REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université du 20 Août 1955 Skikda

Faculté de Technologie

Département de Génie Mécanique

N° d'ordre : D 012123002D

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT en SCIENCES

Spécialité : Génie Mécanique

Option : Mécanique des Matériaux et des Surfaces

Par :

M. **INNAL FAHIMA**

Elaboration et Caractérisation de Revêtements sur Différents Substrats

Soutenue le :

Devant le Jury composé par :

BOUZAOUIT. AZEDDINE	*Professeur*	*Président*	*Université 20 août 1955-Skikda*
AOUICI. SAMIA	*MCA*	*Rapporteur*	*Université 20 août 1955-Skikda*
CHORFA. ABDELLAH	*Professeur*	*Examinateur*	*Université Sétif*
FRIHI. DJAMEL	*MCA*	*Examinateur*	*Université 8Mai 1945 Guelma*
BEDJAOUI. AZZEDDINE	*MCA*	*Examinateur*	*Université 20 août 1955-Skikda*
LAOUICI. Hamdi	*Professeur*	*Examinateur*	*L'école Nationale Préparatoire Rouiba Alger*

ملخص موسع:

في هذا البحث ، كنا مهتمين بتطوير وتوصيف الطبقة الرقيقة لطلاء التنجستن و التيتانيوم على الفولاذ المارتنزيتي المقاوم للصدأ AISI420 المترسب بتقنية الاخرق الممغنط للتيار المباشر. يهدف عملنا إلى تسليط الضوء على تأثير سماكة طبقة TiWالمترسبة على الخصائص الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية والترايبولوجية والكهروكيميائية.

تنقسم مخطوطة البحث إلى جزأين ، جزء نظري مخصص للدراسة النضرية خاصة با لفولاذ المقاوم للصدأ ، وتصنيفاته من ناحية ، ومن ناحية أخرى الطلاء الصلب ، وكذلك تقنيات الترسيب المستخدمة وكذلك الجزء العملي الذي يتعلق بالوسائل والتقنيات

يتم وصف رش المغنطرون الفراغي بهدف فهم العلاقات بين معلمات الترسيب .التجريبية المستخدمة لتطوير وتوصيف الرواسب مثل وقت الترسيب ، جهد التحيز المستهدف ، ضغط العمل ، طبيعة ونسبة غازات البلازما

غالبًا ما يكون تأثير وقت الترسيب على خصائص طبقات الغشاء معقدا.

تم تحديد سماكة الفيلم كدالة لوقت الترسيب عن طريق المسح المجهري الإلكتروني

لتوصيف الخصائص الفيزيائية والكيميائية (التركيب الكيميائي ، البنية الدقيقة) ، الهندسية (التشكل ، السماك) تم استخدام عدة تقنيات مثل EDS، Raman، SEM، MOP، XRD :

يتم إجراء قياسات للصلابة ومعامل المرونة لتسليط الضوء على تحسن الخواص الميكانيكية بعد اختبارات المسافة البادئة بالنانو.

مكنت الاختبارات الترايبولوجية بواسطة مقياس الاحتكاك الدوار (CSM) من متابعة تطور معامل الاحتكاك وتقييم الكتلة المفقودة أثناء الاحتكاك مقارنة بالقوة المطبقة وتحديد آثار التآكل.

كنا مهتمين أيضًا بالتحقق من السلوك الكهروكيميائي لطبقة TiW عن طريق التحليل الطيفي للمقاومة في محلول 32 غ / لتر كلوريد الصوديوم لمدة ساعة واحدة بفاصل تردد من 10 كيلو هرتز الى 10 ميجا هرتز

النظام الكهروكيميائي المستخدم عبارة عن بوثونيوستاث مكونة من ثلاثة أقطاب

يتلخيص عملنا في جزأين: الجزء الأول مخصص لتطوير طبقات الطلاء الرقيقة من التيتانيوم-التنجستن على الفولاذ المارتنسيتي المقاوم للصدأ AISI 420 بواسطة تقنية الرش المغنطروني للتيار المباشر

يخصص الجزء الثاني جميع خصائص الفولاذ المطلي بالطبقة المترسبة وخصائص الطبقة التي تم الحصول عليها .

أخيرًا ، في الواقع ،تم الربط بين خصائص الطبقة التي تم الحصول عليها بسماكات مختلفة.

