

11/99

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département Génie Mécanique



المركز الوطني المتعدد التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

مدرسة وطنية متعددة التخصصات
Ecole Nationale Polytechnique

Mémoire

En vue d'obtention du diplôme
D'Ingénieur d'état en GENIE MECANIQUE



**TRAITEMENT DE
SURFACE DE
BIOMATERIAUX
METALLIQUES.**

Proposé et dirigé par :

MR. M. MADANI

Etudié par :

Mr. H. FELLOUAH

Promotion Septembre 1998.

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département Génie Mécanique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Mémoire

En vue d'obtention du diplôme
D'Ingénieur d'état en GENIE MECANIQUE



TRAITEMENT DE SURFACE DE BIOMATERIAUX METALLIQUES.

Proposé et dirigé par :

MR. M. MADANI

Etudié par :

Mr. H. FELLOUAH

Promotion Septembre 1998.

DEDICACE



A mes très chers parents

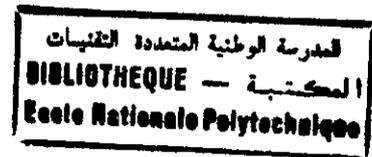
A mes frères et sœurs

A mes amis

Je dédie ce modeste travail

FELLOUAH HACHIMI

REMERCIEMENTS



Ce travail a été effectué au laboratoire des biomatériaux à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger

Je voudrais remercier en premier lieu à mon promoteur monsieur M. MADANI pour m'avoir intégré au sein du laboratoire et pour diriger l'ensemble de mes travaux.

J'exprime toute ma reconnaissance à monsieur B. DEMRI et je le remercie pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de cette thèse.

Je remercie sincèrement monsieur I. BELHADEF pour avoir bien voulu s'intéresser à ce travail et pour avoir accepté de l'examiner.

Je tiens à adresser aussi mes remerciements respectueux à monsieur E. KACI pour son aide dans les expériences de la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford, la diffraction des rayons X ainsi que le microscope électronique à balayage.

Que tous les professeurs et enseignants du département de génie mécanique trouvent ici l'expression de mes sincères gratitude pour les efforts qu'ils n'ont cessé de me prodiguer pour ma formation.

Je suis enfin reconnaissant à tous ceux qui ont contribué, de loin ou de près à la réalisation de cette thèse.

Mots clé: Traitement superficiel, Biomatériaux, Plasma ionique, Acier inoxydable, Oxygène.

RESUME:

Nous avons déposé de l'oxygène sur un substrat en acier inoxydable austénitique par la technique du plasma ionique. Les échantillons ainsi élaborés, avant qu'il subissent des testes tribologiques, ils ont été caractérisés par microscope optique, microscope électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX) et la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS).

Les résultats obtenus montre la faisabilité du revêtement par l'implantation ionique. L'analyse par spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) semble très appropriée pour étudier les échantillons élaborés étant donné leurs faibles épaisseurs (quelques milliers d'Å).

Key words: Superficial treatment, Biomaterials, Plasma ionic, stainless steel, Oxygen.

ABSTRACT:

We have deposited oxygen on to austenitic stainless steel substrate by ionic plasma technique. The samples elaborated, were characterized by optical microscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), X ray diffraction (XRD) and the Rutherford backscattering spectrometry (RBS).

The results obtained demonstrated the faisabilité of coating biomaterials by such method. The analysis by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) appear very appropriate for studying the elaborated samples because of their small thickness (some thousands Å).

كلمات فتح : المعالجة السطحية , المعادن الحيوية , الشحن
الكهربائية , المعادن الغير المؤكسدة , الأكسجين

ملخص :

قمنا بوضع الأكسجين على سطح أسس من العديد الغير المؤكسد
بتقنية الشحن الكهربائية . قبل لاستخدام العينات المتحصل
عليها لتجارب حيوية , قمنا بمعالجتها بعدة تقنيات وهي :
المجهر الضوئي , المجهر الإلكتروني للمسح , لانكسار أشعة X و
السبيكترومتر للإعكاس لروتفورد (RBS)
النتائج المتحصل عليها تدل على فعالية التقنية المستخدمة . تقنية
RBS تبينة أنها أحسن من الطرق الأخرى لدراسة العينات
المتحصل عليها على غرار طبقتها الرقيقة (بضع آلاف Å)

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I Généralités sur les techniques de dépôt sous vide

I.1 Introduction.....	3
I.2 Mécanisme de croissance des couches.....	3
I.3 Domaines d'application des couches minces.....	5
I.4 Préparation des surfaces et adhérence des couches.....	6
I.5 Classification des techniques de dépôt.....	7
I.5.1 Evaporation sous vide.....	7
I.5.2 Dépôt par pulvérisation.....	8
I.5.3 Dépôt par ion plating.....	8
I.5.4 L'implantation ionique.....	8
I.5.5 Epitaxie par jets moléculaires.....	9
I.5.6 Dépôts par vapeur chimique CVD.....	9
I.5.7 Dépôts par vapeur chimique assisté par plasma PCVD.....	9

CHAPITRE II Théorie générale du frottement et de l'usure

II.1 Introduction.....	10
II.2 Phénomène de base en mécanique de surfaces.....	11
II.2.1 Energie de surface.....	11
II.2.2 Géométrie de surface.....	12
II.2.3 Composition de surface.....	12

II.2.4 Contact de deux surfaces.....	13
II.3 Association des atomes et leurs conséquences pour le frottement.....	14
II.3.1 Association chimique des atomes.....	14
II.4 Approche globale du frottement et d'usure.....	14
II.4.1 Création et piégeage de débris d'usure.....	16
II.4.2 Comportement du troisième corps.....	17
II.5 Facteurs influençant le frottement.....	18
II.5.1 Influence des propriétés mécaniques.....	18
II.5.2 Influence des propriétés de surface.....	18

CHAPITRE III Etude expérimentale

III.1 Dispositif expérimental.....	19
III.1.1 Principe.....	19
III.1.2 Production du plasma.....	20
III.2 Technique d'observation	20
III.3 Diffraction des rayons X.....	21
III.3.1 Loi de BRAGG.....	21
III.3.2 Méthode de diffraction.....	22
III.3.2.1 La technique diffractométrique.....	23
III.4 Analyse des phases.....	25
III.4.1 Analyse qualitative des phases (ASTM).....	25
III.4.2 Analyse quantitative des phases.....	25
III.5 Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS).....	26
III.5.1 Concepts de spectrométrie de rétrodiffusion.....	27
III.5.1.1 Principe.....	27
III.5.1.2 Distribution en profondeur.....	27

III.5.1.3 Facteur de pertes d'énergie.....	30
--	----

CHAPITRE IV Techniques expérimentales et résultats

IV.1 Matériau utilisé.....	33
IV.2 Préparation des substrats.....	34
IV.3 Analyses métallographiques.....	35
IV.3.1 Substrat non traité.....	35
IV.3.2 substrat traité.....	36
IV.4 Coloration des aciers inoxydables austénitiques traités.....	40
IV.5 Mesure par spectrométrie de rétrodiffusion (RBS).....	45
IV.5.1 Appareillage.....	45
IV.5.2 Interprétation des spectres.....	45
IV.6 Caractérisation tribologique.....	48
IV.6.1 Dispositif expérimental.....	48
IV.6.2 Conditions opératoires.....	49
IV.6.3 Moyen d'investigation.....	49
IV.6.4 Résultats et interprétation.....	50

CONCLUSION.....	56
-----------------	----

Annexe 1	58
----------------	----

Annexe 2	60
----------------	----

Références bibliographiques

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La surface d'un métal [d'après HACHETTE] c'est la partie extérieure, visible, d'un corps, qui constitue la limite de l'espace qu'il occupe. Elle se caractérise, entre autres ; par une composition chimique, une structure cristallographique, une morphologie, un champ de contraintes et une rugosité. Un traitement de surface est une opération qui modifie une ou plusieurs de ces caractéristiques sur une profondeur habituellement inférieure au millimètre.

La recherche de matériaux biocompatibles et biofonctionnels, utilisés sous des conditions de sollicitations de plus en plus sévères, conduit à un développement des traitements thermo-chimiques qui ouvrent des perspectives dont l'intérêt s'est affirmé ces dernières années, tant à l'échelle industrielle qu'au niveau de la recherche.

La nécessité d'augmenter la durabilité des pièces et de réduire le coût des matériaux ont fait des traitements thermo-chimiques une option souvent incontournable dans le domaine biomédical où les biomatériaux occupent une part importante et une grande partie (environ 15%) du marché des technologies biomédicales.

Selon la définition du consensus de Chester (1991), les biomatériaux sont des matériaux destinés à être en contact avec les tissus vivants, et/ou les fluides biologiques pour évaluer, traiter, modifier les formes, ou remplacer tout tissu, organe ou fonction du corps. Le domaine des biomatériaux est une science dont la reconnaissance par les diverses institutions scientifiques et universitaires (en terme de création d'instituts spécialisés dans ce secteur) est très récente et n'excède guère deux décennies alors que l'industrie de ces matériaux existe depuis fort longtemps. Les biomatériaux peuvent être considérés comme la révolution thérapeutique de cette fin de siècle [1].

L'intérêt de cette étude, concerne toutes les surfaces soumises au frottement pour lesquelles il est nécessaire d'étudier l'avantage d'un revêtement ainsi que de mettre en valeur l'importance du domaine des biomatériaux.

Ce rapport sera divisé en quatre chapitres.

Dans le premier et le deuxième chapitre nous effectuerons une étude théorique sur les techniques de dépôt sous vide et les mécanismes en frottement-usure.

Le troisième chapitre est une étude expérimentale qui consiste en une présentation des différentes techniques utilisées dans nos travaux expérimentaux tels que le microscope optique, le microscope électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS).

Dans le quatrième chapitre, nous allons suivre une démarche expérimentale sur un grand nombre d'échantillons en aciers inoxydables austénitiques, afin de déterminer l'effet du dépôt d'oxygène sur ces aciers.

Et enfin nous terminerons notre travail par une conclusion générale

Chapitre I

**Généralités sur les
techniques de dépôt
sous vide**

Chapitre I

Généralités sur les techniques de dépôt sous vide

I.1 Introduction

Les applications des couches minces sont multiples, toutefois on trouve toujours à la base le même principe : utiliser un matériau composite dont les propriétés de surface soient différentes de celle du matériau massif. On utilise ensuite ces matériaux ainsi recouverts dans un nombre croissant d'applications telles que :

- ❖ Prévention des corrosions chimiques ;
- ❖ Tribologie, outils de coupe ;
- ❖ Biomatériaux ;
- ❖ Résistance à la corrosion à haute température ;
- ❖ Décoration, etc.

Une grande variété de matériaux sont utilisés pour produire ces couches superficielles, appelées plus généralement « couches minces ». Citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques (Ga, Ag), et les polymères.

I.2 Mécanisme de croissance des couches

L'étude de la formation et de la croissance des couches mince a fait l'objet de nombreuses études et spéculations ainsi bien du point de vue théorique qu'expérimentales [2].

L'étude des modes de croissance est généralement menée in-situ dans une enceinte de dépôt ultravide à l'aide d'un spectromètre Auger ou à rayon X et de la spectroscopie de désorption thermique.

En général, les procédés de dépôts sont constitués par trois étapes fondamentales : une étape de génération des espèces déposées, une autre de transport de ces espèces de la source au substrat et une troisième qui consiste à la croissance des couches déposées.

On distingue trois types de croissance lorsqu'un phénomène d'interdiffusion intervient entre le film et le substrat [2] :

- a) *Croissance bidimensionnelle (FRANK VAN DER MERVE)* : une couche ne commence à se former que lorsque la précédente est remplie (figure I.1) ; L'énergie de liaison entre le film et le substrat est supérieure à celle qui existe entre les atomes du dépôt.

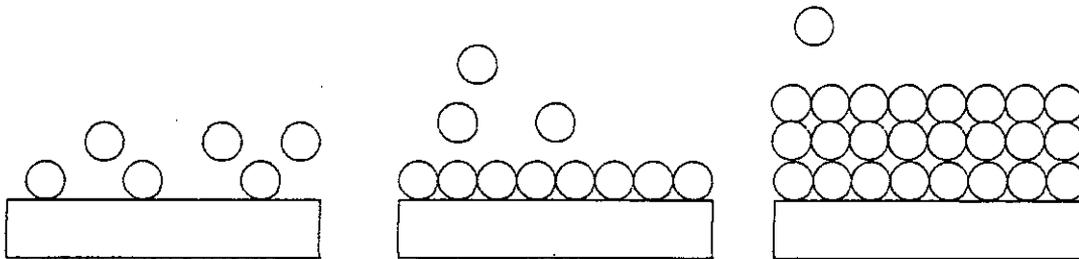


Fig. I.1 croissance bidimensionnelle dite de FRANK VAN DER MERVE.

- b) *Croissance tridimensionnelle (VOLMER WEBER)* : elle correspond à une énergie de liaison entre le film et le substrat très faible (figure I.2).

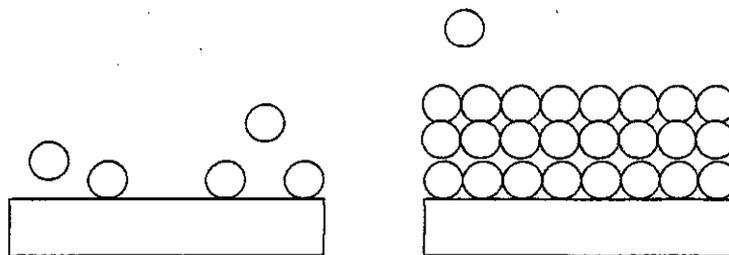


Fig. I.2 croissance tridimensionnelle dite de VOLMER WEBER.

- c) *Combinaison des deux modes précédents (STARSKI - KRASTANOV S.K.)* : la croissance débute de façon bidimensionnelle pour évoluer vers une croissance tridimensionnelle avec formation d'îlots (figure I.3)

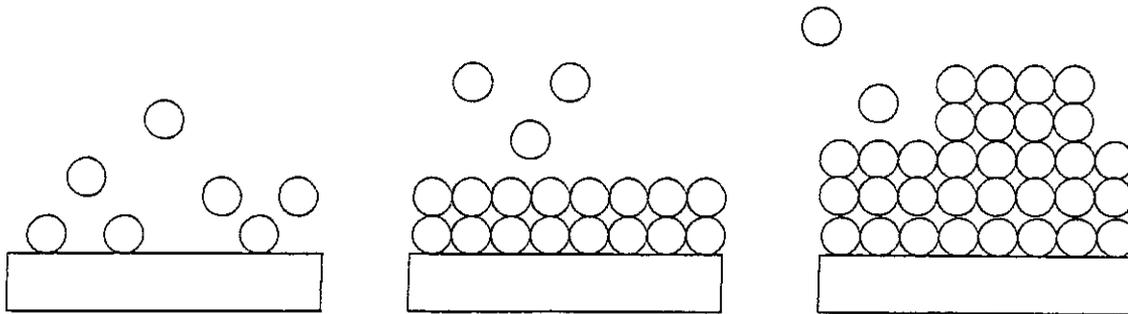


Fig.I.3 combinaison des deux modes ou croissance de type Starinski

I.3 Domaines d'application des couches minces

Les couches minces sont appliquées dans plusieurs domaines, nous pouvons citer les applications suivantes:

- a) **Fonctions optiques:** couches sur verres pour constructions d'immeubles, miroirs, lunetterie... etc.
- b) **Fonctions électriques:** transistors, circuits intégrés, isolants électriques... etc.
- c) **Fonctions mécaniques :** couches résistant à l'érosion ou à l'usure, couches dures pour outils de coupe... etc.
- d) **Fonctions chimiques :** couches résistant à la corrosion, dépôts sur pièces de moteurs et de réacteurs... etc.
- e) **Fonctions biomédicales :** protection pour pièces implantées dans le corps humain telles que valves cardiaques, prothèses diverses (hanches, genoux, etc.), implants dentaires.

I.4 Préparation des surfaces et adhérence des couches

L'interface entre la surface d'un matériau solide et la couche mince que l'on y dépose détermine de nombreuses propriétés physiques et électriques du couple. Citons la résistance

de contact, le piégeage, la recombinaison d'électrons et l'adhérence de la couche déposée sur son support.

Une définition pratique du terme « bonne adhérence » est que la zone interfaciale ne provoque pas un décollement de la couche pendant le montage ou les conditions normales de travail.

L'adhérence est une propriété macroscopique qui dépend des liaisons au travers de la zone d'interface, des contraintes locales, et des causes qui peuvent entraîner une rupture d'adhérence. Ces causes sont essentiellement les contraintes diverses qui peuvent être mécaniques (cisaillement, fatigue, arrachage) ; thermiques (hautes et basses températures, cycles de variations de température) ; chimiques (corrosions).

Une bonne adhérence est conditionnée par les facteurs suivants :

- ◆ Liaisons atome déposé-atome solide de surface dans la zone interfaciale ;
- ◆ Un minimum de contraintes locales dans cette zone ;
- ◆ Absence de mode de fracture ou de déformation.

I.5 Classification des techniques de dépôt

Pour la classification des techniques de dépôt, nous proposons les deux présentations suivantes [3]:

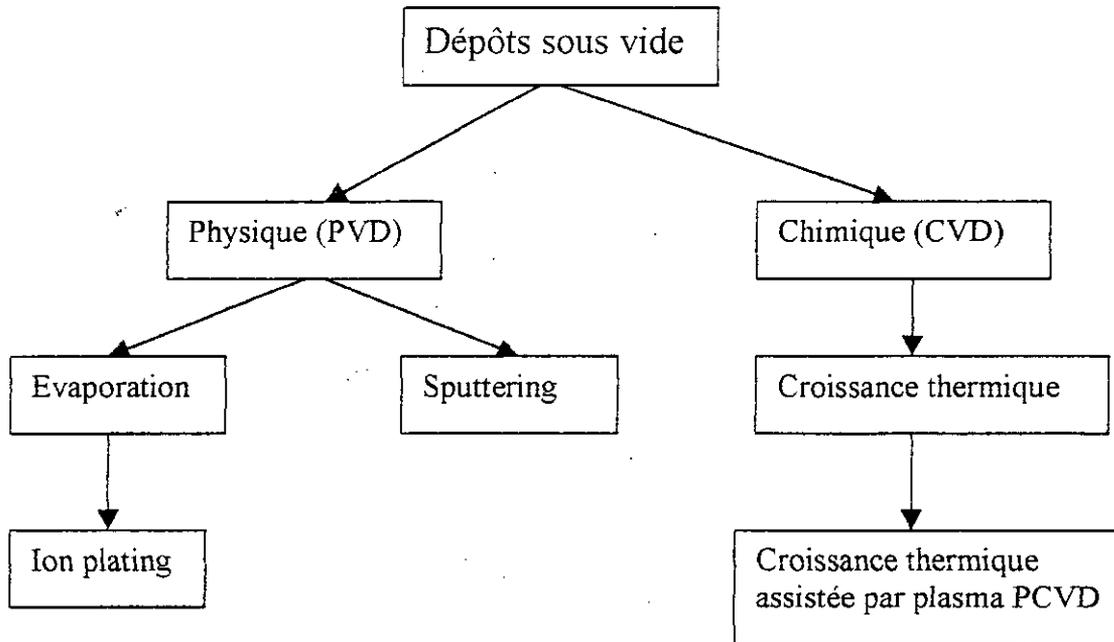
a)

- ◆ **En milieu de vide poussé :**
 - Evaporation sous vide ;
 - Dépôt par faisceaux d'ions ;
 - Epitaxie à jet moléculaire.
- ◆ **En milieu de plasma :**
 - Sputtering (pulvérisation) ;
 - Ion plating ;
 - Dépôt par clusters ionisés.

♦ *En milieu de gaz réactif :*

- C.V.D (dépôt de vapeur chimique) ;
- P.C.V.D (C.V.D activé par plasma haute fréquence).

b)



I.5.1 Evaporation sous vide

L'évaporation sous vide est une technique qui permet de produire des vapeurs de divers matériaux, puis de transporter ces vapeurs sous un bon vide et de les déposer sur un ou plusieurs substrats. Les vapeurs sont obtenues à partir des matériaux que l'on désire déposer et qui sont chauffés soit par effet JOULE dans des creusets [5] ; par couplage d'un générateur haute fréquence sur un creuset ; faisceau laser, ou un arc électrique. Le processus de dépôt s'effectue sous un bon vide (10^{-5} à 10^{-6} Torr) ce qui fait que les atomes évaporés ne subissent pratiquement pas de collisions et se déplacent en lignes droites [3].

