé par Mr.Dr Ayadi par un FTIR spéciale d'analyse les solutions .

Les spectres de transmission des solutions pour l'IR sont obtenus par un balayage systématique, et chaque fréquence absorbée caractérise le type de liaison.



**Figure III.1** : spectre de transmission infrarouge de solution silice  $\text{SiO}_2$ .



**Figure III.2 :** spectre de transmission infrarouge de solution silice-zircone  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

Le tableau ci-dessous représente les différentes liaisons avec leur nombre d'onde équivalente basé sur des résultats de recherche précédentes.

**Tableau III.1:** nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) pour chaque structure obtenue par spectro-infrarouge

N°	$\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	Liaison [18][19]
1	3390	3350	H-O-H/ $\text{H}_2\text{O}$
2	2976	2970	Si-CH <sub>3</sub> / $\text{-CH}_3$
3	1272	1265	Si-CH <sub>3</sub>
4	1071	1058	Si-O-Si
5	946	946	Si-OH
6	767	767	Si-O
7	450	450	O-Si-O

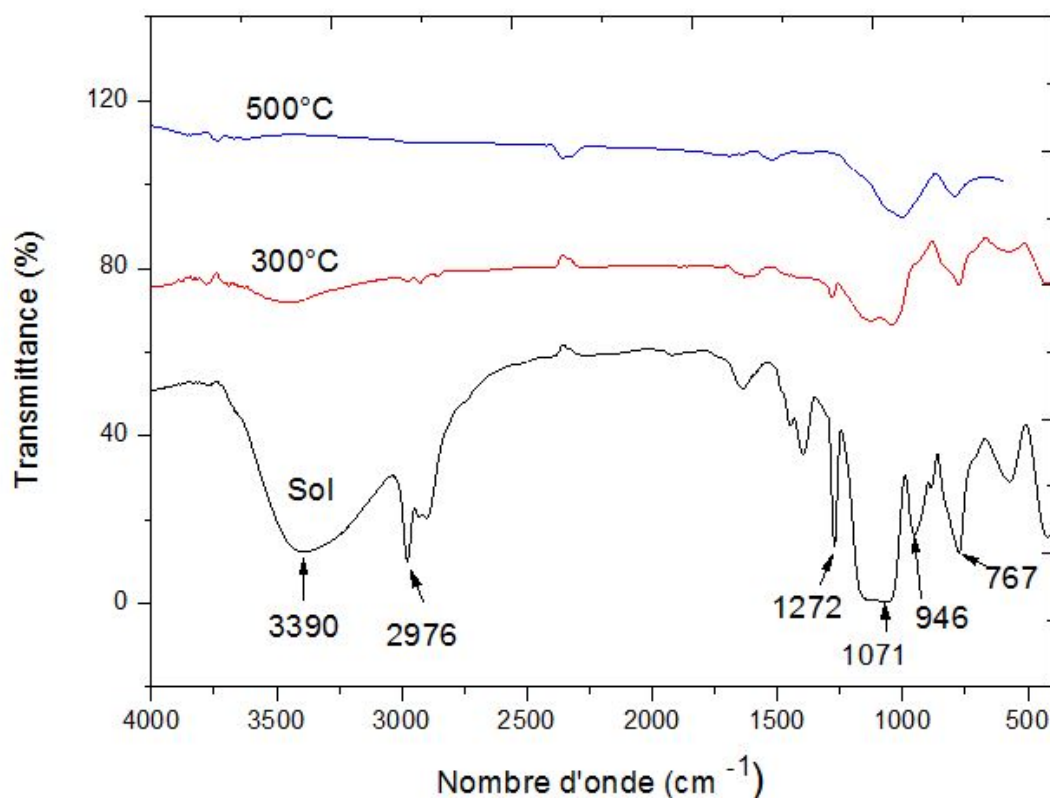
### Discussion :

D'après les figures et le tableau ci-dessus les spectres permet d'observé plusieurs d'ondes , dans la 1<sup>er</sup> situé a  $3390\text{ cm}^{-1}$  pour le sol de silice et  $3350\text{ cm}^{-1}$  pour le sol silice-zircone correspond a l'existence de  $\text{H}_2\text{O}$  ajouté a la solution, alors que la bonde situé a  $2976/1272\text{ cm}^{-1}$  pour le sol silice et  $2970/1265\text{ cm}^{-1}$  pour le sol silice zircone, correspond au groupement  $\text{Si-CH}_3 / -\text{CH}_3$  assigné a la base de précurseur organique MTES, en autre la bande situé a  $1071 / 767\text{ cm}^{-1}$  pour le sol silice et  $1058 / 767\text{ cm}^{-1}$  de sol silice zircone, correspond au groupement  $\text{Si-O-Si} / \text{Si-O}$  résultat d'une réaction hydrolyse de précurseur TEOS avec  $\text{H}_2\text{O}$  comme l'indique la réaction suivante.



