

Développement d'une nouvelle génération de revêtements ultra-durs. Etude de leur comportement tribologique et anticorrosif.

Khalil Aouadi

▶ **To cite this version:**

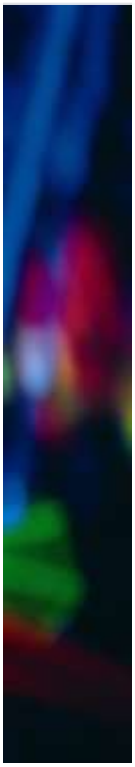
Khalil Aouadi. Développement d'une nouvelle génération de revêtements ultra-durs. Etude de leur comportement tribologique et anticorrosif.. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM; École polytechnique de Tunisie (La Marsa), 2017. Français. NNT : 2017ENAM0041 . tel-01799066

HAL Id: tel-01799066
https://pastel.hal.science/tel-01799066

Submitted on 24 May 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



2017-ENAM-0041

École doctorale n° 432 : Science des Métiers de l'ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

En cotutelle internationale avec

L'École Polytechnique de la Tunisie

Pour obtenir le grade de docteur délivré par

L'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Présentée et soutenue publiquement par

Khalil AOUADI

Le 15 décembre 2017

Développement d'une nouvelle génération de revêtements ultra-durs. Etude de leur comportement tribologique et anticorrosif

Directeurs de thèse **Corinne NOUVEAU / Moez CHAFRA**
Co-encadrements de thèse : **Aurélien BESNARD / Brahim TLILI**

Jury

M. Rachid NASRI, Professeur des Universités, ENIT, Tunisie	Président
M. Mohamed ABDOU DJOUADI, Professeur des Universités, IMN de Nantes, France	Rapporteur
M. Wissem DIMASSI, Maître de Conférences HDR, CRTEN, Tunisie	Rapporteur
M. Fréderic SANCHETTE, Professeur des Universités, Université de Technologie de Troyes, France	Examinateur
Mme Corinne NOUVEAU, Maître de Conférences HDR, Arts et Métiers ParisTech Cluny, France	Examinateur
M. Moez CHAFRA, Professeur des Universités, EPT, Tunisie	Examinateur
M. Aurélien BESNARD, Maître de Conférences, Arts et Métiers ParisTech Cluny, France	Examinateur
M. Brahim TLILI, Maître de Conférences, EPT, Tunisie	Examinateur

T H È S E

Arts et Métiers ParisTech - Centre de Cluny
Ecole polytechnique de la Tunisie
Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés
Laboratoire de recherche structure et système mécanique appliquée

A mes parents

A mes sœurs

A toute ma famille et mes amis

Je dédie ce mémoire

Remerciement

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une cotutelle internationale entre l'Ecole Polytechnique de Tunisie (EPT) et l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers de Cluny (ENSAM) au sein de deux laboratoires : Laboratoire de recherche structure et mécanique appliqué (LASMAP) et Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés (LaBoMaP). Je remercie donc, les directeurs de ces deux laboratoires Professeurs Sami BORJI et Gérard POULACHON pour m'avoir accueilli au sein de LASMAP et LaBoMaP dans les meilleures conditions. Egalement, j'adresse mes remerciements au directeur actuel de LASMAP monsieur Fahmi NAJAR.

Je tiens à remercier très sincèrement les responsables de Conseil Régional de Bourgogne qui m'ont accordé une bourse durant mon séjour au Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés (Centre Arts et Métiers ParisTech de Cluny)

Je tiens à exprimer toute ma gratitude aux membres du jury, les professeurs Sanchette Fréderic, Mohamed ABDOU DJOUADI, Wissem DIMASSI, Rchid NASRI d'avoir accepté d'examiner, juger ce travail et d'honorer, par leur présence, la soutenance de cette thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement ma co-directrice de thèse, Madame Corinne NOUVEAU, maître de conférences-HDR et responsable de l'équipe IMS du LaBoMaP, pour m'avoir accordé sa confiance pour mener à bien ce projet et pour l'encadrement de ce travail et son implication dans la rédaction de ce mémoire et surtout ses idées très enrichissantes.

Je remercie également monsieur Moez CHAFRA mon co-directeur de thèse pour son soutien et sa disponibilité durant ces années de thèse.

Un très grand merci à mes deux co-encadrants Aurélien BESNARD et Brahim TLILI, qui m'ont dirigé, suivi et encadré avec intérêt tout au long de ces trois années de thèse. Je les remercie également pour ses encouragements tout au long de ces années, ses conseils et son soutien.

Je me dois de remercier aussi toutes les personnes qui m'ont permis de réaliser ce travail. Je nommerai : Monsieur Philippe JACQUET pour tous les analyses DRX effectués et messieurs Alex MONTAGNE et Alain IOST pour avoir permis de réaliser des essais de dureté, scratch-test et les essais de tribocorrosion, ainsi que leur participation à l'interprétation des résultats. Madame Rania SOULI pour avoir effectué des essais de corrosion. Egalement je remercie monsieur Ghazi JOMAA pour tous les analyses AFM effectuées à l'institut national de recherche et d'analyse physico-chimique.

Je remercie pour autant Messieurs Romaric MASSET, Denis LAGADRILLERE et Lucas PUTIGNY, techniciens du CER de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers ParisTech de Cluny pour leur présence et leur aide.

Enfin un grand merci à mes amis qui ont partagé avec moi les moment durs de l'éloignement : Ahcene SIAD, Mohammed YOUSSFI, Hamza JABIR, Younes FAYDI, Seif eddine MEJRI, Lamice DENGUIR, Rabiea ARIF et Iheb CHERIF.

Sommaire

Introduction générale 1

Chapitre I : **Recherche bibliographique**

I. Introduction 4
II. Couches minces dures 4
II.1 Définition d'un revêtement 4
II.2 Formation des couches minces 5
II.3 Techniques de dépôt 6
II.4 Classification des couches minces 10
II.4.1 Monocouche 10
II.4.2 Multicouches 10
II.4.3 Les super-réseaux 12
II.4.4 Nano-composites 13
III. Endommagement des outils de coupe 15
III.1 Mécanismes d'usure d'outils de coupe lors de l'usinage du bois 15
III.2 Améliorations apportées par des couches minces en usure et/ou corrosion aux outils de coupe 18
III.3 Conclusion 21
IV. Revêtements de Cr, CrN, CrAlN et oxydes 21
IV.1 Revêtements de Cr 21
IV.2 Revêtements de CrN 24
IV.3 Revêtements de CrAlN 26
VI.4. Les couches d'oxydes 29
VI.4.1 Généralités 29
VI.4.2. Couches de Cr_2O_3 31
V. Conclusion 33

Chapitre II : **Méthodes expérimentales**

I. Introduction 36
II. Procédés de dépôt 36
II.1 Pulvérisation cathodique 36
II.2 Pulvérisation réactive 37
II.3 Principe de la pulvérisation magnétron 38
II.4. Système de dépôts industriel 39
II.4.1 Système de pompage 40

II.4.2 Enceinte de dépôt 40
II.4.3 Partie commande 41
II.5. Protocole de nettoyage des substrats 41
II.5.1 Substrats 41
II.5.2 Nettoyage des substrats 42
III. Techniques de caractérisation des couches minces 43
III.1. Caractérisations physico-chimiques 43
III.1.1. Diffraction des rayons X 43
III.1.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 45
III.1.3. Microanalyse X 47
III.1.4 Microscopie à force atomique 48
III.1.5 Profilométrie optique 50
III.2. Techniques de caractérisations mécaniques 52
III.2.1 Contraintes résiduelles 52
III.2.1.1 Origine des contraintes résiduelles 52
III.2.1.2 Contraintes thermiques 53
III.2.1.3 Contrainte intrinsèque 53
III.2.1.4 Détermination des contraintes résiduelles dans les couches minces 55
III.2.2 Test de rayure mono-passe à charge croissante (ou « scratch test ») 56
III.2.3 Dureté 58
III.2.3.1 La micro-dureté 59
III.2.3.2 Indentation 60
III.2.3.3 Nano-indentation 61
III.3. Techniques de caractérisations tribologiques 62
III.3.1 Tribométrie 62
III.3.2 Mesure de l'usure 64
III.4. Comportement à la corrosion 65
III.4.1 Courbes de polarisation 65
III.4.2 La tribocorrosion 69
IV. Synthèse 71

Chapitre III : **Etude et caractérisation des couches de Cr et de CrN**

I Introduction 75
II Etude des couches de chrome obtenues à différentes températures 75
II.1 Elaboration de chrome sans polarisation du substrat 75
II.2 Elaboration de chrome avec polarisation du substrat 79
II.3 Conclusion partielle 81
III. Etude et caractérisation de couches de CrN 82
III.1 Conditions d'élaboration de CrN 82
III.2 Propriétés physico-chimiques 82
III.2.1 Microanalyse X par EDS 82