I.5.2 Dépôt par pulvérisation

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, dans un gaz maintenu à pression réduite (10^{-4} à 10^{-7} Torr).

Le matériau à déposer appelé *matériau cible* est introduit dans l'enceinte à vide, sous forme d'une plaque. Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) qu'on porte à une tension négative. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres. Dans de nombreux cas l'anode sert de porte-substrat, elle est généralement maintenue à la masse [4].

I.5.3 Dépôt par ion plating

L'ion plating est un terme utilisé pour définir une technique de dépôt dans laquelle la surface du substrat, puis la surface de la couche déposée, tout au long du processus de dépôt, sont soumises à un bombardement par des particules énergétiques dont l'énergie est suffisante pour entraîner des changements de la région interfaciale et des propriétés de la couche, par rapport au même dépôt sans bombardement.

Typiquement, l'ion plating prend place dans une enceinte à vide où existe un plasma de gaz inerte, la différence essentielle avec un appareil de pulvérisation étant que c'est le substrat qui est polarisé, et donc qui est bombardé par les particules énergétiques.

I.5.4 L'implantation ionique

L'implantation ionique est une technique qui permet de modifier les caractéristiques chimiques, physiques ou électriques des couches superficielles de corps solides.

Cette modification est obtenue de la manière suivante :

On crée dans une source des ions à partir d'un gaz ou d'un solide en phase vapeur, puis on accélère ces ions jusqu'à leur communiquer des énergies pouvant atteindre plusieurs

centaines de KeV, et on les projette sur une cible solide où ils pénètrent ; la profondeur de pénétration dépendant de l'énergie des ions, de leur masse et de la nature de la cible.

I.5.5 Epitaxie par jets moléculaires

La méthode consiste à faire interagir dans une enceinte à très basse pression résiduelle (souvent inférieure à 10^{-10} Torr), des flux atomiques ou moléculaires sur un substrat porté à température convenable. Il s'agit *d'homoépitaxie* si le substrat est de même nature que la couche déposée, ou *d'hétéroépitaxie* dans le cas contraire.

I.5.6 Dépôts par vapeur chimique CVD (chemical vapor deposition)

Le CVD est une méthode qui permet de réaliser des dépôts solides sur un substrat chauffé, à partir d'un précurseur gazeux et d'une réaction chimique. On peut déposer ainsi des métaux, alliages, intermétalliques, bore, silicium, carbone, borures, siliciures, carbures, nitrures, oxydes, etc. L'épaisseur des dépôts peut aller de fractions de micron à plus d'un centimètre.

I.5.7 Dépôts par vapeur chimique assisté par plasma PCVD

(Plasma assisted chemical vapor deposition)

Le PCVD est une méthode qui permet de réaliser des dépôts solides à partir d'un précurseur gazeux et d'une réaction chimique assistée par une décharge électrique. Ces décharges électriques peuvent être de deux types [3].

- ❖ Soit des plasmas thermiques, tels que des arcs électriques à la pression atmosphérique;
- ❖ Soit des plasmas "froids" tels que des décharges entretenues à basses pressions.

Le principal avantage du PCVD par rapport au CVD est la possibilité de déposer des couches sur des substrats qui sont à des températures relativement basses (en général inférieures à 300°C).

Chapitre II

Théorie Générale du frottement et de l'usure

Chapitre II

Théorie générale du frottement et de l'usure

II.1 Introduction

Le frottement, c'est d'abord le contact de deux surfaces et ensuite le déplacement relatif de ces deux dernières.

D'après ODEC[1969] : c'est la force résistante tangentielle à l'interface commune entre deux corps lorsque, sous l'action d'une force externe, un corps se déplace ou tend à se déplacer relativement à la surface de l'autre [6].

L'usure est une conséquence directe du frottement [7], elle se produit inévitablement lorsque deux corps en contact glissent l'un sur l'autre et se traduit par un enlèvement de matière. Elle est généralement dommageable mais peut aussi être bénéfique, par exemple lors du rodage.

De nombreuses classifications d'usure existent, les principales sont [3] :

- Usure par abrasion
- Usure par adhérence (soudure à froid)
- Usure par corrosion
- Usure par fatigue des matériaux.

L'usure est un phénomène complexe, son étude fait intervenir un grand nombre de paramètres, de modes d'observations et de processus physiques, et qu'il est impossible d'isoler un paramètre pour l'étudier à part. C'est en outre, un phénomène qui fait intervenir à la fois la mécanique et les propriétés des matériaux.

Les règles déduites de l'étude scientifique du frottement et de l'usure ne sont pas toujours appliquées [8]. L'accroissement continu des puissances massiques qui se traduit par des augmentations de vitesses, de charges, de contraintes et de températures, oblige à considérer de

plus en plus l'aspect tribotechnique du problème posé.

La tribotechnique comprend l'étude du frottement et celle de l'usure, ainsi que la recherche des minima de ces deux facteurs dans le cas des contacts et la nature des lubrifiants, il y aura des possibilités de contact entre les aspérités superficielles, affectant ainsi, le coefficient de frottement qui limitera son influence à l'usure simple ou entraînera l'accident de surface.

II.2 Phénomène de base en mécanique des surfaces

II.2.1 Energie de surface

On caractérise une surface par le travail nécessaire pour créer un défaut à partir d'un cristal parfait [9]. L'énergie superficielle est définie par :

$$d w = - \delta d A \quad (II.1)$$

$d w$ étant le travail nécessaire à l'accroissement de la surface dA .

δ étant la tension superficielle s'opposant à cet accroissement (force/longueur)

L'énergie libre de GIBBS est donnée classiquement par :

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (II.2)$$

La température, le volume et la pression étant constants, on peut écrire $dG = \delta dA$ et si δ est indépendante de A , on aura :

$$G = \delta A \quad (II.3)$$

On résume les propriétés de l'énergie de surface :

- elle est numériquement proche de la tension superficielle ;
- Elle est indépendante de l'orientation cristalline et du plan cristallin considéré.

II.2.2 Géométrie de surface

Comme chaque surface présente de nombreuses irrégularités, donnant une rugosité moyenne qui peut être importante, même pour un poli spéculaire (figure II.1), et des défauts de forme plus au moins marqués, le contact entre deux solides n'intéresse pas leurs surfaces entières. Celui-ci concerne les éléments discrets de ces surfaces (figure II.2) dont les aires cumulées forment la surface réelle de contact [10].



Fig.II.1 schéma montrant la rugosité d'une surface usinée

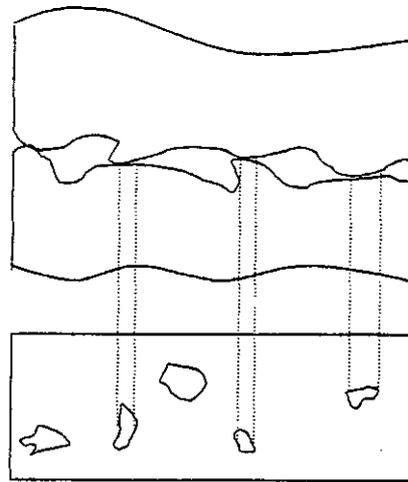


Fig.II.2 contact réel entre deux surfaces .

L'existence de ces contacts discrets, modifie sensiblement, par exemple, les champs de contrainte dans la zone de contact.

II.2.3 Composition de surface

Une surface métallique comprend au moins une couche de métal écroui et une couche d'oxyde (figure II.3)

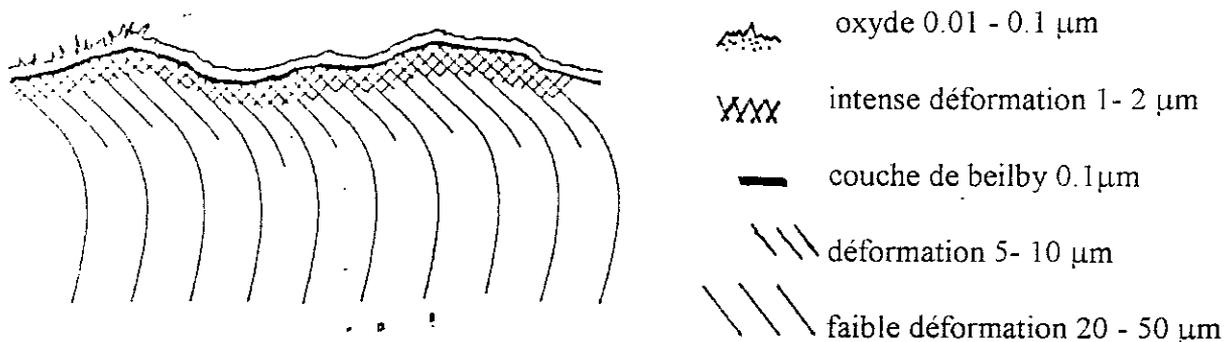


Fig. II.3 Schéma d'une surface métallique polie montrant la topographie et la structure en surface [11].

II.2.4 Contact de deux surfaces

Le contact de deux surfaces peut se décrire de deux manières différentes, mais complémentaires. La première fait intervenir les énergies superficielles, la seconde des processus mécaniques.

(a) Le contact du point de vue mécanique : Amener deux surfaces en contact avec une certaine charge, c'est déformer ces deux surfaces. La déformation se propage sur une certaine profondeur et peut atteindre le domaine plastique du matériau.

Vu le schéma II.1, le contact réel ne se fait qu'au sommet des aspérités qui encaissent donc toute la charge appliquée et atteignent le domaine plastique du matériau.

(b) Deux corps pressés l'un contre l'autre ne se séparent que si une force de signe opposé leur est appliquée. En effet, mettre deux corps en contact, c'est aussi créer une interface par l'annihilation de deux surfaces. Chacune de ces entités étant caractérisée par une énergie libre. Le travail d'adhésion de ces entités peut s'écrire [6] :

$$W_{ab} = Y_a + Y_b - Y_{ab} \quad (II.4)$$

Dans cette équation, W_{ab} représente le travail ou l'énergie fourni pour séparer une aire unité de contact entre les matériaux a et b. Cette séparation nécessite la création de deux énergies de

surface, Y_a et Y_b respectivement, mais aussi la destruction d'une interface qui avait une quantité d'énergie d'interface Y_{ab} .

II.3 Association des atomes et leurs conséquences pour le frottement

Lorsque deux corps de structure différente vont frotter l'un contre l'autre, les conditions de température et de pression microlocalisée vont amener des atomes superficiels à s'associer ; selon la nature du couple de frottement, nous obtiendrons, à l'interface, toute la gamme possible qui va des composés chimiques aux mélanges mécaniques.

II.3.1 Association chimique des atomes

Deux atomes de corps différents, peuvent s'associer pour former une molécule stable, avec un arrangement atomique qui présente un niveau d'énergie minimale.

Les matériaux sont généralement électropositifs avec peu d'électrons sur le niveau extérieur et peuvent entrer en combinaison pour donner des composés métalliques ou intermétalliques fragiles favorisant la résistance au grippage. Certains corps électronégatifs à six ou sept électrons de valence, donc susceptible de se combiner aux métaux : le chlore comme dope des huiles de graissage, ou le soufre qui, en se diffusant dans la couche superficielle amélioré la tenue de cette couche en frottement [12].

II.4 Approche globale du frottement et d'usure

Un tribosystème est composé de trois corps [13]. Le premier et le second corps sont les antagonistes, formés de leurs volumes et de leurs couches superficielles créés par leur frottement (les couches d'oxydes par exemple). Le troisième est l'interface entre le premier et le deuxième corps : il est composé de transfert de débris, de lubrifiants, ... etc.

En terme de masse, les échanges dans un tribosystème sont schématisés sur la figure II.4 avec [12] :

- (I) formation des particules d'usure ;
- (II) gain de matière dû au transfert de matière de l'interface vers le corps 1 et 2 ;
- (III) transfert direct entre le 1^{er} et le 2^{ème} corps ;
- (IV) éjection des débris hors du contact.

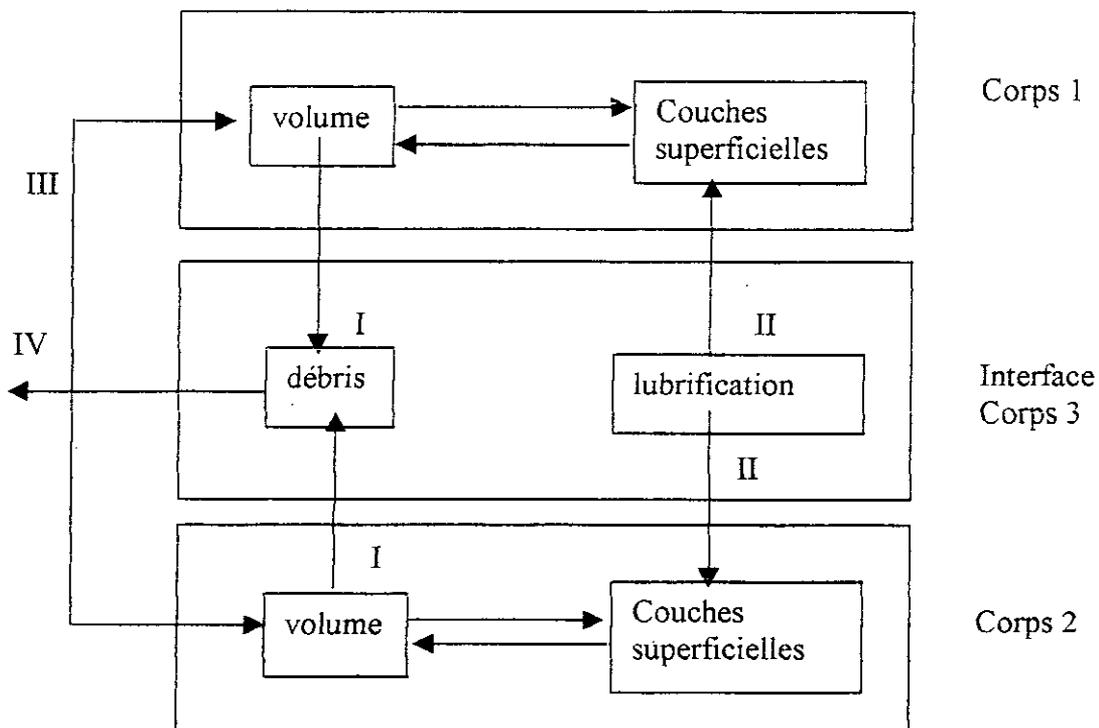


Fig.II.4 tribosystème

l'usure d'un corps, peut alors s'écrire sous la forme :

$$W = -W_I + W_{II} + W_{III} \quad (II.5)$$

Le signe + correspond à un gain de matière

Le signe - correspond à une perte de matière

En terme de transfert d'énergie, l'approche est basée sur l'observation suivante : durant un processus tribologique, l'énergie introduite dans le tribosystème est supérieure à celle qui en sort. La différence entre ces deux énergies est l'énergie de frottement qui intervient dans les trois parties du système. Elle peut être divisée en plusieurs termes correspondant à différents modes d'absorption de l'énergie par les matériaux (figure II.5)[14].

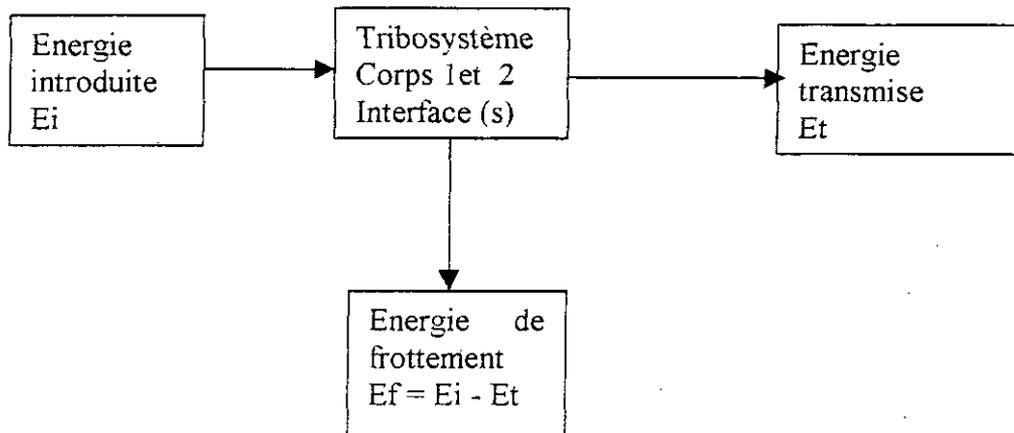


Fig.II.5 énergie dans un tribosystème

II.4.1 Création et piégeage de débris d'usure

La création des débris, débute quand le matériau n'accommode plus les déformations. PLAY [15] a établi un modèle bidirectionnel où la formation des débris d'usure s'effectue par remplissage des creux, formés par la rugosité de la surface qui sont vides au départ et par les débris arrachés aux surfaces (figure II.6). Les premières particules se détachant des massifs sont piégées dans le contact.

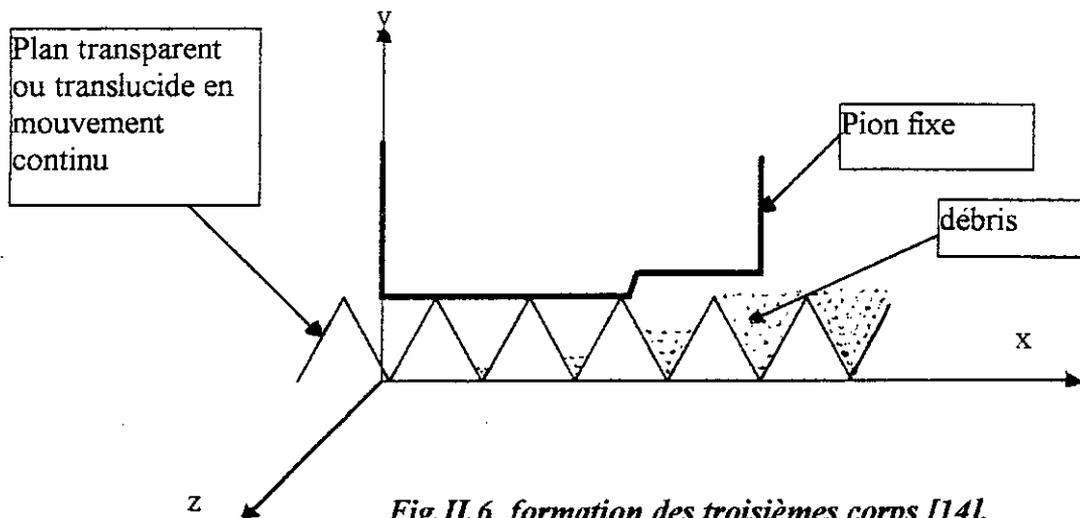


Fig.II.6 formation des troisièmes corps [14].

En d'autres termes, les débris piégés dans le contact forment un troisième corps qui diminue l'interaction entre les premiers corps et les protègent au moins partiellement contre l'usure. Ce concept d'autoprotection suggère la définition suivante : *un bon matériau de frottement sacrifie la surface pour sauvegarder son volume* [6].

II.4.2 Comportement du troisième corps

Le comportement du troisième corps au cours du frottement, dépend de plusieurs paramètres : essentiellement, de sa dureté et de son maintien à la surface (adhérence). Le maintien des débris dans le contact est gouverné d'une part par la géométrie du contact, c'est-à-dire sa capacité à retenir les débris, et d'autre part par leur adhérence ; plus les particules adhèrent aux premiers corps et aussi entre elles ; moins elles seront chassées du contact [14].

Le comportement dépend aussi de la rhéologie du troisième corps qui est liée plus particulièrement à l'aptitude des débris à s'agglomérer entre eux et à former des couches interfaciales continues suffisamment résistantes pour créer une barrière efficace entre les surfaces.

II.5 Facteurs influençant le frottement

II.5.1 Influence des propriétés mécaniques

L'influence de la dureté et de la ténacité dépend du type de contraintes appliquées à la surface du matériau [16].

Lorsque la contrainte de cisaillement à l'interface est prédominante (exemple usure adhésive et usure abrasive), la dureté est généralement le facteur le plus important. Dans le cas où la pression normale est plus élevée (érosion à grande vitesse, érosion par cavitation), l'effet de la ténacité est plus important [14].