- **Etude de poudre  $\text{SiO}_2$  et  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  :**

Les poudres obtenues après traitement thermique sous différent températures



**Figure III.3** : spectre de transmission infrarouge de poudre silice  $\text{SiO}_2$ .

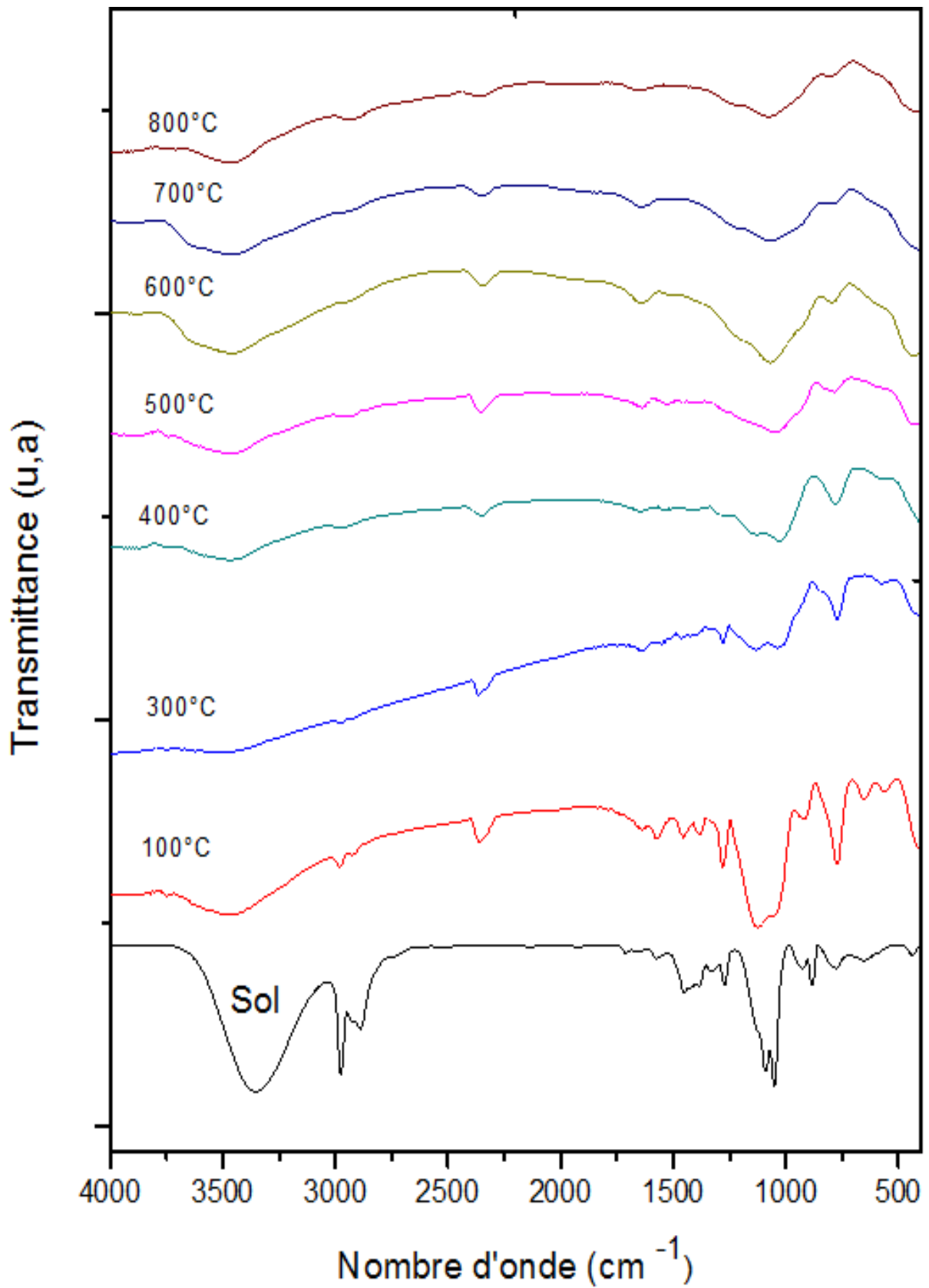


Figure III.4 : spectre de transmission infrarouge de poudre silice-zircone SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

### Discussion :

D'après les deux figures des spectres IR qui représentent des poudres des solutions Silice et Silice-zircone, les bandes de H<sub>2</sub>O se disparaissent à la 1<sup>er</sup> température 100°C, et pour les liaisons Si-CH<sub>3</sub>/-CH<sub>3</sub> sont observés dans des poudres traités jusqu'à 500°C, au dessus de cette température ces bandes disparaissent totalement pour les deux (02) poudre traité cela est dû à l'endommagement des liaisons sous l'effet d'une température supérieure à 500°C. Par contre les liaisons Si-O-Si / Si-O se condensent linéairement à une température supérieure à 300°C.

### III.2 Résultat de profilomètre mécanique :

Pour observer de façon approfondie l'épaisseur de nos couches minces élaborés nous avons utilisé un profilomètre mécanique de modèle KLA-Tencor D-500 au niveau de l'unité de recherche, Université-Sétif-1. La mesure consiste à placer l'échantillon sur un porte objet, un stylet (point de diamant) est amené au contact avec la surface de l'échantillon. Après avoir fixé la distance à parcourir, la vitesse de balayage et la force d'appui du stylet, les déplacements verticaux du stylet qui nous donnent l'épaisseur de la couche et la rugosité sont enregistrés aux tableaux ci-dessous

