

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



جامعة 8 ماي 1945 قالمة
UNIVERSITE 8 MAI 1945 GUELMA

Faculté des Science et de la Technologie
Département : Génie des Procédés

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Présentée par

ZERAOULA Boutheina

BAHLOUL Imen

Intitulé :

**Elaboration et caractérisation des couches
minces de carbone obtenues par
électrodéposition**

Sous la Direction de :

Prof. NEMAMCHA Abderrafik

Prof. MOUMENI Hayet

Dédicaces

Je dédie ce mémoire, fruit de recherche et d'étude :

♥ *A mon héros dans ma vie, mon très chère père «ALI » qui m'a très bien élevé et ma pousser à devenir ce qui je suis et qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider a avancé dans la vie.*

♥ *A la femme que son amour est creusé dans mes fonds les plus profond depuis ma naissance, à ma mère « MOUNIRA » la source d'amour dans notre famille qui a œuvré pour ma réussite de par son amour,*

♥ *A mon frère «AMIR » qui m'a toujours aidé et été toujours à mes côtés*

♥ *Mes très chères sœurs: «AYA et ISRAE ».*

♥ *A mes grands-parents. Et toute ma famille, surtout ma cousine « SARA »*

♥ *A mon binôme et mon amie au même temps « ZERAOULA BOUTHEINA » pour les bons moments partagés tout au long de notre préparation de ce modeste travail*

♥ *A mes chères amies*

♥ *«YASSMINE, HADIL, NOUR, MERIEM, LAMIA, RANDA, KOKI et BILLEL » qui m'ont toujours encouragé, et je leur souhaite plus de Succès.*

♥ *A tous mes collègues surtout «ALA et SEIF »*

♥ *A tous mes camarades de la promotion 2020/2021.*

♥ *A tous ceux qui sont chères, proches de mon cœur, et à tous ceux qui m'aiment et qui aurait voulu partager ma joie*

Bahloul imene

Dédicaces

*A l'aide de dieu tout puissant, qui m'a tracé le chemin de ma vie, J'ai pu réaliser
ce travail que je dédie :*

*A la lumière de mes yeux, l'ombre de mes pas et le bonheur de ma vie **ma mère** qui
ma apporté son appui durant toutes mes années d'étude, pour son sacrifice et
soutien qui m'ont donné confiance, courage et sécurité. A **mon cher père** qui ma
appris le sens de la persévérance tout au long de mes études, pour son sacrifice ses
conseils et ses
Encouragements.*

*A mes grands parents paternels, que DIEU garde leurs âmes dans son
vaste paradis.*

*A ma sœur: **Hana** qui est toujours a mes cotés*

*A mes frères: **Haythem** et **Louay** qui l'on toujours pansée a moi que DIEU les
garde pour moi*

*Spécialement à mes fidèles amies surtout mon binôme **Bahloul imene** pour les
bons moments partagés tout au long de notre préparation de ce modeste travail
Sans oublier, **Hadil Yassmine** ,**Aycha Randa** ,**Chemse** ,**Kouki**, et **Bilel** qui m'on
toujours encouragé tout au long de ces années*

*A toute ma famille, surtout ma tante **Souad** et mon cousin **Salim** des
remerciements spéciaux*

A tous mes camarades de la promotion 2021/2022.

Zéraoula Boutheina

Remerciements

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement du Professeur Nemamcha Abdelrrafik, Chef d'équipe de recherche : Surfaces, interfaces et nanostructures, on le remercie pour son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Un grand merci au Professeur Moumeni Hayet, Chef d'équipe : Matériaux métalliques : Application à l'environnement et l'énergie qui nous a beaucoup soutenu, conseillé et orienté au cours de la préparation de ce projet.

Nous tenons à remercier également l'équipe de l'entreprise de SIDER - ELHADJAR surtout Monsieur chérif zéraoula et Monsieur youssfi mekki qui ont contribué à la réussite de notre stage.

Nos vifs remerciements sont adressés à M^{me} Aouissi Lamaa, Doctorante, pour son aide précieuse au cours de ce travail ainsi que pour sa gentillesse et sa patience.

Nous tenons également à remercier les membres du jury qu'ils nous ont fait l'honneur de juger ce travail

Nous tenons à remercier aussi tous nos enseignants surtout monsieur Cheraitia Abdellah et madame Bengourna Nadjette, toute l'administration du département de génie des procédés (Lilia, Chahra, Zahra et Nadia) et les ingénieurs des laboratoires pédagogiques surtout Mr Dahel Djalil et El Maadi Nissa pour leur collaboration et leur aide.

MERCI A TOUS

SOMMAIRE

	Résumés	i
	Liste des figures	ii
	Liste des tableaux	v
	Introduction	1
	Chapitre I : Généralités sur les nanomatériaux	
I. 1	Les nanomatériaux	4
I.1.1	Définition.....	4
I.1.2	Différents types des nanomatériaux.....	5
I.1.2.1	Les matériaux nano chargés ou nano renforcés... ..	5
I.1.2.2	Les matériaux nano-structurés en surface	5
I.1.2.3	Les matériaux nano-structurés en volume.....	6
I.1.3	Principales propriétés des nanomatériaux.....	6
I.1.4	Méthode d'élaboration des nanomatériaux.....	6
I.1.4.1	Elaboration par voie physique.....	7
I.1.4.2	Elaboration par voie chimique.....	7
I.1.5	Les applications des nanomatériaux	8
I.2	Les Aciers... ..	9
I.2.1	Définition... ..	9
I.2.2	Classification des aciers... ..	10
I.3	Les films à base de carbone.....	11
I.3.1	Le carbone	11
I.3.1.1	Les formes cristallines de carbone.....	12
I.3.1.1.1	Carbone hybride sp ² : graphite.....	12
I.3.1.1.2	Carbone hybride sp ³ : diamant... ..	13
I.3.1.2	La forme amorphe de carbone	13
I.3.1.2.1	Carbone type diamant (DLC).....	13
I.3.1.2.1.1	Propriétés fondamentales des DLC.....	15

I.3.1.2.1.2	Méthode de déposition de couches minces de DLC... ..	15
I.3.1.2.1.3	Les applications de la couche mince de carbone	16

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales utilisées

II.1	Electrodéposition.....	17
II.1.1	Définition.....	17
II.1.2	Principe.....	17
II.1.3	Montage à trois électrodes.....	18
II.1.3.1	Electrode de travail	18
II.1.3.2	Contre électrode	18
II.1.3.3	Electrode de référence	18
II.1.3.4	Solution électrolytique	18
II.1.4	Cinétique de l'électrodéposition.....	19
II.1.4.1	Loi de Nernst... ..	19
II.1.4.2	Loi de Faraday	19
II.1.5	Mécanismes d'électrodéposition.....	20
II.1.5.1	Le transfert de masse.....	20
II.1.5.2	Le transfert de charge.....	20
II.1.5.3	La cristallisation.....	21
II.1.6	Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition... ..	21
II.1.6.1	Influence de la densité de courant.....	21
II.1.6.2	Influence du Potentiel d'hydrogène (pH).....	22
II.1.6.3	Influence de la Température	22
II.1.6.4	Influence de la concentration de la solution... ..	22
II.1.6.5	Influence des additifs organique... ..	22

II.1.7	Les avantages de l'électrodéposition.....	23
II.1.8	Les problèmes rencontrés durant l'électrodéposition.....	23
II.2	Le mouillage.....	23
II.2.1	Définition.....	23
II.2.2	Angle de contact.....	23
II.3	Spectroscopie par dispersion d'énergie X (EDS)....	25
II.3.1	Définition.....	25
II.3.2	Applications de la spectroscopie par dispersion d'énergie X (EDS).....	26
II.3.2.1	Analyse qualitative et quantitative.....	26
II.3.2.2	Cartographie X.....	26
II.3.2.3	Profil.....	26
II.4	Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	26
II.4.1	Définition.....	26
II.4.2	Spectre d'absorption Infrarouge.....	27
II.4.3	Principe spectroscopie infrarouge.....	27
II.5	Microscope optique.....	28
II.6	Test de corrosion.....	28
II.6.1	Définition.....	28
II.6.2	Méthode de la masse perdue.....	28
II.6.3	Calcul du taux de corrosion.....	29

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1	Procédure expérimentale.....	30
III.1.1	Préparation et nettoyage du substrat.....	30
III.2	Dispositif expérimental pour l'élaboration des dépôts.....	31

III.2.1	Cellule électrochimique.....	32
III.2.1.1	Electrode de travail	32
III.2.1.2	L'électrode auxiliaire (contre électrode)	33
III.3	Conditions opératoires des dépôts Carbone.....	33
III.4	Echantillons obtenus... ..	34
III.5	Etude des caractéristiques des couches déposées	36
III.5.1	Calcul de la masse déposée	36
III.5.2	Calcul l'épaisseur des couches déposées.....	36
III.5.3	Calcul de la vitesse de déposition... ..	37
III.6	Détermination de la composition chimique de la couche déposée	38
III.6.1	Analyse par spectroscopie par dispersion d'énergie X (EDS).....	38
III.6.2	Spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR).....	39
III.7	Analyse morphologique	44
III.7.1	Résultats de la microscopie.....	45
III.8	Etude des propriétés des couches de carbone déposée.....	47
III.8.1	Le mouillage.....	47
III.8.1.1	Résultats du test mouillage.....	47
III.9	Test de corrosion.....	51
III.9.1	Calcul du taux de corrosion.....	51

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	Représentation de l'échelle nanométrique	3
Figure I.2	Approches pour l'élaboration des nanomatériaux	5
Figure I.3	Consommation apparente mondiale d'acier	7
Figure I.4	Différentes formes de l'acier	8
Figure I.5	Représentation schématique des hybridations sp et sp^2 et sp^3 du carbone	10
Figure I.6	Le graphite	10
Figure I.7	La Structure du graphite	10
Figure I.8	Le diamant	11
Figure I.9	La Structure du diamant	11
Figure I.10	Diamant comme Carbone	12
Figure I.11	Structure de DLC	12
Figure I.12	Schéma représentatif des deux grandes familles des DLC	12
Figure I.13	La classification des procédés de dépôt de couches minces de carbone	14
Figure I.14	Les applications des DLC dans les différents domaines	15
Figure I.15	Les applications des DLC dans le domaine biomédical	16
Figure II.1	schéma d'un principe d'électrodéposition	18
Figure II.2	L'angle de Young formé par une goutte de liquide déposée sur un solide (vue de côté et vue de dessus de la goutte)	24
Figure II.3	Différentes classes du mouillage	25
Figure II.4	Exemple des analyses qualitative et quantitative par EDX	26
Figure II.5	Graphe de spectre IR	27
Figure II.6	Les régions de l'infrarouge	28
Figure III.1	Polisseuse mécanique utilisée pour préparation des échantillons	30
Figure III.2	Echantillon (a)avant et (b) après le polissage	30

Figure III.3	Bain ultrasonique pour le nettoyage des substrats.	31
Figure III.4	Photographie du dispositif expérimental utilisé pour l'électrodéposition du DLC	31
Figure III.5	Cellule électrochimique utilisée pour l'élaboration des couches minces de DLC	32
Figure III.6	Photographie de deux substrats avant(a) et après(b) le dépôt de la couche de DLC	32
Figure III.7	Photographie de l'électrode auxiliaire (graphite)	33
Figure III.8	Les appareils de mesure utilisée dans le dépôt de DLC	34
Figure III.9	Evolution de l'épaisseur de la couche de DLC déposée en fonction de la concentration	37
Figure III.10	Appareil de Spectroscopie par dispersion d'énergie X (EDS)	38
Figure III.11	Evolution du pourcentage de carbone (%) en termes de concentration(%).	39
Figure III.12	Le spectrophotomètre infrarouge (FTIR) utilisé.	39
Figure III.13	Spectre de transmission infrarouge de l'échantillon 9%	40
Figure III.14	Spectre de transmission infrarouge de l'échantillon 12 %	41
Figure III.15	Spectre de transmission infrarouge de l'échantillon 15 %	41
Figure III.16	Spectre de transmission infrarouge de l'échantillon 18 %	42
Figure III.17	Spectre de transmission infrarouge de l'échantillon 21 %	42
Figure III.18	Spectre de transmission infrarouge des échantillons de (9% à 21%)	43
Figure III.19	Photographie optique de type OLYMPUS BX53M	44
Figure III.20	Photographie optique pour l'échantillon 6%	45
Figure III.21	Photographie optique pour l'échantillon 9%	45
Figure III.22	Photographie optique pour l'échantillon 12%	45
Figure III.23	Photographie optique pour l'échantillon 15%	46
Figure III.24	Photographie optique pour l'échantillon 18%	46

Figure III.25	Photographie optique pour l'échantillon 21%	46
Figure III.26	Photographie de dispositif de test mouillage	47
Figure III.27	L'angle de contact pour échantillon -01	48
Figure III.28	L'angle de contact pour échantillon -02	48
Figure III.29	L'angle de contact pour échantillon -03	48
Figure III.30	L'angle de contact pour échantillon -04	48
Figure III.31	L'angle de contact pour échantillon -05	49
Figure III.32	L'angle de contact pour échantillon -06	49
Figure III.33	L'angle de contact pour échantillon -07	49
Figure III.34	Evolution de l'angle de contact en fonction de la concentration	50
Figure III.35	Protocole du test de corrosion	51
Figure III.36	Les solutions après le test de corrosion	51
Figure III.37	Evolution de taux de corrosion ($\text{cm}^2.\text{j}$) en fonction de concentration (%)	53

LISTE DES TABLEAUX

Tableau .I.1	Exemples d'application des nanomatériaux selon le domaine	6
Tableau I.2	Les différentes classes des aciers	9
Tableau I.3	Résumé des principales propriétés des couches de carbone et du diamant	13
Tableau III.1	Conditions opératoires de déposition.	33
Tableau III.2	Photographie des couches minces des DLC élaborées sur l'acier pour différents concentration de CH_3OOH	35
Tableau III.3	Tableau présente les valeurs de la masse déposée des couches de carbone	36
Tableau III.4	Épaisseur des différentes couches obtenues	37
Tableau III.5	Valeurs de vitesse de déposition des couches de carbone	38
Tableau III.6	Résultats de l'analyse de l'EDS	39
Tableau III.7	Tableau spectroscopique de liaisons absorbantes dans l'IR.	40
Tableau III.8	Les angles de contact de l'ensemble des échantillons.	50
Tableau III.9	Perte des masses en fonction de chaque échantillon	52

INTRODUCTION GENERALE

Les traitements de surface des matériaux par les revêtements durs peuvent améliorer la résistance à l'usure et la résistance à la dégradation environnementale des matériaux ouvrant la voie à des applications industrielles variées.

Ces dernières années, les couches minces de carbone ont suscité un intérêt grandissant dans le domaine de l'ingénierie mécanique en raison de leurs propriétés et caractéristiques uniques telles qu'une conductivité thermique élevée, une inertie chimique élevée et une résistance à la corrosion élevée.

Les méthodes d'élaboration des films minces de carbone sont nombreuses, les plus utilisées sont : (i) le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), (ii) le dépôt physique en phase vapeur (PVD) et les techniques de traitement thermique par faisceau laser. Cependant, ces techniques, de coût élevé, présentent des inconvénients tels que l'exigence de l'utilisation de la haute tension ainsi que le vide. L'électrodéposition nous offre une nouvelle voie de synthèse pour les films de carbone. Depuis la première étude de l'électrodéposition des films minces de carbone, électrodéposition a été étudiée par plusieurs groupes de recherche. Il a été montré plusieurs avantages comme une configuration simple, basse température et faible coût. Bien que cette fonctionne à basse température, elle implique l'utilisation d'une différence de potentiel élevée entre l'anode et la cathode.

Les films minces de carbone sont devenus un enjeu économique important pour l'industrie. Leurs domaines d'application sont très larges : en électronique et optique, ainsi qu'en mécanique pour des applications importantes, telles que l'automobile et les machines industrielles. Les films minces de carbone trouvent également une application importante dans le domaine des biomatériaux implantables à base d'acier inoxydable. L'intérêt des couches minces de carbone dans ce domaine réside dans leur résistance à la corrosion et leurs faibles coefficients de dilatation ainsi que leur biocompatibilité et leur activité antimicrobienne.