II.5.2 Influence des propriétés de surface

Selon ROBINOWICZ [17], l'influence de la topologie des surfaces (rugosité) n'intervient que dans les cas extrêmes, l'état poli tend à augmenter le coefficient de frottement à cause de l'accroissement de l'aire de contact réelle, de même l'état fortement rugueux conduit à des coefficients de frottement élevés. Cette fois à cause des aspérités de très grandes amplitudes qu'il faut surmonter pour que le déplacement se produise.

Outre la topologie des surfaces. On trouve la contamination qui est un paramètre important de frottement. Cette contamination affectant au total quelques dizaines d'Angstrôm sur la surface est liée à la nature du milieu ambiant. L'influence la plus marquée est celle de l'oxygène [18]. Si cette couche d'oxyde est suffisamment résistante et épaisse, elle peut, en empêchant le contact métallique des deux surfaces antagonistes, modifier considérablement le coefficient de frottement. En effet, les particules d'oxydes libérées peuvent se comporter de deux manières différentes :

- ❖ Si l'oxyde est plus dur que le métal : il y aura effet d'abrasion ;
- ❖ Si l'oxyde est plus mou que le métal : il y aura effet de lubrification.

Chapitre III

Etude expérimentale

Chapitre III

Etude expérimentale

III.1 dispositif expérimental

Le schéma général de l'appareil est représenté sur la figure III.1. Il est principalement composé d'un générateur électrique, d'une enceinte à décharge et d'une installation d'élaboration des atmosphères de traitement.

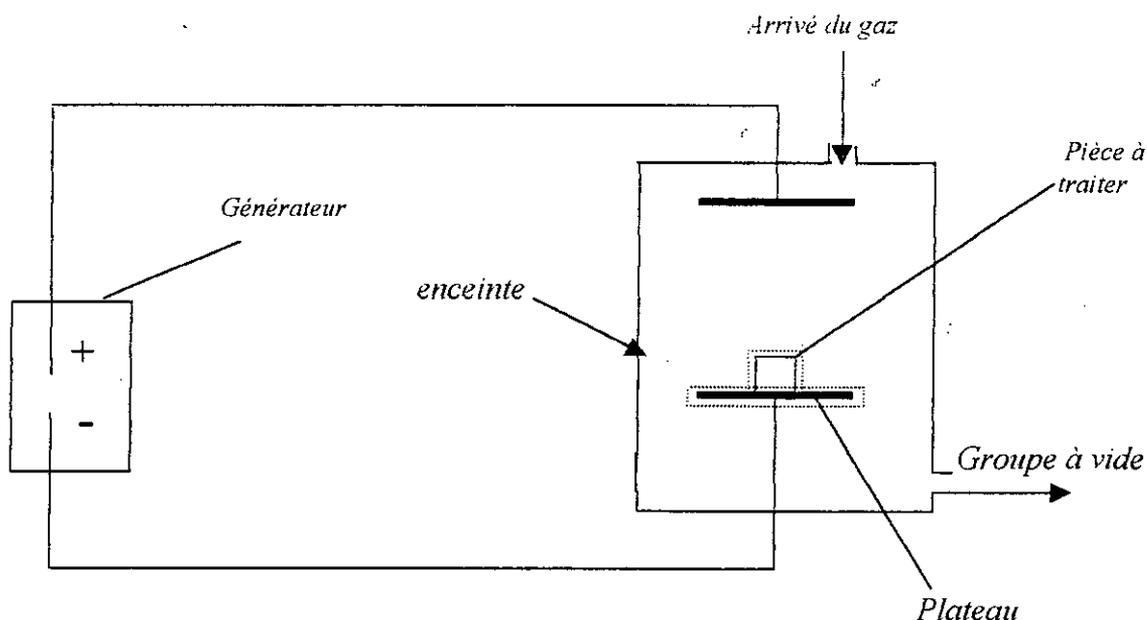


Fig.III.1 Schéma de principe d'une installation de plasma ionique[18]

III.1.1 Principe

Le traitement est réalisé par décharge électrique lumineuse stable entre deux électrodes montées dans une enceinte contenant un gaz oxygéné à basse pression (environ 10^{-6} Torr) (fig.III.1) [21]. Au voisinage de la cathode (pièce à traiter), où se fait la chute de potentiel, les ions formés et accélérés viennent bombarder la surface des pièces à traiter.

Le plasma est constitué d'espèces : ions, atomes, électrons...etc. dérivés du ou des gaz introduits, ils constituent un milieu actif fortement agité et doté d'une énergie importante. Il a pour effet [19] :

- ❖ Echauffement de la pièce;
- ❖ Décapage par pulvérisation cathodique en arrachant, grâce à l'énergie cinétique des ions, des atomes superficiels du métal ; l'effet de ce décapage est de provoquer un nettoyage des surfaces, les amenant à un état physiquement propre, notamment en éliminant la couche de passivation, et les rendant ainsi très réactives ;
- ❖ Génération des espèces réactives vis-à-vis de la surface à traiter;
- ❖ A l'approche de la cathode, les ions vont être fortement accélérés en raison de l'intensité du champ électrique à cet endroit.

III.1.2 Production du plasma

On réalise dans un four une décharge lumineuse ou plasma en utilisant l'enceinte constituant le laboratoire du four comme tube à décharge dans lequel la cathode est le support des pièces à traiter et l'anode les pièces du four. Pour obtenir la décharge lumineuse, il est nécessaire d'installer, par pompage, une pression réduite dont la valeur dépend du mélange gazeux. En pratique, après avoir réalisé un niveau de vide inférieur à celui nécessaire au fonctionnement, on introduit un gaz plasmagène pour atteindre une pression généralement comprise entre 10^{-5} et 10^{-6} Torr. Une différence de potentiel comprise entre 300 et 1000 V, produite grâce à un générateur d'énergie, est appliquée entre la cathode et l'anode. Il se développe ainsi un plasma lumineux au voisinage de la surface des pièces [20].

III.2 Technique d'observation

Les propriétés mécaniques (R_m , A) dépendent de la constitution du matériau, c'est-à-dire non seulement de sa composition chimique, mais aussi de l'organisation des diverses phases présentes donc de sa microstructure. Pour bien comprendre les comportements des matériaux en service et pour pouvoir contrôler leurs propriétés, il est nécessaire de décrire et de quantifier leur microstructure.

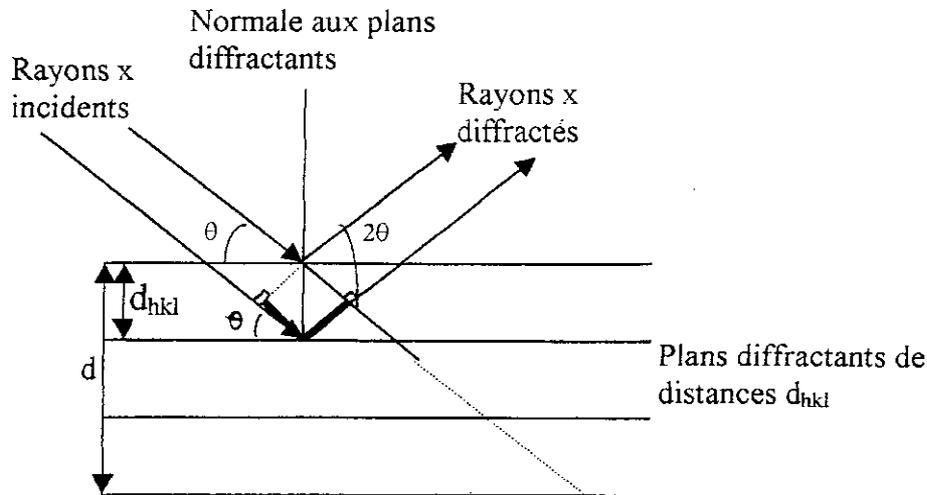


Fig.III.2 diffraction des rayons x

Si on introduit $d_{hkl} = d / n$, on obtient la forme de la loi de BRAGG qu'on utilisera par la suite [Annexe 1] :

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \quad (III.2)$$

III.3.2 Méthodes de diffraction

La loi de BRAGG comporte trois paramètres, d_{hkl} , θ , λ , dont le premier est déterminé par la nature du cristal. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une même famille de plans (hkl), un seul des deux paramètres restants θ et λ peut être arbitrairement fixé, l'autre étant nécessairement variable ; le choix du paramètre variable déterminera deux méthodes de diffractions [27,28] :

- θ fixé, λ variable : méthode de LAÛÉ ;
- λ fixé, θ variable: méthode des poudres.

La deuxième méthode est utilisée surtout en métallurgie, car les échantillons polycristallins sont équivalents aux particules de la poudre. Ces particules étant orientées au hasard et donnent lieu au phénomène de diffraction de telle sorte que dans chaque direction d'espace qui respecte la loi de BRAGG il y a un faisceau diffracté. Le lieu des rayons

diffractionnés est un cône de révolution ayant pour axe le faisceau incident et pour demi-angle au sommet l'angle θ (figure III.3). Le lieu des rayons diffractionnés d'ordre successifs par la famille de plans (hkl) est constitué par la famille de cônes de révolution coaxiaux ayant leur sommet commun dans l'échantillon, de demi-angle au sommet $2\theta_1, 2\theta_2, \dots, 2\theta_n$ respectivement (figure III.4).

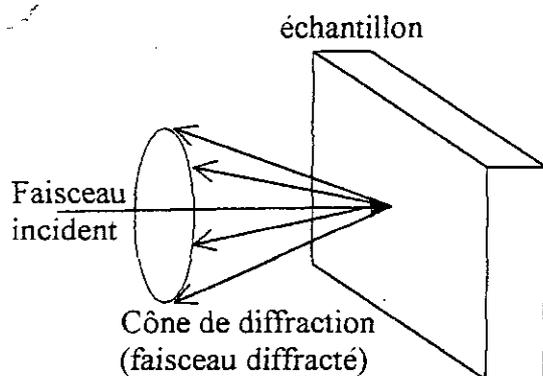


Fig.III.3 cône de diffraction

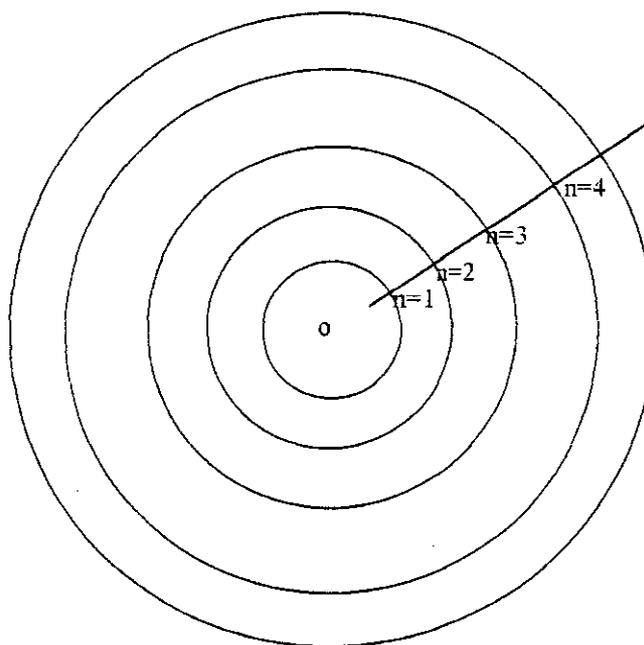


Fig.III.4 famille de cône de révolution

III.3.2.1 La technique diffractométrique

Pour détecter les faisceaux diffractés, on emploie soit la technique photographique, où les photons du rayonnement déclenchent une réaction chimique sur le film photographique, soit la technique diffractométrique dans laquelle un détecteur électronique remplace le film (figure III.5).

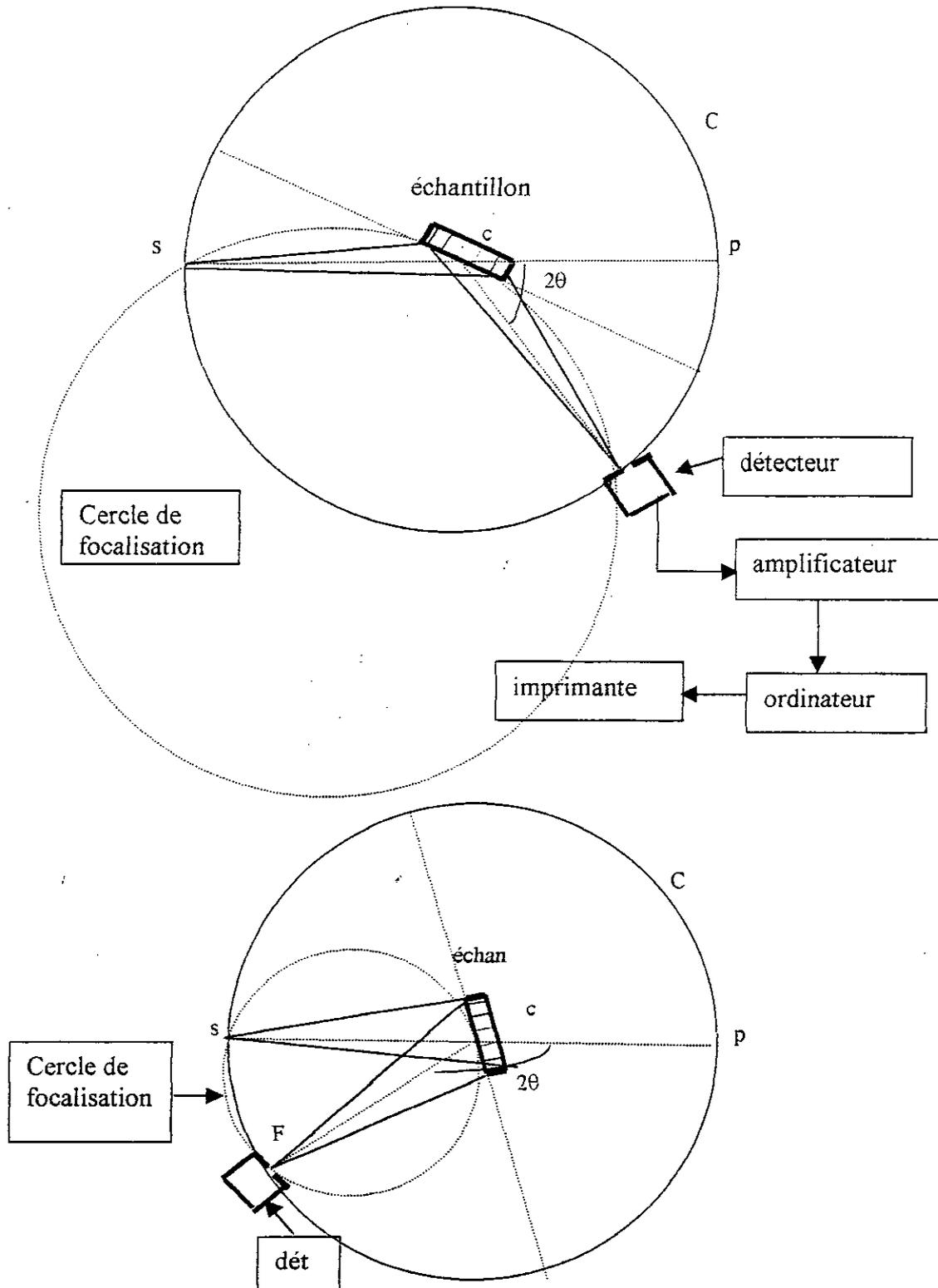


Fig.III.5 principe du diffractomètre

L'échantillon est plan. La source "s" des rayons x est placée sur le cercle "C" de diffractomètre, le plan de référence de l'échantillon passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cette axe à une vitesse constante et réglable ($\omega = d\theta/dt$), la fente "F" d'entrée d'un compteur placée sur le cercle "c" tournera à une vitesse constante ($\omega' = 2\omega$).

III.4 Analyse Des Phases

la phase, est donc l'amplitude du rayonnement monochromatique diffracté par un cristal, est fonction de la position des atomes. Inversement, la connaissance de l'amplitude de diffraction dans toute les directions de l'espace est théoriquement suffisant pour reconstituer la position des atomes dans la maille, donc la structure du cristal [26].

III.4.1 Analyse qualitative des phases (méthode A.S.T.M)

Quelque soit le montage employé, la méthode des poudres fournit une liste de valeurs mesurées $d_m = d(hkl)/n$ associées à des intensités I_m ; cette liste $n(d_m, I_m)$ est caractéristique d'une espèce cristalline, la liste des d_m étant spécifique du réseau, celle des I_m étant spécifique de la structure.

En comparant les différentes listes obtenues avec les différentes listes du fichier A.S.T.M (american society for testing materials), on pourra donc identifier la phase ayant diffusé suivant un certain angle de diffraction bien défini.

L'inconvénient de cette méthode est l'impossibilité d'analyse de substances nouvelles et difficulté d'application aux mélanges. Bien sûr cette méthode n'est envisageable que si on a les fichiers A.S.T.M à notre disposition.

III.4.2 Analyse quantitative des phases

Cette analyse se fait à partir de l'intensité intégrée des pics (figure III.6)

L'intensité intégrée d'un pic de diffraction d'une famille de plans $\{hk\ell\}$ d'une phase j est donnée par :

$$I_j = K * R_j * X_j \quad (III.3)$$

$$\text{Avec : } \sum X_j = 1 \quad (III.4)$$

X_j : titre de la phase considérée (diffraction volumique) ;

R_j : Pouvoir réflecteur ;

K : Constante tenant compte des conditions d'examen (λ, I_0, r).

Si on élimine le facteur K , on obtient la relation suivante [Annexe 1] :

$$X_j = \frac{I_j}{\left(\sum_j \frac{I_j}{R_j} \right) * R_j} \quad (III.5)$$

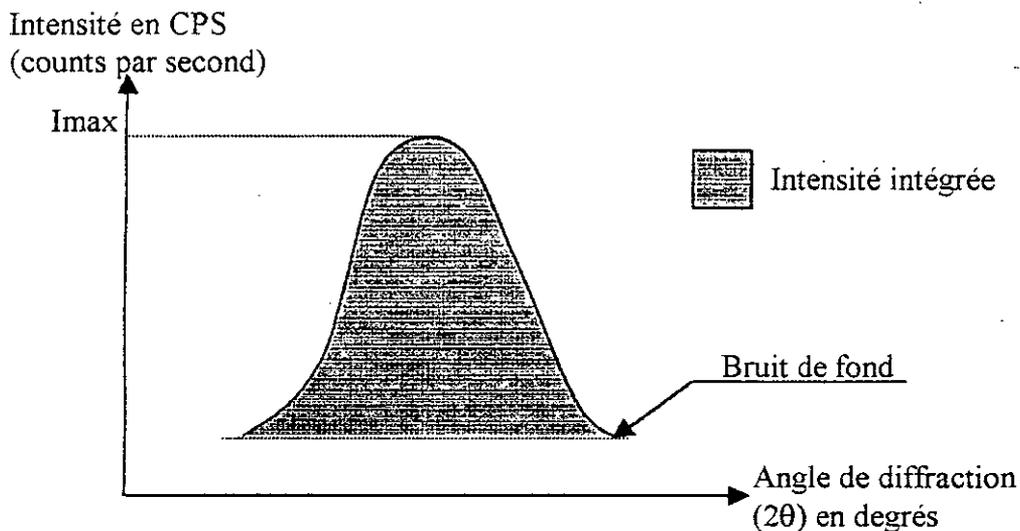


Fig.III.6 intensité intégrée

III.5 Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

L'un des avantages fondamentaux de la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) (Rutherford backscattering spectrometry) pour l'étude des interfaces est lié au fait que c'est une technique non destructive car les dommages causés à l'échantillon sont relativement

faibles. L'utilisation de la technique pour l'étude des couches minces et des interfaces n'a pris son essor que grâce au développement des moyens informatiques et des logiciels de simulation rapides sur micro-ordinateurs [29].

III.5.1 Concepts de spectrométrie de rétrodiffusion

III.5.1.1 Principe

Le principe d'un système d'analyse par spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) est représenté par la figure III.7. L'échantillon est irradié par un faisceau monoénergétique d'énergie E_0 . Typiquement, le courant du faisceau d'ions est de quelques dizaines de nA et la surface irradiée est de l'ordre de mm^2 . Les particules rétrodiffusées sont détectées par un détecteur approprié qui délivre un signal analogique. Ce signal est traité par un analyseur qui subdivise son amplitude en une série d'incrément égaux. Chaque incrément est numéroté et désigné par le terme canal. A la fin de l'analyse, chaque canal a enregistré un ensemble de coups. Le signal délivré en sortie du détecteur multicanaux consiste en un tracé du nombre de coups en fonction du canal.