**Tableau III.2 :** Le profilomètre des couches de SiO<sub>2</sub> :

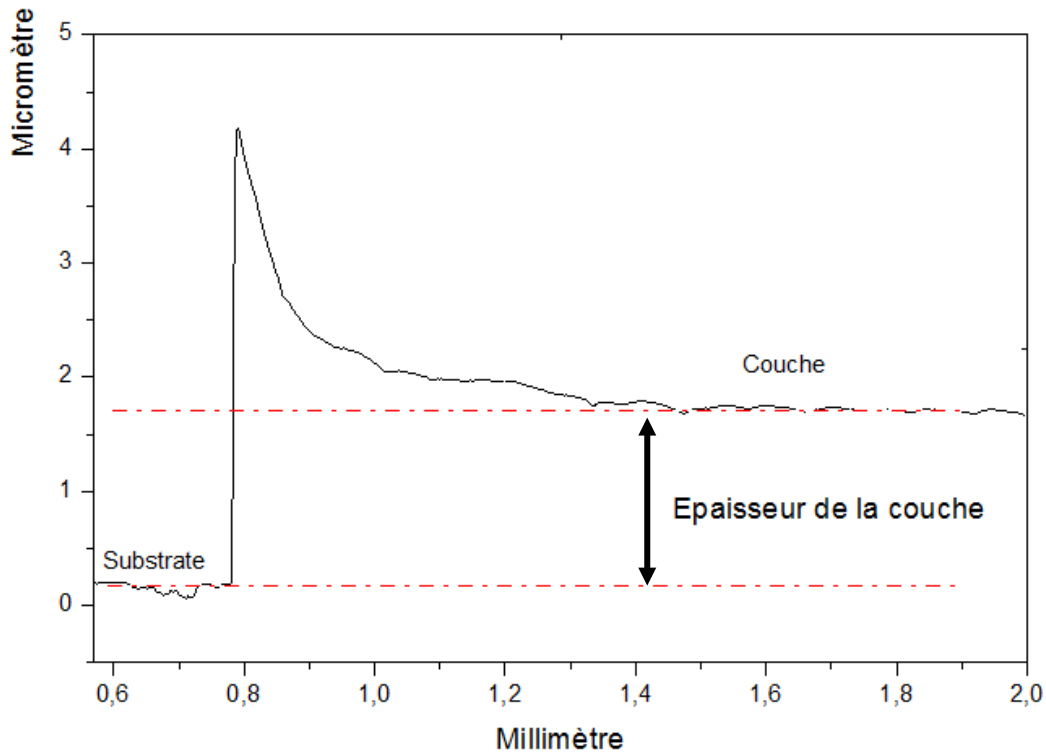
Nbr de couches	T°C de recuit	Vitesse (cm/min)	L'épaisseur (µm)	Ra (µm)
1	300	18	1,6	1,36
1	300	30	1,8	0,97
1	500	18	2,4	0,95
1	500	30	1,1	1,19

**Tableau III.3 :** Le profilomètre des couches de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> :

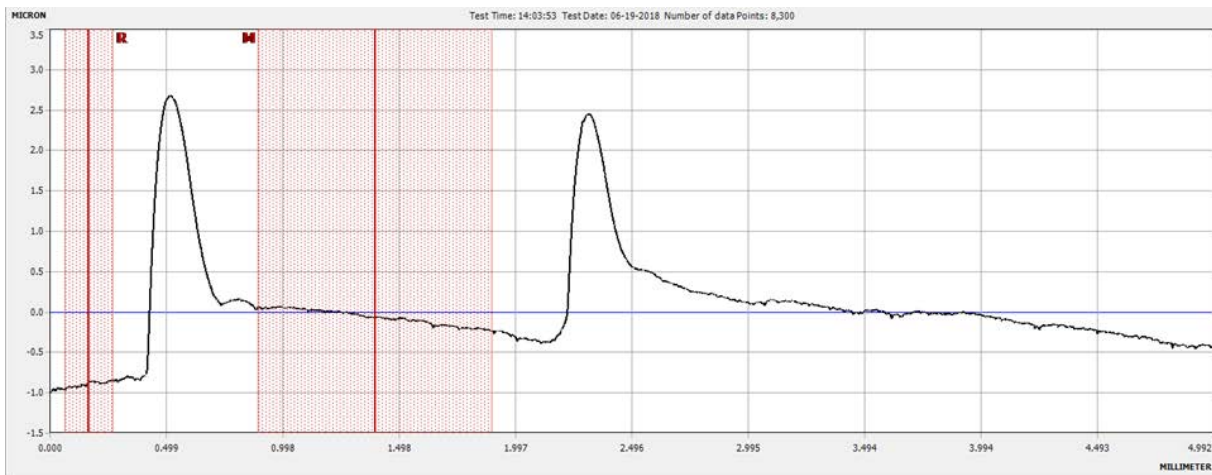
Nbr de couches	T°C de recuit	Vitesse (cm/min)	L'épaisseur (µm)	Ra (µm)
1	300	20	3,3	0,998
1	400	20	0,6	0,48