C'est dans ce contexte que s'insère l'objet de notre travail qui consiste à l'élaboration, par électrodéposition, des films minces de carbone et l'étude de leur résistance à la corrosion.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres essentiels :

Le premier chapitre est consacré à des rappels théoriques sur les nanomatériaux et les couches minces de carbone en abordant leurs propriétés, les méthodes d'élaborations et leurs applications.

Dans le second chapitre, nous présentons des généralités sur les techniques expérimentales utilisées dans cette étude.

Le troisième chapitre porte sur la présentation et la discussion des différents résultats expérimentaux obtenus dans notre étude.

Notre mémoire se termine par une conclusion générale qui rassemble les principaux résultats obtenus dans ce travail.

Chapitre I

**GENERALITES SUR LES
NANOMATERIAUX**

I. 1 Les nanomatériaux

I.1.1 Définition

Les nanomatériaux sont définis comme des matériaux insolubles ou bio-persistants, sont fabriqués intentionnellement et ont une ou plusieurs dimensions externes ou structures internes, avec des dimensions allant de 1 à 100 nm.

Les nanomatériaux sont des matériaux sous forme de poudre qui ont des propriétés particulières en raison de leur nanostructure. Cette structure est généralement issue de la nano technologie.

Les nanomatériaux sont constitués d'objets - des nanoparticules, des nano fibres, des nanotubes, des couches minces - dont au moins une dimension est inférieure à 100 nanomètres.

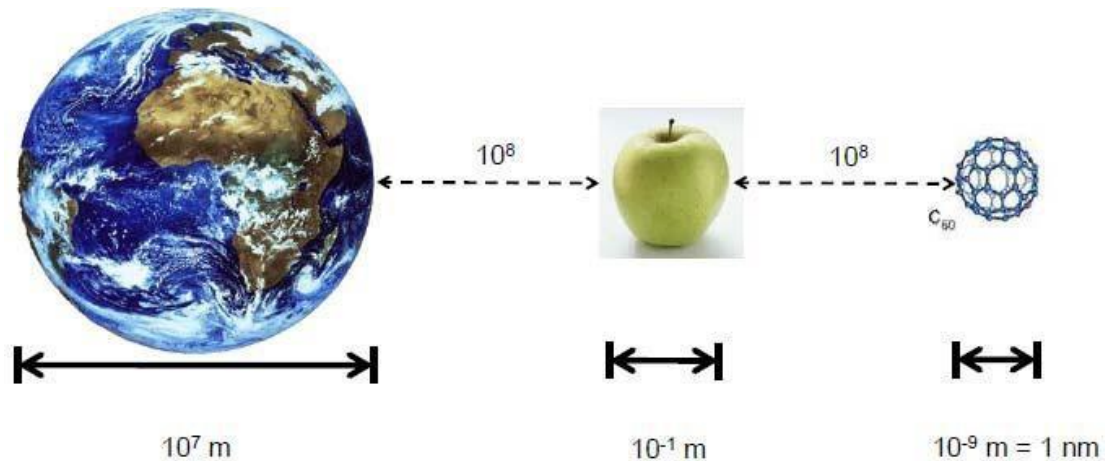


Figure I.1 : Représentation de l'échelle nanométrique [1]

I.1.2 Différents types des nanomatériaux

Un nanomatériau est composé ou constitué de nano-objets dont la taille est comprise entre (1 et 100 nm) qui présente des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique. Ces matériaux peuvent être regroupés selon trois familles de produits [2] :

- Matériaux nano chargés ou nano renforcés
- Matériaux nano-structurés en surface
- Matériaux nano-structurés en volume.

I.1.2.1 Les matériaux nano chargés ou nano renforcés

Ces matériaux sont fabriqués en incorporant des nano-objets dans la matrice Organique ou minérale pour apporter de nouvelles fonctions ou modifier Propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques par exemple Les nano composites [3].

I.1.2.2 Les matériaux nano-structurés en surface

Ces matériaux sont recouverts d'une ou plusieurs nano couches superposées, soit de nanoparticules qui forment un revêtement.

I.1.2.3 Les matériaux nano-structurés en volume

Les nano-objets peuvent également être les éléments de matériaux massifs qui, par leur structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure, réseau nanocristallin) bénéficient de propriétés physiques particulières [1].

I.1.3 Principale propriétés des nanomatériaux

Les nouvelles propriétés obtenues avec les matériaux de taille nanométrique sont très variées :

- Propriétés mécaniques
- Propriétés électriques
- Propriétés optiques
- Propriétés de transfert thermique
- Propriétés de barrière
- Inflammabilité
- Propriétés catalytiques
- Propriétés magnétiques

I.1.4 Méthode d'élaboration des nanomatériaux

De nombreuses technologies de fabrication de nano-objets, pour cela Plusieurs paramètres doivent être maîtrisés: notamment la taille, la forme et la composition.

On différencie deux grands types d'approche dans le domaine des nanomatériaux [4] :

- La première qualifiée de «Top-Down » consiste à miniaturiser par les moyens de réduction de taille des dispositifs existants.

- La deuxième qualifiée de « Bottom-up » elle consiste à la construction de Structures atome par atome ou molécule par molécule.

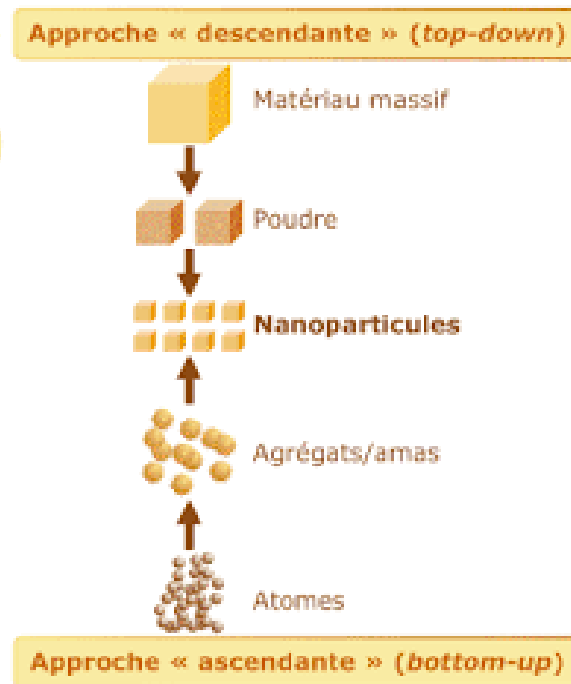


Figure I.2: Méthodes d'élaboration des nanomatériaux

Il existe actuellement plusieurs procédés visant à élaborer les nanomatériaux, qui sont classés en deux grandes catégories [3] :

- Élaboration par voie physique.
- Élaboration par voie chimique.

I.1.4.1 Elaboration par voie physique

L'élaboration des nano objets peut être réalisée par plusieurs méthodes : le Laser pulsé utilisée dans la synthèse des nanoparticules d'argent, Ablation laser qui permet d'obtenir des films minces de bonne qualité dans divers matériaux, Implantation ionique et Pyrolyse laser.

I.1.4.2 Elaboration par voie chimique

Les techniques de fabrication par voie chimique les plus couramment utilisées sont :

- Sol-gel aqueux et non aqueux. Les micelles inverses, (elle permet un meilleur contrôle de la taille et de la forme).

- Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition) qui est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté.

I.1.5 Les applications des nanomatériaux

Tableau I.1 : Exemples d’application des nanomatériaux selon le domaine [5].

Secteurs d’activité	Exemples d’applications actuelles et envisagées
Automobile aéronautique et espaces	-Peinture extérieure avec effets de couleurs plus brillante, -Matériaux renforcés et plus légers, -Capteurs optimisant les performances des moteurs, -Détecteur de glace sur les ailes des avions, -Additifs pour diesel permettant une meilleur combustion.
Chimie et matériaux	-Pigment, -Poudre céramique, -Inhibiteur de corrosion, -Textiles et revêtements antibactériennes et ultrarésistants.
Pharmacie, biomédical, et Biotechnologies	-Médicaments et agents actifs, Médicaments délivrés -localement dans un organe donné, -Surfaces biocompatibles avec les implants, vaccins oraux, -Membranes pour dialyse, -Capteurs multifonctionnels, -Analyses d’ADN, -Nano-vecteur pour le transfert des gènes, -Propriétés antibactériennes et antifongiques.
Cosmétique	-Crèmes solaires transparentes, -Maquillages et notamment rouge à lèvres avec une meilleure tenue.
Energie	-Matériau isolant plus efficace, -Nouveaux types de batteries, -Fenêtres intelligentes, -Cellules photovoltaïques de nouvelle génération

Environnement et écologie	-Diminution des émissions de dioxyde de carbone, -Analyseurs chimiques spécifiques, -Couche non toxique fonctionnelle pour des capteurs utilisés dans la dépollution environnementale, -Production d'eau ultra pure à partir de l'eau de mer.
---------------------------	--

I.2 Les aciers

I.2.1 Définition

Les aciers sont les matériaux métalliques les plus utilisés dans les différentes branches de l'industrie.

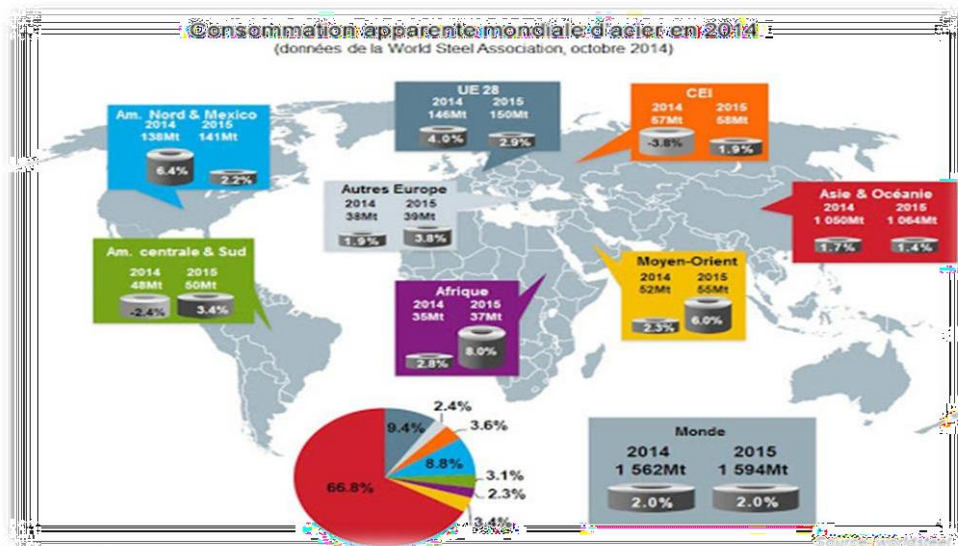


Figure I.3 : Consommation mondiale de l'acier [6]

- ❖ L'acier est un alliage fer-carbone contenant moins de 2 % de carbone, et d'autres éléments [7]. C'est un matériau usuel, présentant la plus grande résistance pour la faible section [8].



Figure I.4: Différentes formes de l’acier [9]

I.2.2 Classification des aciers

Tableau I.2 : Les différentes classes des aciers [7 ,10].

<i>Genre d’acier</i>	<i>La teneur en carbone</i>	<i>Caractéristiques</i>	<i>L’utilisation</i>
Les aciers à faible teneur de carbone	C < 0.25%	<ul style="list-style-type: none"> - Grande ductilité - Grande ténacité - Une faible résistance. -Soudable 	-Eléments de construction tels que : -Les poutres, -Les profilés, -Les cornières, -Carrosserie de voitures, -Boites de conserve.
Les aciers à moyenne teneur de carbone	0.25% à 0.6% de C	-Meilleures combinaisons résistance-ductilité	-La fabrication de vilebrequins, -D’engrenages, -De roues et voies ferrés et autre pièces de structures qui nécessitent de grandes résistances et ductilité.
Les aciers à forte teneur de carbone	0.6% à 1.4% de C	<ul style="list-style-type: none"> -Une grande dureté, -Une grande -Résistance une faible ductilité 	-La fabrication d’outils de coupe, -Des lames de scies et de matrices.
Les aciers	minimum 10,5 % de	-Sensible à la corrosion	-Ustensiles de cuisine

inoxydables	chrome et au maximum 1,2 % de carbone.	-Ne pas se dégrader en rouille. -Recyclable.	-Objets usuels, -Médecine, -Chirurgie, -Bâtiment et travaux publics, -Construction navale, -Automobile, -Aéronautique, -Outillage, -Industries mécaniques, -Agroalimentaires, -Chimiques, -Transports
--------------------	--	---	--

I.3 Les films à base de carbone

I.3.1 Le carbone

Le carbone est l'élément le plus courant sur notre planète. C'est une composante majeure de la structure moléculaire des organismes vivants, des produits chimiques, des médicaments et des produits nutritionnels dont dépendent notre santé et nos vies modernes. Le carbone est également l'ingrédient principal de certains matériaux intelligents avec des propriétés spéciales telles que le DLC.

À l'état fondamental le carbone possède la configuration électronique suivante :

$6C : 1s^2 2s^2 2p^2$. Il existe sous deux formes allotropiques cristallines : le graphite (hybridation sp^2) et le diamant (hybridation sp^3) représentées sur la figure I.5

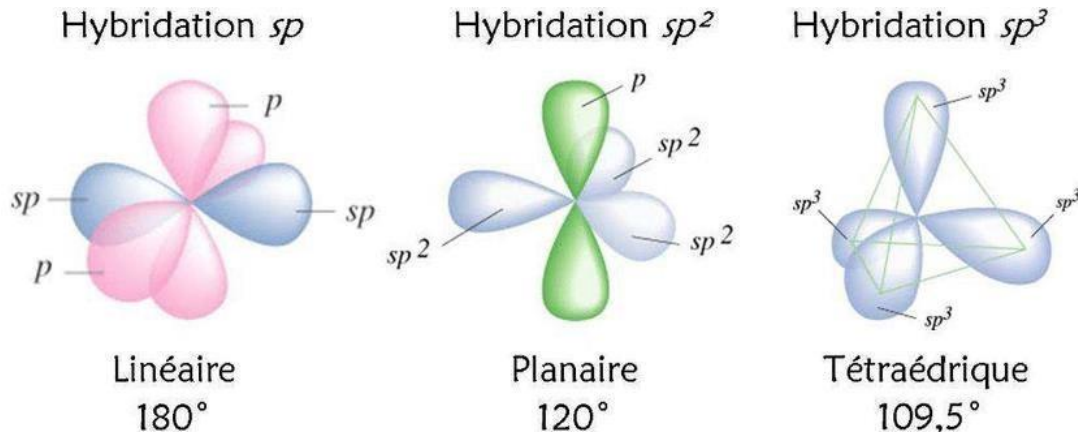


Figure I.5 : Représentation schématique des hybridations sp et sp^2 et sp^3 du carbone

En plus des formes cristallines décrites ci-dessus, le carbone existe sous forme amorphe (hautement désordonnée). Ces formes amorphes du carbone sont un mélange de sites à trois liaisons de type graphite et à quatre liaisons de type diamant. Les DLC sont une forme métastable du carbone amorphe.

I.3.1.1 Les formes cristallines de carbone

I.3.1.1.1 Carbone hybride sp^2 : graphite

Le carbone graphitique c'est un matériau très conducteur électriquement ; il constitué exclusivement d'atomes de carbone hybridés sp^2 .

Chaque atome est lié à trois autres atomes de carbone par trois liaisons covalentes σ et une liaison non covalente π [11]. Ce qui explique le clivage et la faible dureté [12].



Figure I.6 : Le graphite [13]

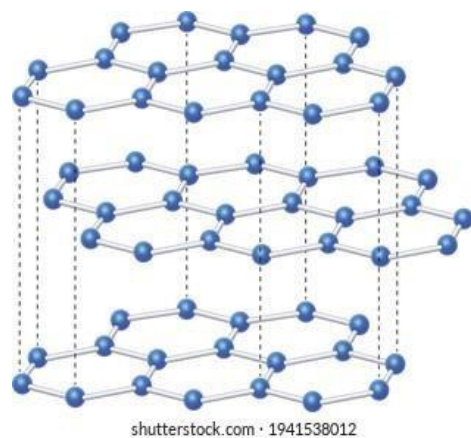


Figure I.7 : La Structure du graphite [13]

I.3.1.1.2 Carbone hybride sp^3 : diamant

Le diamant est constitué d'un complexe de carbone de type sp^3 . Il a une structure cristalline cubique. Chaque atome est lié à quatre carbones fortement liés de manière covalente. Le diamant est en fait très inerte chimiquement et a une adhérence limitée aux autres solides, ce qui lui confère un frottement et une usure relativement faibles et Sa dureté et sa résistance mécanique sont le fruit de liaisons fortes σ conférant à l'édifice cristallin une solidité et une stabilité exceptionnelles. C'est également un très bon conducteur de chaleur et un très mauvais conducteur d'électricité du fait de la mobilité réduite des électrons localisés dans les liaisons [12].