وفقًا لنتائج عملي البحثي ، يمكن استخلاص الاستنتاجات التالية:

يزداد سمك الطبقة المتكونة بمرور الوقت ، وتكون السماكات الثلاثة المقابلة لأوقات الترسيب الثلاثة (10 دقائق و 30 دقيقة و 50 دقيقة) على التوالي 200 نانومتر و 450 نانومتر و 700 نانومتر.

يظهر حيود الأشعة السينية أن الطلاءات المترسبة هي طبقات نانوية غير متبلورة حيث تم تأكيد هذه النتائج بواسطة مقياس رامان الطيفي كما تُظهر ملاحظة SEM أن مورفولوجيا الرواسب تختلف باختلاف سمك الرواسب ، وأن الشكل المورفولوجي السطحي للطبقات الناتجة يُظهر نموًا عموديًا بشكل عام وفقًا للمنطقة الثانية من نموذج هيكل ثورنتون.

ويلاحظ أيضًا أن هذه الطبقات متجانسة وكثيفة ومضغوطة بسماكات مختلفة.

تم عمل إختبارات الصلابة النانونبة و النتائج المقابلة تشير إلى أن الصلابة تزداد مع زيادة سماكة الطبقة. اما

ملخص موسع

بالنسبة للخصائص الترايبولوجية ، أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الفولاذ المطلي له معامل احتكاك منخفض ومقاومة تآكل جيدة مقارنة بالفولاذ غير المطلي .في الواقع ، تسمح مساهمة الطلاء على الفولاذ بتقليل التآكل مقارنةً بالركيزة العارية.

أظهر هذا العمل أنه هناك تحسن في الأداء الترايبولوجي للفولاذ المقاوم للصدأ

أخيرًا ، على مستوى السلوك الترايبولوجي ، فإن تحليل أثر الاحتكاك الجاف يجعل من الممكن إظهار أن أثر الانزلاق يختلف باختلاف السماكة.

كما لوحظ من خلال هذه الدراسة أن الطبقات التي تم الحصول عليها بسمك 700 نانومتر لها خصائص ميكانيكية وترايبولوجية جيدة من خلال مقارنتها مع تلك التي تم الحصول عليها في الطبقات الأخرى. حيث انها عندما تكون الطبقات أكثر كثافة وأكثر إحكاما فهي تقاوم التآكل بشكل جيد .

الطبقات الأكثر كفاءة هي تلك التي تم الحصول عليها بسمك 700 نانومتر ، مما يجعل من الممكن الحصول على حل وسط جيد بين خصائصها الميكانيكية والترايبولوجية والكهروكيميائية.

بالنظر إلى نتائج هذا العمل ،من الضروري إكمال التحليلات باستخدام تقنيات توصيف أكثر تعقيدًا ، خاصة فيما يتعلق بتحليل السطح والمقطع العرضي للطبقات ، وبشكل أكثر دقة عن طريق الفحص المجهري الإلكتروني للإرسال بواسطة AFM وMET

لا يزال مجال دراسة الطلاءات الرقيقة واسعًا وغنيًا من وجهة نظر البحث لدلك يوصى بدراسة الطلاءات الحالية ولكن مع تكوينات أخرى مثل الطبقات المتعددة أو الهياكل النانوية وخاصة بعد المعالجة الحرارية تحت التفريغ.

الكلمات المفتاحية : الصلب المقاوم للصدأ ، الطلاء ، غشاء رقيق ، الرشاش المهبطي الممغنط ، احتكاك ، تآكل ،الصلابة ،المرونة.

.

Résumé Etendue :

Dans cette recherche, on s'est intéressé à l'élaboration et la caractérisation du revêtement en couche mince de tungstène-titane sur un acier inoxydable martensitique AISI420 déposé par la technique de la pulvérisation cathodique magnétron à courant continu (DC). Notre travail a pour objectif de mettre en évidence l'influence de l'épaisseur de la couche TiW déposée sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques, tribologiques et électrochimiques.

Le manuscrit de recherche divisé en deux parties, une partie théorique consacrée à l'étude bibliographique des aciers inoxydables, leurs classifications d'une part et d'autre part les revêtements durs, ainsi que les techniques de dépôt utilisées ainsi qu'une partie pratique qui traite les moyens et techniques expérimentaux mis en œuvre pour l'élaboration et la caractérisation des dépôts.