## Chapitre III : Résultat et discussion

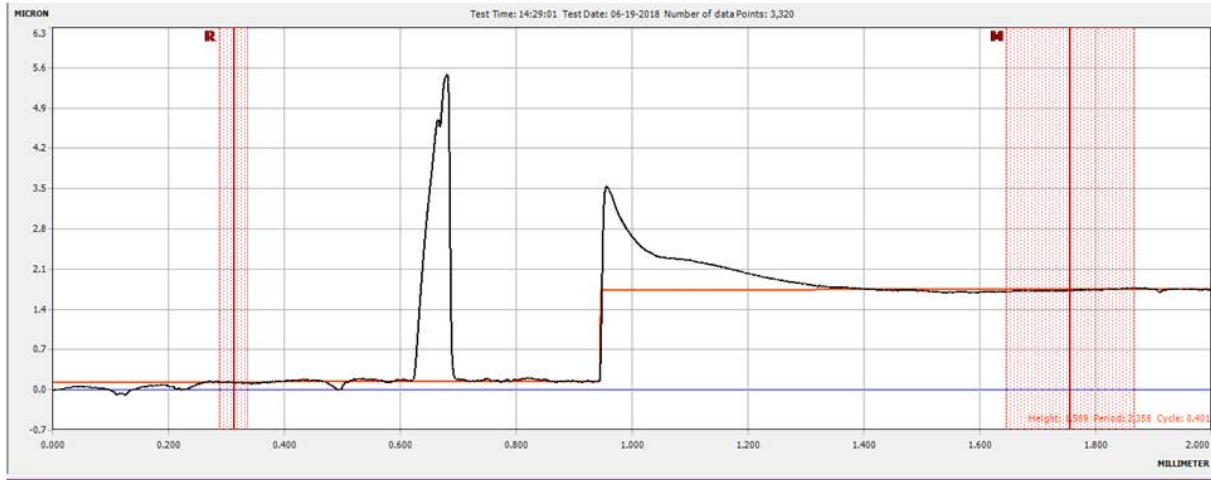
1	450	20	1,7	0,94
2	300 (2 couche)	10	1 <sup>er</sup> couche 0,8 2 <sup>eme</sup> couche 1	0,35



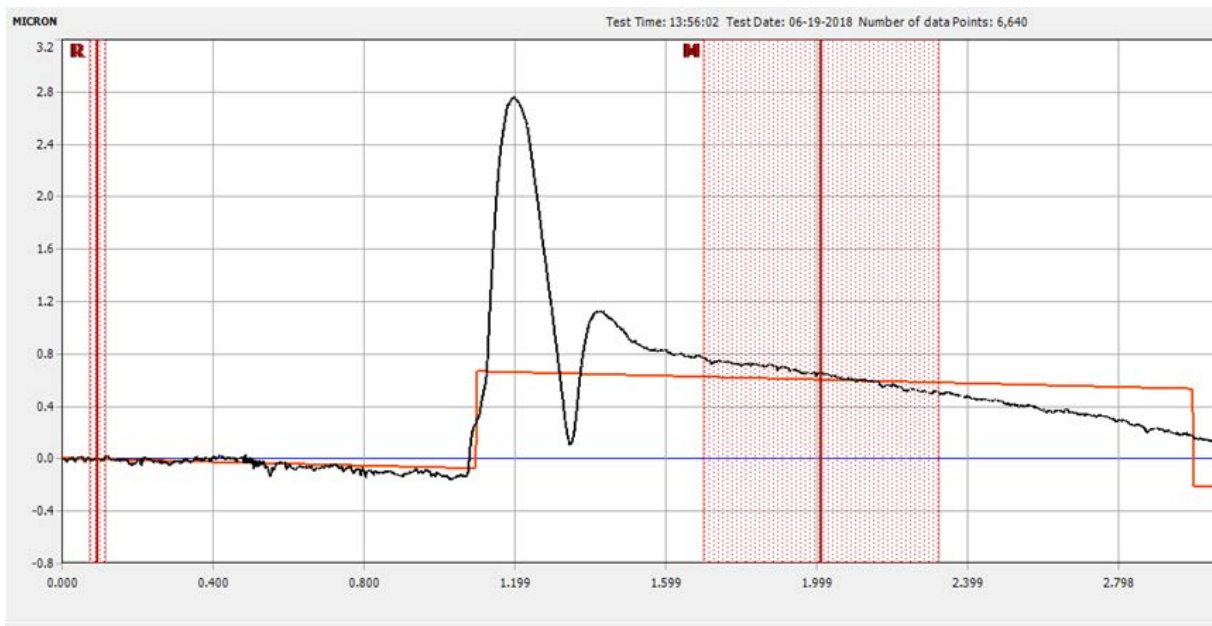
**Figure III.5** : Profils de rugosité de la couche silice traité a température 300°C.



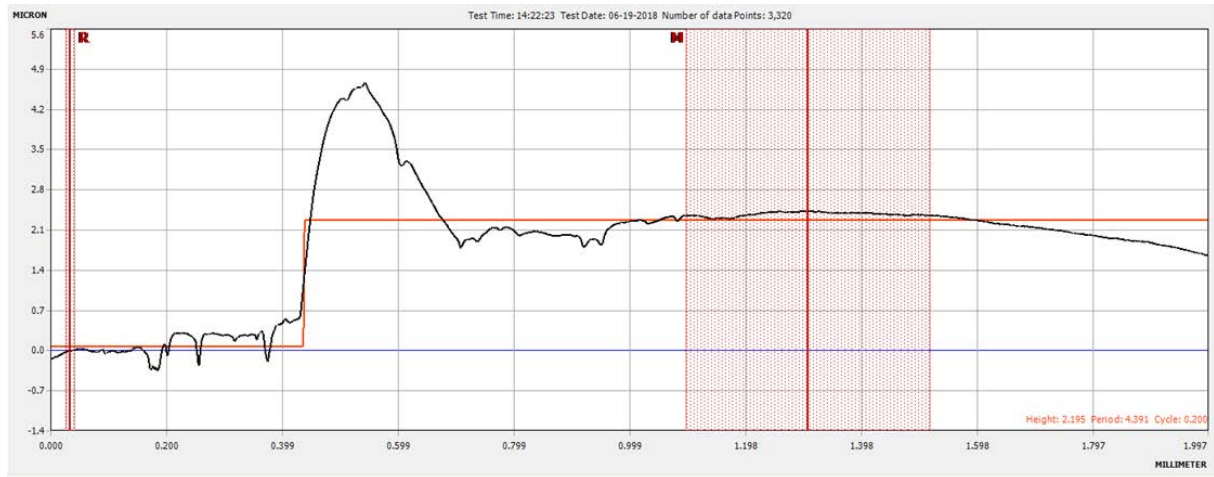
**Figure III.6** : Profils de rugosité de la couche Silice-zircone de deux (02) dépôt