Figure I.8 : Le diamant [14].

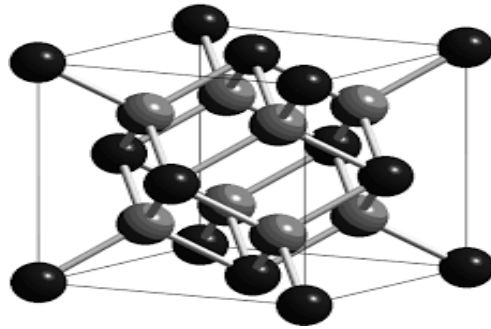


Figure I.9 : La Structure du diamant [14].

I.3.1.2 La forme amorphe de carbone

I.3.1.2.1 Carbone type diamant (DLC)

Carbone de type diamant, connu sous le nom de DLC ou carbone adamantin, la forme métastable du carbone amorphe contenant principalement du carbone hybridé sp^3 . Les DLC sont des semi-conducteurs avec, entre autres, une grande dureté mécanique, une inertie chimique et une bonne transparence optique [15].

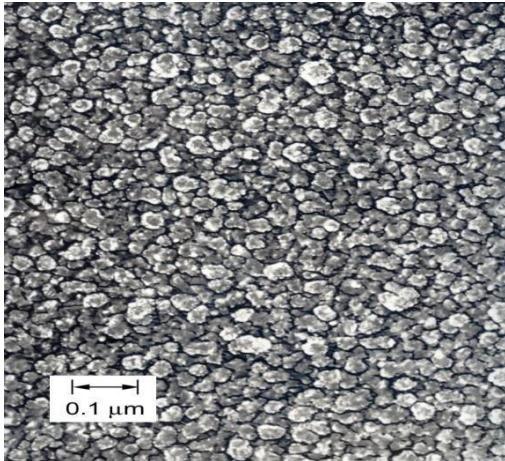


Figure I.10 : Diamant comme carbone [16]

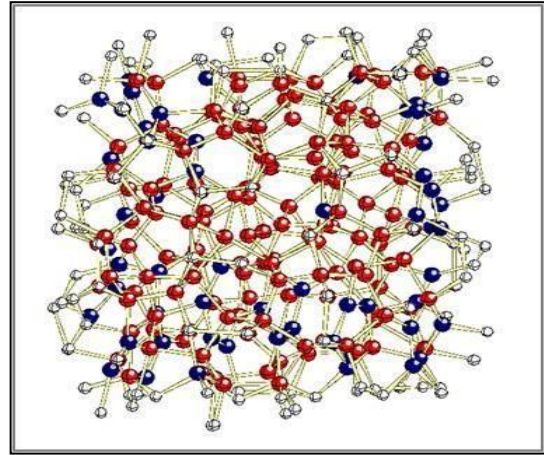


Figure I.11 : Structure de DLC [16]

Le DLC est divisé en deux familles principales basées sur l'inclusion ou l'exclusion Sans hydrogène: Famille du carbone amorphe hydrogéné et Famille du carbone amorphe non hydrogéné. La figure I.12 montre les différents types de DLC.

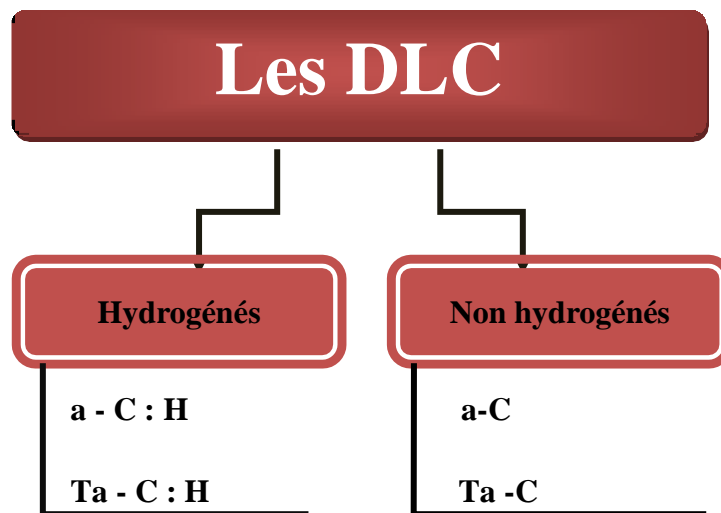


Figure I.12 : Schéma représentatif des deux grandes familles des DLC

Dans la famille des hydrogénés on distingue les a-C:H et Ta-C:H et dans la famille des non hydrogéné on distingue aussi les a-C et Ta-C. Les amorphous-Carbone, hydrogénées ou non (a-C:H ou a-C respectivement), correspondent à des couches de carbone amorphe contenant une forte proportion de carbone graphitique tandis que les amorphous-Carbone (Ta-C), dénommés ainsi par McKenzie [12] afin de les différencier des a-C, comportent tetrahedral quant à eux une majorité de liaisons sp^3 (proportion supérieure à 70 %) [17].

I.3.1.2.1.1 Propriétés fondamentales des DLC

Les DLC possèdent ainsi une grande diversité de compositions chimiques donnant lieu à des propriétés différentes se rapprochant plus ou moins de celles du diamant.

Tableau I.3 : Résumé des principales propriétés des DLC et du diamant [12].

Propriétés	DLC	Diamant
Structure	Amorphe	Cubique
Stabilités chimique	Inerte	Inerte
Dureté (GPa)	5-80	90-116
Coefficient de frottement	0.001-0.7	0.1-1
Optique	Transparence (IR Visible)	Transparence (IR-Visible-UV-X)
Résistivités électrique (Ω/cm)	10^2-10^{16}	10^{13}
Constante diélectrique	< 4	5.5
Largeur de bande interdite	1.0-4.0 Ev	5.45 Ev

I.3.1.2.1.2 Méthode de déposition de couches minces de DLC

Les principales méthodes les plus connues utilisées pour élaborer des couches minces sont :

Le dépôt par voie chimique (CVD) sont différenciés en deux catégories selon s'ils étaient ou non assistés par plasma ; par contre les technique de dépôt par voie physique sont nombreuse, Le point commun de ces méthodes est l'obtention de films de DLC par condensation d'un faisceau carboné ou hydrocarboné (le plus souvent ionique).

La classification des méthodes est présentée sur la figure I.13 suivant

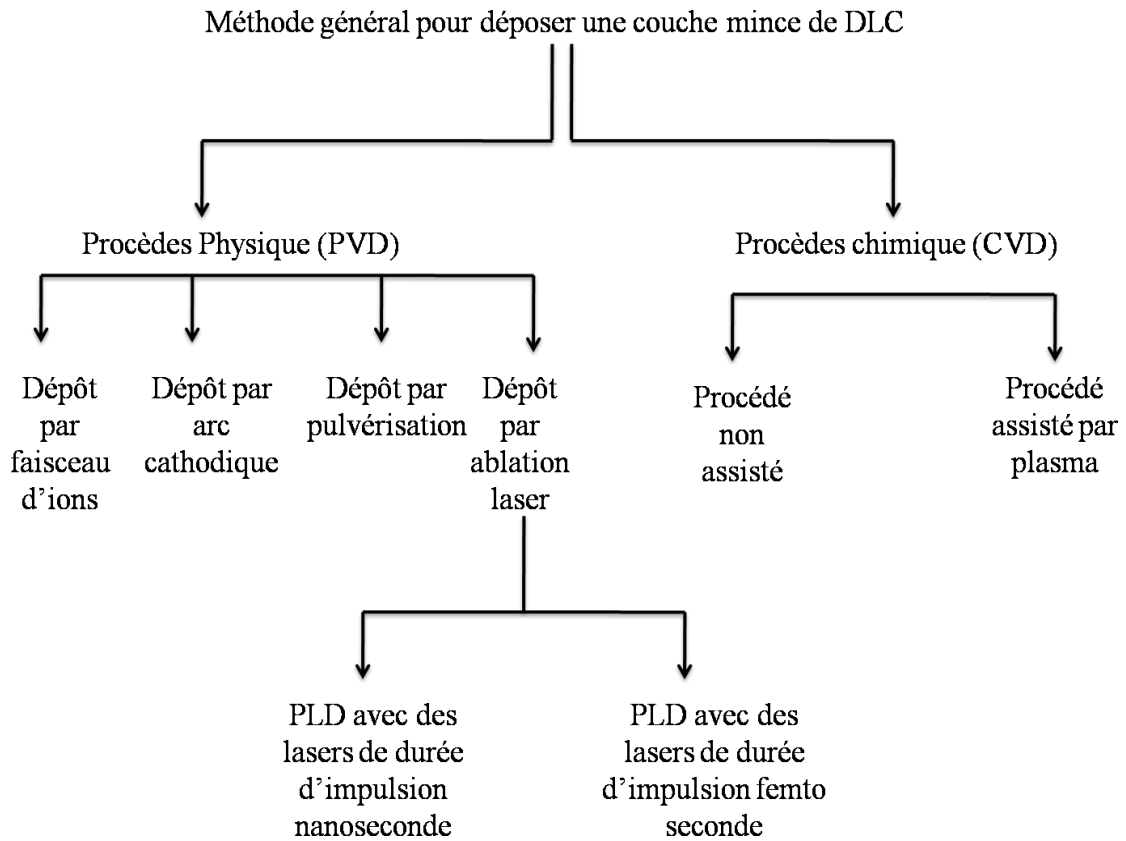


Figure I.13 : La classification des procédés de dépôt de couches minces de carbone

I.3.1.2.1.3 Les applications de la couche mince de carbone

Les couches minces de carbone amorphe hydrogéné offrent une grande gamme d'application industrielle du fait de la grande diversité de leurs propriétés qui combinent faible frottement et très grande résistance à l'usure. Ces propriétés permettent une augmentation de la durée de vie des pièces mécaniques revêtues et une économie d'énergie, ce qui répond aux besoins d'un grand nombre d'applications industrielles et permet de mieux préserver notre planète.

En effet, la bonne transparence dans l'infrarouge et dans le visible qu'offrent les revêtements carbonés permet leur application comme couches anti-réflexion optiques dans les cellules solaires ou comme revêtement pour des fenêtres infrarouges.

Même si le DLC trouve des applications dans divers domaine, leur application mécanique et tribologique reste les plus développés. En effet grâce à leur bonne

résistance à l'usure, les DLC sont utilisées dans le stockage magnétique de données, comme revêtement de disques durs et des têtes de lecture. Les couches minces de DLC sont aussi utilisées comme revêtements de nombreuses pièces de moteurs (poussoir, piston, pompe à injection diesel ...).



Figure I.14 : Les applications des DLC dans les différents domaines [18]

Pour les applications la plus courante des DLC on peut citer le domaine biomédical ; dans ce domaine les DLC sont utilisés pour leur biocompatibilité et de leurs réactions tissulaires ou sanguines et servent comme revêtement anti-usure pour les articulations artificielles comme les prothèses de hanches et de genoux, et pour certains implants en contact direct avec le sang comme les endoprothèses vasculaires et les valves du cœur [19, 20].



Figure I.15: Les applications des DLC dans le domaine biomédical [12]

Beaucoup d'autres applications (coupe de métaux, lunette solaire, lentilles de contact, microélectronique, etc.) dont le nombre ne cesse d'augmenter d'une année à l'autre, dû à la grande capacité des DLC à se métamorphoser d'une façon continue pour s'adapter aux exigences de l'application souhaitée. Ainsi les DLC sont qualifiés de revêtements "caméléon" ou "revêtements intelligents" (smart coatings) [21, 22, 23].

Chapitre II :

**METHODES ET TECHNIQUES
EXPERIMENTALES UTILISEES**

II.1 Electrodéposition

II.1.1 Définition

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique ou une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer. Cette technique d'élaboration présente l'avantage de faible coût et facile de mettre en œuvre. Toutes fois, elle a un inconvénient majeur d'incorporer dans les dépôts des impuretés existantes dans la solution électrolytique. Ce qui est susceptible d'influencer fortement le comportement physico-chimique des couches déposées par cette méthode [24].

II.1.2 Principe

Le but de l'électrodéposition est déposer une couche sur une surface métallique pour lui conférer des propriétés désirées : Chimique, esthétique, magnétique et ou électrique. Le principe de l'électrodéposition est très simple: Il s'agit de deux réactions redox (oxydo-réduction), qui sont déclenchées par une source de courant.



Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels. Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps, l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique, l'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques de M^{n+} charge positive (Fig. II.1). La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction [25].

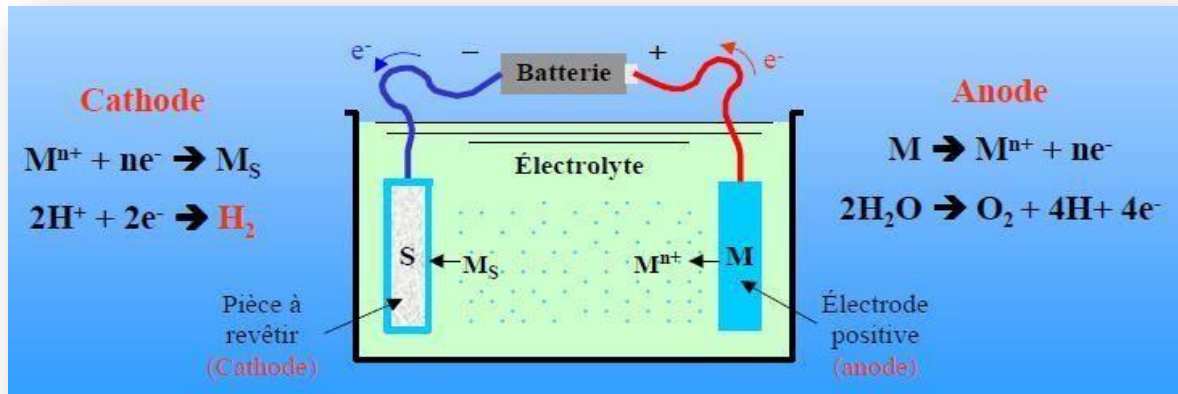


Figure II.1: Schéma d'un principe d'électrodéposition [26]

II.1.3 Montage à trois électrodes

Le montage classique pour l'électrodéposition des couches est l'utilisation d'une cellule à trois électrodes et contenant une solution électrolytique.

II.1.3.1 Electrode de travail

C'est l'électrode dont le potentiel et le courant sont mesurés. Elle représente d'étude dont on veut connaître les caractérisations ou y effectuer des dépôts [27].

II.1.3.2 Contre électrode

La contre électrode est un conducteur qui ferme le circuit de la cellule et permet la Circulation du courant électrique dans l'électrode de travail à travers la solution. Elle est en général en métal inerte comme le platine et le graphite [27].

II.1.3.3 Electrode de référence

L'électrode de référence est une électrode au calomel, saturée en KCL (ECS) à qui permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail. A titre indicatif [28].

II.1.3.4 Solution électrolytique

Une solution électrolytique est obtenue en dissolvant une substance appelée soluté dans un liquide appelé solvant. Le soluté peut être un solide, un liquide ou un gaz. Si le solvant est l'eau, la solution obtenue est appelée solution aqueuse. Une solution électrolytique est une solution contenant des ions. Elle conduit le courant et elle est électriquement neutre [29].

Les solutions électrolytiques, solutions de sels, de bases et acides, sont caractérisées par une propriété essentielle : conduisent les courants électriques [30].