La pulvérisation magnétron sous vide est décrite en vue de comprendre les relations entre les paramètres de dépôt (temps de dépôt, tension de polarisation des cibles, pression de travail, nature et proportion des gaz plasmagènes, etc.) et les propriétés des couches. L'influence du temps de dépôt sur les propriétés des films est souvent complexe.

L'épaisseur du film selon le temps de déposition a été déterminée par microscopie électronique à balayage (MEB). Dans ce travail, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées telles que : DRX, MOP, MEB, Raman, EDS, pour caractériser les propriétés physico-chimiques (composition chimique, microstructure), géométriques (morphologie, épaisseur).

Des mesures de la dureté et du module d'élasticité sont réalisés pour mettre en évidence l'amélioration des propriétés mécaniques suite aux essais de nano-indentation. Les tests tribologiques par le tribomètre rotative (CSM) ont permis de suivre l'évolution du coefficient de frottement et l'évaluation de la masse perdue pendant le frottement par rapport à la force appliquée et quantifier les traces d'usure. On s'est intéressé aussi à vérifier le comportement électrochimique de la couche TiW par la spectroscopie d'impédance dans une solution de 32g/l Na Cl pendant 1h avec un intervalle de fréquence [10 kHz-10 mhz]. Le système électrochimie utilisé est un potentiostat à trois électrodes.

On peut résumer notre travail dans deux partie : Le premier partie est consacré l'élaboration des revêtements en couche mince de titane-tungstène sur l'acier inoxydable martensitique AISI 420 par la technique de pulvérisation cathodique magnétron à courant continue (DC). La deuxième partie consacrée tous les caractérisations de l'acier revêtu par la couche déposé et les caractérisations de la couche obtenue. Enfin en effet, corréler les propriétés de la couche obtenue à différentes épaisseurs.

D'après les résultats de mes travaux de recherche on peut tirée les conclusions suivants : l'épaisseur de la couche formée augmente avec le temps, les trois épaisseurs correspondant aux trois temps de dépôt (10 min ,30 min et 50 min) sont respectivement 200 nm et 450 nm et 700 nm.

La diffraction de RX montre que les revêtements déposés sont des nano couches amorphes. Ces résultats sont confirmes par spectrométrie Raman. L'observation au MEB montre que la morphologie de dépôt varié avec l'épaisseur de dépôt, et la morphologie de surface des couches issues présente une croissance colonnaire selon généralement la zone II du modèle de structure de Thornton. On observe aussi que ces couches sont homogènes, denses et compactes à différentes épaisseurs.

Les tests de nano indentation ont été effectués et les résultats correspondants indiquent que la dureté et la rigidité augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche. Pour les propriétés tribologiques, les résultats obtenus montrent que l'acier revêtu présente un faible coefficient de frottement et une bonne résistance à l'usure par rapport à l'acier sans revêtement. En effet, l'apport du revêtement sur l'acier permet une réduction de l'usure par rapport au substrat nu. Ce travail a montré qu'améliore les performances tribologiques de l'acier inoxydable. Enfin, au niveau du comportement tribologique, L'analyse de la trace de frottement à sec permet de montrer que la trace de glissement variée avec l'épaisseur. On a pu observer également via cette étude que les couches obtenues avec une épaisseur de 700 nm présentent de bonnes caractéristiques mécaniques et tribologiques en les comparants avec celles obtenues en autres couches. Les couches sont plus denses et plus compactes et résistent donc bien à la corrosion. Les couches les plus performantes sont celles qui ont été obtenues pour épaisseur 700 nm permettant d'obtenir un bon compromis entre leurs caractéristiques mécaniques, tribologiques et électrochimiques.

Le champ de l'étude des revêtements des couches minces reste vaste et riche du point de vue recherche. Etant donné les résultats de ce travail, il sera indispensable de

compléter les analyses en utilisant d'autres techniques de caractérisation plus sophistiquées surtout en ce qui concerne l'analyse de la surface et de la coupe transversale des couches plus précisément par microscopie électronique à transmission (MET) et par AFM. On préconise d'étudier les présents revêtements mais avec d'autres configurations comme des multicouches ou encore des nanostructures et surtout après traitement thermiques sous vide.