**Figure III.7 :** Profils de rugosité de la couche silice à  $V_i=18$  cm/min a température  $300^\circ\text{C}$



**Figure III.8 :** Profils de rugosité de la couche silice-zircone à température  $400^\circ\text{C}$



**Figure III.9 :** Profils de rugosité de la couche silice à  $V_i = 30\text{cm/min}$ ,  $T=500^\circ\text{C}$

### Observation :

La figure III.5 est traité par logiciel origine et pour les autres sont obtenu par le profilometre.

### Discussion :

- Les couches de silice  $\text{SiO}_2$  :

La couche de silice  $V_i=18\text{cm/min}$ ,  $T=300^\circ\text{C}$  avec la couche  $V_i=30\text{cm/min}$ ,  $T=300^\circ\text{C}$  ya une augmentation de l'épaisseur et une diminution de rugosité ceci du a la vitesse de trempage.

La couche de silice  $V_i=30\text{ cm/min}$ ,  $T=300^\circ\text{C}$  avec la couche  $V_i=30\text{ cm/min}$ ,  $T=500^\circ\text{C}$  ya une diminution d'épaisseur et augmentation de la rugosité ceci du au phénomène de température.

- Les couches de silice-zircone  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  :

Ya une diminution d'épaisseur de  $3,3\ \mu\text{m}$  à  $0,6\ \mu\text{m}$  et de rugosité  $0,998\ \mu\text{m}$  à  $0,48\ \mu\text{m}$ , sous une augmentation de température de  $300$  à  $400^\circ\text{C}$ .

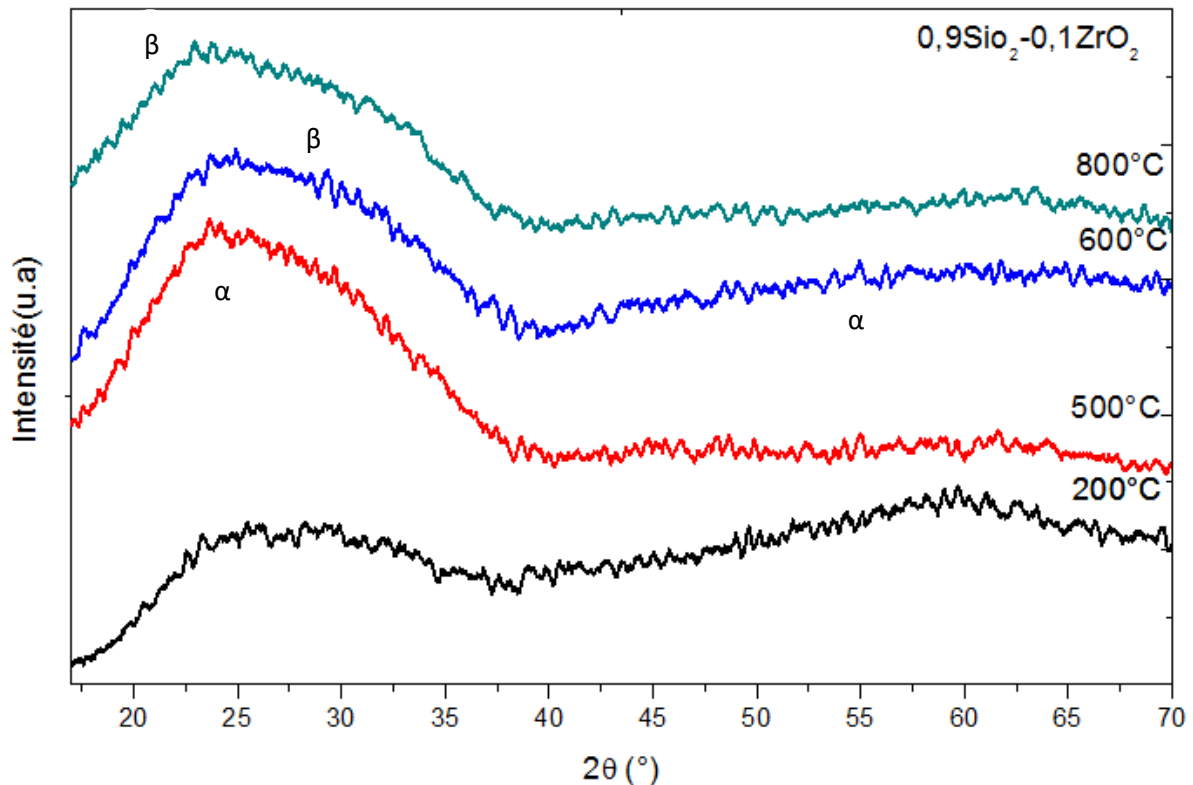
Une diminution d'épaisseur entre une couche et deux (2) couche avec  $T=300^\circ\text{C}$  et  $V_i(1)=20\text{cm/min}$ ,  $V_i(2)=20\text{cm/min}$ .