La relation entre l'énergie d'une particule rétrodiffusée et détectée et le numéro du canal dans lequel la particule est comptée dépend généralement du réglage de la chaîne électronique et doit être déterminée expérimentalement.

Cette relation est une droite définie habituellement par sa pente (KeV/canal) et son ordonnée au canal zéro (énergie au canal zéro) [29].

III.5.1.2 Distribution en profondeur [30]

La figure III.8 illustre le principe de base de la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford.

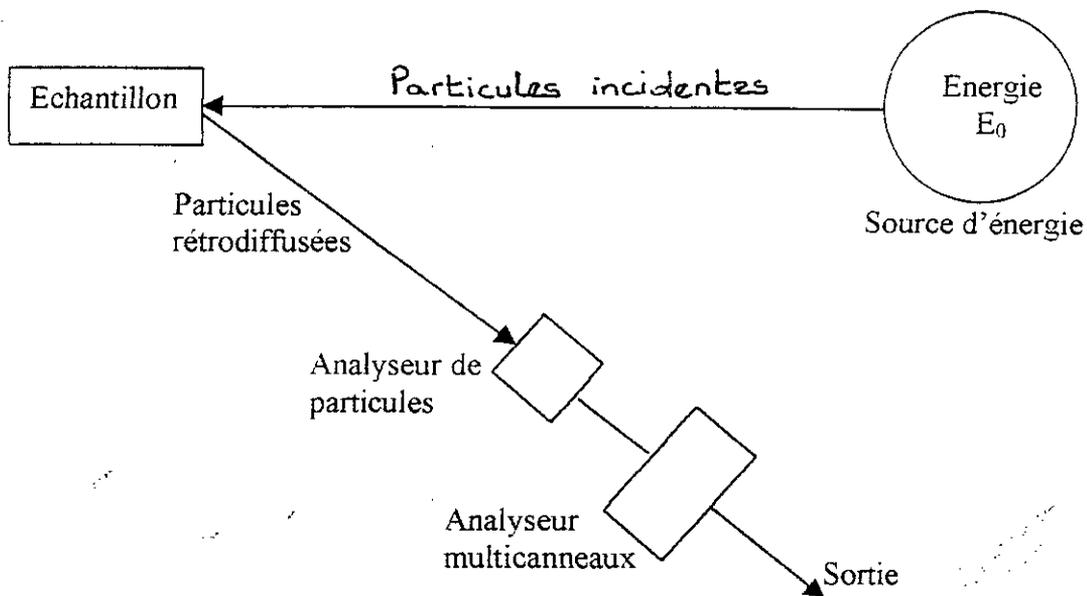


Fig.III.7 principe de l'analyse RBS

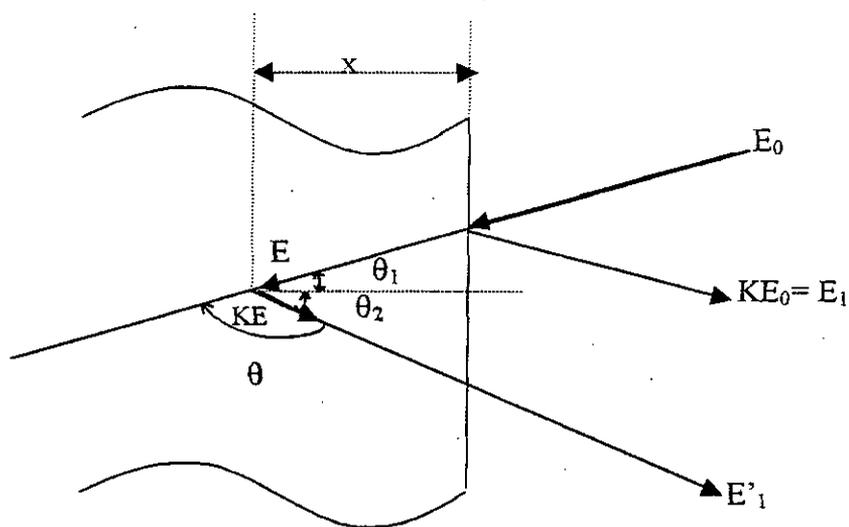


Fig.III.8 perte d'énergie de la particule incidente

Lorsqu'un faisceau de particules incident d'énergie E_0 , de vitesse V_0 et de masse M_1 bombarde une cible constituée d'atomes de masse M_2 au repos, après collision élastique la particule incidente perd une partie de son énergie et diffuse dans une direction faisant un angle θ avec une vitesse V_1 et une énergie E_1 telle que :

$$k = E_1 / E_2 = \left\{ (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta \right\} / (M_1 + M_2) \quad (III.6)$$

ou encore

$$K = \left\{ \left[1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta \right]^{1/2} + (M_1/M_2) \cos \theta \right\} / (1 + M_1/M_2) \quad (III.7)$$

K est appelé facteur cinématique.

La figure III.9 représente les variations du facteur cinématique K en fonction de l'angle θ et du rapport M_1/M_2 .

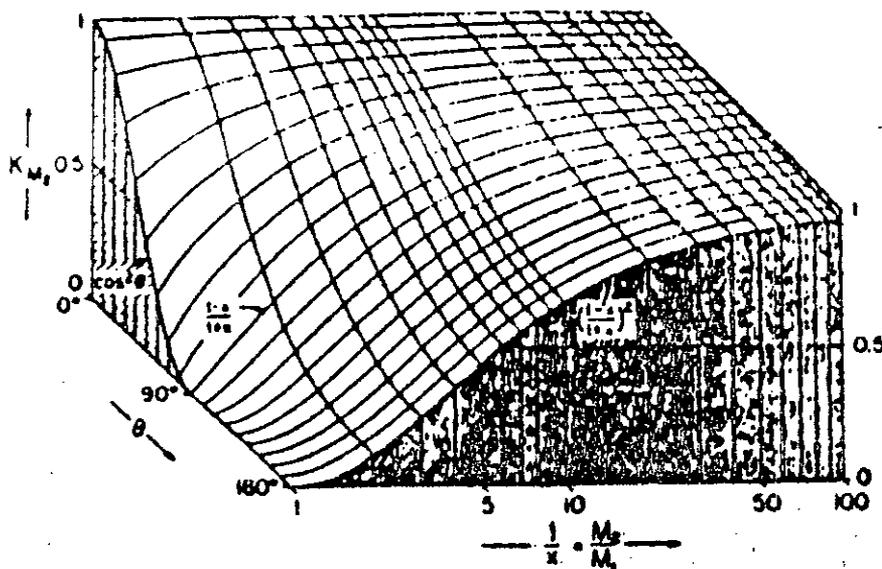


Fig. III.9 Variation du facteur cinématique K en fonction de l'angle θ et du rapport M_1/M_2 [30].

Si la diffusion se fait à une profondeur x , il faut alors tenir compte des pertes d'énergie de la particule avant et après diffusion sur l'épaisseur $x/\cos\theta_1$ et $x/\cos\theta_2$; E étant l'énergie de la particule juste avant la diffusion :

$$x/\cos\theta_1 = - \int_{E_0}^E dE / (dE/dx) \quad (III.8)$$

dE/dx est appelé perte d'énergie par unité de longueur, dE mesurant la variation d'énergie sur la profondeur dx . D'une manière analogue, après la diffusion on aura :

$$x/\cos\theta_2 = - \int_{KE}^{E_1} dE / (dE/dx) \quad (III.9)$$

III.5.1.3 Facteur de pertes d'énergie [30]

Si, en première approximation, on considère que dE/dx est constant le long du trajet aller (in) et constant le long du trajet retour (out) les équations (III.6) et (III.7) se réduisent à :

$$E = E_0 - (x/\cos\theta_1)(dE/dx) \Big|_{in} \quad (III.10)$$

et

$$E_1 = KE - (x/\cos\theta_2)(dE/dx) \Big|_{out} \quad (III.11)$$

en éliminant E de ces deux équations, on obtient :

$$KE_0 - E_1 = \left[(K/\cos\theta_1)(dE/dx) \Big|_{in} + (1/\cos\theta_2)(dE/dx) \Big|_{out} \right] x \quad (III.12)$$

La quantité KE_0 est déterminée par le front du spectre de rétrodiffusion et correspond à l'énergie des particules diffusées par les atomes en surface de l'échantillon.

l'énergie E_1 est la valeur mesurée pour une particule diffusée par un atome à une profondeur x . En introduisant la quantité $\Delta E = KE_0 - E_1$, on peut écrire :

$$\Delta E = [S] \cdot x \quad (III.13)$$

Avec.

$$[S] = \left[(K / \cos \theta_1) \left(\frac{dE}{dx} \right) \Big|_{in} + (1 / \cos \theta_2) \left(\frac{dE}{dx} \right) \Big|_{out} \right] \quad (III.14)$$

$[S]$ est appelé facteur de pertes d'énergie et permet de donner une approximation linéaire à la courbe $\Delta E = f(x)$ de la figure III.10.

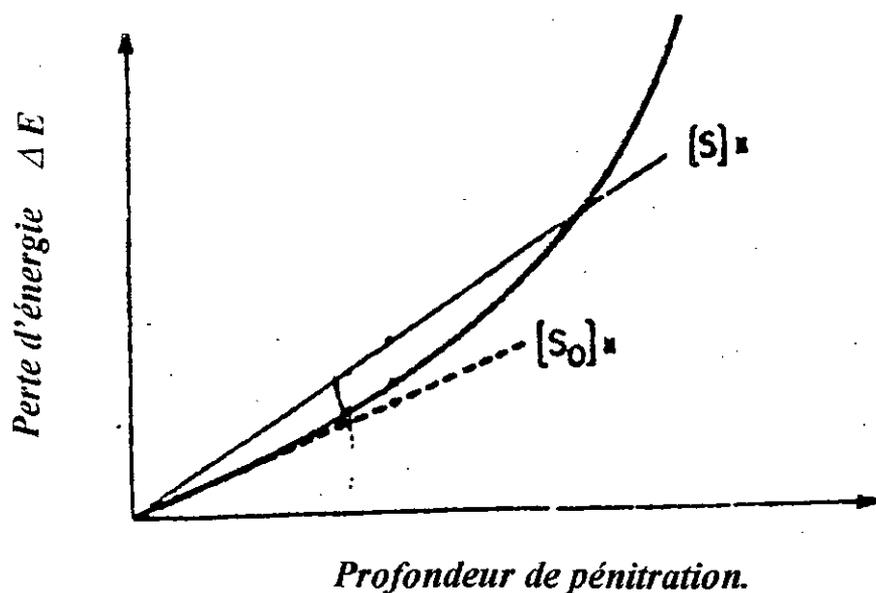


Fig.III.10 relation entre la perte d'énergie ΔE et la profondeur x . Le symbole $[S_0]$ est obtenu dans le cas de l'approximation de l'énergie de surface.

deux types d'approximations peuvent être utilisées :

1) *Approximation d'énergie de surface* : pour des régions proches de la surface, l'épaisseur x est faible et les variations relatives d'énergie le long du parcours sont également faibles. $(dE/dx)_{in}$ est alors approximé par E_0 et $(dE/dx)_{out}$ par KE_0 . Dans cette approche l'expression de $[S]$ devient :

$$[S] = \left[(k / \cos\theta_1)(dE/dx) \Big|_{E_0} + (1 / \cos\theta_2)(dE/dx) \Big|_{kE_0} \right] \quad (III.15)$$

2) *Approche de l'énergie moyenne* : Lorsque la longueur du parcours devient importante, une meilleure approximation peut être obtenue en choisissant une valeur moyenne constante pour dE/dx , ce qui revient à définir une énergie moyenne lors du parcours aller et sur le parcours retour définie par :

$$\overline{E}_{in} = 1/2[E(\Delta x) + E_0] \quad (III.16)$$

$$\overline{E}_{out} = 1/2[E_1 + kE(\Delta x)] \quad (III.17)$$

la valeur de E dans les équations précédentes est inconnue mais peut être estimée de diverses manières dont la plus simple consiste à considérer que la perte d'énergie est :

$$\Delta E = kE_0 - E_1 \quad (III.18)$$

est également répartie entre le trajet aller et le trajet retour de la cible et on peut écrire:

$$E_{in} = E_0 - (1/4)\Delta E \quad (III.19)$$

$$E_{out} = E_1 + (1/4)\Delta E \quad (III.20)$$

Chapitre IV

**Techniques
expérimentales et
résultats**

Chapitre IV

Techniques expérimentales et résultats

IV.1 Matériau utilisé

Compte tenu de l'objectif de notre étude à savoir la réalisation d'un dépôt sur un matériau travaillant en frottement usure. Nous avons utilisé comme substrat, un acier inoxydable austénitique (18-8) largement utilisé dans le domaine biomédical pour l'élaboration d'implants chirurgicaux, il représente encore près de 90% des matériels d'ostéosynthèse et il conserve aussi sa place dans la panoplie des matériaux utilisables en prothèse osseuse ou dentaire [31, 32].

Afin de connaître la concentration des différents éléments contenus dans cet alliage, deux échantillons rectangulaires de 50*20 mm² de surface sont analysés au laboratoire de BCR (Bordj Ménaiel). Cette analyse a révélé la composition suivante:

<i>Elément chimique</i>	<i>Concentration en % poids</i>	<i>Elément chimique</i>	<i>Concentration en % poids</i>	<i>Elément chimique</i>	<i>Concentration en % poids</i>
C	0.043	Ni	13.58	W	0.0674
Si	0.330	Al	0.0438	Sn	0.0150
Mn	1.71	Co	0.216	As	0.0122
P	0.0266	Cu	0.331	B	0.00071
S	0.00711	Nb	0.0156	Fe	64.510
Cr	16.09	Ti	0.469		
Mo	2.37	V	0.1000		

Tableau IV.1 Composition chimique du substrat.

D'après l'analyse de l'acier on a constaté, que la composition chimique rentre dans la fourchette des aciers inoxydables austénitiques de type 18-8 (304 selon la norme ASTM).

Pour avoir plus d'informations sur la structure de notre acier et sur les phases existantes, nous avons effectué des observations métallographiques, une analyse par diffraction des rayons X (DRX) ainsi qu'une analyse par spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

IV.2 préparation des substrats

Les échantillons à l'origine étaient des plaques longues puis on les a découpé sous forme de plaques carrées de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ de surface (1mm de hauteur) (figure IV.1). Cette forme d'échantillons, permet de mieux maîtriser les dépôts obtenus.

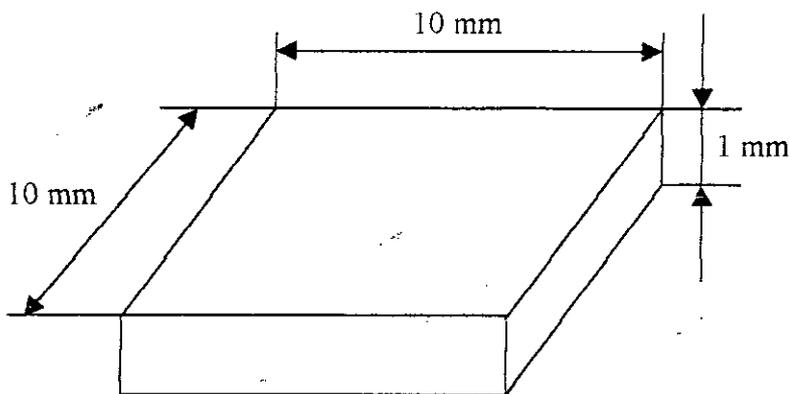


Fig.IV.1 Forme des échantillons.

Ensuite ces échantillons ont subi un polissage mécanique sur une série de papiers abrasifs de granulométrie croissante 360, 400, 600, 1000, puis 1200 et enfin nous avons effectué un polissage de finition sur un drap dur imprégné de pâtes diamantées afin d'avoir une surface plane et brillante (aspect miroir) de façon à ce qu'elle ne présente aucune rayure susceptible de gêner les examens ultérieurs.

Comme, il est nécessaire de réaliser les traitements sur des surfaces propres, les échantillons sont lavés à l'alcool propanol-2 (iso-propanol $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) pour une durée de 10 minutes puis séchés à l'aide d'un papier mouchoir.

Enfin, les échantillons ont subi des traitements de surface à l'oxygène pour des durées différentes afin de comparer les effets de ce traitement.

IV.3 Analyses métallographiques

IV.3.1 Substrat non traité

(a) Observation métallographique

Après polissage mécanique aux papiers abrasifs de granulométrie croissante suivie d'une finition à l'alumine et une attaque à l'eau régale glycinée de composition chimique [34]:

- Un volume d'acide nitrique (HNO_3);
- Trois volumes d'acide chlorhydrique (HCl);
- Trois volumes de glycérine.

L'attaque à été réalisée à température ambiante pendant quatre minutes. La micrographie du substrat est illustrée sur la figure IV.2

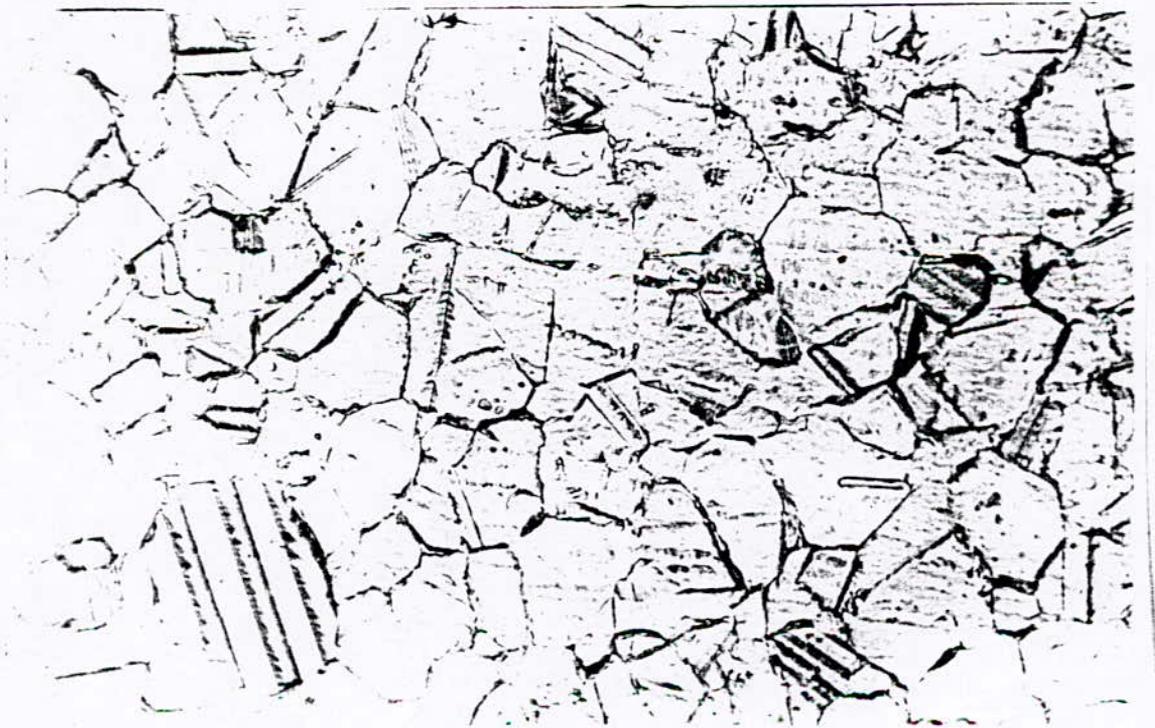


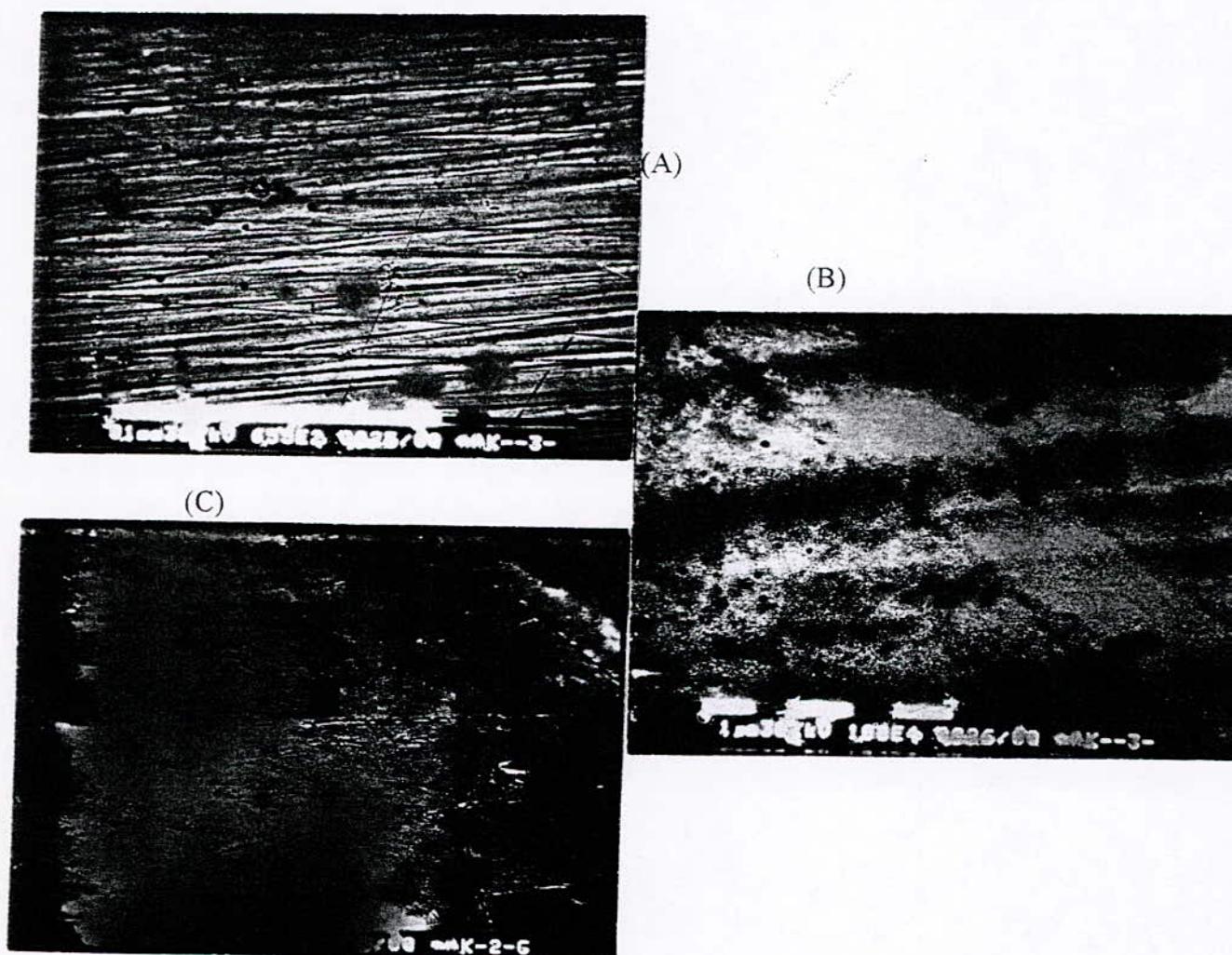
Fig. IV.2 Micrographie du substrat avant traitement (X 500).