II.1.4 Cinétique de l'électrodéposition

II.1.4.1 Loi de Nernst

Elle relie la valeur du potentiel d'équilibre électrochimique d'un couple donné, E_{eq} à celle de son potentiel d'équilibre standard, E°_{eq} et du logarithme de l'activité des espèces électro actives soluble [31].

$$E_{(Mn^{+}/M)} = E^{\circ}_{(Mn^{+}/M)} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{Mn^{+}}{M} \right)$$

E : Force électromotrice de la pile à l'état d'équilibre électrochimique

E°_{eq} : constante caractéristique de la pile, désigne f.é.m. de la pile à l'état standard où les Activités de toutes les espèces ont la valeur 1

R : est la constante des gaz parfaits égale à 8.314 J / K. mole

F : désigne le Faraday égale à 96485 Colomb/moles

T : la température absolue exprimée en degrés Kelvin (K)

n : le nombre d'électrons (e^{-}) mis en jeu dans la réaction de corrosion

$[M^{n+}]$: Concentration des ions M^{n+}

$[M]$: Concentration du métal

II.1.4.2 Loi de Faraday

La loi de Faraday exprime la relation qui lie la quantité d'électricité traversant une cellule d'électrolyse à l'amplitude des réactions se produisant aux interfaces électrodes électrolyte [32]

$$P = R_F \frac{M}{n} \frac{It}{N.e}$$

Où: **P**: Masse de constituant mise en jeu au cours de la réaction (g)

R_F : Rendement de courant

M: Masse molaire du constituant (g)

It : Quantité d'électricité traversant la cellule (C)

n: Nombre d'électrons grammes échangés lors de la réaction

N: Nombre d'Avogadro = $6.02 \cdot 10^{23}$ pour une mole

e : Charge de l'électron = $1.6 \cdot 10^{-19}$ C

II.1.5 Mécanismes d'électrodéposition

Si un électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électrocristallisation peut être décrit de manière simplifiée par les trois étapes suivantes ;

II.1.5.1 Le transfert de masse

Ce transfert correspond à l'apport des ions hydratés du sein de la solution jusqu'à l'interface métal-solution.

Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène :

- La migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode
- La diffusion liée au mouvement d'espèces due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode
- La convection de la solution (agitations mécanique, thermique...) [33].

II.1.5.2 Le transfert de charge

Depuis plusieurs décennies une polémique relative au transfert de charge aux électrodes demeure et deux courants se confrontent, le plus ancien datant des années 50. La théorie classique stipule que les ions contenus dans la double couche (zone très proche de l'électrode inférieure à 300 Å, considérée comme un condensateur) se dirigent directement sur la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent et se déchargent. Cette neutralisation peut aussi s'effectuer par l'intermédiaire de plusieurs étapes élémentaires. L'adatom ainsi obtenu diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation. Durant l'électrolyse, les atomes peuvent, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se présentera alors sous la forme de petits cristaux.

L'autre théorie, plus majoritairement retenue, fut développée durant les années 60 par Bockris. Elle précise que l'ion solvaté vient s'absorber sur la surface, et diffuse alors superficiellement sous la forme d'adion vers un site d'incorporation où il se décharge. La plus grande mobilité de l'adion devant celle de l'adatom, renforce le point de vue des partisans de cette théorie plus récente.

Par ailleurs, les transferts de charges s'effectuent le plus fréquemment en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La vitesse globale de décharge est alors déterminée par l'interdépendance de toutes ces réactions élémentaires [33].

II.1.5.3 La cristallisation

Le développement du réseau cristallin à partir des adions dépend maintenant substantiellement des aspects de la surface de l'électrode (nature, état de surface, contaminations, additifs, température, surtension...). L'adion se développant préférentiellement sur une surface plane, il diffuse alors vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer.

A part les trois étapes d'un processus d'électrodéposition détaillées ci-dessus, la formation d'un dépôt électrolytique nécessite aussi l'utilisation d'un bain de bonne conductivité et d'une satisfaisante stabilité dans l'objectif de reproductibilité. Les choix de potentiels de décharge, des gammes de température, des densités de courant et d'agitations, constituent autant de paramètres à gérer et à déterminer afin d'obtenir des dépôts correspondant aux caractéristiques recherchées.

L'adjonction de certaines substances dans l'électrolyte peut engendrer des modifications de cinétiques et de croissances des dépôts. Ces additifs métalliques ou organiques permettent de modifier sensiblement les propriétés physico-chimiques des dépôts et de contrôler certaines caractéristiques (taille des cristallites, absence de piqûres...) [33].

II.1.6 Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition

II.1.6.1 Influence de la densité de courant

Une augmentation de la densité de courant facilite la formation de nouveaux germes, en augmentant le nombre d'ions déchargés par unité de surface. Elle provoque également une baisse de la concentration des cations dans la couche de diffusion, de telle sorte que ces ions se trouvent plus éloignés des surfaces de croissance des cristaux déjà formés. Par ailleurs la polarisation cathodique augmente, et de ce fait les grains cristallins du dépôt sont plus fins.

Cependant, si la densité de courant dépasse une certaine valeur, la taille des grains ne diminue plus et généralement dans ce cas, le dépôt devient poreux et spongieux et souvent peu adhérent à la cathode [34].

II.1.6.2 Influence du Potentiel d'hydrogène (pH)

Lorsqu'on dépose électrolytiquement un métal sur une cathode le dépôt des ions du métal est souvent accompagné par un dépôt d'ion d'hydrogène. Lorsque le dégagement d'hydrogène est très important, il influe négativement sur le rendement de courant. L'emprisonnement de l'hydrogène dans dépôt produit des tensions internes qui peuvent provoquer des déchirures dans un revêtement et parfois même un décollement du revêtement [34].

II.1.6.3 Influence de la Température

L'influence de la température sur l'électrolyse et le dépôt en général peut être visualisée par son augmentation qui conduit aux effets suivants:

- Une augmentation du flux de matière (mobilité des ions électro actifs se présentant à la cathode), qui est dû à la diminution de la viscosité du milieu.
- Une augmentation de la vitesse de formation de dépôt,
- Une augmentation excessive de la température peut former des microcristaux sur le Dépôt en obtenant des structures plus grossières à la surface du substrat. L'intérêt principal d'une élévation de la température est l'augmentation de la vitesse de dépôt) [35].

II.1.6.4 Influence de la concentration de la solution

Les bains doivent contenir principalement un/ou deux sels précurseurs qui fournissent l'élément à déposer, en présence des additifs. Les bains avec des concentrations faibles en élément à électro déposer entraînent une augmentation de la surtension, ce qui engendre la formation de dépôts sous forme de couche minces avec une structure fine, par contre les bains avec des concentrations élevées dépassant une limite déterminée, le dépôt devient pulvérulent et sa vitesse de déposition diminue. Donc, il est nécessaire d'effectuer des essais de dépôts avec différentes concentrations de l'élément à déposer, afin d'optimiser la quantité du sel précurseur dans le bain d'électrolyse [35].

II.1.6.5 Influence des additifs inorganiques

En électrodéposition, les ajouts inorganiques sont utilisés dans le but de changer les conditions d'électro cristallisation et les propriétés des dépôts électrolytiques. Les uns permettent d'obtenir des dépôts brillants, les autres diminuent la tension superficielle à l'interface métal solution et facilitent le décollement d'hydrogène gazeux. Ces substances peuvent être anions ou cations inorganiques [36]:

- Oxydes et hydroxydes

- Cations organiques
- Anions organiques
- Molécules organiques neutres ayant un grand dépôt

II.1.7 Les avantages de l'électrodéposition

Les avantages de l'électrodéposition sont :

- La production en une seule étape de pièces ayant des formes complexes répondant à des normes précises.
- Ce processus peut être utilisé aussi bien à l'échelle industrielle qu'à l'échelle artisanale.
- Le plan de base et les équipements pour la protection de certaines pièces précises n'est relativement pas cher.
- L'habilité de la production des produits recouverts par des couches très minces et sans porosité.

II.1.8 Les problèmes rencontrés durant l'électrodéposition

Les problèmes qui limitent l'utilisation de cette méthode sont :

- Les tensions internes inter cristallines.
- La distribution non uniforme du métal.
- La faible vitesse de déposition. [37]

II.2 Le mouillage

II.2.1 Définition

Le test de mouillage est une technique de caractérisation physique des matériaux. Son principe consiste à déposer une goutte de liquide de volume bien précis sur la surface, et à déterminer l'angle de contact "C" entre la tangente à la goutte à la ligne de contact et cette surface. Cette méthode permet de déterminer les interactions de type Van der Waals entre le liquide (tension de surface) et le substrat (énergie libre de surface). La mouillabilité de la surface dépend de la nature chimique et de la structure de cette surface. Le liquide utilisé est l'eau distillée [12].

II.2.2 Angle de contact

L'angle de contact est une mesure de la capacité d'un liquide à mouiller la surface d'un solide. La forme que prend une goutte sur une surface dépend de la tension superficielle du fluide et de la nature de la surface. À la frontière entre les gouttelettes et l'environnement gazeux, la tension superficielle provoque un contour courbe. Au bord de la

goutte, là où le contour se confond avec la surface d'appui, l'angle de contact entre l'interface liquide / solide et la tangente à l'interface liquide / gazeux se forme [38].

Lorsque le liquide est déposé sur la surface solide, un équilibre entre les phases solide, liquide et gazeuse s'établit et le système liquide pourra prendre la forme d'une goutte sphérique dont la tangente à la goutte au point de contact entre les trois phases (la zone de contact entre les trois phases est appelée ligne triple ou ligne de contact) forme un angle appelé angle de contact ou angle de Young θ_Y (Fig. II. 2) [39].

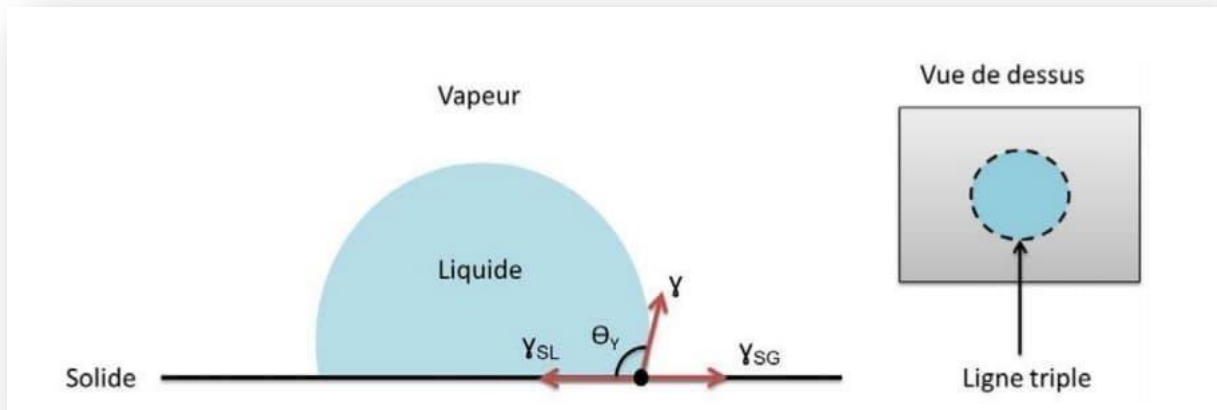


Figure II.2: L'angle de Young formé par une goutte de liquide déposée sur un solide (vue de côté et vue de dessus de la goutte)

Différentes situations peuvent alors avoir lieu selon les valeurs de l'angle de contact, (Fig. II .3) qui présentent les différentes classes du mouillage ;

- $\theta_Y = 0^\circ$: le liquide s'étale complètement sur la surface solide sous forme de film et la forme de goutte n'est pas obtenue, le mouillage est dit total.
- $\theta_Y = 180^\circ$: le mouillage est dit nul
- $0^\circ < \theta_Y < 180^\circ$: le mouillage est partiel et la surface est dite mouillante pour
- $\theta_Y < 90^\circ$ et non-mouillante pour $\theta_Y > 90^\circ$ [39].

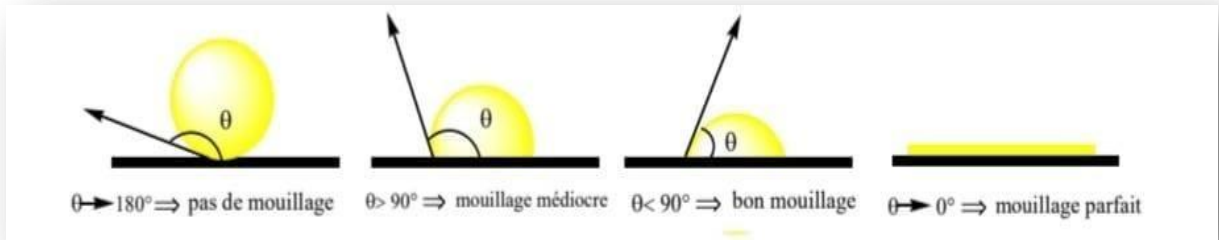


Figure II.3: Différentes classes du mouillage [40]

Lorsque le liquide est l'eau ($\gamma_{\text{eau}} = 8.72 \text{ mN/m}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$), les surfaces mouillantes et non mouillantes sont appelées respectivement hydrophiles et hydrophobes. Les surfaces hydrophobes peuvent être obtenues en utilisant des matériaux solides de faible énergie de surface γ_{SG} . Par exemple, on aura pour le téflon des angles de contact à l'eau supérieurs à 100° pour γ_{SG} de l'ordre de 20 mN/m . On note que dans l'industrie de la microélectronique, les surfaces hydrophiles avec des angles de contact compris entre 30° et 90° sont considérées, par abus de langage, comme légèrement hydrophobes [39].

II.3 Spectroscopie par dispersion d'énergie X (EDS)

II.3.1 Définition

La spectroscopie par dispersion d'énergie X (EDS) est possible grâce à l'émission des rayons X lors du bombardement électronique d'un matériau. Lorsque les électrons placés sur des niveaux d'énergie inférieurs sont enlevés, les électrons du même atome situés sur des niveaux énergétiques supérieurs vont prendre la place des premiers, libérant une quantité d'énergie qui correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux. Cette énergie est émise sous la forme de rayons X et chaque atome possède une émission caractéristique des rayons X. La quantification de l'échantillon devient ainsi possible. Le spectre EDS présente des pics pour chaque espèce atomique qui constitue le matériau analysé et l'intégration d'un pic donne le pourcentage atomique [41].

Le spectromètre à rayons X est un accessoire, devenu actuellement courant, du microscope électronique à balayage. Il permet la détermination de la nature et de la concentration des éléments présents. Analyse possible sur échantillons petits ou large, massifs ou minces supportant le vide et le faisceau d'électrons. L'impact des électrons produit un spectre d'émission X caractéristique, permettant des résultats quantitatifs et qualitatifs [42].

II.3.2 Applications de la spectroscopie par dispersion d'énergie X (EDS)

II.3.2.1 Analyse qualitative et quantitative

La microanalyse X permet d'identifier et de quantifier les éléments chimiques présents à la surface d'un échantillon grâce aux rayons X caractéristiques qu'il émet (Fig.II.4) [42].

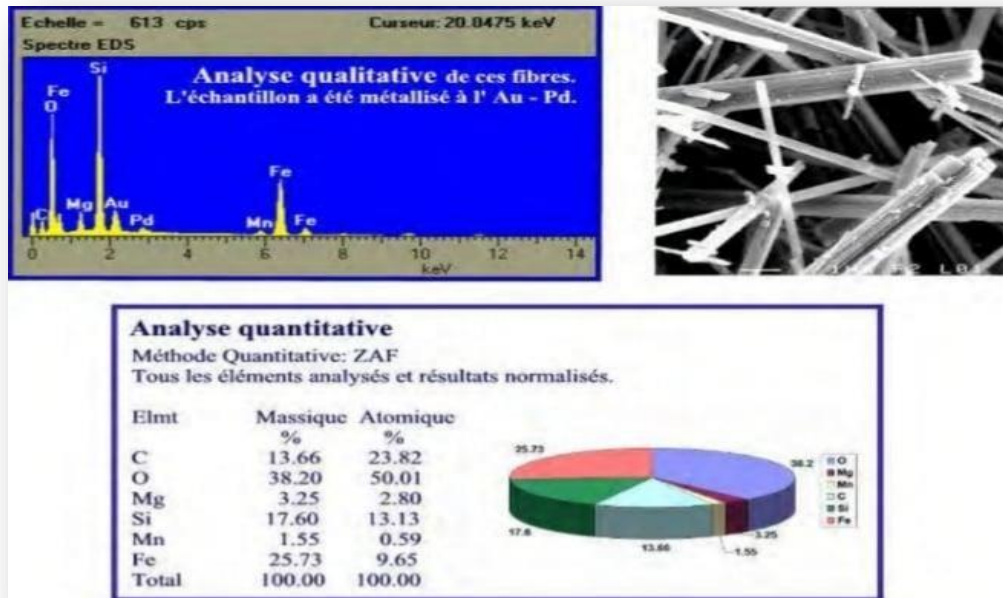


Figure II.4: Exemple des analyses qualitative et quantitative par EDS

II.3.2.2 Cartographie X

Une cartographie X permet d'observer la répartition d'un élément chimique à la surface de l'échantillon.