Augmentation des températures de traitement ou la vitesse de dépôts des couches de silice traine une diminution de l'épaisseur par contre les résultats disent le contraire cela est du a l'incertitude du matériel et l'état du substrat.



### III.3 Résultat de DRX :

La diffraction des rayons X permet l'analyse des phases et leur composition, dans ce partie on a étudié la DRX des 5 poudre des différentes températures 200°C, 500°C, 600°C, 800°C, les résultats sont présenté dans la figure ci-dessous :



**Figure III.10 :** Spectre DRX de la poudre  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  recuite pendant 1h traité a différents températures

### Discussion :

Les résultats de la DRX montrent que les couches minces de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , sont amorphes au dessous de 500°C.

Pour un recuit à une température de 500°C, on observe l'apparition d'un pic vers  $2\theta = 24^\circ$  attribuer à la diffraction de la phase quartz  $\alpha$ . Nous remarquons que l'intensité de ce pic augmente avec la température de recuit, et pour un recuit de température a 600°C ya une apparition d'un pic correspond a la phase quartz  $\beta$  vers  $2\theta = 29^\circ$  et un autre pic correspond a la phase  $\alpha$  vers  $2\theta = 55^\circ$  et disparaissent a la température 800°C. ca température 800°C ya un pic vers  $2\theta = 22,5^\circ$  correspond a la phase  $\beta$ .

### III.4 Résultat d'angle de contact :

Un exemple montre la mesure de l'angle de contact :



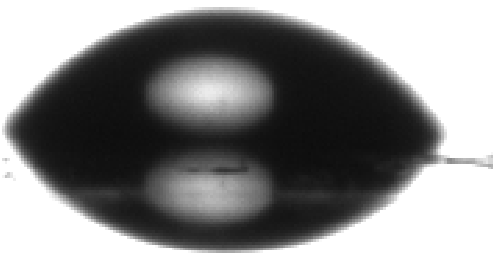
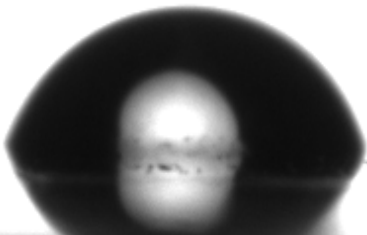
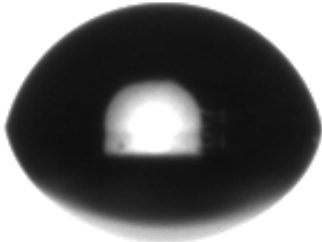
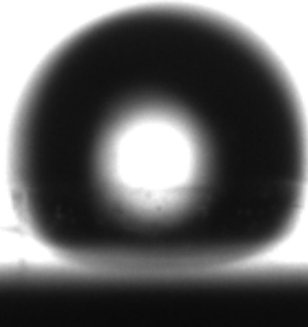
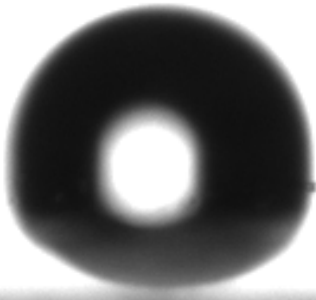
**Figure III.11** : dépôt de goutte sur une surface d'une couche mince.

Les résultats de l'angle de contact sont résumés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III.2** : l'angle de contact des couches minces élaborées

Les dépôts	La moyenne de l'angle (°)	L'image obtenue
SiO <sub>2</sub> (1) Vi= 30cm/min T= 300°C	67,71	
SiO <sub>2</sub> (2) Vi=18 cm/min T=300°C	77,25	

### Chapitre III : Résultat et discussion

SiO <sub>2</sub> (3) Vi=30 cm/min T=500°C	55,71	
SiO <sub>2</sub> (4) Vi=18 cm/min T=500°C	71,19	
SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (1) Vi=20 cm/min T=300°C	81,80	
SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (2) Vi=20 cm/min T=450°C	94,74	
SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (3) Vi=10cm/min T=300°C Deux(2) couches	97,06	
SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (4)	//	

### **Discussion :**

- Les couches  $\text{SiO}_2$  :

Entre les couches  $\text{SiO}_2(1)$  et  $\text{SiO}_2(2)$  au terme de vitesse de dépôt on trouve que la moyenne d'angle augmente ceci du a l'effet de tirage de substrat lors de dépôt donc on n'a pas laissé le sol prendre sa forme et absorbé la gouttelette.

Entre les couches  $\text{SiO}_2(1)$  et  $\text{SiO}_2(3)$  au terme de température de traitement thermique on trouve que plus la température augmente plus la structure ordonne (formation des pores) alors l'hydrophilicité augmente.