La micrographie de notre substrat avant traitement montre bien une structure austénitique qui se reconnaît par la présence de nombreuses macles, et par la forme polyédrique des grains.

IV.3.2 substrat traité

a) Analyse métallographique

Après polissage mécanique aux papiers abrasifs de granulométrie croissante suivie d'une finition à l'alumine, on a effectué des observations pour différents agrandissements d'un échantillon traité à l'oxygène pour une durée de 12^h sur un microscope électronique à balayage (MEB). Les micrographies obtenues sont illustrées sur la figure IV.4a, b, c :



*Fig. IV.4 observation sur MEB d'un échantillon traité 12^h.
A/ coté non dépôt (X600). B/ coté traité (X 10000)
C/ coté traité (X 20000).*

L'observation du côté non dépôt (figure IV.4a) montre l'état de surface de notre substrat, avec apparition des points noirs qui sont dû à l'écran du microscope électronique à balayage utilisé.

Les figures IV.4b, c nous montrent l'apparition de deux variétés de zones; des zones claires qui représentent le substrat et des zones sombres qui représentent le dépôt. Nous remarquons que le dépôt n'est pas uniforme sur toute la surface de l'échantillon, il se présente sous forme de bandes.

D'après ces observations, nous pouvons dire que les couches déposées sont très minces. Cela a été constaté après les observations de la topographie de la surface des dépôts effectués au microscope électronique à balayage (MEB) en utilisant les électrons secondaires.

(b) Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)

Pour la caractérisation des phases existant dans notre substrat nous avons utilisé un diffractomètre de type PW 1710 BASED, muni d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$.

L'indexation des pics a été effectuée à l'aide des fiches ASTM (6-0696, 31-619 et 19-615), les spectres obtenus sont représentés sur la figure IV.5

nous remarquons que notre acier présente une orientation préférentielle due probablement au laminage car le rapport d'intensité des pics n'est pas conforme à celui se trouvant dans les fiches ASTM, on note cependant la disparition de certains pics; ($\alpha(110)$, $\alpha(200)$).

Après indexation nous avons constaté une présence importante de ferrite; cette ferrite peut provenir de la ferrite δ de haute température, ou bien de la transformation de l'austénite lorsqu'il est maintenu à des températures comprises entre 500 et 800°C. La présence de cette ferrite peut être justifiée par les traitements thermiques ultérieurs subit par notre acier.

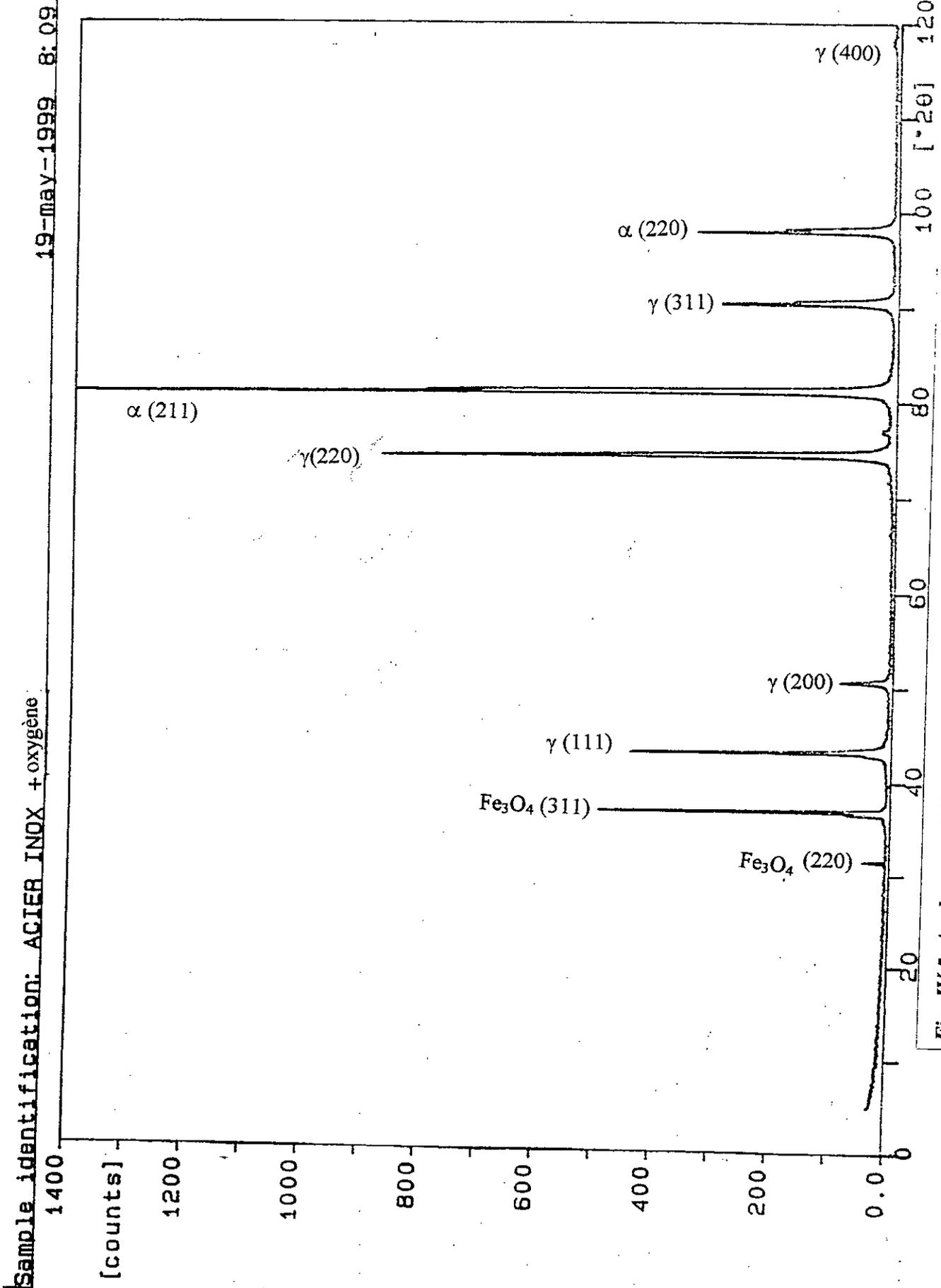


Fig. IV.5 Analyse par diffraction des rayons X d'un échantillon traité 12h à l'oxygène.

Les résultats de l'analyse en diffraction X (figure IV.5) classique nous ont permis d'identifier uniquement les pics relatifs au substrat non traité et deux pics d'oxyde Fe_2O_3 à $2\theta=31^\circ$ et $2\theta=36^\circ$. La formation de l'oxyde de fer Fe_2O_3 est due à son énergie libre (ΔG) minimale par rapport aux deux autres oxydes de fer FeO et Fe_3O_4 donc stabilité maximale [annexe 2].

Comme l'épaisseur de la couche d'oxygène déposée est faible, l'utilisation de la technique de diffraction X sous incidence rasante est plus recommandée puisque l'angle d'incidence du faisceau X est constant et rasant par rapport à la surface de l'échantillon (de quelques dixièmes de degrés à un ou deux degrés). Dans ces conditions, la profondeur de pénétration du faisceau dans le matériau est fonction de cet angle, ce qui implique des profondeurs d'analyse variables. Il est ainsi possible d'analyser des couches très superficielles dont l'épaisseur peut varier de quelques dizaines d'Angstrôm [33, 24]

IV.4 Coloration des aciers inoxydables austénitiques traités

Pour suivre les changements de couleurs de notre substrat sous l'effet de l'oxygène déposé. Nous avons prélevé cinq échantillons pour chaque état de surface et on a réalisé les tests de coloration de la manière suivante:

- Un échantillon non traité et non poli (figure IV.6a);
- Un échantillon non traité et poli (figure IV.6b);
- Trois échantillons polis ont subi des traitements à l'oxygène pour des durées différentes 1^h, 4^h et 6^h (figure IV.6a, c, d, e).

On a pris des photos sur un microscope optique de ces cinq échantillons, les couleurs ainsi obtenues sont représentées sur les figures ci-dessous.

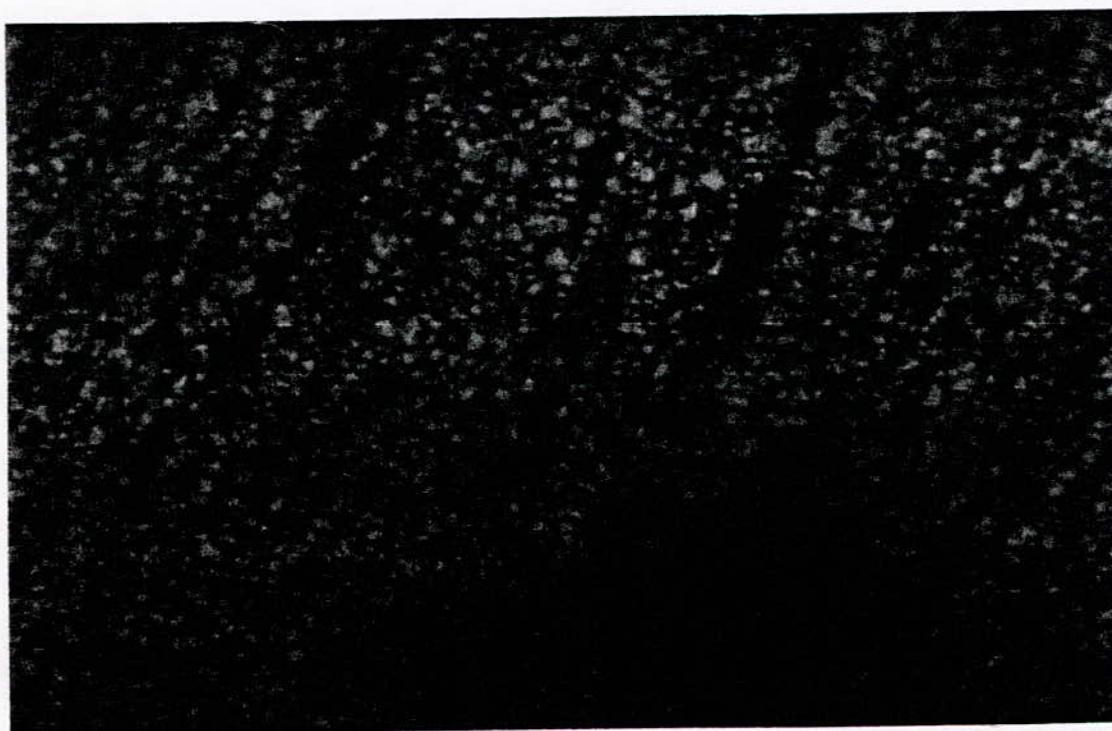


Fig. IV.6a échantillon non traité et non poli (X200).



Fig. IV.6b échantillon non traité et poli (X200).

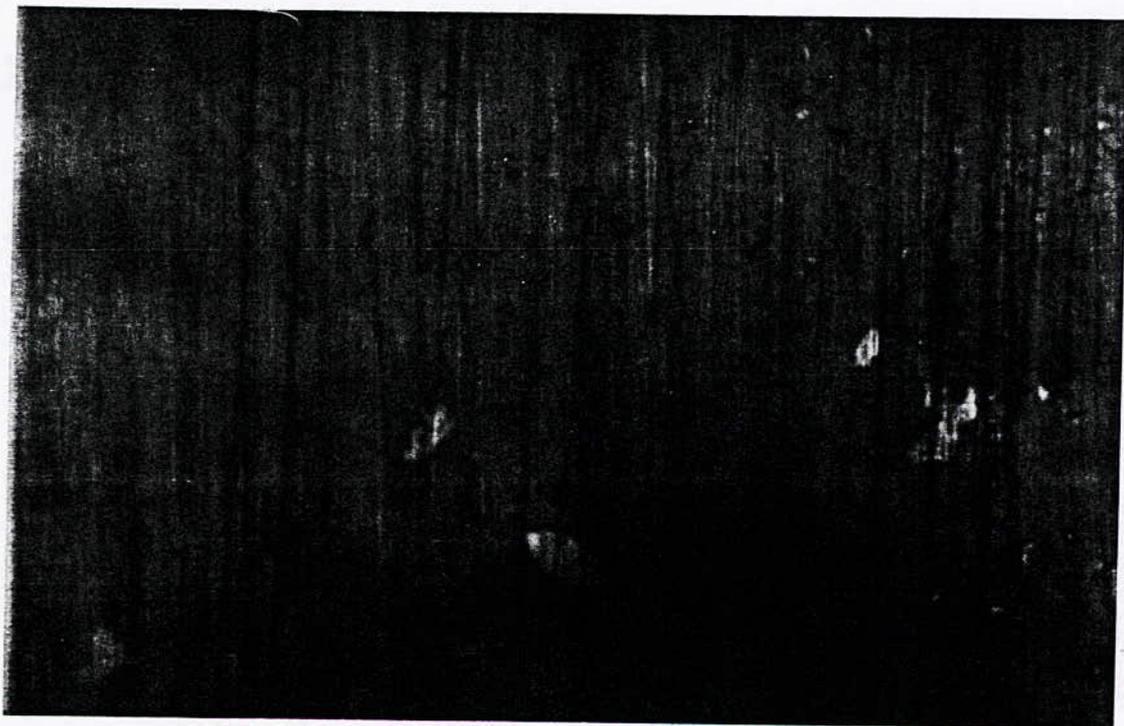


Fig. IV.6c échantillon poli et traité 1^h (X200).

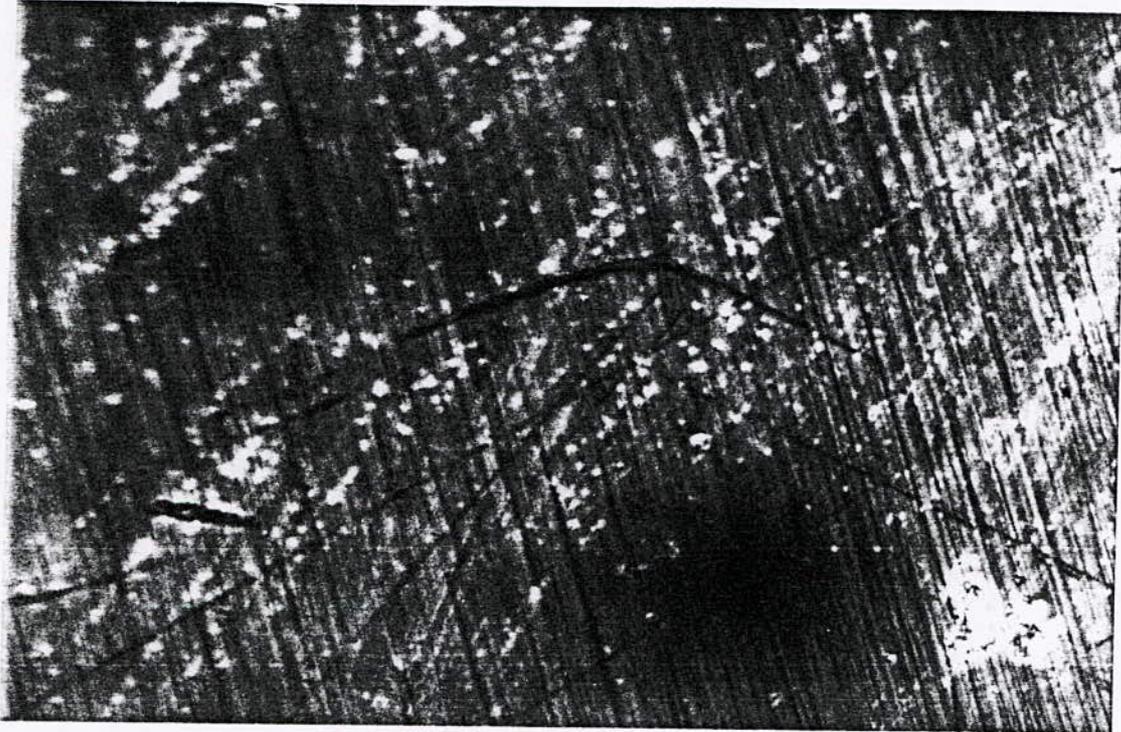


Fig.IV.6d échantillon poli et traité 4th (X200).

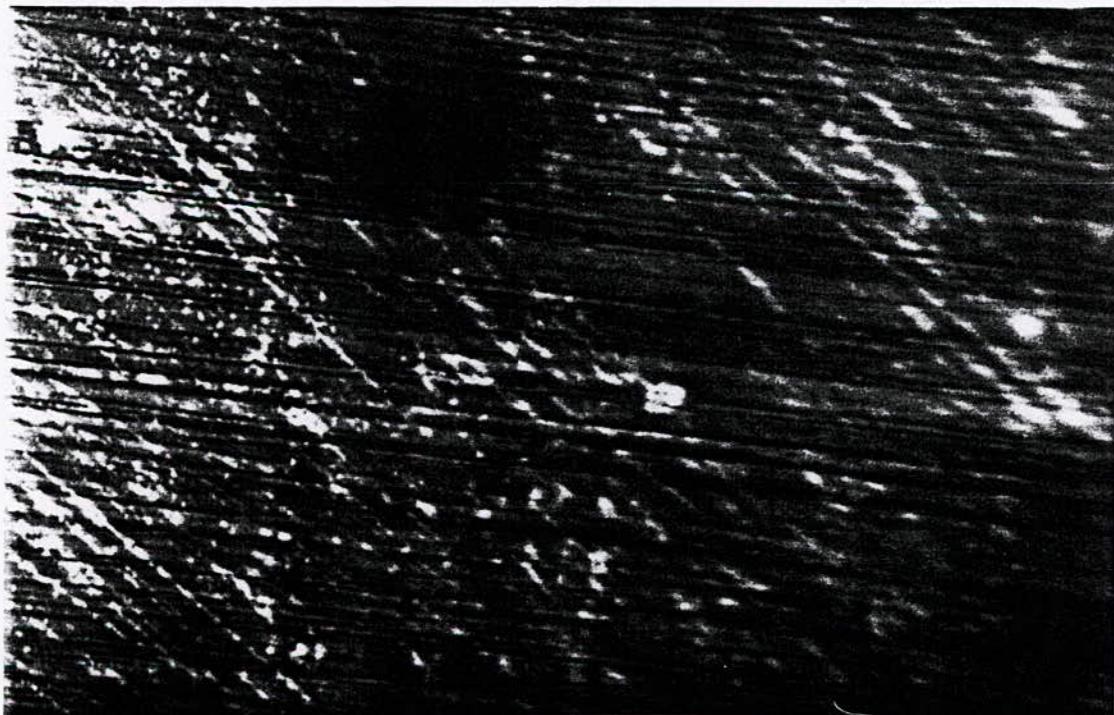


Fig.IV.6e échantillon poli et traité 6th (X200).