III.2.2 Microstructure 86
III.2.3 Structure des couches de CrN 87
III.3.3 Conclusion partielle 89
IV. Elaboration de revêtements de CrN avec polarisation du substrat 90
IV.1 Conditions d'élaboration 90
IV.2 Propriétés physico-chimiques 90
IV.2.1 Vitesse de dépôt 90
IV.2.2 Composition chimique 92
IV.2.3 Taille des grains 93
IV.2.4 Microstructure 94
IV.2.5 Structure des couches de CrN obtenues avec polarisation du substrat 95
IV.2.6 Microscopie à force atomique (AFM) 97
IV.3 Propriétés tribologiques 99
IV.3.1 Essai de frottement 99
IV.3.2 Résistance à l'usure des couches de CrN 101
IV.4 Propriétés mécaniques 104
IV.4.1 Contraintes résiduelles 104
IV.4.2 Dureté et module d'Young 106
IV.4.3 Adhérence 108
IV.5 Comportement à la corrosion des couches de CrN 110
V. Conclusion 112

Chapitre IV : **Etude et caractérisation des couches de CrAlN**

I. Introduction 115
II. Elaboration des couches minces de CrAlN 115
II.1. Conditions d'élaboration 115
II.2. Propriétés physico-chimiques 116
II.2.1 Analyse chimique par microanalyse X (EDS) 116
II.2.2 Vitesse de dépôt 118
II.2.3 Taille des grains 119
II.2.4 Structure des couches de CrAlN 121
II.2.5 Rugosité des couches de CrAlN par AFM 123
II.2.6 Observations au MEB 125
II.3. Propriétés mécaniques 126
II.3.1 Contraintes résiduelles 126
II.3.2 Test d'adhérence 127
II.3.3 Dureté et module d'Young 129
II.4. Propriétés tribologiques 131
II.4.1 Coefficient de frottement 131
II.4.2 Volume d'usure 133
II.5. Comportement à la corrosion 136

II.6 Conclusion partielle 137
III. Etude de l'effet de la vitesse de rotation du porte-substrats sur les propriétés de dépôts de CrAlN 138
III.1 Introduction 138
III.2 Conditions d'élaboration 139
III.3 Propriétés physico-chimiques 140
III.3.1 Observations par MEB 140
III.3.2 Taille de grains et rugosité par AFM 142
III.4 Propriétés mécaniques 144
III.4.1 Contraintes résiduelles 144
III.4.2 Dureté et module d'Young 146
III.4.3 Adhérence 147
III.5 Propriétés tribologiques 148
III.5.1 Coefficient de frottement 148
III.5.2 Volume d'usure 150
IV. Conclusion 151

Chapitre V : **Etude et caractérisation des multicouches**

I. Introduction 153
II. Elaboration des revêtements multicouches 154
II.1 Conditions d'élaboration des multicouches 154
II.2 Propriétés des multicouches 155
II.2.1 Propriétés physico-chimiques 155
II.2.2 Propriétés mécaniques 162
II.2.3 Propriétés tribologiques 167
II.2.4 Tribocorrosion 170
II.3 Conclusion partielle 174
III. Elaboration des multicouches avec une couche d'oxyde comme top layer 175
III.1 Conditions d'élaboration 175
III.2. Propriétés des couches élaborées 178
III.2.1 Propriétés physico-chimiques 178
III.2.2 Propriétés mécaniques 181
III.2.3 Propriétés tribologiques 184
IV. Conclusion 186

Conclusion générale 191

Références bibliographiques 195

Glossaire scientifique

A (mm^2) Surface calculée à partir de la mesure de la déformation résiduelle après indentation

AlN Nitrure d'aluminium

AFM Microscope à Force Atomique

a- amorphe

Ar Argon

at.% Pourcentage atomique

°C Degré Celsius

C_{moy} Courbure moyenne

Cr Chrome

CrAlN Aluminium nitrure de chrome

CrN Nitrure de chrome, phase cubique

Cr_2N Nitrure de chrome, phase hexagonale

cm Centimètre

CSM Continous Stiffness Measurement

CVD Dépôt chimique en phase vapeur

DRX Diffraction des rayons X

DC Courant continu (direct Curent)

d_{hkl} (nm) Distance inter-réticulaire des plans h, k, l

EDS Spectroscopie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy)

E_{cor} Potentiel de corrosion

E_f (GPa) Module d'Young du film

E_s (GPa) Module d'Young du substrat

e_s (mm) Epaisseur du substrat

e_f (mm) Epaisseur du film

e_V Electon-Volt

F_N Force normale

hkl Indices de Miller

HPPMS La décharge magnétron impulsionnelle à forte puissance (High Power Pulsed Magnetron)

H (GPa) Dureté

HV Dureté Vickers

I_{cor} Intensité de corrosion

Lc_1 Effort correspondant à la fissuration de la couche

Lc_2 Charge critique cohésive

mTorr Millitorrs

mm Millimètres

mn Minutes

Mn Manganèse

Mc Masse perdue suite à la corrosion

MDF Panneaux de fibres de bois de moyenne densité (Medium Density Fiberboard)
MEB Microscope Electronique à Balayage

MZS Modèle de Zones de Structures

N Azote

nc- Structure nanocomposite

PLC Programmable logic controller

PVD Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition)

P_{max}(N) Force maximale appliquée par l'indenteur

PSI (Phase Shift Interference

RF Radio Fréquence (Radio Frequency)

R Rayon de courbure après dépôt

R_0 Rayon de courbure avant dépôt

R_{moy} Rayon de courbure moyenne

SiC Carbure de silicium

TiN Nitrure de titane

T Température

V Volts

VSI Vertical Shift Interference

V_{tot} Usure total

WDS Spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectroscopy)

WC-Co Outils en carbure de tungstène avec un liant cobalt

θ (°) Angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire

n Nombre entier appelé ordre de réflexion

λ (nm) Longueur d'onde du faisceau incident de rayons X en DRX

Kα Transition d'un électron de la couche électronique L à la couche K

$\boldsymbol{\sigma}$ Contrainte totale

$\boldsymbol{\sigma_t}$ Contrainte thermique
$\boldsymbol{\sigma_{int}}$ Contrainte intrinsèque

$\boldsymbol{\sigma_s}$ Contrainte de structure

$\boldsymbol{\alpha_s}$ Coefficient de dilatation thermique du substrat

$\boldsymbol{\alpha_f}$ Coefficient de dilatation thermique du film

$\boldsymbol{\Delta t}$ Différence entre la température du dépôt et la température ambiante

$\boldsymbol{\nu}$ Coefficient de Poisson

Liste des figures

Chapitre I

Figure I. 1. Schéma d'un procédé typique d'un dépôt 5
Figure I. 2. Schéma de principe du mécanisme de croissance colonnaire 6
Figure I. 3. Classification générale des techniques d'élaboration de dépôt 7
Figure I. 4. Système de pulvérisation magnétron 9
Figure I. 5. Image MEB de la coupe transversale d'une multicouche CrN/CrAlN 11
Figure I. 6. Image MET de la coupe transversale d'un super-réseau de CrN/AlN 12
Figure I.7. Modèle théorique de la formation du dépôt de TiSiN en fonction de la concentration de silicium. Les zones sombres représentent les grains et les zones claires représentent la matrice amorphe 14
Figure I. 8. Variation d'usure le long d'une arête de coupe de déroulage 16
Figure I. 9.Usure de l'outil de coupe pendant le découpage de bois stratifié 17
Figure I. 10. Exemples d'outils de coupe revêtus de TiN 19
Figure I. 11. Traces du test de rayure mono-passe à charge croissante (scratch-test) des couples : (a) substrat/TiN et (b) substrat/Cr/TiN 23
Figure I. 12. Diagramme de phase du système CrN en fonction du pourcentage d'azote et de la température 25
Figure I. 13. Effet de l'Al sur la microstructure de films de : (A) CrN et (B) CrAlN 26
Figure I. 14. Dureté des films de CrN et CrAlN en fonction de la température 28
Figure I. 15. Images MEB de la section transversale de super-réseaux de : (a) ZrO_2/Al_2O_3 et (b) TiAlN-Al_2O_3 30
Figure I. 16. Effet du débit d'oxygène sur la dureté de films de Cr_2O_3 33

Chapitre II

Figure II. 1. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique 37
Figure II. 2. Configurations de la pulvérisation magnétron 38
Figure II. 3. Vue intérieure de la chambre de dépôts 39
Figure II. 4. Système de dépôts industriel KENOSISTEC modèle KS40V 40
Figure II. 5. Principe de la diffraction des rayons X 44
Figure II. 6. Configuration Bragg-Brentano 45
Figure II. 7. Réponse suite à l'interaction d'un faisceau d'électron avec la surface d'un échantillon 46
Figure II. 8. Exemple d'image MEB en coupe transverse d'une couche mince de CrAlN sur un substrat en silicium 47
Figure II. 9. Schéma de principe de fonctionnement de l'AFM 49
Figure II. 10. Exemple d'image 3D et 2D par AFM (5x5) µm2 de la surface de l'un de nos films de CrN 50
Figure II. 11. (a) Franges d'interférences.et (b) Profilomètre optique VEECO Wyko NT-1100 51
Figure II. 12. Mesure de l'épaisseur des dépôts par profilomètre optique 52
Figure II. 13. Modèle de Knotek des origines des contraintes intrinsèques de compression 54
Figure II. 14. Principe du scratch-test 57