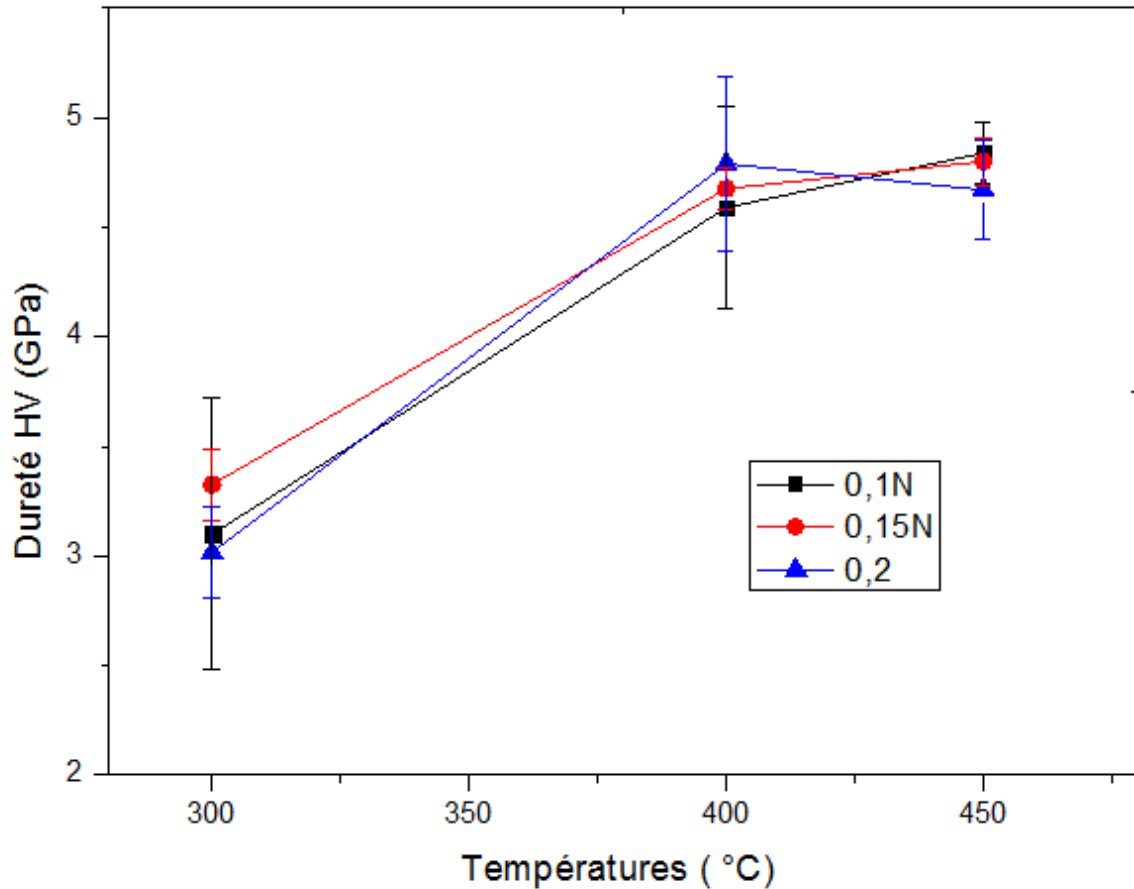
- Les couches  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  :

Dans des différentes températures on résulte que plus la température augmente la hydrophobicité augmente aussi et ceci du a la présence de  $\text{ZrO}_2$  qui crée une surface plane donc il bloc les pores de  $\text{SiO}_2$  et ci pour cela ya pas l'étalement de la gouttelette.

Et si on compare entre La couche de  $\text{SiO}_2$  (1) et  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (1) on trouve que silice-zircone plus hydrophobe que silice.

### **III.5 Résultat de Micro-dureté :**

La technique de l'indentation Vickers est largement utilisée pour mesurer ; à la fois la dureté Vickers et le facteur critique d'intensité de contrainte. Dans notre travail nous avons réalisé des essais de micro-dureté Vickers, de charge 0.1N, 0.15N, 0.2 N sur les échantillons revêtus avec une couche de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , dans le but de vérifier l'effet de la température de traitement thermique, sur la variation de la dureté des couches, les résultats obtenu sont présentés dans la figure ci-dessous :



**Figure III.12 :** Courbe représentant la micro-dureté des couches de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> traité sous différent température en fonction de la profondeur en  $\mu\text{m}$

### Discussion :

La pénétration de l'indenteur avec la charge moins de 0.5N est moins profond que l'épaisseur de la couche, la dureté mesuré correspond seulement à la couche de silice, les traitements a 300°C ,400°C et 500°C sont pas suffisants pour solidifier les couches mai ya une augmentation de la dureté linéairement avec la température, la dureté aller de 3Gpa a 300°C jusqu'a 4,8Gpa a 450°C, en outre on résulte que la dureté est faible comparativement avec celle de silice a cause de la présence des groupe de -CH<sub>3</sub> dans la structure qu'il permet la formation des pores.

# **Conclusion général**

## Conclusion générale

Dans le but d'améliorer la résistance mécanique de l'acier inoxydable 316L, on a déposé des couches minces à base binaires de silice et silice-zircone, et les caractérisées par plusieurs méthodes. Nous avons mis en évidence l'influence de température de recuit, la vitesse de tirage, sur les propriétés physiques des couches minces déposées.

La technique « sol gel » a été utilisée pour la déposition de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , et a permis d'aboutir à des résultats intéressants :

- L'analyse par spectroscopie infra rouge, a prouvé la création des liaisons Si-O-Si et dans les sols synthétisés.
- L'analyse par Diffraction des rayons X, pour définir les phases de cristallisation de la couche déposée qui apparaît à des températures au-dessus de  $500^\circ\text{C}$

De plus, on a remarqué que l'effet de température sur les deux dépôts est différent, pour la couche de  $\text{SiO}_2$  qu'il y a une augmentation linéaire entre la température et hydrophilicité à cause de la création des pores, par contre la couche  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  plus la température augmente l'hydrophobicité augmente, ceci dû à l'atome de  $\text{ZrO}_2$  qui bloque les pores de silice,

Et pour la micro-dureté les traitements thermiques à basse de  $500^\circ\text{C}$  sont pas suffisants pour solidifier les couches donc les propriétés mécaniques diminuent.