II.3.2.3 Profil

Un profil détermine la concentration en plusieurs éléments chimiques à la surface de l'échantillon le long d'une ligne choisie par l'opérateur [42].

II.4 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

II.4.1 Définition

La spectroscopie infrarouge (FTIR) est une méthode d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet de caractériser de manière qualitative les dépôts effectués par plasma sur un substrat peu absorbant (cas du silicium cristallin intrinsèque ou peu dopé). Elle permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique du matériau analysé, et par conséquent, de corréler les propriétés physiques du film déposé aux conditions d'élaboration.

La technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [43].

II.4.2 Spectre d'absorption Infrarouge

Un spectre IR est représenté sur un graphe qui reporte la transmission (T, l'inverse de l'absorption : $T = -\ln I/A$) en fonction du nombre d'onde, l'inverse de la longueur d'onde [44].

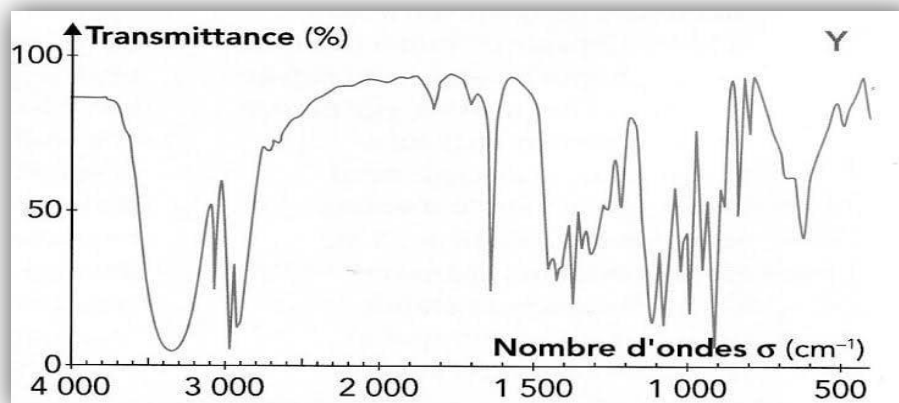


Figure II.5: Graphe de spectre IR [45]

II.4.3 Principe spectroscopie infrarouge

Le principe de la spectroscopie infrarouge a été souvent détaillé notamment par Bertrand et par Rouessac. Le rayonnement infrarouge (IR) est une radiation de nature électromagnétique, correspondant à la partie du spectre comprise entre $12\,800\text{ cm}^{-1}$ et 10 cm^{-1} . La fenêtre spectrale de l'IR, se décompose en 3 parties : le proche, le moyen et le lointain IR. La région du moyen infrarouge (MIR), qui s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} ($2.5\text{ }\mu\text{m}$ à $25\text{ }\mu\text{m}$), correspond aux transitions moléculaires de type vibration et rotation, lesquelles conduiront à des absorptions. Lorsqu'une molécule est irradiée par un rayonnement IR, elle peut absorber partiellement et sélectivement ce rayonnement. Les liaisons chimiques qui la composent doivent être considérées comme des oscillateurs anharmoniques car une liaison n'est pas parfaitement élastique, (Fig. II.6) présente les régions de l'infrarouge [46].

Fréq	3×10^{19}	3×10^{15}	8×10^{14}	4×10^{14}	6×10^{12}	10^9 Hz
Longueur d'onde	0.01 nm	10nm	400 nm	700nm	50 um	30 cm

Rayons-y	Rayon-x	Ultraviolet (transitions électroniques)	Visible (transitions électroniques)	Infrarouge (transitions vibrationnelles)	Microondes (transitions rotationnelles)	Ondes radios (transition de spin nucléaire)
-----------------	----------------	---	---	--	---	---

Figure II.6: Les régions de l'infrarouge [44]

II.5 Microscope optique

La microscopie permet grâce à l'utilisation de microscopes d'observer des objets trop petits pour être vus à l'œil nu en diffusant des images agrandies de ce dernier [47].

L'avantage de la microscopie optique, outre sa grande facilité d'utilisation, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée [48].

II.6 Test de corrosion

II.6.1 Définition

Les essais de corrosion accélérés en laboratoire représentent l'état de l'art lorsqu'il s'agit d'évaluer de la performance des matériaux, car ils représentent des conditions standardisées et reproductibles et ils permettent une évaluation après une courte période d'essai (jours ou semaines).

Une utilisation importante de ce type d'essais concerne le contrôle de la qualité de revêtements de protection contre la corrosion. Afin de passer le contrôle qualité, les produits doivent présenter les performances requises (par exemple deux jours sans présenter de rouille rouge). En outre, ces types d'essais sont très utiles en développement de produits, où l'analyse et la classification des nouveaux revêtements et de nouveaux produits peuvent s'avérer cruciaux [49].

II.6.2 Méthode de la masse perdue

La perte de masse est la méthode la plus ancienne de mesure de la corrosion, et qui se base sur la construction réelle du système.

C'est une méthode simple, elle donne des informations très utiles à des prix relativement bas et sans perturbation des systèmes. Son principe est l'immersion de

l'échantillon à étudier dans le milieu corrosif considéré (après sa pesée) pendant une durée bien définie. Ensuite, l'évaluation se fait visuellement. L'inspection visuelle de la morphologie de la corrosion, puis, après lavage, l'échantillon est de nouveau repesé pour déterminer la masse perdue (taux de corrosion [50]).

II.6.3 Calcul du taux de corrosion

L'utilité de mesurer la masse perdue consiste en l'évaluation du taux de corrosion qui se définit comme une perte de poids par unité de surface et de temps [51].

Il est exprimé en $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1})$. Le taux de corrosion est calculé à partir de la formule suivante

$$\tau = 365 \frac{\Delta m}{(S \times t)} \quad \text{avec} \quad \Delta m = m_i - m_f$$

m_i : masse de l'échantillon avant essai en (g)

m_f : masse de l'échantillon après essai en (g)

S : surface de l'échantillon immergée en (cm^2)

t : temps d'immersion en jours

Chapitre III :

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Procédure expérimentale

Les échantillons (couches minces) de carbone, ont été préparés par la méthode d'électrodéposition sur des substrats en acier ; en appliquant différentes conditions opératoires. Afin d'éviter la contamination des couches par l'électrode de référence, un système à deux électrodes (anode et cathode) a été choisi.

III.1.1 Préparation et nettoyage du substrat

Les substrats en acier ont été découpés à l'entreprise de **SIDER EL HEDJAR** (3cm×2cm×0.2cm), suivie d'un polissage réalisé à l'aide d'une polisseuse mécanique munie d'un papier abrasif (Fig.III.1) de différentes granulométries de (80, 120, 180, 500, 600, 800, 1200, 2000, 2400, 3000 et 4000) afin d'obtenir un état de surface adéquat (Fig.III.2). Ensuite, les substrats ont été nettoyés à chaque fois à l'aide de l'éthanol et de l'eau distillée. Une fois séchés, ils ont été enveloppés dans film alimentaire afin d'éviter la formation immédiate des produits de corrosion. Ce traitement est nécessaire afin de rendre la surface chimiquement active.



Figure III.1: Polisseuse mécanique utilisée pour préparation des échantillons

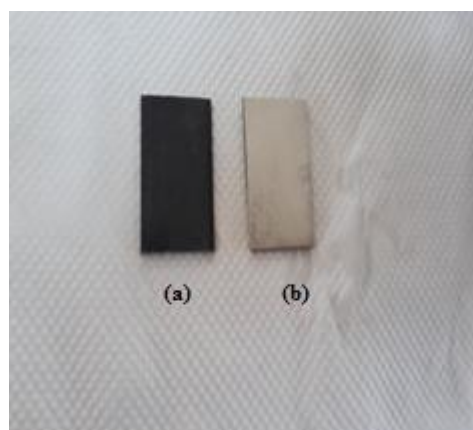


Figure III.2 : Echantillon (a) avant et (b) après le polissage

Avant chaque expérience on procède au nettoyage ultrasonique du substrat dans l'acétone pendant 300s (Fig.III.3), lavage à l'eau distillée, puis dans 10% vol HCl pendant 10s et enfin rinçage à l'eau distillée.

Après cela, les échantillons sont directement transférés dans la cellule électrochimique pour procéder à l'élaboration.



Figure III.3 : Bain ultrasonique pour le nettoyage des substrats

III.2 Dispositif expérimental pour l'élaboration des dépôts

Le dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des dépôts de DLC est représenté sur la figure III.4. Ce dispositif est constitué des éléments suivants:

- 1) Electrode de travail (substrat)
- 2) Contre électrode en graphite
- 3) Un bain marie rempli d'eau distillée et chauffé à la température adéquate
- 4) Régulateur de température
- 5) Générateur (**PHYWE** 0-300V, 50 mA max.)
- 6) Multimètre (**PHYWE**)



Figure III.4 : Photographie du dispositif expérimental utilisé pour l'électrodéposition de la couche de la couche de carbone

III.2.1 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est une cellule à deux électrodes (Fig.III.5) pour éviter la contamination des couches par l'électrode de référence ; une électrode de travail en acier (3cm×2cm×0.2cm) a été utilisée, et la contre-électrode est en graphite.

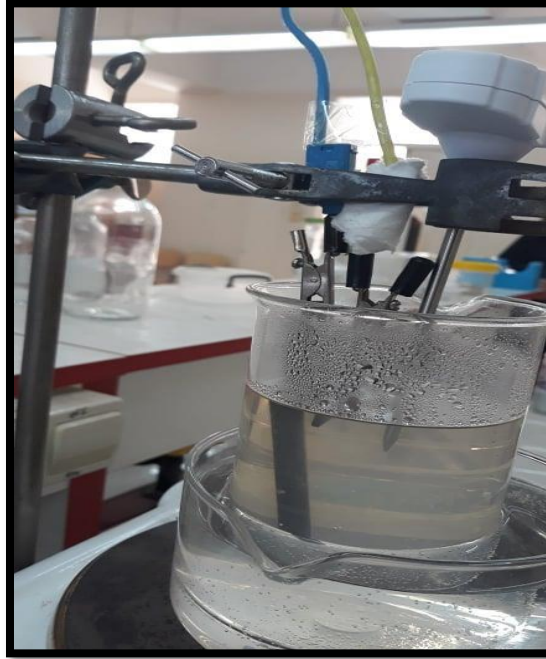


Figure III.5 : Cellule électrochimique utilisée pour l'élaboration des couches minces de carbone

III.2.1.1 Electrode de travail

L'électrode de travail (cathode) appelée aussi substrat est une pièce en acier A:33 de dimensions (3cm×2cm×0.5cm) représentée sur la figure III.6 soigneusement préparée pour un dépôt meilleur.

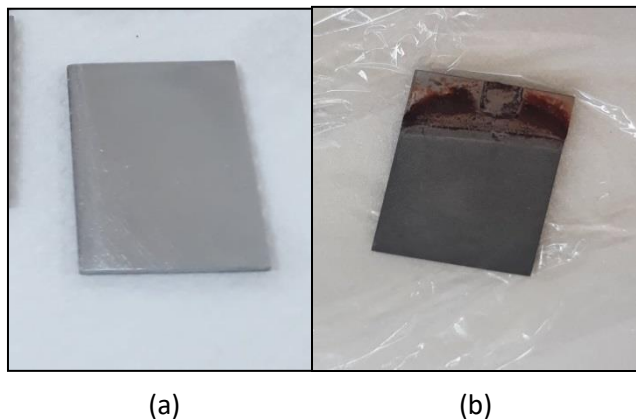


Figure III.6 : Photographie des échantillons avant (a) et après (b) le dépôt de la couche de DLC

III.2.1.2 L'électrode auxiliaire (contre électrode)

Toutes nos expériences de synthèse de la couche en carbone ont été réalisées sur une électrode en graphite (Fig.III.7) qui permet la circulation du courant électrique dans l'électrode de travail à travers la solution.



Figure III.7 : Photographie de l'électrode auxiliaire (graphite)

III.3 Conditions opératoires des dépôts Carbone

Le bain électrolytique utilisé pour la préparation des dépôts des couches minces de carbone est constitué de l'acide acétique (CH_3COOH) avec différentes concentrations (3%, 6%, 9%, 12%, 15%, 18%, 21%) ; carbonate de Potassium (K_2CO_3) et de l'eau distillé. Carbonate de potassium a pour rôle d'augmenter la conductivité de la solution (Tableau III.1). La distance entre les électrodes a été maintenue à 0.4 millimètre et le voltage appliqué fut 150 V (Générateur PHYWE 0-300V, 50 mA max.). La durée de dépôt pour toutes les expériences a été fixée à 1h avec température et pH constantes.

Tableau III.1: Conditions opératoires de déposition.

Le Ph	4
La durée de dépôt	1h
La température	60°C
Le potentiel	150 V

Au cours de ces expériences nous avons utilisé plusieurs appareils de mesure qui sont présentés sur la figure suivante:




Figure III.8 : Les appareils de mesure utilisés dans le dépôt de carbone




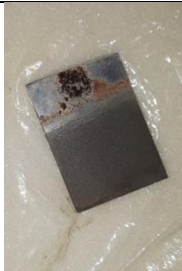
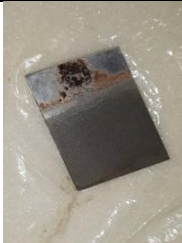

- 1) Un pH-mètre pour mesurer le pH de bain
- 2) Thermomètre pour mesure la température de bain électrolytique
- 3) Une balance de haute précision pour mesurer les masses
- 4) Un agitateur magnétique

III.4 Echantillons obtenus

Les photographies des échantillons obtenus sont montrées au tableau III.2. On observe que l'échantillon élaboré avec une solution de 15 ml de CH_3COOH présente une surface de couleur noir clair et les échantillons préparés avec des solutions de (30 ml, 45 ml, 60 ml, 75 ml, 90 ml, 105 ml) d'acide acétique ont une couleur plus foncée.

Tableau III.2 : Photographie des couches minces des couches élaborées sur l'acier pour différents concentrations de CH_3COOH

Echantillon	Photographie
Echant 1 : Concentration 3%	

Echant 2 : Concentrations 6%	
Echant 3 : Concentration 9%	
Echant 4 : Concentration 12%	
Echant 5 : Concentration 15%	
Echant 6 : Concentration 18%	
Echant 7 : Concentration 21%	

III.5 Etude des caractéristiques des couches déposées

III.5.1 Calcul de la masse déposée

La masse des couches minces de carbone, notée Δm , est déterminée à partir de la différence de masse du substrat et de l'échantillon après dépôt. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (III.3).

$$\Delta m = m_f - m_0$$

Où :

m_0 : masse du substrat avant la déposition

m_f : masse du substrat après la déposition

Δm : masse du dépôt

Tableau III.3 : Valeurs des masses déposées des couches obtenues

Echantillon	pH	T(°C)	m_0	m_f	Δm
1	4	60°C	10.3737	10.3941	0.0204
2	4	60°C	10.2202	10.6020	0.3818
3	4	60°C	10.0714	10.9120	0.8406
4	4	60°C	11.0330	11.9791	0.9461
5	4	60°C	11.0484	11.9987	0.9503
6	4	60°C	8.0076	8.9786	0.9710
7	4	60°C	8.0188	8.9975	0.9787

III.5.2 Calcul l'épaisseur des couches déposées

L'épaisseur des couches déposée dans différentes conditions a été calculée selon la relation suivante :

$$e = \frac{m}{\rho \cdot S}$$

Où :

e (cm) : épaisseur du dépôt

ρ (g/cm^3) : masse volumique du métal déposé (diamant : $3.513 g \cdot cm^{-3}$)

S (cm^2) : surface de la couche déposée ($S = 4 cm^2$).

m (g) : masse du dépôt.