Figure II. 15. (a) Courbe typique obtenue après scratch-test et (b) Micrographie de l'endommagement d'un film *58*
Figure II. 16. Schéma représentatif de la dureté Vickers *59*
Figure II. 17. Courbe théorique charge-déplacement pour un matériau élastique *60*
Figure II. 18. Courbe d'enfoncement de la pointe de l'indenteur sur à la surface d'un dépôt *62*
Figure II. 19. Schéma représentatif de l'essai de frottement avec un système disque-pion *63*
Figure II. 20. Schéma explicatif de calcul de volume d'usure *65*
Figure II. 21. Cellule électrochimique à trois électrodes *66*
Figure II. 22. Tracé des droites de Tafel *67*
Figure II. 23. Mécanisme d'usure mécanique et chimique pendant la tribocorrosion *69*
Figure II. 24. Différents dispositifs expérimentaux de tribocorrosion (a) broche tournante sur plaque immergée, (b) mouvement alternatif de broche sur plaque immergée, (c) sphère stationnaire sur disque rotatif et (d) micro-tube rotatif *70*

Chapitre III

Figure III. 1.Trace de l'empreinte de micro-duromètre sous une charge de 300 g de l'acier 90CrMoV8 revêtu de Cr à : (a) 100°C, (b) 200°C et (c) 300°C *77*
Figure III. 2. Trace de l'empreinte de micro-durométre sous une charge de 500 g de l'acier 90CrMoV8 revêtu de Cr à : (a') 100°C, (b') 200°C et (c') 300°C *77*
Figure III. 3. Trace de l'empreinte de micro-durométre sous une charge de 1000 g de l'acier 90CrMoV8 revêtu de Cr à : (a) 200°C et (b) 300°C *78*
Figure III. 4. Trace de l'empreinte de micro-duromètre sous une charge de 1000 g de l'acier 90CrMoV8 revêtu de Cr avec -500V de polarisation du substrat et à : (a) 100°C, (b) 200°C et (c) 300°C *80*
Figure III. 5. Composition de Cr, N et O en fonction de taux d'azote dans le plasma *83*
Figure III. 6. Rapport N/Cr en fonction du % N_2 dans le plasma *84*
Figure III. 7. Vitesse de dépôt en fonction du % N_2 dans le plasma *85*
Figure III. 8. Images MEB des coupes transversales de films de CrN à différents %N_2 dans le plasma *86*
Figure III. 9. Modèle de zone de structures de Mahieu *87*
Figure III. 10. Diffractogrammes de rayons X des films de CrN à différents % d'azote dans le plasma *88*
Figure III. 11. Vitesse de dépôt en fonction de la tension de polarisation du substrat *91*
Figure III. 12. Compositions chimiques en fonction de la tension de polarisation du substrat *92*
Figure III. 13. Taille des grains en fonction de la tension de polarisation du substrat *93*
Figure III. 14. Images MEB des sections transverses des films de CrN sous différentes tensions de polarisation du substrat *94*
Figure III. 15. Diffractogrammes de rayons X des films de CrN sous différentes tensions de polarisation du substrat *96*
Figure III. 16. Images AFM d'une surface de 25 μm^2 de films de CrN sous différentes tensions de polarisation du substrat *98*
Figure III. 17. Rugosité et taille des grains en fonction de la tension de polarisation du substrat *99*
Figure III. 18. Coefficient de frottement et rugosité des couches de CrN en fonction de la tension de polarisation du substrat *100*
Figure III. 19. Taux d'usure des revêtements de CrN sous différentes tensions de polarisation du substrat *101*

Figure III. 20. Images MEB des traces de frottement et cartographie X des éléments chimiques présents dans les traces d'usure de dépôts de CrN *103*
Figure III. 21. Contraintes résiduelles et épaisseur en fonction de la polarisation du substrat des dépôts de CrN *105*
Figure III. 22. Variation des contraintes résiduelles en fonction de la taille des grains *106*
Figure III. 23. Dureté et module d'élasticité des films de CrN sous différentes tensions de polarisation *107*
Figure III. 24. Variation des charges critiques Lc_1 et Lc_2 en fonction de la tension de polarisation du substrat *109*
Figure III. 25. Evolution de Lc_1, Lc_2 et la dureté en fonction de la tension de polarisation du substrat *110*
Figure III. 26. Courbes de polarisation des dépôts de CrN sous différentes tensions de polarisation du substrat dans une solution aqueuse de 3% de NaCl *111*

Chapitre IV

Figure IV. 1. Spectres EDS des films de CrAlN obtenus avec : (a) 500 W et (b) 2800 W appliqués à la cible d'Al. *116*
Figure IV. 2. Composition chimique des couches de CrAlN en fonction de la puissance appliquée sur la cible d'Al *117*
Figure IV. 3. Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la teneur en Al dans les couches de CrAlN *119*
Figure IV. 4. Evolution de la taille des grains en fonction du taux d'Al dans les couches de CrAlN. *120*
Figure IV. 5. Évolution de la taille des grains et de la vitesse de dépôt en fonction du taux d'aluminium dans les couches de CrAlN. *121*
Figure IV. 6. Diffractogrammes des films de CrAlN en fonction du pourcentage at. d'Al *122*
Figure IV. 7. Images AFM (5x5) µm² des films de CrAlN et leur rugosité RMS pour : (a) 3.5%, (b) 7% ; (c) 11%, (d) 19%, et (e) 24%, at. d'Al *123*
Figure IV. 8. Évolution de la rugosité RMS et de la taille des grains en fonction du pourcentage d'Al dans les couches de CrAlN. *124*
Figure IV. 9. Images MEB des sections transverses des films de CrAlN contenant : (a) 3.5%, (b) 7%, (c) 11%, (d) 19%, et (e) 24% at. d'Al. *125*
Figure IV. 10. Contraintes résiduelles en fonction du pourcentage d'Al dans les couches de CrAlN *126*
Figure IV. 11. Variation de Lc_1 et Lc_2 en fonction du taux d'Al dans la couche *128*
Figure IV. 12. Évolution de la taille des grains et Lc_2 en fonction de la teneur en Al dans les couches de CrAlN *129*
Figure IV. 13. Dureté et module d'Young en fonction du % d'Al dans les films de CrAlN *130*
Figure IV. 14. Évolution des contraintes résiduelles et de la dureté en fonction du % d'Al dans les couches de CrAlN *131*
Figure IV. 15. Coefficients de frottement µ en fonction du pourcentage d'Al pour des revêtements de CrAlN obtenus sur des substrats en acier *132*
Figure IV. 16. Volume d'usure des films de CrAlN en fonction de % Al *134*
Figure IV. 17. Images MEB et analyses par EDS des éléments chimiques dans la trace d'usure des revêtements de CrAlN déposés sur 90CrMoV8 ..... *135*
Figure IV. 18. Courbes de polarisation des dépôts de CrAlN sous différents pourcentages d'Al dans la couche dans une solution aqueuse de 3% de NaCl *136*

Figure IV. 19. Images MEB de la section transversale et de la morphologie de surface des films de CrAlN selon la vitesse de rotation du carrousel 141
Figure IV. 20. Images AFM et rugosité des films de CrAlN sous différentes vitesses de rotation du substrat : a) 0.5 rpm, b) 1 rpm, c) 1.5 rpm, d) 2 rpm et e) 3 rpm..... 142
Figure IV. 21. Rugosité et taille des grains en fonction de la vitesse de rotation..... 143
Figure IV. 22. Taille des grains calculée en fonction de la vitesse de rotation du carrousel 144
Figure IV. 23. Contraintes résiduelles des couches de CrAlN en fonction de la vitesse de rotation du carrousel..... 145
Figure IV. 24. Dureté et module d'Young des films de CrAlN en fonction de la vitesse de rotation du carrousel..... 146
Figure IV. 25. Variation de Lc1 et Lc2 en fonction de la vitesse de rotation du carrousel 148
Figure IV. 26. Coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue pour les films de CrAlN avec différentes vitesses de rotation du carrousel..... 149
Figure IV. 27. Volume d'usure et charge critique Lc2 en fonction de la vitesse de rotation du carrousel des films de CrAlN 150