Mot-clé : Acier inoxydable, Revêtement, Couche mince, Pulvérisation cathodique, Frottement, Usure, Corrosion, Dureté, Plasticité.

Abstract:

In this research, we were interested in the development and characterization of the thin layer coating of tungsten-titanium on a martensitic stainless steel AISI420 deposited by the direct current (DC) magnetron sputtering technique. Our work aims to highlight the influence of the thickness of the TiW layer deposited on the physico-chemical, mechanical, tribological and electrochemical properties.

The research manuscript is divided into two parts, a theoretical part devoted to the bibliographic study of stainless steels, their classifications on the one hand and on the other hand the hard coatings, as well as the deposition techniques used as well as a practical part. which deals with the experimental means and techniques used for the development and characterization of deposits.

Vacuum magnetron sputtering is described with a view to understanding the relationships between the deposition parameters (deposition time, target bias voltage, working pressure, nature and proportion of plasma gases, etc.) and the properties of the layers. The influence of deposition time on film properties is often complex.

The film thickness as a function of deposition time was determined by scanning electron microscopy (SEM). In this work, several characterization techniques were used such as: XRD, MOP, SEM, Raman, EDS, to characterize the physico-chemical properties (chemical composition, microstructure), geometric (morphology, thickness).

Measurements of the hardness and the modulus of elasticity are carried out to highlight the improvement of the mechanical properties following the nano-indentation tests.

The tribological tests by the rotary tribometer (CSM) made it possible to follow the evolution of the coefficient of friction and the evaluation of the mass lost during the friction compared to the force applied and to quantify the traces of wear.

We were also interested in verifying the electrochemical behavior of the TiW layer by impedance spectroscopy in a solution of 32g/l NaCl for 1 hour with a frequency interval [10 kHz-10 MHz]. The electrochemical system used is a three-electrode potentiostat.

We can summarize our work in two parts: The first part is devoted to the development of thin layer coatings of titanium-tungsten on martensitic stainless steel AISI 420 by the direct current (DC) magnetron sputtering technique. The second part devotes all the characterizations of the steel coated by the deposited layer and the

characterizations of the layer obtained. Finally, in fact, correlate the properties of the layer obtained at different thicknesses.

According to the results of my research work, the following conclusions can be drawn: the thickness of the layer formed increases with time, the three thicknesses corresponding to the three deposition times (10 min, 30 min and 50 min) are respectively 200nm and 450nm and 700 nm.

X-ray diffraction shows that the deposited coatings are amorphous nanolayers. These results are confirmed by Raman spectrometry.

The SEM observation shows that the morphology of the deposit varied with the thickness of the deposit, and the surface morphology of the resulting layers presents a columnar growth generally according to zone II of the Thornton structure model. It is also observed that these layers are homogeneous, dense and compact at different thicknesses.

Nano indentation tests were performed and the corresponding results indicate that hardness and stiffness increase with increasing layer thickness. For the tribological properties, the results obtained show that the coated steel has a low coefficient of friction and good wear resistance compared to the uncoated steel. Indeed, the contribution of the coating on the steel allows a reduction of the wear compared to the bare substrate. This work has shown that improves the tribological performance of stainless steel. Finally, at the level of the tribological behavior, the analysis of the trace of dry friction makes it possible to show that the trace of sliding varied with the thickness. It was also observed through this study that the layers obtained with a thickness of 700 nm have good mechanical and tribological characteristics by comparing them with those obtained in other layers. The layers are denser and more compact and therefore resist corrosion well. The most efficient layers are those which have been obtained for a thickness of 700 nm, making it possible to obtain a good compromise between their mechanical, tribological and electrochemical characteristics.

The field of the study of thin film coatings remains vast and rich from a research point of view. Given the results of this work, it will be essential to complete the analyzes using other more sophisticated characterization techniques, especially with regard to the analysis of the surface and the cross-section of the layers, more precisely by transmission electron microscopy. (MET) and by AFM. It is recommended to study

the present coatings but with other configurations such as multilayers or nanostructures and especially after heat treatment under vacuum.

Key-word: Stainless steel, Coating, Thin film, Sputtering, Friction, Wear, Corrosion, Hardness, Plasticity.

.