Nous remarquons que les couleurs varient en fonction de la durée de traitement et par conséquent en fonction de la couche d'oxygène réalisée. Ces couleurs sont résumées dans le tableau IV.2.

<i>échantillon</i>	<i>Durée de traitement</i>	<i>Couleurs obtenues</i>
1	Non traité, non poli	Noir ⁽¹⁾ + blanc
2	Non traité, poli	blanc
3	1 ^h	marron
4	4 ^h	Violet
5	6 ^h	Bleu
(1) la couleur noir due aux impuretés (carbures, oxydes, porosités, contractes...)		

Tableau IV.2 Les couleurs obtenues sur les substrats examinés.

La figure IV.7 représente une photo prise sur un microscope optique (X500) d'une partie d'un échantillon poli et traité à l'oxygène pendant six heures (6^h).

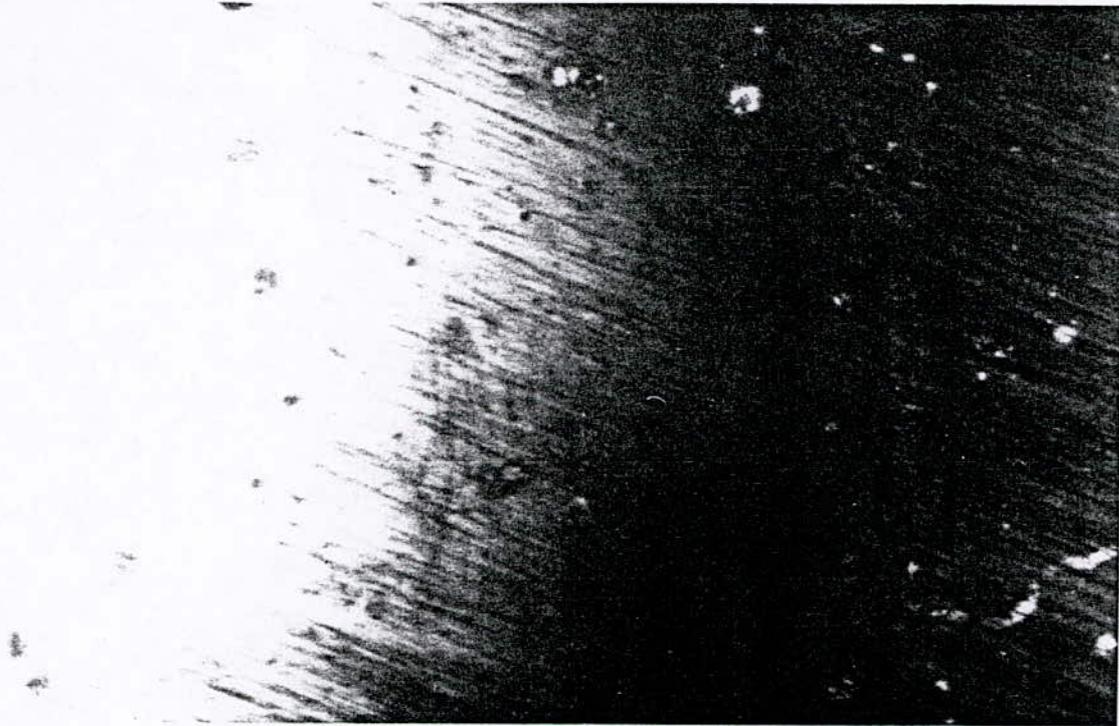


Fig. IV.7 échantillon poli et traité 6^h (X500).

Dans la figure IV.5 , nous remarquons l'apparition de trois couleurs; jaune, marron et bleu. En effet ces trois couleurs présente le passage de la couleur du substrat non traité (blanc) à la couleur du substrat traité (bleu).

IV.5 Mesure par spectrométrie de rétrodiffusion (RBS)

IV.5.1 Appareillage

Les expériences ont été effectuées sur un accélérateur électrostatique de particule de type Van de Graff installé au centre de recherches nucléaire à Alger. Pour cette analyse on a utilisé le faisceau d'ions He^+ qui possède une énergie de 2 MeV et de résolution $\Delta E/E = 5 \cdot 10^{-4}$, comme il possède une intensité d'environ 30 à 40 nA et un diamètre de 2 mm au niveau de l'échantillon. Ce faisceau tombe perpendiculairement à la surface de l'échantillon.

IV.5.2 Interprétation des spectres

Une interprétation complète d'un spectre de rétrodiffusion de Rutherford nécessite l'utilisation d'un programme de calculs qui permet à partir d'une structure théorique de l'échantillon une comparaison avec le spectre expérimental enregistré.

Nous avons effectué des dépôts d'oxygène sur des aciers inoxydables austénitiques pour des durées différentes afin de mieux comparer les résultats obtenus.

Les figures IV.8a, b, c montrent les spectres RBS obtenus sur des couches d'oxygène déposées pour des durées de 1^h30 min., 2^h et 4^h. Les spectres mettent en évidence deux fronts: un front de fer au canal 560 et un autre front légère au canal 200 qui correspond à l'oxygène déposé.

Nous remarquons qu'il n'y a pas une différence sur ces trois spectres malgré les durées de traitement qui diffèrent. Cette indifférence est due à l'état de surface qui n'est pas poli et aux couches d'oxygène déposées qui sont très minces par conséquent l'oxygène se dépose dans les pores de la surface. Nous remarquons aussi que les spectres ne mettent pas en évidence la formation de paliers qui suggéreraient la formation d'alliage de surface ou de composés de stoechiométrie constant.

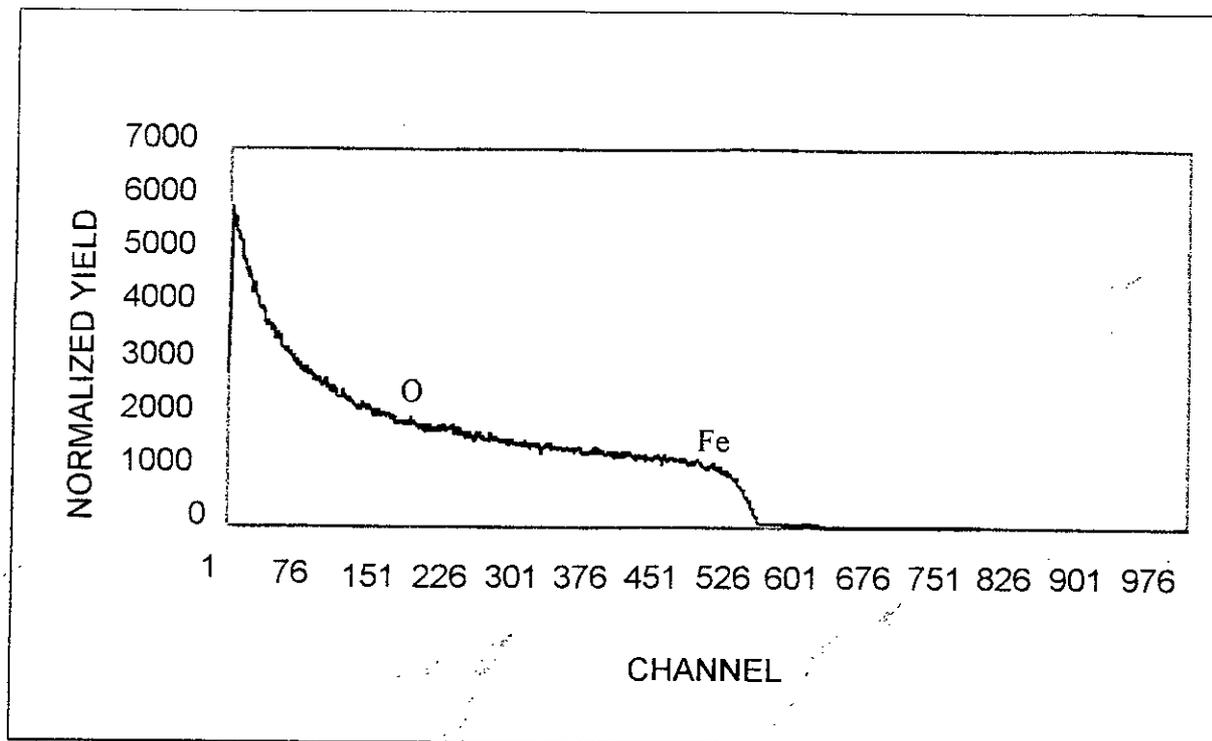


Fig. IV.8a Spectre RBS d'un échantillon traité (1^h 30min.)

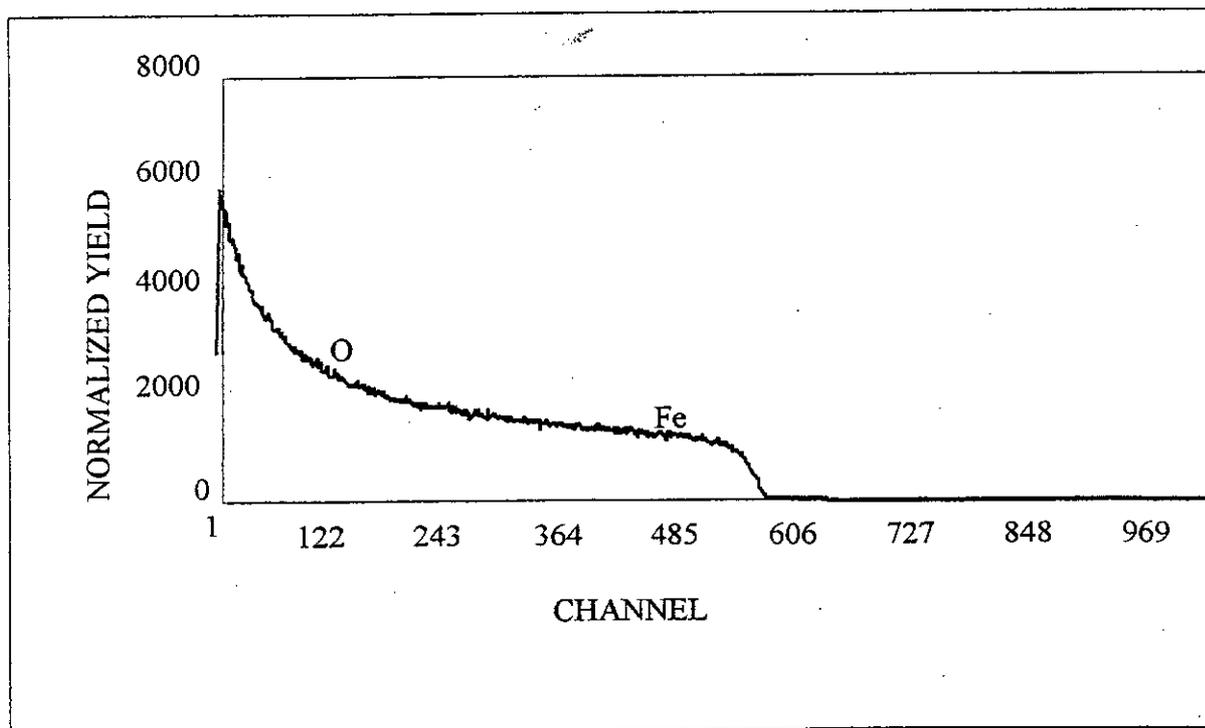


Fig. IV.8b Spectre RBS d'un échantillon traité (2^h)

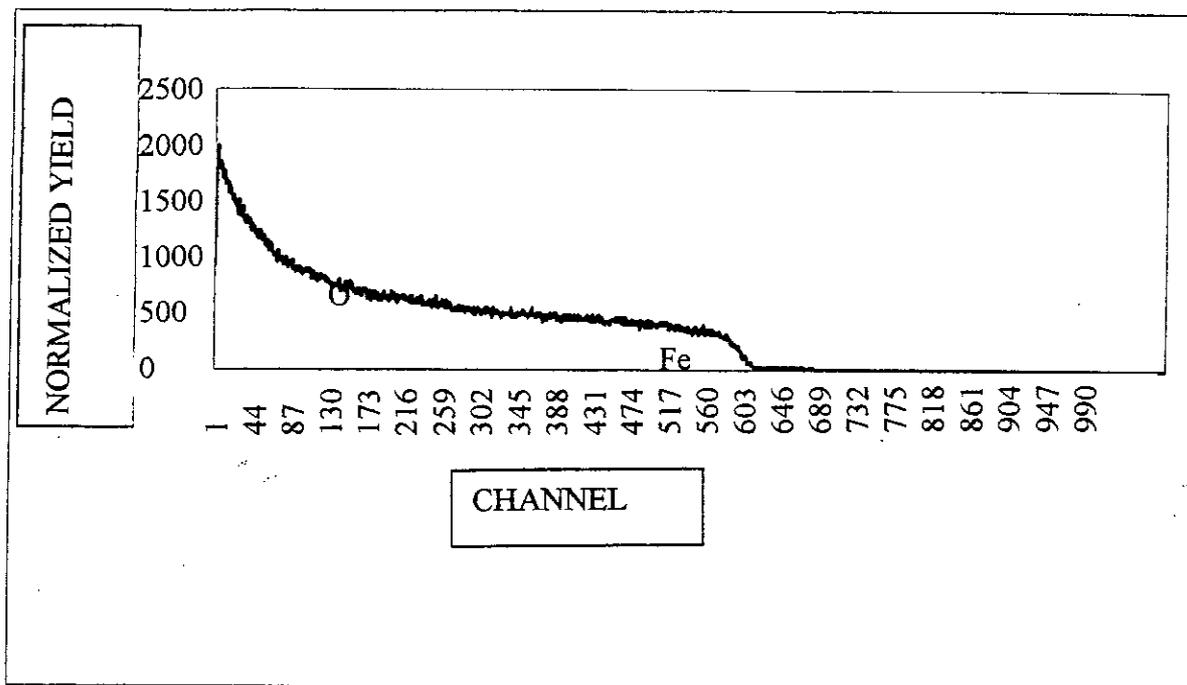


Fig. IV.8c Spectre RBS d'un échantillon traité (4')

IV.6 Caractérisation tribologique

IV.6.1 Dispositif expérimental

Le tribomètre d'essai est de type Plan/Plan (figure IV.9), réalisé dans le laboratoire biomatériau (ENP) qui sert pour la mesure du coefficient de frottement et la détermination du taux d'usure entre deux pièces en frottement.

Le principe consiste à frotter deux pièces l'une sur l'autre par la transformation du mouvement rotatif d'un moteur électrique en un mouvement rectiligne oscillatoire du porte-échantillon sur lequel est fixé un échantillon (le substrat). Le deuxième échantillon (le frottant) est fixé sur un système qui permet l'application d'une charge normale bien déterminée sur la surface de contact des deux échantillons par la compression d'un ressort de raideur K égale à 1.5 N/mm . Le mouvement est transmis directement de l'arbre moteur à la broche porte-échantillon à l'aide d'un excentrique variable.

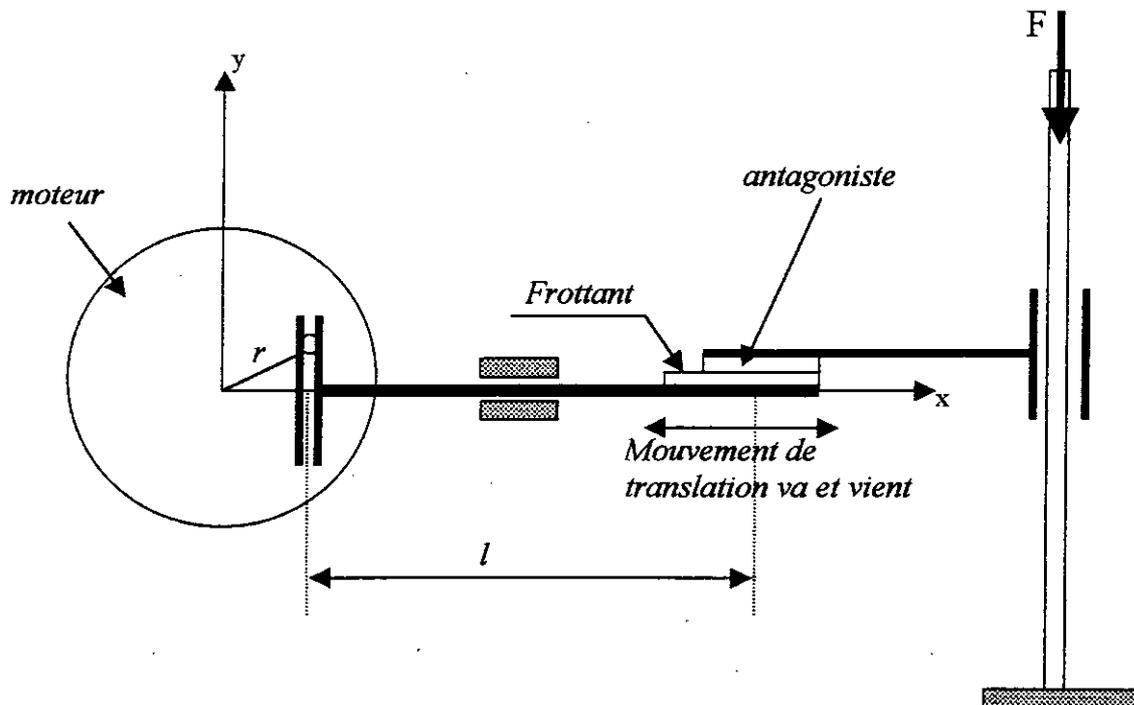


Fig. IV.9 Représentation schématique du tribomètre Plan/Plan utilisé

IV.6.2 Conditions opératoires

- *Les échantillons* : dans notre étude le frottant est une plaque carré de dimension $10*15$ mm² (2 mm d'épaisseur) d'aciers inoxydables, animé d'un mouvement de translation sur des substrat en aciers inoxydables austénitiques ayant subit des traitements superficiels à l'oxygène pour des durées différentes.
- *La charge* [annexe 2]: pour éviter tout échauffement du moteur on a fixé la charge à 300 g (3N) par une compression du ressort de 2 mm . Ceci nous donne une pression de 3.10^4 Pa.
- *Distance de glissement* : le maneton est fixé sur la position $r = 1$ mm, ce qui donne une distance de glissement $L = 2*r = 2$ mm.
- *Vitesse de glissement moyenne* [annexe 2]: la tension est fixée à 120 V d'où une vitesse de rotation de l'axe du moteur $n = 2200$ tr/min. soit ± 2200 cycles par minute pour une charge de 3 N (300g). La vitesse moyenne est égale:

$$V_{\text{moy}} = (2*N*L)/60 = 0.15 \text{ m/s.}$$

- *Temps* : il est fixé à cinq minutes. Ce qui donne 11000 tours. soit 11000 cycles pour cinq minutes.
- *La température* : dans nos essais la température est celle du milieu ambiant.