Chapitre V

Figure V. 1. Schéma explicatif des multicouches de Cr/CrN/CrAlN réalisées 155
Figure V. 2. Images MEB des sections transverses des revêtements multicouches Cr/CrN/ CrAlN avec différentes périodes : (a) Λ=1, (b) Λ =2, (c) Λ = 3, (d) Λ = 4 et (e) Λ =4'..... 156
Figure V. 3. Images MEB de la surface des multicouches Cr/CrN/CrAlN avec différents nombres de périodes :(a) Λ = 1, (b) Λ = 2, (c) Λ = 3, (d) Λ = 4 et (e) Λ = 4' 157
Figure V. 4. Images AFM des revêtements multicouches selon les périodes : (a) Λ=1, (b) Λ =2, (c) Λ = 3, (d) Λ = 4 et (e) Λ =4' 158
Figure V. 5. Évolution de la taille des grains et de la rugosité en fonction du nombre de périodes. . 159
Figure V. 6. Évolution de la taille des grains en fonction du nombre de périodes des multicouches Cr/CrN/CrAlN 160
Figure V. 7. Diffractogrammes obtenus pour les multicouches de Cr/CrN/CrAlN avec différents nombres de périodes..... 161
Figure V. 8. Évolution des contraintes résiduelles des revêtements multicouches Cr/CrN/CrAlN en fonction du nombre de périodes 162
Figure V. 9. Évolution d'intensité de pic de la phase d'AlN et des contraintes résiduelles en fonction du nombre des périodes..... 163
Figure V. 10. Dureté des revêtements multicouches avec différents nombres de périodes..... 164
Figure V. 11. Variation des Lc_1 et Lc_2 en fonction du nombre de périodes dans les multicouches Cr/CrN/CrAlN 166
Figure V. 12. Coefficient de frottement en fonction du nombre de périodes dans les multicouches Cr/CrN/CrAlN 168
Figure V. 13. Évolution du coefficient de frottement, de la rugosité et de la dureté en fonction du nombre de périodes 169
Figure V. 14. Volume d'usure en fonction du nombre de périodes des multicouches Cr/CrN/CrAlN 170
Figure V. 15. Coefficient de frottement des multicouches dans une solution aqueuse de 3% de NaCl 171
Figure V. 16. Schéma explicatif du mécanisme d'usure possible pour les multicouches lors de tests en tribocorrosion..... 172

Figure V. 17. Courbe de polarisation des revêtements multicouches pour un nombre de périodes de 2,3 et 4' *173*
Figure V. 18. Évolution de la tension de décharge en fonction du débit d'oxygène *175*
Figure V. 19. Évolution de la pression partielle en fonction du débit d'oxygène *176*
Figure V. 20. Évolution de la pression partielle d'oxygène en fonction du débit d'oxygène *177*
Figure V. 21. Taille des grains en fonction du débit d'oxygène *178*
Figure V. 22. Images MEB des sections transverses et des morphologies de surfaces des multicouches avec une sur-couche d'oxyde obtenue avec : (a, a') 0 sccm, (b, b') 10 sccm et (c, c') 20 sccm d'oxygène. *179*
Figure V. 23. Images MEB de l'interface entre la multicouches Cr/CrN/CrAlN et Cr_2O_3 obtenue avec : (a) 0 sccm, (b) 10 sccm et (c) 20 sccm d'oxygène *180*
Figure V. 24. Images AFM des multicouches avec couche d'oxyde obtenue avec : (a) 0 sccm, (b) 10 sccm et (c) 20 sccm d'oxygène *181*
Figure V. 25. Évolution des contraintes résiduelles des multicouches avec une couche supérieure d'oxyde *182*
Figure V. 26. Évolution de la dureté et du module d'Young des multicouches avec une couche supérieure d'oxyde *183*
Figure V. 27. Variation de Lc_1 et Lc_2 en fonction du débit d'oxygène de la couche supérieure d'oxyde *184*
Figure V. 28. Coefficient de frottement en fonction du débit d'oxygène de la couche de Cr_2O_3 ..... *185*
Figure V. 29. Volume d'usure des multicouches en fonction du débit d'oxygène de la couche supérieure d'oxyde *186*

Introduction générale

Introduction générale

Pendant l'usinage du bois, nombreuses interactions se produisent à l'interface outil/pièce induisant des frottements, des déformations élastiques et plastiques, des réactions chimiques ainsi que l'augmentation de la température de l'outil de coupe. Ceci provoque l'endommagement de l'arête de ce dernier et par conséquent la dégradation de la qualité du produit fini. De ce fait, il est important d'améliorer les propriétés des outils de coupe du bois.

Cette problématique a fait l'objet de plusieurs recherches scientifiques. Certains chercheurs ont essayé d'améliorer le matériau de base utilisé pour la fabrication des outils de coupe, d'autres se sont intéressées à abaisser la température de coupe par un traitement cryogénique à l'azote liquide. Cependant, la déposition d'une couche mince à la surface de l'outil de coupe reste la solution la plus adéquate. Ces revêtements ont pour rôle d'augmenter la durée de vie des outils de coupe opérant dans des conditions sévères d'usure, d'oxydation et de corrosion. Ils permettent aussi d'augmenter les cadences de la production. Les matériaux en couche minces doivent présenter des propriétés excellentes par rapport à l'outil revêtu. En effet, souvent, ces revêtements présentent des duretés bien supérieures à la pièce à recouvrir.

Il existe divers procédés pour la mise en œuvre de ces couches minces, parmi lesquels la pulvérisation cathodique qui est très utilisée depuis plusieurs années. Cette technique consiste à créer une différence de potentiel entre deux électrodes dans un gaz à basse pression, provoquant ainsi la création d'un plasma. Les cations du plasma sont alors attirés par la cathode, constituée du matériau à pulvériser, et le bombardement ionique ainsi créé conduit à la pulvérisation des atomes de la surface de la cible, qui migrent vers le substrat pour aboutir à la formation d'un film dont l'épaisseur varie entre quelques nanomètres et quelques microns.

Les revêtements monocouches binaires de TiN et CrN élaborés par pulvérisation cathodique magnétron ont été largement étudiés au cours de ces dernières années. Ils ont trouvé nombreuses applications industrielles grâce à leurs propriétés mécaniques, tribologiques et physico-chimiques exceptionnelles. Cependant, dans un souci constant de rentabilité et d'amélioration de la dureté des outils employés, de nouvelles générations de revêtements ont été développées, telles que les systèmes ternaires CrAlN, CrMoN, CrVN,…etc, et les systèmes quaternaires tels que le TiAlSiN, CrAlSiN… . Aussi, de nouvelles structures sont développées telles que les revêtements super-réseaux et multicouches qui sont formés par plusieurs strates de matériaux en succession, tels que

CrN/TiN, CrN/CrAlN, …, dont l'épaisseur individuelle ne dépasse pas quelques dizaines de nanomètres.

Depuis vingt ans, le LaboMaP s'intéresse aux applications des couches minces dures à l'usinage du bois et de ses dérivés. Plusieurs revêtements ont été élaborés et optimisés tels que des systèmes binaires, des systèmes ternaires, mais aussi des multicouches et des revêtements duplex (un traitement thermochimique (nitruration, cémentation, carbonitruration, …) + un revêtement dur).

Ce travail de thèse est une continuation de l'amélioration des propriétés des outils de coupe du bois. Il concerne la mise au point de revêtements durs à base de CrN par pulvérisation cathodique magnétron en mode réactif. Les propriétés clefs pour ce type de films sont les propriétés mécaniques et tribologiques (dureté, coefficient de frottement, module de Young, ...) et surtout une bonne adhérence. La majorité des travaux réalisés dans notre laboratoire s'intéressent à l'amélioration du comportement à l'usure des revêtements. Cependant, d'autres phénomènes d'endommagements des outils de coupe peuvent exister tels que la corrosion qui peut être créée même lorsque l'outil est hors service. Aussi, les revêtements élaborés sont des revêtements binaires ou ternaires. Notre choix s'est porté sur le revêtement de Cr utilisé comme couche d'accrochage et le revêtement de CrN qui a aussi une bonne adhérence et une bonne résistance à l'usure. En plus, nous nous intéressons au revêtement ternaire de CrAlN qui a un bon comportement à l'usure et à la corrosion. Afin de combiner toutes ces caractéristiques, nous proposons de réaliser une structure multicouche Cr/CrN/CrAlN.

Ce mémoire de thèse comprend cinq parties. Au cours du premier chapitre de ce manuscrit, nous présentons une étude bibliographique dans laquelle nous rappelons certaines notions de base qui concernent les dépôts PVD. Nous présentons aussi les différents revêtements et microstructures associés, envisagés dans cette étude.

Le deuxième chapitre expose le principe de la pulvérisation magnétron réactive. Il présente également les techniques de caractérisation utilisées : à savoir, les techniques de caractérisation mécaniques, physico-chimiques, et tribologiques des couches minces. Il présente aussi les techniques de détermination de l'intensité et de la tension de corrosion.