Tableau III.4: Epaisseur des différentes couches obtenues

Echantillon	Masse de dépôt	Epaisseur (μm)
1	0.0204	14.5
2	0.3818	271.7
3	0.8406	598.1
4	0.9461	673.2
5	0.9503	676.2
6	0.9710	691
7	0.9787	696.4

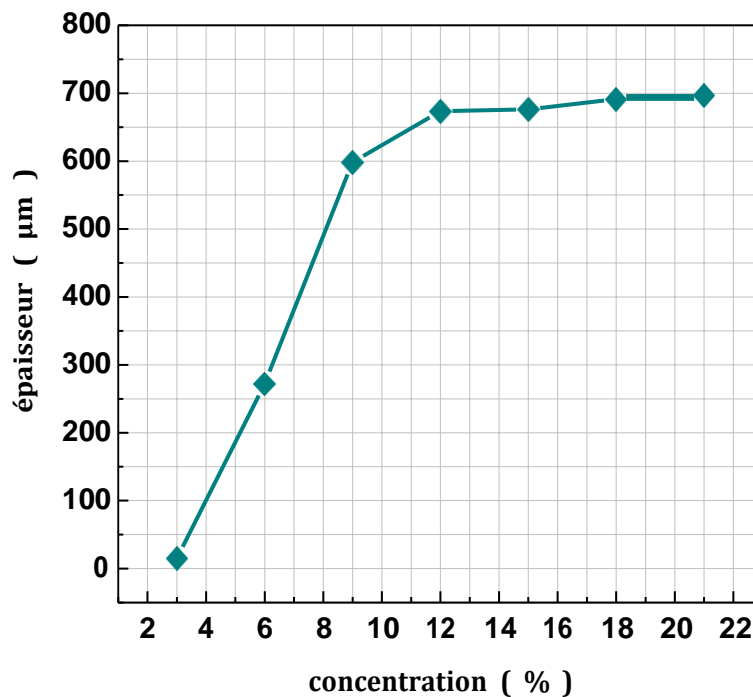


Figure III.9 : Evolution de l'épaisseur de la couche déposée en fonction de la concentration

III.5.3 Calcul de la vitesse de dépôt :

Pour calculer la vitesse de dépôt des couches minces de carbone nous avons utilisé l'équation suivante :

$$v = \frac{e}{t}$$

Où :

e : épaisseur de la couche de Co déposée (cm)

t : temps de déposition (s)

Tableau III.5: Valeurs de vitesse de déposition des couches de carbone

Echantillon	e (μm)	Temps (s)	v (nm/s)
1	14.5	3600	004.0277
2	271.7	3600	075.4722
3	598.1	3600	166.1388
4	673.2	3600	187.0000
5	676.2	3600	187.8333
6	691.0	3600	191.9444
7	696.4	3600	193.4444

III.6 Détermination de la composition chimique de la couche déposée

III.6.1 Analyse par spectroscopie par dispersion d'énergie X (EDS)

Dans notre travail, nous avons utilisé la machine de Spectroscopie par dispersion d'énergie X (EDS) "Thermo scientific ARL 3460 OES" (Fig. III.10) est un spectromètre d'émission optique offrant une analyse rapide et précise des métaux pour une variété d'application dans les laboratoires ou sur les ateliers de production de diverses entreprises analysant, manipulant. « Cette analyse a été effectuée dans la société **SIDER EI HADJAR** ». Les résultats obtenus sont regroupés au tableau III.6.



Figure III.10: Appareil de Spectroscopie par dispersion d'énergie X (EDS)

Tableau III.6 : Résultats de l'analyse de l'EDS

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7
Pourcentage de C (%)	90.14	92.35	94.22	95.97	97.39	98.45	99.70

Les résultats illustrés sur la figure III.11 montrent clairement une augmentation rapide du pourcentage du carbone dans la couche déposée en fonction de la concentration de l'acide acétique dans le bain de départ.

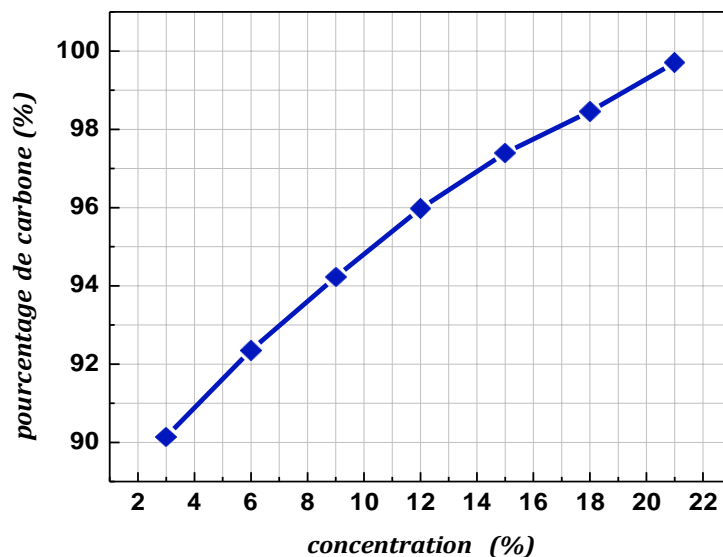


Figure III.11 : Evolution du pourcentage de carbone en termes de concentration.

III.6.2 Spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR)

L'appareil utilisé dans cette analyse est un spectrophotomètre "FTIR Thermo Scientific Nicolet iS10" (Fig. III.12) offre le plus haut niveau de fiabilité pour la vérification et l'identification des matériaux. Le test est piloté par ordinateur.



Figure III.12 : Le spectrophotomètre infrarouge (FTIR) utilisé.

L'identification d'un spectre infrarouge permet l'identification des molécules et des liaisons entre la chaîne d'atomes de carbone, en notant la bande de vibration principale (tableau III.7).

Les spectres d'absorption infrarouge obtenus pour nos échantillons sont montrés aux figures III.13, III.14, III.15, III.16, III.17, III.18.

Tableau III.7 : Tableau spectroscopique de liaisons absorbantes dans l'IR.

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
C-C	1000 - 1250	Forte
C-O	1050 - 1450	Forte
C=C	1625 - 1685	Moyenne
C=O _{ester}	1700 - 1740	Forte

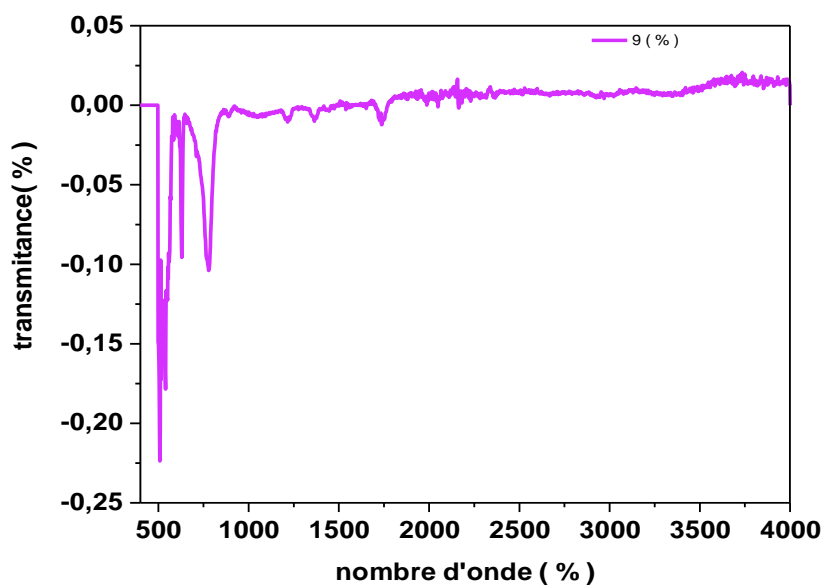


Figure III.13 : Spectre de transmission infrarouge de l'échantillon 9%

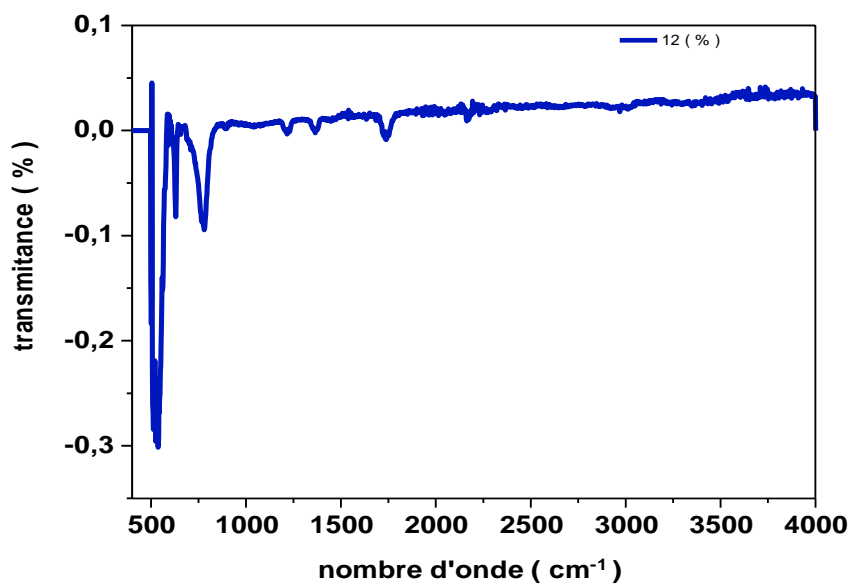


Figure III.14 : Spectre de transmission infrarouge de l'échantillon 12 %

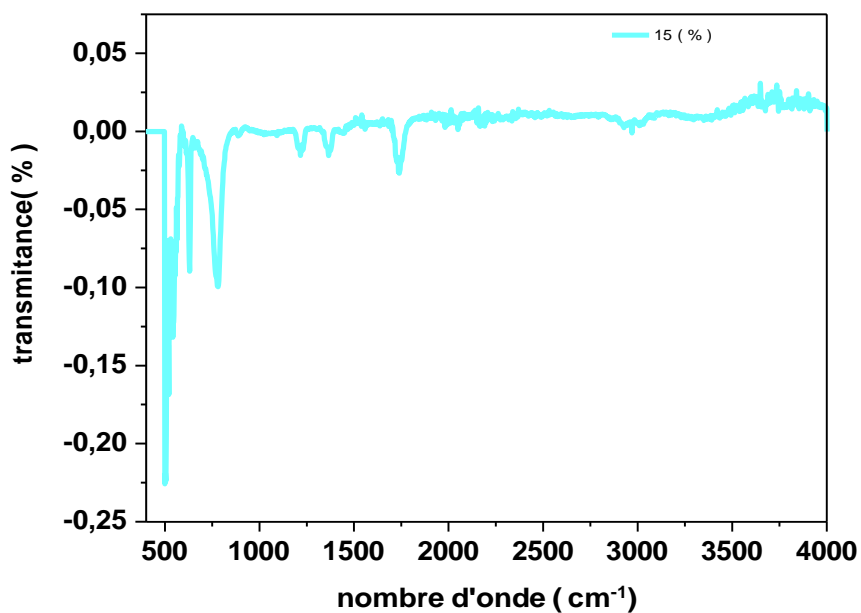


Figure III.15 : Spectre de transmission infrarouge de l'échantillon 15 %

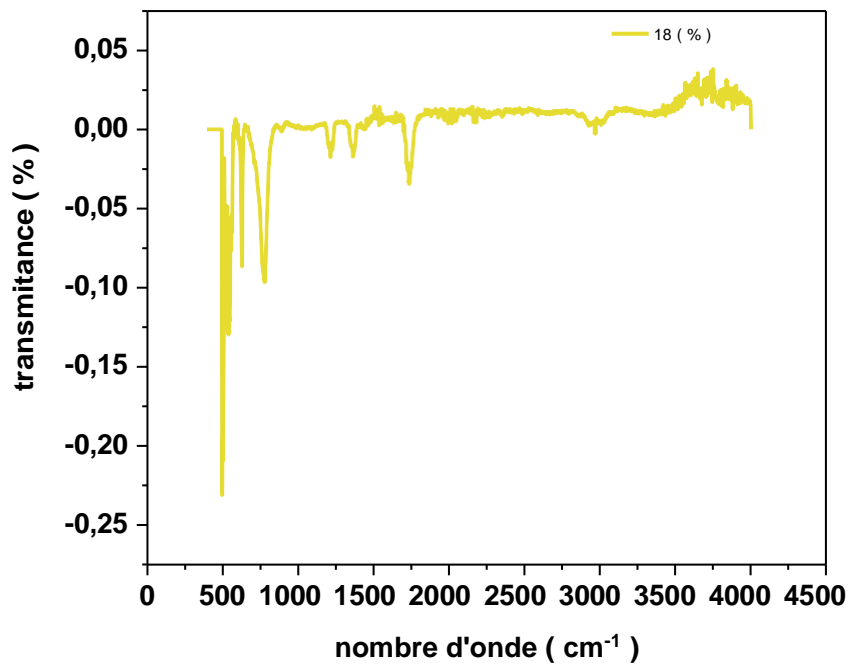


Figure III.16 : Spectre de transmission infrarouge de l'échantillon 18 %

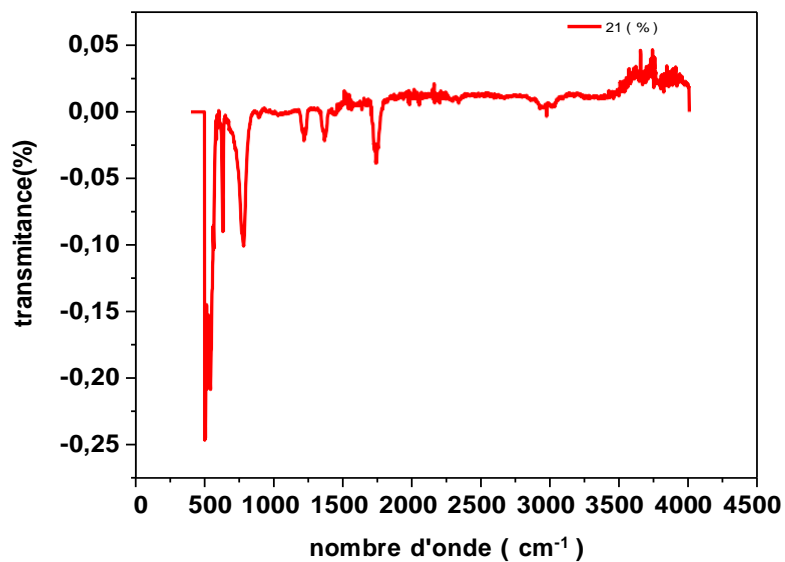
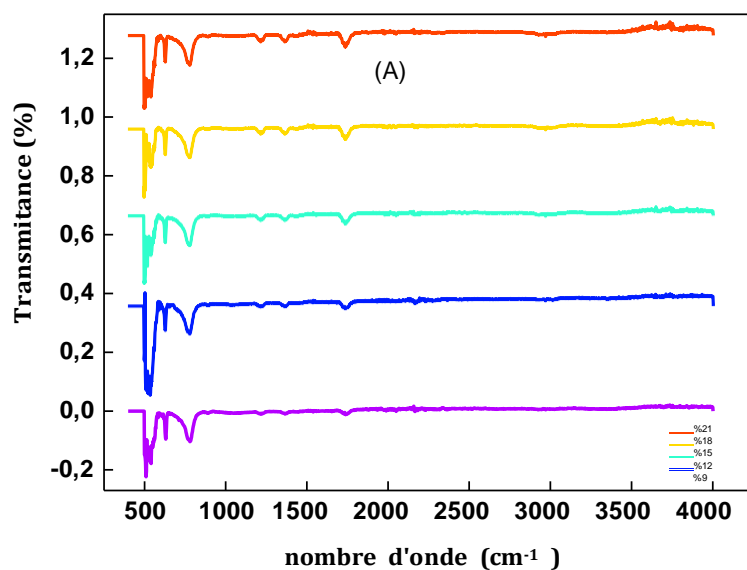


Figure III.17 : Spectre de transmission infrarouge de l'échantillon 21 %



1

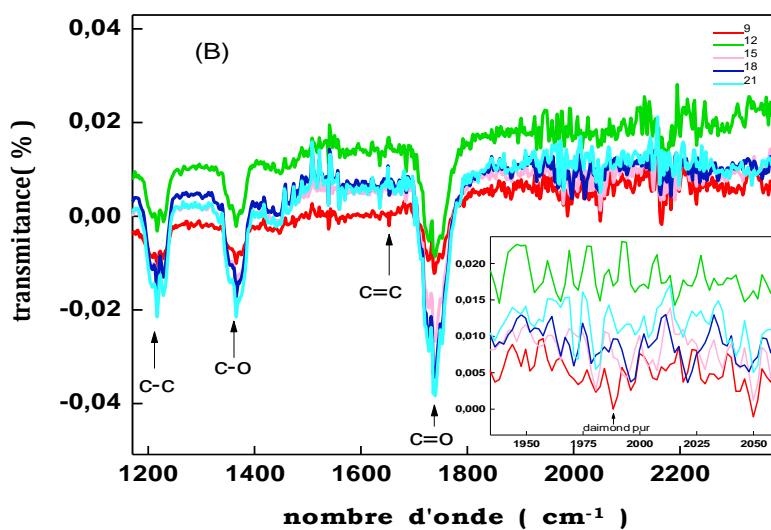


Figure III.18: Spectre de transmission infrarouge des échantillons de (9% à 21%)

L'analyse des spectres infrarouge montre que :

- Elongation de liaison (C-C) avec une bande entre [$1000 \text{ cm}^{-1} - 1250 \text{ cm}^{-1}$] dans notre spectre. Cette liaison est identifiée à pic 1216.862 cm^{-1} .
- Une bande située à pic 1365.354 cm^{-1} il indique élongation de la liaison (C-O). En effet les vibrations dans la région [$1050 \text{ cm}^{-1} - 1450 \text{ cm}^{-1}$].
- On note la présence d'une bande attribuée à liaison (C=C) à pic

1652.696 cm^{-1} entre la région [1620 cm^{-1} – 1685 cm^{-1}].