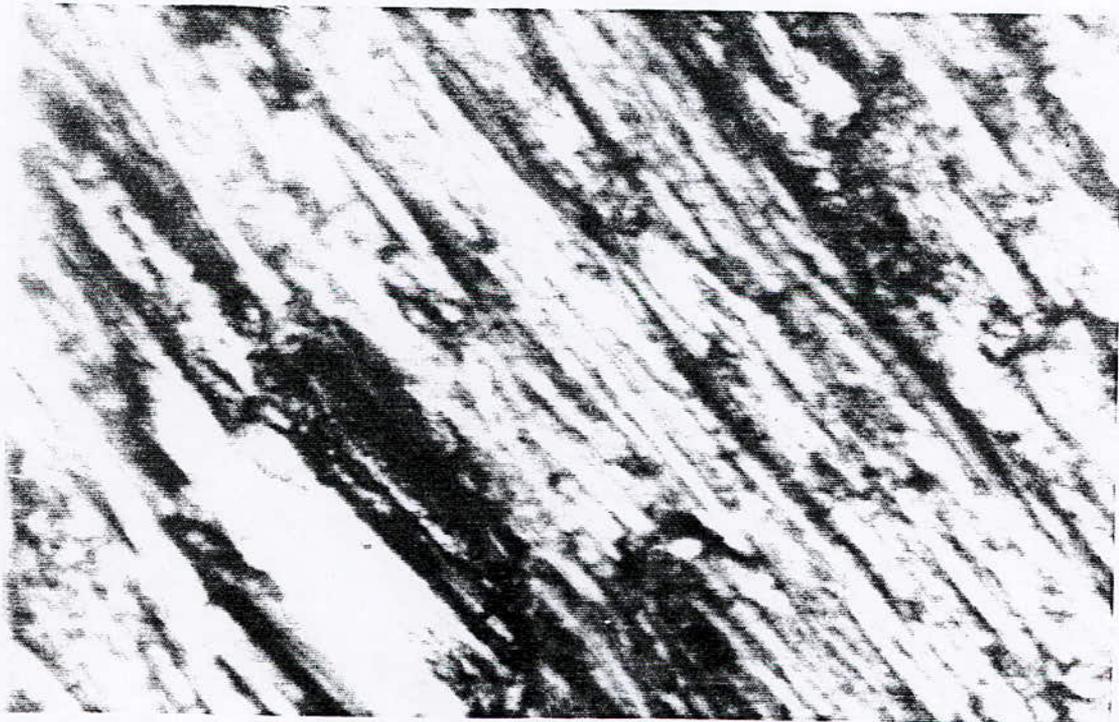
IV.6.3 Moyen d'investigation

Pour pouvoir suivre l'évolution de l'endommagement des échantillons soumis au frottement, nous avons procédé aux observations des surfaces usées à l'aide d'un microscope optique.

IV.6.4 Résultats et interprétation

Afin de mieux comparer les résultats de nos essais, les micrographies ont été prises pour différents états de surface, et ça avant et après frottement.

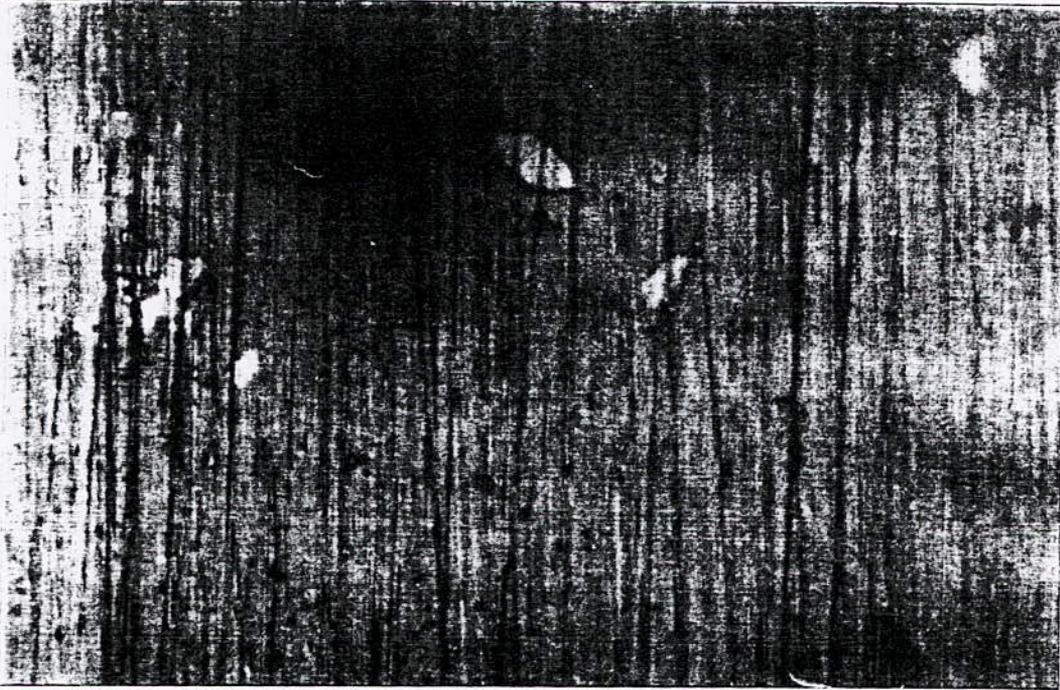
La micrographie de la surface d'un échantillon non traité avant frottement est illustrée sur la figure IV.10a. Elle nous montre un état de surface plan avec apparition des rayures légères dues aux polissages. Le même échantillon après frottement est représenté sur la figure IV.10b, nous remarquons que l'état de surface de l'antagoniste s'est dégradé et présente des rayures plus accentuées parallèles au sens de glissement provoqué par le frottant, ainsi que la formation des débris d'usure qui reste piégés dans les creux de la surface, ce qui est représenté par les points noirs.



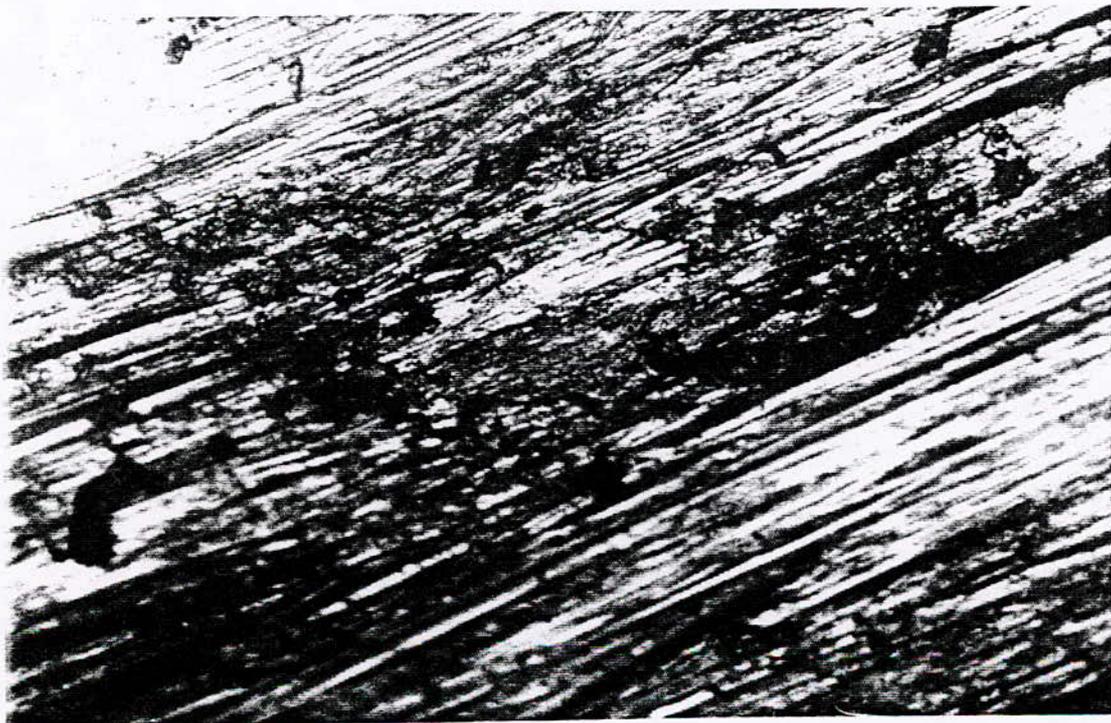
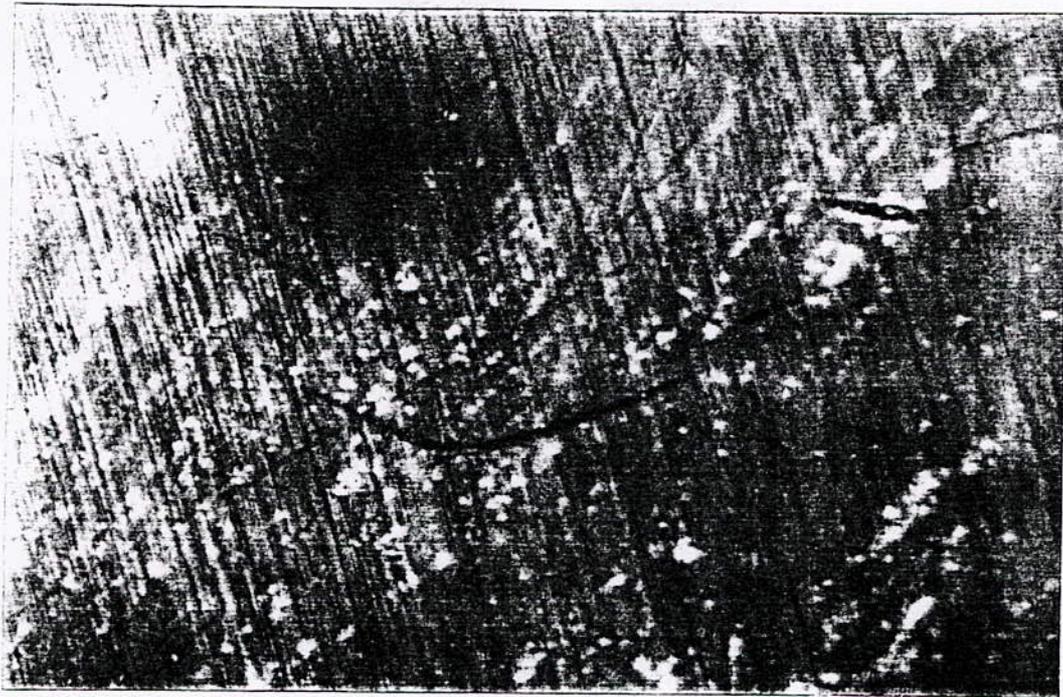
*Fig. IV.10 Traces d'usure et formation des débris pour un échantillon non traité(X100).
A/ avant frottement. B/ après frottement.*

La figure IV.11a montre la micrographie de la surface d'un échantillon traité 1^h à l'oxygène avant frottement, nous remarquons que la surface est marron et présente des légères rayures. Sur la figure IV.11b; qui montre la micrographie de la même surface après frottement, nous remarquons la disparition de la couleur marron et apparition de celle du substrat avant traitement (blanc) ainsi que la formation des débris d'usure ce qui s'explique que la couche déposée est très minces et ne résiste pas aux frottements.

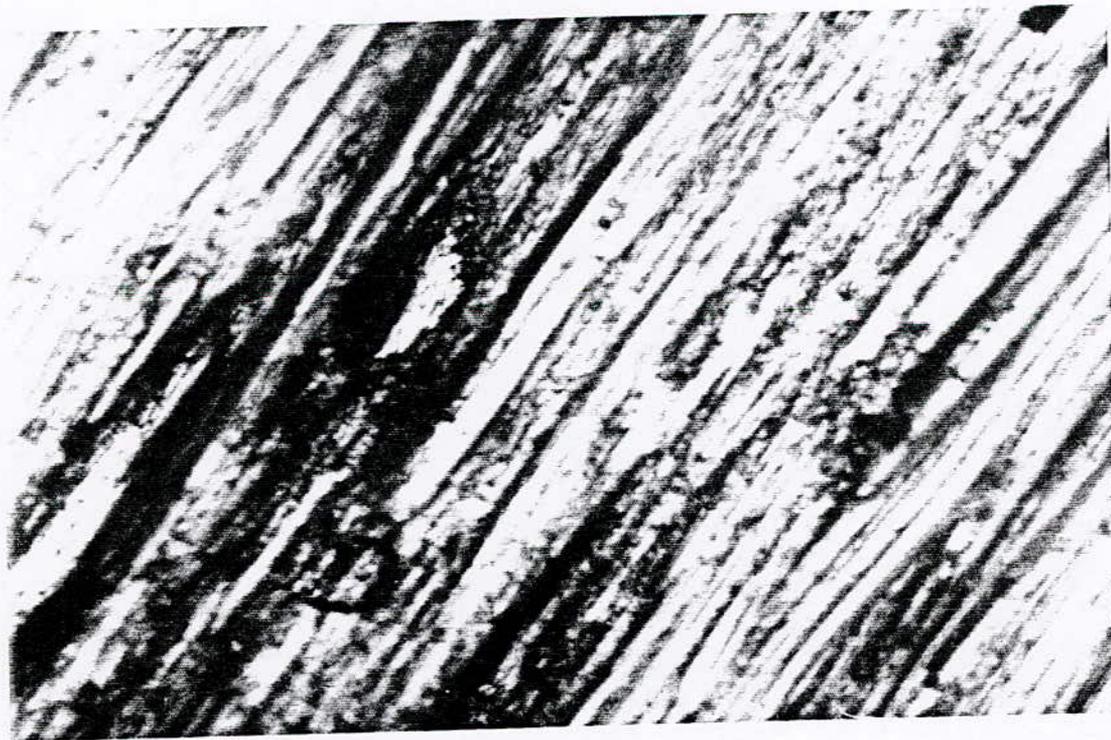
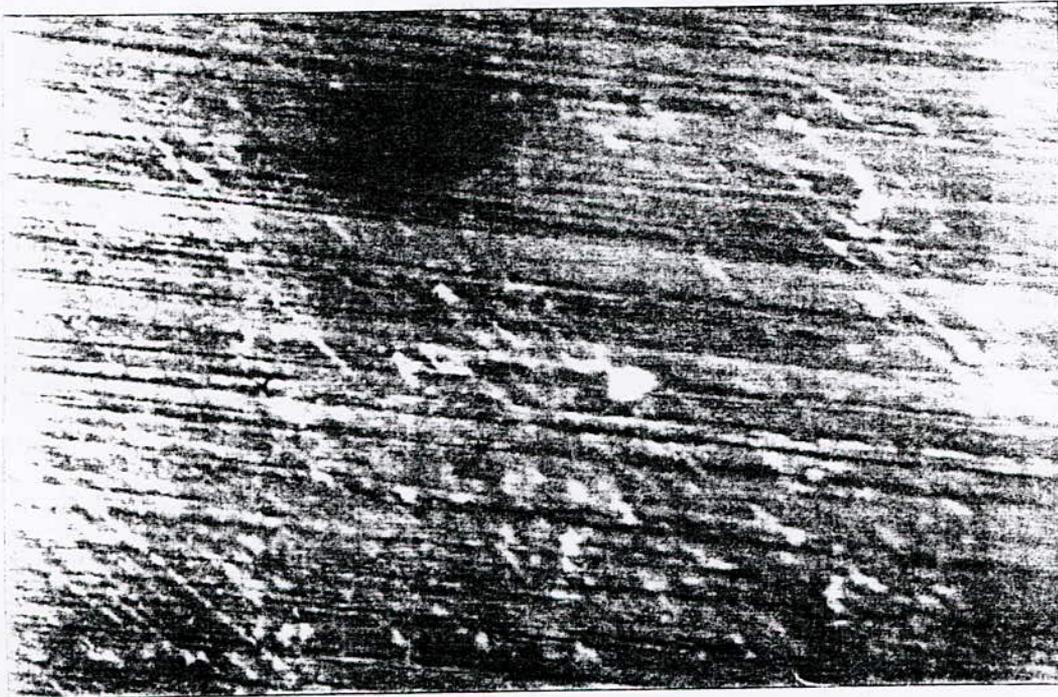
Les figures IV.12a, b et IV.13a, b montrent les micrographies des surfaces des échantillons traités 4^h et 6^h successivement à l'oxygène. Avant frottement, les surfaces présentent des couleurs et des légères rayures. Après frottement, nous remarquons la disparition de la couleur de ces surfaces par conséquent la disparition de la couche déposée sous forme de débris d'usure qui restent en parti piégés dans les creux des surfaces et l'autre parti est évacuée hors de la surface de contact.



*Fig. IV.11 traces d'usure et formation des débris pour un échantillon traité 1^h (X100).
A/ avant frottement. B/ après frottement*



*Fig. IV.12 traces d'usure et formation des débris pour un échantillon traité F^{t} (X100).
A/ avant frottement. B/ après frottement*



*Fig. IV.13 traces d'usure et formation des débris pour un échantillon traité 6^h (X100).
A/ avant frottement. B/ après frottement*

Conclusion

L'implantation ionique est un traitement thermo-chimique d'une grande importance visant à améliorer la tenue à l'usure, à la fatigue, aux frottements et à la corrosion. Ce procédé est souvent employé en industrie malgré qu'il présente quelques inconvénients tels que la difficulté de l'utiliser pour des pièces à géométrie complexes et le matériel utilisé est très coûteux.

Ce travail a un triple objectif :

- Initialisation à la connaissance des biomatériaux tel que l'acier inoxydable ;
- Initialisation à la technique d'implantation ionique ;
- Initialisation à la technique RBS.

Nous avons tenté de déposer des couches minces sur un substrat en acier inoxydable austénitique par la technique du plasma ionique.

L'analyse des rayons X classique nous a permis d'identifier uniquement les pics du substrat avec apparition de deux pics à $2\theta=31^\circ$ et $2\theta=36^\circ$. L'utilisation de la l'incidence rasante est plus souhaitable dans ce cas.

L'étude par spectrométrie de Rutherford (RBS) montre que la couche d'oxygène s'est bien déposée sur le substrat.

L'étude tribologique des substrats ayant subi un traitement à l'oxygène a montré que les couches obtenues et par conséquent les couleurs obtenues sont peu résistantes à une faible abrasion, ce qui est dû aux couches déposées qui sont très minces.

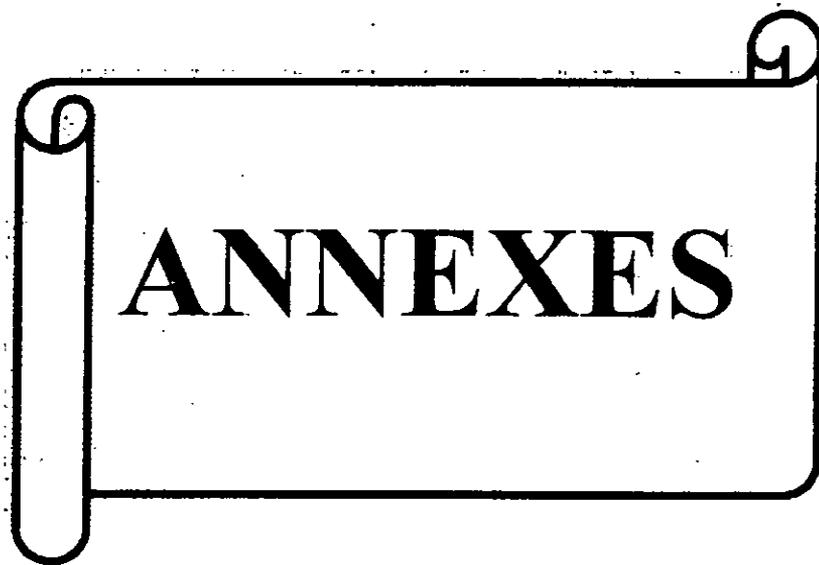
Les résultats obtenus montre la faisabilité du revêtement par implantation ionique. L'analyse RBS semble très appropriée pour étudier les échantillons élaborés étant donné leurs faibles épaisseurs (quelques milliers d'Å).

Pour une bonne maîtrise de ce procédé et un contrôle précis des couches superficielles il faut :

- Avoir un bon vide dans l'enceinte, environ 10^{-6} Torr ;
- Un bon nettoyage des surfaces à traiter en utilisant les ions d'Argon.
- Une grande tension de polarisation, environ 3000V.