Le troisième chapitre concerne l'étude des revêtements de Cr et de CrN. Une étude de l'optimisation de l'adhérence des films de Cr sur un substrat en 90CrMoV8, nous a permis de faire une sélection des paramètres de dépôts (température, tension de polarisation du substrat). Par la suite, nous nous intéressons à l'optimisation des couches de nitrure de chrome. Dans le but d'obtenir la meilleure stœchiométrie des films de CrN, l'effet du taux d'azote (N_2) dans le plasma sur les propriétés physico-chimiques des couches a été étudié. Ensuite, une étude concernant l'effet de la tension de polarisation du substrat sur les propriétés microstructurales, mécaniques, tribologiques et le comportement à la corrosion des couches de CrN a été réalisée.

Le quatrième chapitre traite les conséquences de l'ajout d'aluminium au système CrN. Nous avons étudié en particulier l'influence du pourcentage d'Al dans la couche sur les propriétés microstructurales, mécaniques, tribologiques et le comportement à la corrosion des couches obtenues. La seconde partie est dédiée à l'étude de l'effet de la rotation du carrousel sur les propriétés de CrAlN.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude des revêtements multicouches élaborés à partir des monocouches optimisées de Cr, CrN et CrAlN. Ce chapitre comprend deux parties. La première partie s'intéresse à l'influence de la variation du nombre de périodes sur les propriétés des multicouches. Les films obtenus sont optimisés par rapport à l'usure et à la corrosion. La deuxième partie traite l'influence de l'ajout d'une couche supérieure (Top layer) d'oxyde de chrome Cr_2O_3 sur la multicouche optimisée.

Enfin, après un rappel des principaux résultats obtenus pour les différents revêtements élaborés, nous proposons quelques perspectives qui permettraient de poursuivre ce travail.

Chapitre I :

Recherche bibliographique

I. Introduction

Le premier intérêt d'un revêtement est de conférer à la surface du substrat qu'il recouvre des propriétés mécaniques et tribologiques particulières. Les dernières techniques de dépôts PVD ont été développées pour des applications qui travaillent dans des conditions sévères. Généralement, la température provoquée par le frottement entre un outil de coupe et la pièce à usiner est assez élevée et elle peut atteindre 900°C [1]. L'interaction température-frottement engendre des dégradations majeures de l'outil de coupe à cause des phénomènes d'oxydation et d'usure mis en jeu. De plus, la haute température peut conduire à des modifications de la structure. Donc, afin d'augmenter la durée de vie des outils de coupe, il est nécessaire de protéger leur surface par des couches minces qui leur apportent d'excellentes propriétés mécaniques, tribologiques ainsi qu'une bonne stabilité structurale.

Les revêtements à base de nitrure ont été largement développés et ils ont prouvé leur efficacité à améliorer les propriétés des outils de coupe [2]. Aussi ces couches ont été largement étudiées notamment leur dopage par différents éléments d'addition (Al, C, Si, V, Mo, …) ou leurs différentes structures (multicouches, super-réseaux, nano-composites, …).

II. Couches minces dures

II.1 Définition d'un revêtement

Une couche mince d'un matériau est un élément de ce matériau dont l'une de ses dimensions est fortement réduite de telle sorte qu'elle peut varier du nanomètre au micromètre. Pour un matériau massif, on néglige généralement le rôle des bords en ce qui concerne les propriétés physiques. Par contre, dans une couche mince les effets liés aux surfaces limites jouent un rôle important : plus l'épaisseur est faible, plus son effet est important. Cependant, si l'épaisseur de la couche mince dépasse un certain seuil, son effet diminue et le matériau retrouve les propriétés de son état massif. Une couche mince est toujours solidaire à un substrat (support) sur lequel elle est déposée. Ce dernier a une grande influence sur les propriétés structurales de la couche. Le substrat et la bi-dimensionnalité imposent à la couche mince une nature anisotrope. Plusieurs matériaux permettent l'obtention des couches minces tels que les métaux, les alliages, les composés réfractaires (nitrure, oxyde, carbure…), les composés intermétalliques et les polymères. L'utilisation de ces couches pour des pièces mécaniques sert à les protéger contre l'usure, la corrosion, l'oxydation et la température élevée selon l'application souhaitée [3].

II.2 Formation des couches minces

A cause de son importance, le dépôt de couches minces est nécessaire et utilisé dans la majorité des domaines technologiques. L'élaboration d'une couche mince nécessite trois composantes : une source, un substrat et un milieu [3]. La source est le matériau à déposer sur la surface du substrat. Ce dernier constitue la pièce à revêtir. Le milieu est l'espace intermédiaire entre la source et le substrat. Il constitue le siège du phénomène de transfert de matière.

La formation des couches minces est décrite par le transport des espèces d'une source vers le substrat par l'intermédiaire d'un milieu (figure I.1). Le milieu peut être passif (vide ou basse pression, air à pression atmosphérique…) ou actif (plasma, gaz réactif et liquide…).

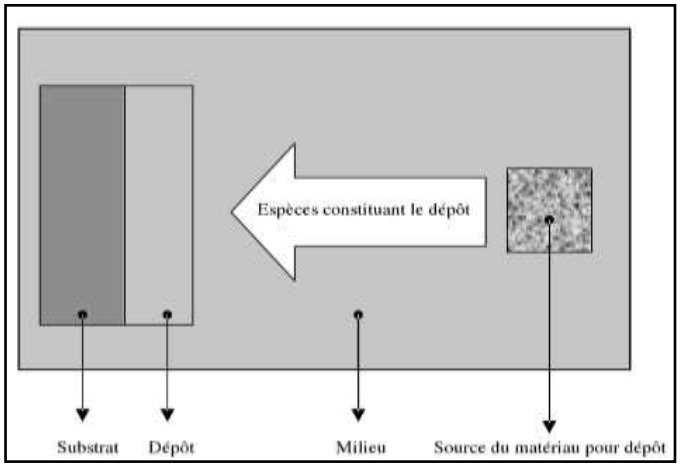


Figure I. 1. Schéma d'un procédé typique d'un dépôt [3]

Au moment de l'impact, les espèces sont absorbées sur la surface du substrat, ces espèces ne sont pas initialement en équilibre thermodynamique avec le substrat. Elles se déplacent jusqu'à ce qu'elles arrivent à des sites favorables en créant des amas qui se développent. Ces amas, appelés aussi îlots, sont thermodynamiquement instables. Ils entrent en collision les uns avec les autres et se développent jusqu'à ce qu'ils atteignent un seuil et ainsi deviennent-ils thermodynamiquement stables. Le phénomène de formation d'îlots stables s'appelle nucléation. La croissance des îlots continue jusqu'à la saturation (quand la densité de nucléation atteint un certain seuil). Cette densité ainsi que les dimensions des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces, leur quantité par unité de temps ou de surface, la diffusion thermique, etc. La croissance des îlots peut être soit parallèle à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces, soit perpendiculaire à la

surface par impact direct. Néanmoins, la vitesse latérale est généralement plus importante que dans le cas d'une croissance perpendiculaire. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres et la surface du substrat non recouverte se réduit, il s'agit du phénomène de coalescence. Il peut être accéléré en augmentant la mobilité des espèces absorbées, ou en augmentant la température par exemple. A la fin de la coalescence, les îlots deviennent des îles et continuent leur croissance jusqu'à ce qu'il ne reste que des petits trous dans la couche formée. Ensuite, la structure de la couche devient continue lorsque les trous sont comblés.

La figure I.2 schématise la croissance d'un film de TiN. Ce film possède une microstructure colonnaire. Le mécanisme de croissance décrit par Auciello et Engemam [4] est initié par la phase de nucléation. Ainsi, la surface du substrat est recouverte par des germes qui ont différentes orientations cristallographiques. La forte énergie de liaison est selon le plan (111), couplée à la plus grande mobilité des atomes qui est selon le plan (100) donnant lieu à une croissance perpendiculaire à la surface du substrat. Par conséquent, des grains allongés et des espaces entre les colonnes sont formés. C'est pourquoi la diffusion d'espèces à travers ces vides jusqu'au substrat est possible.

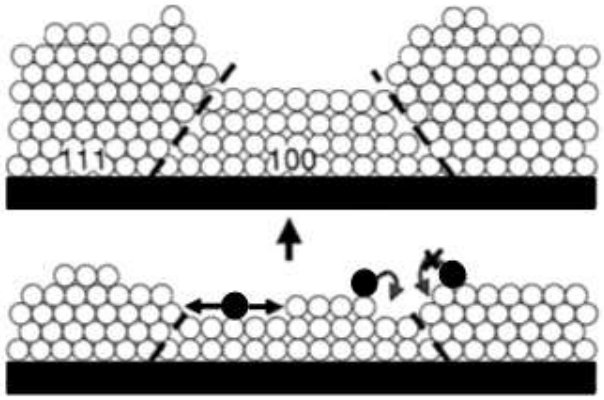


Figure I. 2. Schéma de principe du mécanisme de croissance colonnaire [5]

II.3 Techniques de dépôt

Le développement rapide des revêtements est dû essentiellement à la disponibilité de nouvelles méthodes d'élaboration des dépôts. Ces méthodes peuvent fournir des améliorations des propriétés des films synthétisés telles que la morphologie, la microstructure, la composition, la dureté, etc. Bien que la majorité de ces techniques soit connue depuis longtemps, l'exploitation industrielle de la plupart des procédés n'a commencé que depuis les dernières décennies. Cette introduction a été retardée à cause des difficultés des technologies

avancées impliquées comprenant l'intensité et la tension élevées, la technologie des processus de contrôle, la technologie de vide, etc.