- Une bande large et forte à pic 1739.477 cm^{-1} entre [1700 cm^{-1} – 1740 cm^{-1}] attribuée à la liaison du groupement carbonyle (C=O). sont caractéristiques aux vibrations de la fonction ester.
- Une autre observation montre la présence d'une bande située à pic 1988.249 cm^{-1} en région [2000 cm^{-1}]. Ce pic représente la structure du carbone avec une structure de diamant pur.

III.7 Analyse morphologique

Pour cette analyse, nous avons utilisé un appareil de type "OLYMPUS BX53M Cover-018" (Fig. III.19), Cet appareil conserve les méthodes de contraste traditionnelles utilisées en microscopie telles que le fond clair, le fond noir et la lumière polarisée. Il capture également les zones claires et sombres et accepte de nombreux échantillons de différents types. Offre des microscopes d'une qualité optique et d'une précision de mesure inégalée.

« Cette analyse a été effectuée dans la société **SIDER EI HADJAR** ».



Figure III.19 : Microscope optique de type OLYMPUS BX53M

III.7.1 Résultats de la microscopie

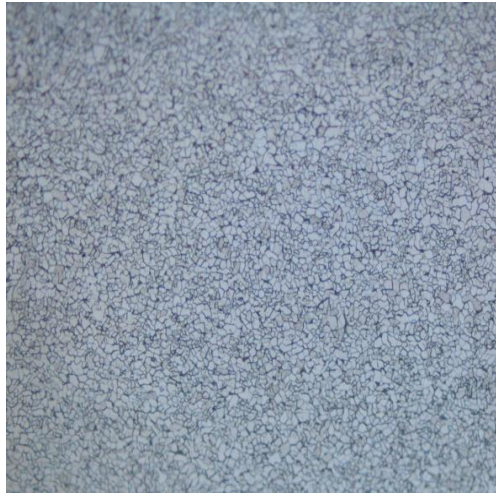


Figure III.20 : Photographie optique pour l'échantillon 6%



Figure III.21 : Photographie optique pour l'échantillon 9%



Figure III.22: Photographie optique pour l'échantillon 12%

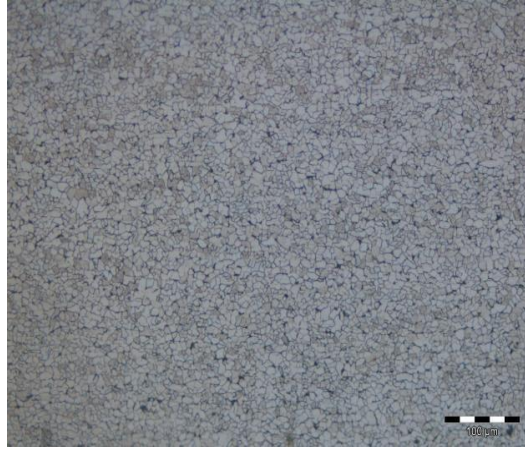


Figure III.23: Photographie optique pour l'échantillon 15%



Figure III.24 : Photographie optique pour l'échantillon 18%



Figure III.25 : Photographie optique pour l'échantillon 21%

D'après les résultats obtenus par le microscope optique montrent que :

- La surface est uniforme sans présence des fissures apparentes.
- La taille des grains augmente avec l'augmentation de la concentration.
- Une répartition uniforme des grains du carbone sur la surface obtenue.

III.8 Etude des propriétés des couches de carbone déposée

III.8.1 Le mouillage

Le dispositif expérimental utilisé pour déterminer l'angle de mouillage est présenté dans la (Fig.III.26). Ce dispositif est constitué d'une micropipette rempli avec 0.04 ml d'eau distillé, placé verticalement sur le substrat. La distance entre la goutte qui on largue et le substrat est de 5 mm.

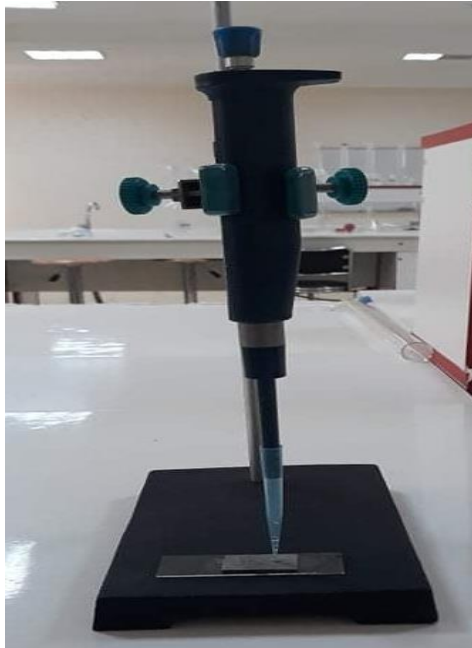


Figure III.26 : Photographie de dispositif de test mouillage

III.8.1.1 Résultats du test mouillage

Les résultats de cette étude sont montrés aux figures III.27, III.28, III.29, III.30, III.31, III.32, III.33.



Figure III.27: L'angle de contact pour échantillon -01



Figure III.28 : L'angle de contact pour échantillon -02



Figure.III.29: L'angle de contact pour échantillon-03



Figure III.30: L'angle de contact pour échantillon -04

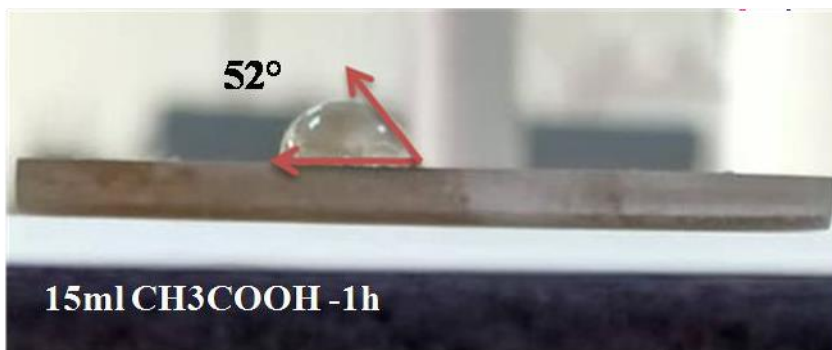


Figure III.31: L'angle de contact pour échantillon-05

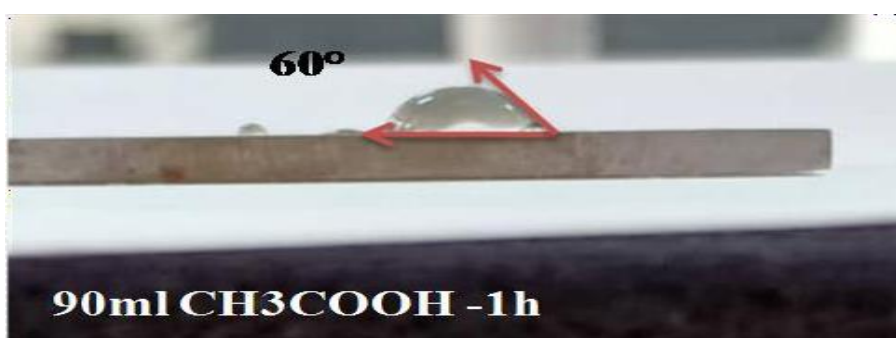


Figure III.32: L'angle de contact pour échantillon-06

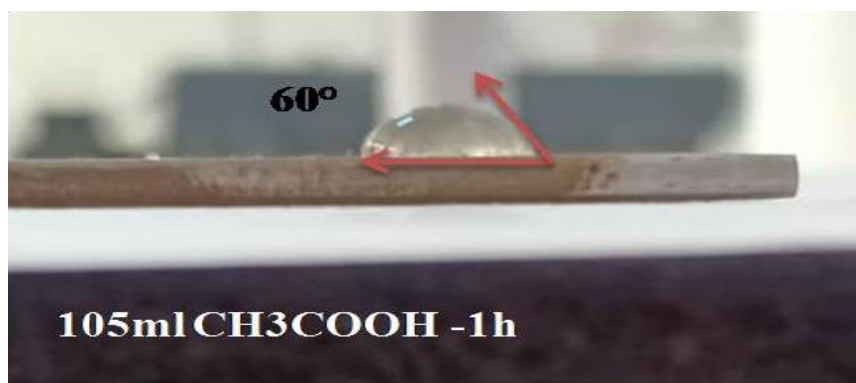
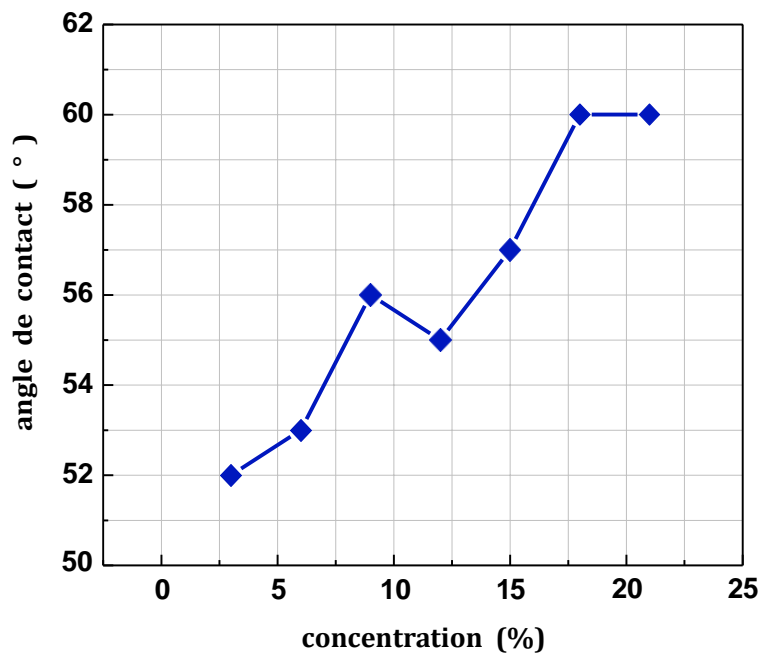


Figure III.33: L'angle de contact pour échantillon-07

Tableau III.8 : Les angles de contact de l'ensemble des échantillons.

Echantillon	Angle de contact
Echantillon-01	52°
Echantillon-02	53°
Echantillon-03	56°
Echantillon-04	55°
Echantillon-05	57°
Echantillon-06	60°
Echantillon-07	60°

**Figure III.34**: Evolution de l'angle de contact en fonction de la concentration

D'après ces résultats, l'angle de contact augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide acétique et de l'épaisseur de la couche déposée. Donc une

réduction de la mouillabilité ce qui favorise la protection de l'acier contre le contact direct entre des molécules d'eau agressives et la surface de l'acier.

III.9 Test de corrosion

La solution retenue dans cette étude est une solution acide (milieu agressive) préparée à partir d'une solution de chlorure de sodium (**NaCl**) et d'eau distillée. Les échantillons étudiés sont placés dans un bécher de 100 ml avec la solution de NaCl.

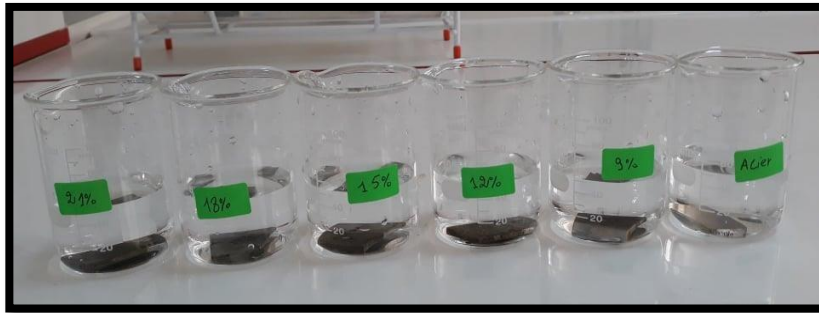


Figure III.35: Protocole du test de corrosion

Ces solutions ont été préparées en dissolvant du NaCl dans de l'eau distillée. Ensuite les échantillons ont été plongés dans les solutions pendant cinq jours (5j). La perte de masse est mesurée à l'aide d'une balance analytique.

Après cinq jours, la solution change de couleur. Ce qui confirme une réaction entre l'échantillon et la solution du NaCl (Fig. III.36)

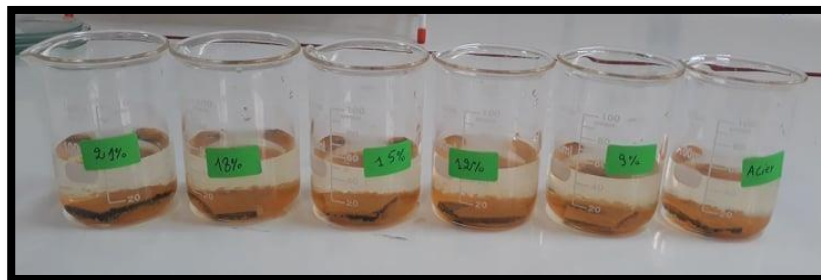


Figure III.36 : Les solutions après le test de corrosion

III.9.1 Calcul du taux de corrosion

Le taux de corrosion est calculé par la relation suivante :

$$\tau = 365 \times \frac{\Delta m}{(S \times t)} \quad \text{avec} \quad \Delta m = m_i - m_f$$

m_i : masse de l'échantillon avant essai en (g)

m_f : masse de l'échantillon après essai en (g)

S : surface de l'échantillon immergée en (cm²)

t : temps d'immersion en jours

Tableau III.9: Perte des masses en fonction de chaque échantillon,

	Acier	Echantillon 9%	Echantillon 12%	Echantillon 15%	Echantillon 18%	Echantillon 21%
Perte des masses	0.0072	0.0067	0.0062	0.0008	0.0007	0.0005