En perspective, nous espérons que notre étude servira à :

Compléter l'étude de corrosion et l'effet de l'usure des couches de silice et silice-zircone sur l'acier inoxydable 316L et bien améliorer ses propriétés.

Les références bibliographiques :

Références de chapitre 1 :

[1] ACHOUR SIHEM, '' Elaboration et caractérisation des couches minces SiO<sub>2</sub> déposés par voie Sol-Gel'', Université Ferhat Abbas- Sétif ,2017.

[2] Attalah Mourad, ''Elaboration et caractéristique des minces d'oxyde de silicium obtenu par voi sol-gel, Université Mentouri-Constantine, 2010.

[3] Gorden.R.Criteria for choosing transparent conductors, Mars Bulltin.pp52-57, 2000 .

[4] Chovet,A.,Mason ,P., cours physiques des semi conducteurs, Département Micro-électronique et télécommunication,2018 .

[5] Ayadi Meryem, 'Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> obtenue par la méthode sol-gel'', Université Mentouri- Constantine,2010.

[6] Brinker,C.J. Scherer,G,W, ''the physics and chemistry of sol-gel processing 'Academic Press, New York,1990.

[7] Robert Vennekens, fiches d'information acier inoxydable [partie1], centre de recherche de l'IBS, 2007.

[8] J.Barralos, G.Maeder, métallurgie, élaboration, structures-propriétés, normalisation, collection « Les précis AFNOR/Nathan », 2005.

[9] Pierre-Jean Cunat, « Aciers inoxydables, critères de choix et structures », traité « Matériaux métalliques », Technique de l'ingénieur juin2000.

[10] Khaled Chettah, étude des propriétés physiques des couches minces et des poudres du SiO<sub>2</sub> dopées au cobalt, Université Constantine, 2014.

[11] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Zirconia> , 2018.

[12] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/24261#section=Top> , 2018

[13] Fiche technique Alliance, fiche technique 316L ,2016.

[14] Pxprecimet, sa, tubes, fils et profilés en tout meteaux, passage bonne fontaine CH-2304 Lchaux de fond ,2018.

[15] Robert Vennekens, Wim Van Haver, FICHES D'INFORMATION - ACIERS INOXYDABLES [PARTIE 1], Centre de Recherche de l'IBS, 2007.



[16] <http://jean-jacques.auclair.pagesperso-orange.fr/ftirUV/protocole.htm>.2018

[17] Bouzid.K., élaboration et caractérisation des couches minces ZnO par pyrolyse-pulvérisation par ultrasons et applications, thèse de doctorat, université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012

[18] Hiroyuki Yoshino, Kanichi Kamiya and Hiroyuki Nasu, IR study on the structural evolution of sol-gel derived SiO<sub>2</sub> gels in the early stage of conversion to glasses,

[19] Al-Oweini, El-Rassy, H, Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)<sub>4</sub> and R<sub>0</sub>Si(OR)<sub>3</sub> precursors, Department of Chemistry, American university of Beirut, 2009.

## Résumé

Ce travail consiste à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  préparées par voie sol-gel, à partir d'une solution de TEOS (tetraéthylorthosilicate)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  et MTES (methyltriéthoxysilane)  $\text{Si}(\text{CH}_3\text{-Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3)$  et  $\text{ZrO}_2$  (zircone). Nous avons mis en évidence l'influence de température de recuit sur les propriétés mécanique et structurales des couches minces de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ . Pour cela, diverses techniques d'investigation ont été utilisées : FTIR, DRX, l'angle de contact, profilomètre mécanique et Micro-dureté.

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de température de recuit, provoque l'amélioration de l'adhérence de la couche et permet aussi d'obtenir des couches épaisses. Les couches minces sont amorphes à la température dessous de  $500^\circ\text{C}$  et qu'elles se cristallisent au dessous de cette température aussi. Les phases qui apparaissent sont le quartz  $\alpha$  à  $500^\circ\text{C}$  et le quartz  $\beta$  à la température  $600^\circ\text{C}$  jusqu'à  $800^\circ\text{C}$  on a trouvé que le quartz  $\beta$ . Les courbes de FTIR montrent que la formation complète de silice est exigée des températures supérieure à  $500^\circ\text{C}$ . les résultats de l'angle de contact et le profilometre montre que ,celui-ci varié en fonction de température et de vitesse de tirage des substrats, plus la température de recuit des couches de  $\text{SiO}_2$  augmente la porosité augmente donc ya une hydrophilicité de la couche, par contre les couche de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  plus la température augmente la hydrophobicité augmente aussi a cause des atomes de  $\text{ZrO}_2$  qui crée une surface plane donc il bloque les pores de Si alors ya pas l'étalement de la gouttelette , et pour la dureté la couche est faible comparativement au silice ceci du a la présence des groupe de  $\text{CH}_3$  dans la structure qu'il permet de la formation des pores ,donc le traitement a  $300^\circ\text{C}$  , $400^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$  n'est pas suffisant pour solidifier les couches, qui mène a diminution les propriétés mécaniques.

**MOTS CLES :** Couches minces,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , sol-gel, quartz  $\alpha$ , quartz  $\beta$ .