Les techniques d'élaboration des couches minces sont classées en quatre catégories [6] :

- Processus gazeux
- Processus d'état de solution
- Processus d'état fondu
- Processus d'état solide

Les techniques d'ingénierie de surface incluses dans ses quatre catégories sont présentées dans la figure I.3 :

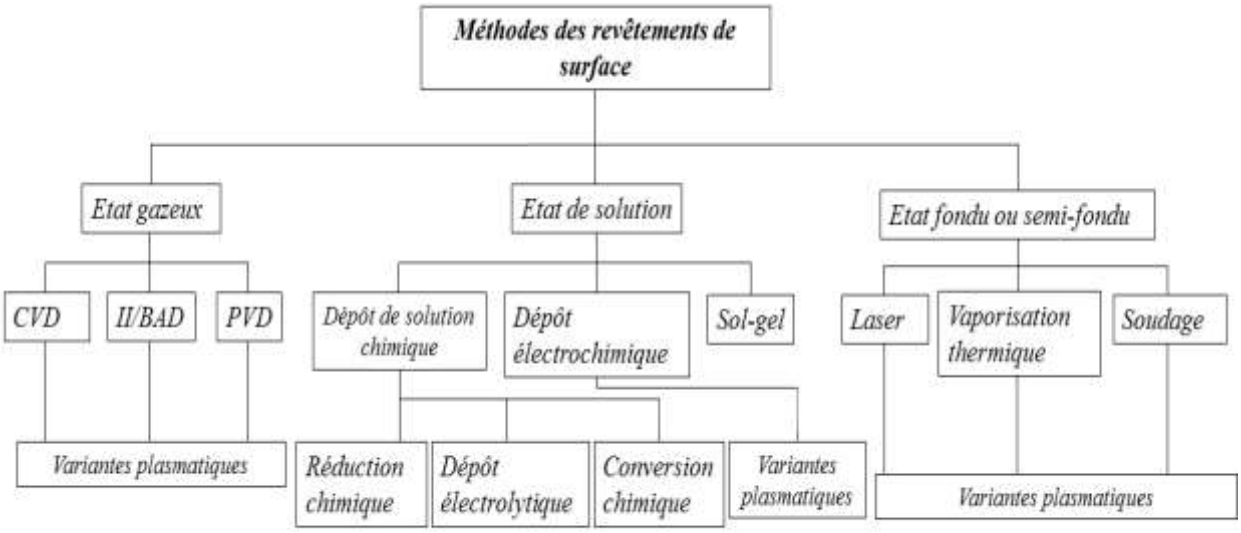


Figure I. 3. Classification générale des techniques d'élaboration de dépôt [6]

Les principaux sous-groupes génériques de revêtements gazeux sont le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et le dépôt physique en phase vapeur (PVD). Le premier utilise un gaz réactif comme une source de revêtement. Cependant, dans le deuxième une des espèces au moins est évaporée ou bien atomisée à partir d'un solide à l'intérieur de la chambre de dépôt. Ces deux méthodes ont une importance considérable pour plusieurs raisons. En effet, elles permettent la synthèse des films céramiques purs. Dans le cas des dépôts PVD, cela demande une augmentation de l'énergie des espèces. Généralement, cela se fait par l'ionisation et l'accélération des ions lors de la croissance du film. Ceci peut être obtenu par

une source de faisceau d'ions ou bien l'initiation d'un plasma dans la chambre à partir duquel l'accélération des ions est possible.

Le dépôt physique en phase vapeur consiste à utiliser des vapeurs de matériaux pour les déposer sur un substrat formant une couche mince. Pour transporter les espèces de la source au substrat, il faut un vide assez poussé. L'avantage des PVD par rapport aux CVD est qu'ils peuvent travailler à une température inférieure à 400°C, voir même à température ambiante. Cette faible température permet de préserver les propriétés mécaniques de la surface et du substrat de la pièce à revêtir. De surcroît, elle minimise les contraintes thermiques. Cependant, le chauffage du substrat est souvent demandé, car les dépôts PVD sont très contraints. Cette technique présente plusieurs avantages : elle permet de déposer une grande variété des matériaux inorganiques, des métaux et des alliages. La température du substrat peut varier dans un large intervalle. De même, généralement l'adhérence des revêtements réalisés par cette technique est excellente. Cependant, ces procédés sont parfois complexes, leur coût est assez élevé et leur vitesse de dépôt est faible par rapport à celles des CVD. Une des restrictions des films élaborés par PVD est liée à leur croissance. En effet, les dépôts synthétisés par cette voie présentent dans la majorité des cas une croissance colonnaire [7,8].

Selon le moyen d'obtention de la vapeur, nombreuses sous-catégories dans les techniques PVD existent. Le matériau à déposer peut-être arracher de la source soit par transfert de moment ou par apport d'une énergie thermique. Deux familles de techniques PVD existent : l'évaporation et la pulvérisation.

L'évaporation a été développée après la deuxième guerre mondiale où elle a été introduite dans des travaux industriels [3]. L'objectif de l'évaporation est de fournir l'énergie nécessaire à évaporer un métal source. La solution la plus simple est d'apporter l'énergie thermique nécessaire à l'évaporation de la cible par chauffage. Cette technique consiste à vaporiser un ou plusieurs matériaux et à condenser les vapeurs produites sur la surface de la pièce à revêtir. La température de chauffage du matériau à déposer peut atteindre 1000 °C. Les espèces vaporisées ont une énergie faible donc, il faut limiter au maximum les collisions entre les atomes vaporisés et le gaz résiduel et augmenter le libre parcours moyen (λ) par l'introduction d'une faible pression d'environ 10^{-6} mbar dans l'enceinte de dépôt. D'autres solutions peuvent exister tel que le bombardement électronique de la surface.

Les dépôts obtenus en pulvérisation se font suite au bombardement ionique de la cible au cours duquel des ions entrent en contact avec des espèces de la cible. La cible constitue la cathode et le substrat constitue l'anode. L'application d'un champ électrique entre la cathode et l'anode ionise le gaz introduit et créé ainsi un plasma. Les ions positifs du plasma sont attirés par la cible (polarisée négativement) et ils entrent en collision avec les atomes de celle-ci. Ces derniers sont arrachés et éjectés dans le plasma sous l'effet du transfert de moment des ions. Une quantité d'atomes est recueillie sur le substrat. Enfin, par empilement des atomes, la couche mince se forme. Généralement, le mouvement des atomes neutres est difficile à contrôler, mais les ions peuvent être guidés par un champ électrique. En outre, l'énergie de bombardement ionique peut être contrôlée par une tension de polarisation du substrat. L'ionisation de la vapeur pulvérisée présente plusieurs avantages tels que l'amélioration de la qualité des films comme la densité et l'adhérence [9], la diminution de la température de dépôt [10], le transport de matériaux de dépôt vers les zones souhaitées, etc.

De nombreux systèmes de pulvérisation cathodique existent. On trouve la diode à courant continu (DC) dans laquelle le plasma est créé par une décharge électrique et où l'anode sert de porte-substrats. Il existe aussi la diode à radio-fréquence (RF) qui remplace le champ électrique par un champ électrique alternatif. La pulvérisation magnétron dans laquelle un champ magnétique orienté perpendiculairement au champ électrique est produit par des aimants a depuis de nombreuses années supplanté la pulvérisation cathodique classique. Ce procédé permet d'avoir les électrons localisés au voisinage de la cible et donc d'augmenter leur pouvoir d'ionisation. La figure I.4 présente un schéma explicatif d'un système à magnétron.