Nos résultats sont encourageants et l'étude reste à parfaire afin :

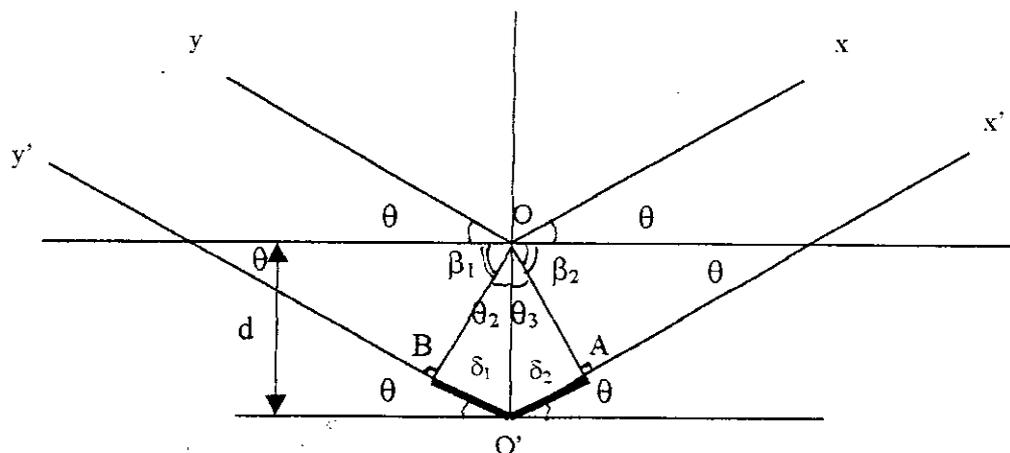
- D'optimiser les paramètres du dépôt ;
- D'évaluer les propriétés physico-chimiques et mécaniques en surface des échantillons traités. Ceci nécessite une investigation plus poussée des études RBS (par exemple l'utilisation des programmes de calcul qui donnent accès aux coefficients de diffusion, de l'épaisseur du dépôt). L'utilisation d'autres techniques complémentaires susceptibles de fournir des renseignements physico-chimiques et cristallographiques.

A decorative scroll-like frame with a black outline. The frame has a vertical strip on the left side that is rolled up at the top and bottom. The word "ANNEXES" is written in a bold, black, serif font in the center of the frame.

ANNEXES

Annexe 1

A/



Par projection du point O perpendiculairement sur $[O'x']$ et $[O'y']$ on aura deux points respectivement A et B.

La différence de marche DM est donnée par la relation suivante :

$$DM = \delta_1 + \delta_2 \quad (1)$$

$$\sin \theta_2 = \delta_1/d \Rightarrow \delta_1 = d \sin \theta_2 \quad (2)$$

$$\sin \theta_3 = \delta_2/d \Rightarrow \delta_2 = d \sin \theta_3 \quad (3)$$

montrons que $\theta_2 = \theta_3 = \theta$

d'après le schéma on a

$[ox] // [o'x']$ et $[oy] // [o'y']$

$$\theta_2 + \beta_1 = 90^\circ \text{ et } \theta + \beta_1 \Rightarrow \theta = \theta_2 \quad \Rightarrow \theta = \theta_2 = \theta_3 \quad (4)$$

$$\theta_3 + \beta_2 = 90^\circ \text{ et } \theta + \beta_2 \Rightarrow \theta = \theta_3$$

$$(2), (3) \text{ et } (4) \Rightarrow \delta_1 = \delta_2 = \delta = d \sin \theta \quad (5)$$

en injectant (5) dans (1) on aura $DM = 2\delta = 2d \sin \theta$

B/

$$I_j = K R_j X_j \quad (1)$$

$$\sum X_j = 1 \quad (2)$$

$$(1) \Rightarrow X_j = I_j / (K R_j) \quad (3)$$

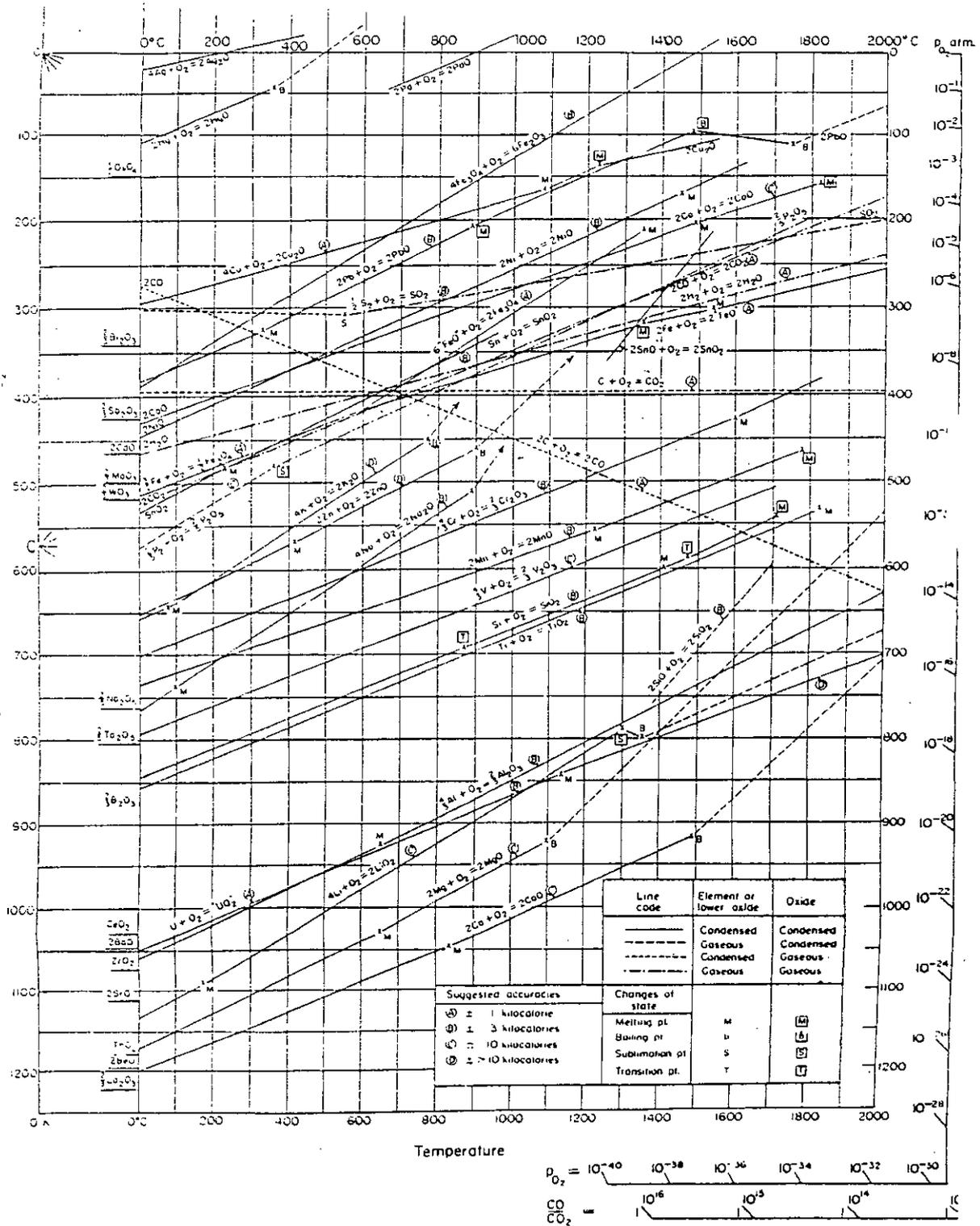
(2) et (3) $\Rightarrow \sum (I_j / (K R_j)) = 1$ tel que K est constant

$$\Rightarrow 1/K = 1/\sum (I_j / R_j) \quad (4)$$

$$(3) \text{ et } (4) \Rightarrow \boxed{X_j = I_j / \{ R_j \sum (I_j / R_j) \}}$$

Dans notre cas on a trois phases qui sont Fe(α), Fe(γ) et Fe₂O₃

Annexe 2



B/ Calcul de la pression appliqué sur le substrat

Le schéma représentatif est donné ci-dessous :

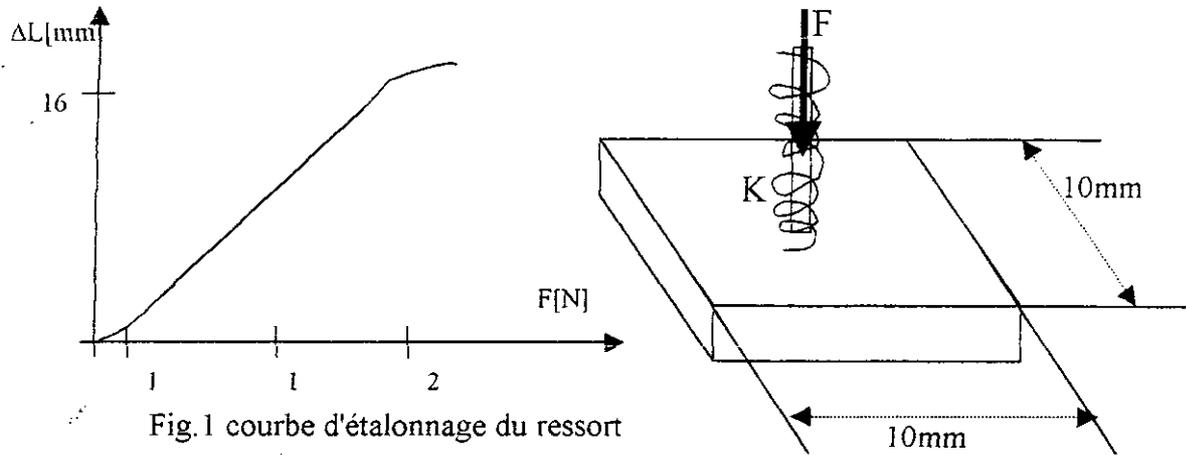


Fig.1 courbe d'étalonnage du ressort

Le ressort utilisé est d'une constante de raideur $K = 1.5 \text{ N/mm}$ (figure 1). Donc pour appliquer une charge $F(\text{N})$, il faut comprimer le ressort de $\Delta x[\text{mm}]$ tel que :

$$\Delta x = F/K \Rightarrow F = K \Delta x \quad (1)$$

la pression exercé sur la surface est donnée par la relation suivante :

$$P = F/s \quad (2)$$

$$(1) \text{ et } (2) \Rightarrow \boxed{P = K \Delta x/s}$$

$$AN: K = 1.5 \text{ N/mm}$$

$$\Delta x = 2 \text{ mm} \quad \Rightarrow P = 3 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$s = 10^{-4} \text{ mm}^2$$

C/ Choix de la vitesse de rotation n (tr/min)

Le principe consiste à fixer une charge F par la compression de ressort, puis varier la tension aux bornes du moteur à l'aide du rhéostat, et par moyen d'un stroboscope on prélève la vitesse de rotation de l'axe du moteur pour chaque tension.

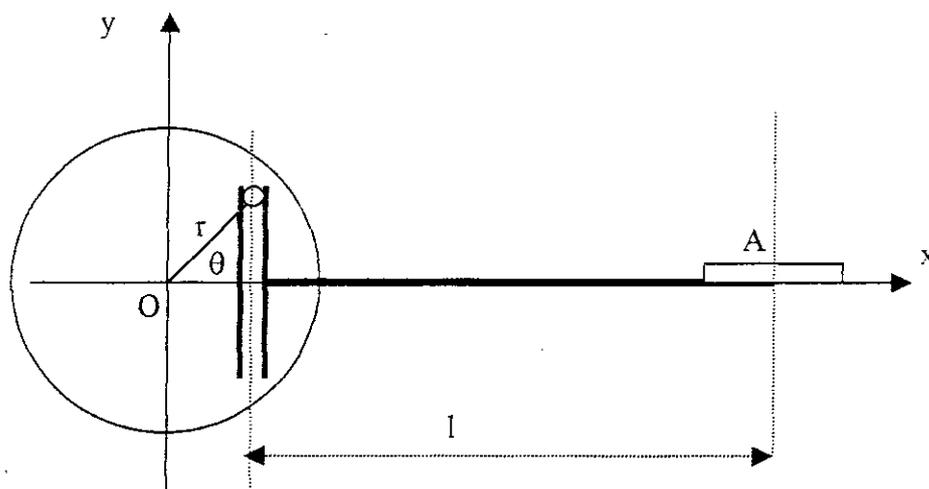
Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau ci-dessous :

M (g)	Vide	100	200	300	400	500	1000
65	1700						
70	1750						
75	2025						
80	2100						
90	2300						
100	2850	2200	1900	1450	1150		
110	3100	2500	2225	1870	1600		
120	3300	2625	2400	2200	1800	1100	
130	3400	3000	2800	2475	2175	1375	
140	3475	3350	3150	2750	2450	1625	800
150	3550	3475	3400	3175	2850	2450	1050
160	3600	3550	3500	3350	3150	2825	1475
170	3640	3600	3550	3425	3300	3150	1900
180	3725	3650	3525	3475	3375	3250	2100
190	3725	3675	3525	3500	3400	3300	2175

Dans notre cas nous avons utilisé une tension de 120V pour une charge de 300g donc la vitesse de rotation utilisée est $n = 2200$ tr/s.

D/ Calcul de la vitesse moyenne V_{moy}

Le schéma représentatif de fonctionnement de la machine utilisé est donnée par la figure ci-dessous :



Lorsque le moteur tourne à une vitesse n [tr/min], la position de A par rapport à l'origine O est donnée par la relation suivante :

$$\begin{aligned} X_a &= l + r \cos\theta \\ &= l + r \cos\omega t \end{aligned} \quad (1)$$

La vitesse du point A est donc la dérivé première de X_a par rapport au temps, donc :

$$V_a = d X_a/dt = -r \omega \sin\omega t \quad (2)$$

Pour un tour du disque, le point A parcourt une distance de $2L=2(2r)$

Pour N tours il décrit $n*4r$.

La vitesse moyenne est donnée par la relation suivante:

$$V_{moy} = 1/P * \int_0^P V_a dt \quad (3)$$

$$\text{la période } P = \pi/2\omega \quad (4)$$

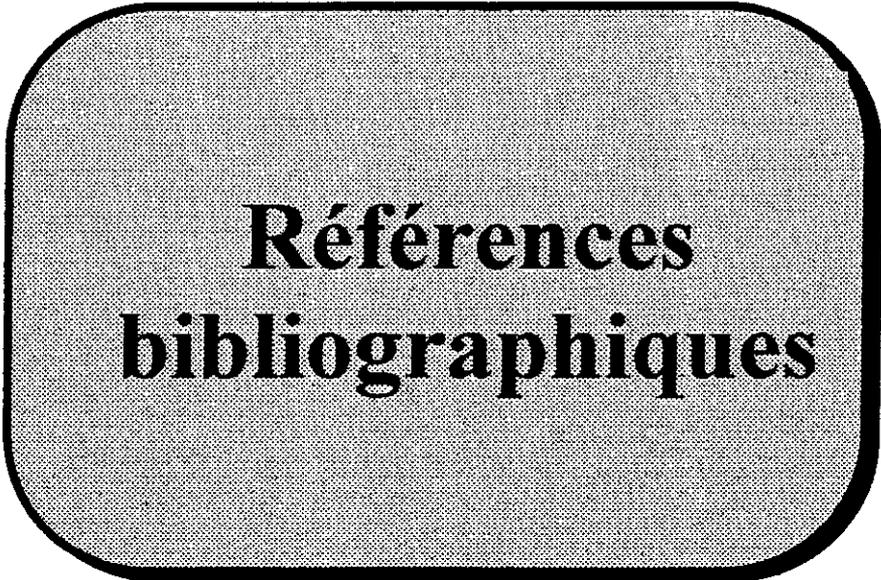
Pour une vitesse de rotation de n [tr/mn], la vitesse moyenne du point A est :

$$V_{\text{moy}} = 4 n r \text{ [mm/mn]} = n r / 15 \text{ [mm/s]} \quad (5)$$

AN: $n = 2200 \text{ tr/s}$

$$\Rightarrow V_{\text{moy}} = 0.146 \text{ m/s}$$

$$R = 10^{-3} \text{ mm}$$



**Références
bibliographiques**

Bibliographie

- [1]Z. BENAOUICHA, B. DEMRI et D. MUSTER: reconstruire le corps humain: avec quoi? a quel prix?, congrès national de la physique et ses application (CNPA), Oran 1998.
- [2]B.DOUGLAS, CHRISEY and K. HUBER: pulsed laser deposition of thin films, USA 1994
- [3]A. RICHARDT, A.M.DURAND : le vide, les couches minces - les couches dures, Edition IN FINE, Paris 1994, PP379-393.
- [4]J.J. BESSOT: technique de l'ingénieur: dépôts par pulvérisation cathodique, M 1657.
- [5]K.ABOURAYAK: comportement tribologique a chaud de couches minces extra-dures obtenues par déposition physique en phase vapeur (PVD). Thèse de doctorat, E.C. Lyon 1996.
- [6]G. ZAMBELLI, L.VINCENT : matériaux et contacts, Presses polytechniques et universitaires, Romandes Lausanne 1998, PP3-24, 150-155.
- [7] technique de l'ingénieur : usure, B585
- [8]R. LEFEVRE : graissage et tribotechnique, tome III, compresseurs lubrifiants solides, 1976.
- [9] N.DAHMANI : étude du comportement de l'interface métal/polymère en usure induite en débattements, thèse de doctorat, E.C. Lyon 1990.
- [10]D. FRANÇOIS, A.PINEAU, A. ZAOUÏ : comportement mécanique des matériaux, viscoplasticité, endommagement, mécanique de la rupture, mécanique du contact. P 438-441.
- [11] D. TABOR. Interaction between surfaces: adhesion and friction. Surface physics of materials, Vol.II. materials science and technology - academic press, 1975.

- [12] J.J. CAUBET : théorie pratique industrielle du frottement, P 7-32, 224-240, Edition DUNOD, Paris 1964.
- [13] D. TREHEUX et S. FAYEULLE : aspects fondamentaux de l'usure. le vide, les couches minces, 46, PP42-409, 1987.
- [14] D. BOUKROUNE : étude du comportement en frottement-usure des traitements de surface, réalisés par chromage dure et nitruration liquide 19-29, Thèse de magistère, ENP 1998.
- [15] D. PLAY : portance et transport des troisièmes corps en frottement sec, thèse de docteur ès-sciences INSA/ Lyon, 1979.
- [16] Y. BERRICHE : frottement et usure du composite aluminon (Al_2O_3 -AlON) influence de dispersion d'ajouts de BN, Y_2O_3 , SiC, thèse de doctorat, E.C. Lyon 1990.
- [17] E. RABINOWICZ: friction and wear of materials. Edited by John. Melley and Sans, New York, 1965.
- [18] J.J. CAUBET: les traitements de surface contre l'usure. Dunod Paris 1968.
- [19] G. BERANGER, G. HENRY, G. LABBE et P. SOULIGNAC : les aciers spéciaux, tome II, III, P23-73, P1063-1068, 1090-1093.
- [20] technique de l'ingénieur: pratique des traitements thermiques, nitruration, nitrocarburation et dérivés, M 1227.
- [21] M. CONFENTE : étude physico-chimique et structurale de la nitruration par bombardement ionique a haute intensité d'aciers au carbone et d'aciers alliés, thèse de doctorat, Nancy I, 1976.
- [22] D. LANDOLT : traite des matériaux, 12. Corrosion et chimie de surfaces des métaux, P 377-401.
- [23] J.M. DORLOT, J.P. BAILON, J. MASOUNAVE : des matériaux, P 1-19, 313-320.
- [24] M. BRUNEL : caractérisation des surfaces par les techniques en faisceaux X rasants, laboratoire de cristallographie, CNRS, Grenoble 1987.

[25]A. TAYLOR : X-ray methallography, P 120-140, Edition John Wiley et Sons, INC-USA, january 1961.

[26]J.P EBERHART : méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides, DOIN éditeurs, Paris 1976.

[27]L. CASTEX, J.L. LEBRUN, G. MANDER, J.M. SPRAUEL : détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, publications scientifiques et techniques, ENSAM, Aix-en-Provence.

[28]B. D. CULLITY : elements of X-ray diffraction, sconde edition, P 81-99, Addision-wesley publishing company, INC-USA 1977.

[29]B. DEMRI : étude par spectrométrie des interfaces Gadolinium/cuivre et dysprosium/cuivre. Thèse de doctorat de l'université louis pasteur, Strasbourg 1995.

[30]W.K. CHU, J.W. MAYER et M.A.NICOLET: backscattering spectrometry, academic press, New York, 1978.

[31]biomatériaux et biomateriels en chirurgie osseuse et dentaire (1^{ere} partie), Editions Techniques-EMS, 1993.

[32]technique de l'ingénieur : coloration des aciers inoxydables ; M 1572.

[33]E. KACI, B. DEMRI, M. ZELABDI, S. ABDELLI and T. KERDJA : Caractérisation des couches minces de TiN et de carbone déposées par la technique d'ablation LASER, congrée national de la physique et ses application (CNPA), Oran 1998.

[34] J. BARRALIS, G. MAEDER: précis de métallurgie, élaboration, structures, propriétés et normalisation. 5^e édition, 1980.