❖ **Taux de corrosion (Acier) ;**

$$\tau = 365 \times (8.7561 - 8.7489) / (2 \times 2) \text{ (5)}$$

$$\tau = 0.1314 \text{ g / (cm}^2 \cdot \text{jours)}$$

❖ **Taux de corrosion (Echantillon9%) ;**

$$\tau = 365 \times (10.1959 - 10.1892) / (2 \times 2) \text{ (5)}$$

$$\tau = 0.1222 \text{ g / (cm}^2 \cdot \text{jours)}$$

❖ **Taux de corrosion (Echantillon12%) ;**

$$\tau = 365 \times (10.6853 - 10.6791) / (2 \times 2) \text{ (5)}$$

$$\tau = 0.1131 \text{ g / (cm}^2 \cdot \text{jours)}$$

❖ **Taux de corrosion (Echantillon15%) ;**

$$\tau = 365 \times (10.5987 - 10.5979) / (2 \times 2) \text{ (5)}$$

$$\tau = 0.0146 \text{ g / (cm}^2 \cdot \text{jours)}$$

❖ **Taux de corrosion (Echantillon18%) ;**

$$\tau = 365 \times (8.9264 - 8.9257) / (2 \times 2) \text{ (5)}$$

$$\tau = 0.0127 \text{ g / (cm}^2 \cdot \text{jours)}$$

❖ Taux de corrosion (Echantillon21%) ;

$$\tau = 365 \times (8.8754 - 8.8749) / (2 \times 2) (5)$$

$$\tau = 0.0091 \text{ g / (cm}^2 \cdot \text{jours)}$$

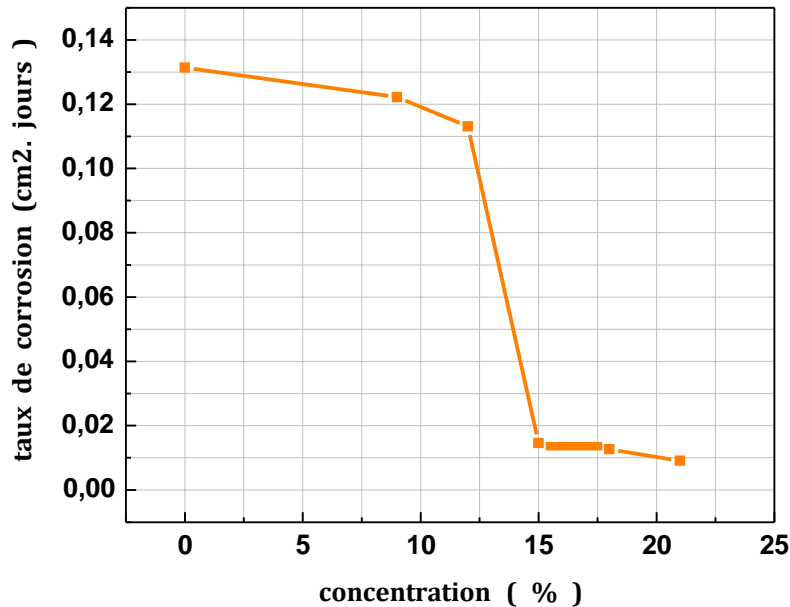


Figure III.37: Evolution de taux de corrosion (cm².j) en fonction de concentration (%)

Selon les résultats de ces calculs, on constate que le taux de corrosion de l'acier est supérieure au taux de corrosion du reste des échantillons.

$$\ll \tau_{\text{Acier}} > \tau_{\text{échantillon9\%}} > \tau_{\text{échantillon12\%}} > \tau_{\text{échantillon15\%}} > \tau_{\text{échantillon18\%}} > \tau_{\text{échantillon21\%}} \gg$$

On note que le taux de corrosion pour un échantillon à faible concentration est supérieur au taux de corrosion pour un échantillon à forte concentration. Donc, la corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'échantillon, et cela montre que plus le pourcentage de carbone dans l'échantillon est élevé, plus le pourcentage de rouille est faible.

CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude des couches minces de carbone ont été déposées sur des substrats en d'acier par la méthode d'électrodéposition à faible potentiel et avec un électrolyte constitué d'un acide acétique (CH_3COOH) à différentes concentration. Les caractéristiques et les propriétés des couches déposées ont été étudiées par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la Spectroscopie par dispersion d'énergie X (EDS), la microscopie optique, le test de mouillage et le test de corrosion.

Les résultats obtenus montrent que :

- Les caractéristiques essentielles masses de la couche de carbone déposée, l'épaisseur de la couche et la vitesse de déposition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide acétique CH_3COOH dans le bain.
- Une réduction de la mouillabilité ce qui favorise la protection de l'acier contre le contact direct entre des molécules d'eau agressives et la surface de l'acier.
- La corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'échantillon, et cela montre que plus le pourcentage de carbone dans l'échantillon est élevé, plus le pourcentage de rouille est faible.

En perspectives, des études plus poussées s'avèrent nécessaires pour la compréhension du mécanisme de formation des couches à base de carbone ainsi la confirmation de leurs structures cristallines.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. Belfennache, «Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ ET Ag/TiO₂ », Mémoire de Magister, Université de Constantine (Algérie), 2012.
- [2] C. Dominique, H. Yves, «Etude prospective sur les nanomatériaux» DIGITIP synthèse, France, 2004.
- [3] W. Djeghboub, «Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation», Mémoire de Master, Université de Constantine (Algérie), 2010.
- [4] Les Nanomatériaux «Effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement» AFSSET, France, (2006).
- [5] Z. Chalane, «Mélange d'extrait d'ortie et sulfate d'argent : vers la synthèse des nanomatériaux à base d'argent et leurs activités biologiques», Mémoire de Master, Université de Tizi-Ouzou (Algérie), 2017.
- [6] <https://www.google.com/search?q=Consommation+apparente+mondiale+d+acier&oeq=Consommation+apparente+mondiale+d+acier&aqs=chrome..69i57j69i59l2.1165j0j1&sourceid=chrome&ie=UTF-8>, Consulté le 10-06-2021.
- [7] K. Mokrani, «Microstructure et caractérisation d'un acier BS2», Mémoire de Master, Université de Biskra (Algérie), 2019.
- [8] H. Silem, « Etude de l'effet de la charge normale appliquée sur le comportement tribologique des couples métalliques», Mémoire de Master, Université de M'sila (Algérie), 2016.
- [9] https://www.google.com/search?q=Les+aciers&sxsrf=ALeKk02Ac-eeqtYFexNj-TxTR76IN9seAg:1624624321613&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwiQvdSc5bLxAhVEA2MBHbjRC3cQ_AUoAXoECAEQBA&biw=1347&bih=604, Consulté le 11-06-2021.
- [10] M. Haouchine, «Simulation de l'écrasement de tubes minces - Comparaison expérimental/numérique», Mémoire de Master, Université de Tizi-Ouzou (Algérie), 2016.
- [11] A.S.Loier, « Elaboration de couches minces de carbone Par ablation laser femtoseconde pour Application aux biomateriaux implantables», Thèse de Doctorat, Université de Saint-Etienne, 2004.

- [12] O. Belamri, «Elaboration de carbone nano-structure par méthode électrochimique», Mémoire de Master, Université de Boumerdés (Algérie), 2017.
- [13] https://www.google.com/search?q=Le+graphiteet++La+Structure+du+graphite+&tbm=isch&ved=2ahUKEwi8_P-d5bLxAhUMwoUKHSgxBF0Q2-cCegQIABAA&oq=Le+graphiteet++La+Structure+du+graphite+&gs_lcp=CgNpbWcQAzoECAAQQzoCCAA6BAgAEBg6BwgjEOoCECdQuYQqWLXEKmDYySpoAXAAeASAAcQCIAHbDZIBBzAuOS4wLjGYAQCgAQQGqAQnd3Mtd2l6LWltZ7ABCsABAQ&sclient=img&ei=xMzVYLYKGYyElwSo4pDoBQ&bih=604&biw=1347, Consulté le 11-06-2021.
- [14] https://www.google.com/search?q=%3A+La+Structure+du+diamant+et+++diamant&tbm=isch&ved=2ahUKEwjZ3PGS6LLxAhUW4oUKHShCB9sQ2-cCegQIABAA&oq=%3A+La+Structure+du+diamant+et+++diamant&gs_lcp=CgNpbWcQA1CvJljSRmCZSGgBcAB4AIABqQGIAbUMkgEEMC4xMZgBAKABAaoBC2d3cy13aXotaW1nwAEB&sclient=img&ei=0s_VYNmrGZbElwSohJ3YDQ&bih=604&biw=1347, Consulté le 11-06-2021.
- [15] F. Stock, « Traitements lasers UV de couches de carbone amorphe adamantin (DLC) obtenues par ablation laser pulsée (PLD) : Application à la synthèse d'électrodes transparentes », Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg (France), 2019.
- [16] https://www.google.com/search?q=Diamond+like+Carboet++Structure+de+DLC&tbm=isch&ved=2ahUKEwjzqfr6LLxAhUigHMKHS4ODyIQ2-cCegQIABAA&oq=Diamond+like+Carboet++Structure+de+DLC&gs_lcp=CgNpbWcQA1CDsgFYpMgBYKDSA WgAcAB4AIAB2gGIAa4JkgEFMC41LjKYAQCgAQQGqAQnd3Mtd2l6LWltZ8ABAQ&sclient=img&ei=i9DVYLPdM6KAzgOunLyQAg&bih=604&biw=1347, Consulté le 11-06-2021.
- [17] G. Alfred, « Diamond-like carbon: state of the art », Article, *New York 10598, USA*, (1998).
- [18] https://www.google.com/search?q=les+application+des+couche+mince+de+dlc&tbm=isch&ved=2ahUKEwiRz_n37rLxAhXC04UKHZ1ZB70Q2-cCegQIABAA&oq=les+app&gs_lcp=CgNpbWcQARgAMgQIIxAnMgQIIxAnMgIIADICCAAyAggAMgIIADICCAAyAggAMgIIADICCAA6CAgAELEDEIMBOgQIABBDogUIABCxA1CDB1iDRGCYUGgBcAB4AYABYASIAe4akgEMMC4xMi4xLjEuMC4ymAEAoAEBqgELZ3dzLXdpei1pbWfAAQE&sclient=img&ei=0s_VYNmrGZbElwSohJ3YDQ&bih=604&biw=1347

nt=img&ei=8NbVYJGXO8KnlwSds53oCw&bih=604&biw=1347#imgrc=hRgprIqiF-Qw8M, Consulté le 12-06-2021.

- [19] T.M. Manhabosco, I.L. Muller, «Electrodeposition of diamond-like carbon (DLC) films on Ti», *Appl, Surf, Sci*, 255, 4082, (2009).
- [20] K. Sreejith, J. Nuwad, C.G.S. Pillai, «low voltage electrodeposition of diamond like carbon (DLC) », *Appl, Surf, Sc*, 252, 296, (2005).
- [21] J. Van der Weide, R.J. Nemanich, «Influence of interfacial hydrogen and oxygen on the Schottky barrier height of nickel on (111) and (100) diamond surfaces», *Phys, Rev, B* 48, 13629, (1994).
- [22] K. Ocano, H. Naruki, Y. Akiba, T. Kuruso, M. Ikeda, Y. Hirose, T. Nakamura, «Deposition of Nanostructured Diamond-like Carbon Films on Al Substrate by Facile Electrochemical Route», *Appl, Phys*, 28, 1066, (1989).
- [23] R.A. Ismail, W. Hamoudi, K. Saleh, «Effect of rapid thermal annealing on the characteristics of amorphous carbon/n-type crystalline silicon heterojunction solarcells», *Mater, Sci, Semicond, Process*, 21, 194-199, (2004).
- [24] N. Mansouri, « Cinétique d'Electrodéposition du Système Fe-Ni dans un Bain Sulfate », Mémoire de Master. Université de Tizi-Ouzou (Algérie), 2013.
- [25] B. Bouzidi, « Dépôt par Electrodéposition et Caractérisation de Matériaux Destines a la Fabrication de cellules Photovoltaïques a base de Couches Mincees », Mémoire de Master, Université de Setif (Algérie), 2018
- [26]https://www.google.com/search?q=principe+delectrodeposition&client=ms-androidsamsung&hl=fr&prmd=imvn&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=2ahUKEwir1sSKnazxAhUjyIUKHZIMAnIQ_AUoAXoECAIQAQ&biw=412&bih=652&dpr=2.63#imgrc=YIG5YKbkivj0_M, Consulté le 14-06-2021.
- [27] D. Kerdoud, « preparation par electrochimie et CVD ultrasonore de couches de TiO₂ en vue de la depollution de l'eau etude cristallographique et electrochimique », Mémoire de Master, Université de Constantine (Algérie), 2005.
- [28] S. Benmebrouk, R. Mokaddam, « Electrodeposition et caractérisation d'oxyde de titane sur verre conducteur », Mémoire de Master, Université d'El Oued (Algérie), 2014.
- [29]<https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/premiere-s/experience-electricite>

chimie.html#:~:text=1.1%20Une%20solution%20%C3%A9lectrolytique%20est,une%2, Consulté le 15-06-2021

- [30] M.L. Jacques, «Etude de la tention superficielle des solutions d'électrolytes à concentration et pression constantes », Mémoire, Université de Kinshasa, 2004.
- [31] R. Moussaoui, « Protection cathodique de l'acier au carbone par un courant impose et anode sacrificielle (Al-5%Zn-0.4%Sn) dans NaCl 3% », Mémoire de Master, Université de Tizi-Ouzou (Algérie), 2013.
- [32] M. Sahli , « Etude de la production d'hydrogène par électrolyse et pile à combustible », Mémoire de Master, Université de Constantine (Algérie), 2010.
- [33] R. Emmanuel, « Elaboration Electrochimique et Caractérisation de Nanofils d'Antimoine et d'Or », Thèse de Doctorat, Université de Marne la Vallée (France), 2002.
- [34] K. Charif, « Effets des paramètres d'électrodéposition sur le dépôts de cérium sur le zinc », Mémoire de Master, Université de Biskra (Algérie), 2019.
- [35] Z. Gacem, « L'influence du Ph sur les propriétés des Revêtements Ni-Co synthétise par électrodéposition », Mémoire de Master, Université de Biskra (Algérie), 2019.
- [36] E.H. Guettaf Temam, « Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et de ses Composites Ni/Mo Elaborés par voie Electrolytiques en Présence d'un Inhibiteur de corrosion », Thèse de Doctorat, Université de Biskra (Algérie), 2015.
- [37] H. Kheraz, « Contribution à l'étude électrochimique des dépôts du nickel sur le cuivre », Mémoire de Master, Université de Bejaia (Algérie), 2010.
- [38]<https://www.linseis.com/fr/grandeurs-mesurees/angle-de-contact/#:~:text=Angle%20de%20contact%20%E2%80%93%20Mesure%20de,la%20nature%20de%20la%20surface>, Consulté le 18-06-2021.
- [39]C. Virgilio, « Caractérisation du mouillage de surfaces micro / nanostructurées par méthode acoustique haute fréquence : application aux traitements humides dans l'industrie de la microélectronique », Thèse de Doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut –Cambésis (France), 2017.
- [40]A. Safer, «Introduction à la chimie des surfaces », Cour et Application, Université de Oran (Algérie), 2016.

- [41] A.M.Anghel, « Nouvelles méthodes d'électrodéposition d'un catalyseur employé dans une cellule photovoltaïque électrochimique », Université du Québec à Montréal (Canada), 2009.
- [42] F.Z. Mammeri, « Etude de l'évolution microstructurale au cours de la croissance des revêtements de nitrures, analyse par MEB-EDX-EBSD », Mémoire de Master, Université de Constantine (Algérie), 2006.
- [43] F. Bouanaka, « Spectroscopie d'émission optique (SOE) par analyseur optique multicanaux d'un plasma basse pression », Mémoire de Master, Université de Constantine (Algérie), 2008.
- [44] N. Moussa, « Etude par spectroscopie FT-IR des phénomènes d'adsorption », Mémoire de Master, Université de Mostaganem (Algérie), 2012.
- [45] <https://images.app.goo.gl/WwgvTrGyRcrJJrUY6>, Consulté le 03-07-2021.
- [46] J. Keirsse, « Spectroscopie infrarouge déportée : mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité microbiologique », Thèse de Doctorat, Université de Rennes (France), 2003.
- [47] « Microscopie optique theorique et appliquee aux sciences biomedicales », Académie de Grenoble Formation continue STI-BIO-BGB, 2009.
- [48] L. Darsouni, « Etude de l'adhérence par indentation interfaciale et du comportement électrochimique des couches galvanisées Fer-Zinc de l'acier de type A9 », Thèse de Doctorat, Université de Annaba (Algérie), 2018.
- [49] « Manuel de Corrosion », Hilti, France, 2015.
- [50] Y.A. Afaf, « Effets de la Concentration de NaCl sur la Corrosion de l'acier doux en présence des cations Zn^{2+} Et anions CrO_4^{2-} », Mémoire de Master, Université de Batna (Algérie), 2010.
- [51] I. Anoune, « Résistance à la corrosion des revêtements composites nickel-alumine sur différents substrats », Mémoire de Master, Université de Batna (Algérie), 2014.