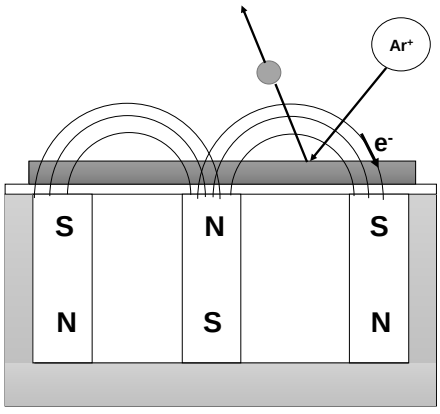


Figure I. 4. Système de pulvérisation magnétron

II.4 Classification des couches minces

II.4.1 Monocouche

Un revêtement est dit monocouche s'il est composé d'une seule couche homogène et continue, déposée sur une surface. Il est soit constitué d'un seul élément (comme les métaux purs : Cr, Al, Mo, etc) ou de plusieurs éléments. On peut élaborer la plupart des familles de matériaux tels que les oxydes (Al_2O_3, ZrO_2, TiO_3, …), les carbures (TiC, SiC, …), les nitrures (CrN, TiN, AlN, …) etc. Le nitrure de titane (TiN) est le premier revêtement à avoir été utilisé dans l'industrie de la coupe. Il est très utilisé en revêtement pour outils de coupe ainsi que dans le domaine du moulage de pièces en aluminium. La spécificité du nitrure de titane est la facilité de son dépôt sur la majorité des substrats. Pour les monocouches, leur densité dépend des conditions de dépôt tel que la température du substrat, l'épaisseur de la couche, la méthode de dépôt et la tension de polarisation du substrat.

II.4.2 Multicouches

Un revêtement doit améliorer la dureté, la résistance à l'usure, la résistance à la corrosion etc. Mais toutes ces propriétés ne peuvent jamais être réunies dans un seul matériau. Donc, la solution est de combiner les propriétés de plusieurs matériaux. Les revêtements multicouches sont constitués d'une alternance de couches organisées selon une période λ (la période est l'épaisseur d'un type de revêtement). Selon la période, le revêtement est soit une multicouche soit un super-réseau. L'objectif de combiner deux couches est d'obtenir une meilleure adhérence par rapport à celle des monocouches et de limiter la propagation des dislocations aux interfaces [11].

Les revêtements multicouches peuvent être classés en deux catégories : les multicouches céramiques/céramiques et les multicouches céramiques/métaux. Le premier type sert à augmenter significativement la résistance mécanique des matériaux et à obtenir une bonne résistance à la corrosion. C'est par exemple le cas des revêtements TiN/CrN : le TiN apporte les duretés nécessaires au matériau et le CrN augmente la résistance à l'oxydation. Le deuxième type de multicouches permet d'améliorer la dureté par la céramique et la ductilité du matériau par le métal tel que la multicouche CrN/CrAlN [12] (figure I.5). Aussi, à partir du nombre de séquences ou périodes qui composent la multicouche, on peut distinguer deux grandes classes de multicouches [6,13] :

Les multicouches modulées : les revêtements multicouches sont composés d'un grand nombre de couches minces. La structure des couches simples qui composent la multicouche est différente. Dans cette catégorie la dureté totale augmente d'environ 20% par rapport à celle des couches simples qui les composent.

Les multicouches ordinaires : dans ce cas, les revêtements multicouches sont composés de quelques sous-couches déposées avec une séquence bien définie. Chaque sous-couche possède ses propriétés spécifiques.

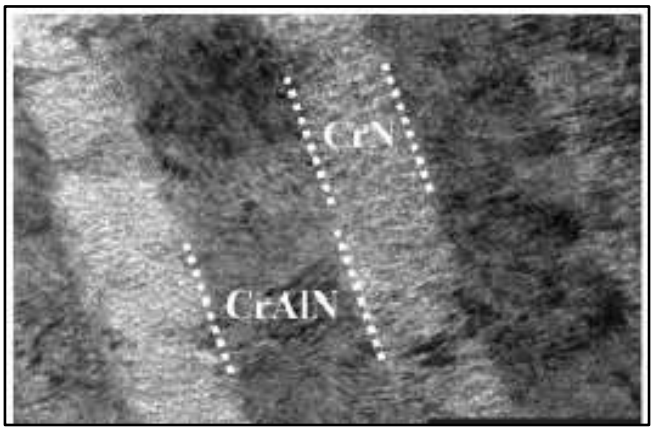


Figure I. 5. Image MEB de la coupe transversale d'une multicouche CrN/CrAlN [12]

Généralement, les revêtements multicouches possèdent une dureté supérieure à celle des monocouches qui les composent. Barshilia et al [14] ont étudié des revêtements multicouches de CrN/CrAlN et les ont comparés aux monocouches CrN et CrAlN. Ils ont montré que la dureté de la multicouche est supérieure à celle des monocouches. En effet, la dureté du dépôt de CrN est de 23 GPa et celle de CrAlN est de 28 GPa. Cependant la dureté de multicouches CrN/CrAlN atteint 31 GPa. Mais ils ont également montré que la dureté de la multicouche dépend de la période λ des monocouches qui la composent, ce qui a été confirmé par d'autres études [12]. Par ailleurs, Barshilia et al [15], ont étudié un revêtement multicouche de TiN/CrN réalisé par pulvérisation magnétron réactive DC. Ils ont fait varier la tension de polarisation du substrat. Ils ont montré que la dureté maximale de ce revêtement multicouches est atteinte pour une polarisation de -150 V et qu'elle diminue pour une valeur supérieure à -200 V. La dureté est maximale dans un intervalle de polarisation bien déterminé. Ils ont

expliqué ce résultat par l'augmentation du courant ionique qui conduit à une diminution de la taille des grains. Ils ont également montré que la dureté des revêtements multicouches est influencée par la température de dépôt. En effet, son augmentation améliore la dureté. A partir de 400 °C, la dureté diminue. Donc, il existe une valeur ou intervalle critique de température pour laquelle la dureté est maximale.

II.4.3 Les super-réseaux

Les super-réseaux sont des multicouches caractérisées par une période λ entre deux séquences inférieures à 10 nanomètres [16] (figure I.6), mais ils présentent des propriétés améliorées. Généralement, les super-réseaux ont une structure colonnaire selon des orientations spécifiques. Les bicouches des super-réseaux peuvent être des couches métalliques, des nitrures, des carbures ou des oxydes de matériaux différents ou une combinaison d'une couche en nitrure, carbure ou oxyde de métal et une deuxième couche composée d'un autre métal. Selon la composition de la bicouche, les revêtements des super-réseaux peuvent être divisés en sous-groupes [16] : les super-réseaux métalliques, super-réseaux de nitrure, super-réseaux d'oxyde et les super-réseaux de carbure. Depuis le début de la recherche fondamentale sur les super-réseaux à la fin des années 80, des progrès considérables ont été réalisés pour produire des revêtements à l'échelle nanométrique avec des valeurs de duretés importantes qui peuvent atteindre 50 GPa [17].

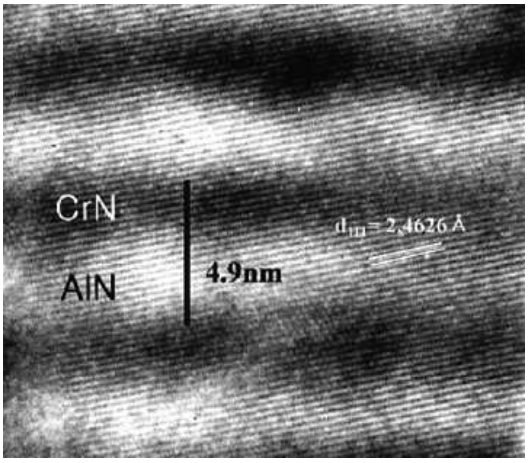


Figure I. 6. Image MET de la coupe transversale d'un super-réseau de CrN/AlN [18]

Les super-réseaux sont caractérisés par des duretés assez importantes qui peuvent aller jusqu'à 55 GPa. A titre d'exemple, les super-réseaux TiN/VN ont une dureté de 56 GPa [19] et celle de TiN/NbN est d'environ 52 GPa [20]. En outre, la dureté des super-réseaux est supérieure à celle des monocouches qui le composent. Musil [16] a montré que la dureté de TiN/NbN est de 52 GPa tandis que la dureté de TiN est de 21 GPa et celle de NbN est de 14 GPa. Les super-réseaux améliorent aussi le comportement tribologique des revêtements. En effet, Yang et Zhao [21] ont montré que le coefficient de frottement de TiN/CrN déposé sur un substrat en carbure de tungstène contre un pion en WC-Co varie entre 0.75 et 0.95 alors que le coefficient de frottement de TiN est entre 1 et 1.2. De plus, ils ont montré que les super-réseaux TiN/CrN présentent une profondeur d'usure très faible (environ 0.7 µm), alors que celle de TiN est d'environ 1.85 µm. De même, ces revêtements dépendent fortement de la période. Labdi et al [22] ont réalisé des super-réseaux de Ti/TiN avec différentes périodes (5, 10, 20 et 40). Ils ont montré que plus le nombre de périodes est important, plus la durée de vie des revêtements est élevée. Les super-réseaux améliorent aussi la résistance à l'oxydation des revêtements par rapport aux monocouches qui le constituent. En effet, Park et Baik [23] ont comparé la résistance à l'oxydation de super-réseaux AlN/CrN avec une période de 3.8 nm et des monocouches AlN et CrN. Ils ont montré que la multicouche possède une meilleure résistance à l'oxydation que celles des dépôts d'AlN et de CrN.

II.4.4 Nano-composites

Le concept des nano-composites consiste à créer un dépôt composé de grains nanocristallins d'un matériau dur dans une matrice amorphe d'un autre matériau. Les films nano-composites se composent d'une seule couche comme dans le cas des monocouches. Mais, l'originalité de ces dépôts réside dans leur structure biphasée. Cette structure peut être obtenue entre deux phases nano-cristalline tel que le dépôt TiN-TiB_2, une phase nano-cristalline dans une matrice métallique (CrN dans Cu [24], ZrN dans Ni [25]) ou bien entre une phase nano-cristalline et une phase amorphe (CrSiN [26]). L'idée est d'ajouter un élément qui rend la structure amorphe en faible quantité. Généralement, les deux phases des nano-composites sont désignées par les indices nc et a, par exemple nc-TiN/a-Si_3N_4 où (nc) désigne « nano-cristallisé » et (a) désigne « amorphe ».

La maîtrise de l'élément amorphe introduit lors de la synthèse est un facteur clé pour le contrôle de la microstructure des dépôts nano-composites. Dans la plupart des dépôts réalisés,

il existe un seuil de concentration pour lequel on obtient la structure biphasée [27] (figure I.7). De même, la structure des nano-composites dépend des cibles utilisées. Si le revêtement est réalisé à partir d'une cible composée, la structure est amorphe ou faiblement cristallisée [28]. Par contre, si le dépôt est élaboré à partir de deux cibles métalliques la structure est plus cristallisée.

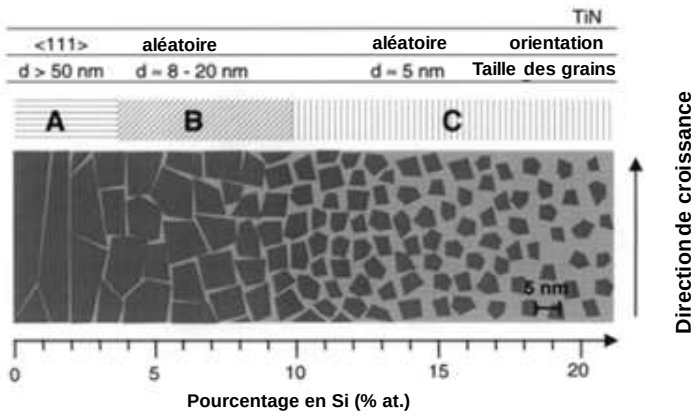


Figure I.7. Modèle théorique de la formation du dépôt de TiSiN en fonction de la concentration de silicium. Les zones sombres représentent les grains et les zones claires représentent la matrice amorphe [27]

.

Généralement, les nano-composites sont des dépôts super-durs (avec une dureté importante). En effet, Diserens et al [29] ont réalisé des revêtements de TiN-SiN par pulvérisation magnétron. Ils ont montré que la dureté de TiN-SiN avec 5% at. de Si est de 38 GPa, tandis que celle de TiN n'est que de 27 GPa. De même, Jiang et al [30] ont montré que la dureté du nano-composite TiSiN (35 GPa) est plus élevée que celle de TiN (18.4 GPa). Il a également été montré que l'addition d'un élément amorphisant dans une structure nano-cristallisée améliore son comportement à l'usure. Cheng et al [31] ont ainsi obtenu une profondeur d'usure de TiSiN avec un pourcentage atomique de 20% de Si de quelques nanomètres tandis que celle de l'outil non revêtu est de l'ordre de 2 µm.

Les nano-composites possèdent un très bon comportement à l'oxydation. Kacsich et al [32] ont synthétisé des films de TiSiN et ils ont étudié leur comportement à haute température. Ils ont montré que l'ajout de Si au système binaire TiN diminue la vitesse d'oxydation à une température de 1000°C. De même, Chen et al [33] ont élaboré des revêtements de CrAlSiN et CrAlN. Ils ont montré que la proportion d'oxygène dans des

dépôts de CrAlN ayant subi des recuits à 1000°C et pendant 10, 50 et 100 heures est toujours supérieure à celle de CrAlSiN. En outre, plus le pourcentage de Si dans la couche de CrAlSiN est important, plus sa résistance à l'oxydation est grande.

II.5 Conclusion

Les couches minces dures sont développées ces dernières années d'une façon significative. La variété des matériaux et des classes (multicouches, super-réseaux, nano-composites …) de ces couches leur a permis d'avoir des performances considérables en termes de résistance à l'usure et à la corrosion et d'avoir des duretés assez importantes. Ce qui devrait permettre d'améliorer la durée de vie des outils de coupe.

Dans la suite, nous allons étudier les différents mécanismes d'usure des outils de coupe pendant l'opération d'usinage et les améliorations qui ont leurs étés apportées en usure et en corrosion en déposant une couche mince à leur surface.

III. Endommagement des outils de coupe

III.1 Mécanismes d'usure d'outils de coupe lors de l'usinage du bois

Le bois a toujours été un matériau de construction important à cause de son poids léger et de ses bonnes propriétés d'isolation. Aussi, il est plus protecteur de l'environnement que la brique, l'acier et le béton. Cependant, il est difficile à usiner à cause de sa structure fibreuse et non homogène. De plus, son comportement lors de l'usinage est sensible au sens des fibres et de l'usinage. Au cours de l'usinage, il existe plusieurs interactions entre l'outil de coupe et la pièce à usiner, d'où la création de plusieurs phénomènes d'endommagements causés notamment par le phénomène de frottement. L'endommagement des outils de coupe lors du procédé d'usinage est encore de nos jours un sujet des plus intéressants à cause du coût élevé que cela engendre. D'après List [34], les différents mécanismes d'usure des outils de coupe sont : la déformation plastique, la fatigue, l'usure par abrasion, l'usure par adhésion et l'usure par diffusion. La figure I.8 présente la variation d'usure le long d'une arête de coupe de bois en carbure de tungstène.

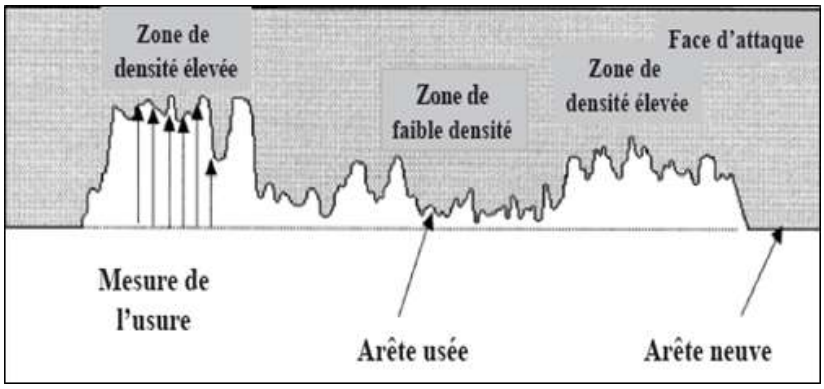


Figure I. 8. Variation d'usure le long d'une arête de coupe de déroulage [35]

Afin d'assurer une bonne qualité de la surface de bois usiné, l'angle de la pointe des outils de coupe du bois doit être compris entre 45 et 60° et son rayon doit être inférieur à 5 µm [36,37]. Toutefois, pour les outils de coupe du métal, l'angle de la pointe habituellement utilisé est d'environ 90°. Aussi, la vitesse de coupe diffère entre le bois et le métal. En effet, pour ce dernier la vitesse de coupe conventionnelle est de 5 m/s et celle de l'usinage bois est de 40 m/s. Pour les bois doux cette vitesse peut atteindre 90 m/s et pour des applications spéciales, elle peut même augmenter jusqu'à 120 m/s. En raison de la vitesse de coupe élevée et de la faible conductivité thermique du bois, une grande quantité de chaleur est créée à l'interface ce qui peut endommager l'outil de coupe [38]. Aussi, pendant le défonçage (ou fraisage) des panneaux de particules, les efforts de coupe sont variables. À cause de la discontinuité du procédé, les outils de coupe subissent des forts impacts lorsqu'ils sont en contact avec le panneau. Ainsi, des endommagements sévères de l'arête de coupe par écaillage et par détachement des grains de carbure de tungstène sont possibles [35].

Dans leurs travaux, Blugan et al [38] ont testé des outils de coupe du bois en céramique à base d'Al_2O_3 et ZrO_2 à haute qualité utilisés pour le découpage de bois stratifié. Ils ont constaté qu'après le test, les outils de coupe présentent des zones sombres et des zones claires. Les zones sombres sont dues au découpage des fibres qui sont perpendiculaires à la direction de découpe tandis que les zones claires sont le résultat de la découpe des fibres qui sont parallèles à la direction de découpe. Ils ont montré que la partie de l'outil qui découpe les fibres parallèlement au bord est moins endommagée. L'écaillage détruit la pointe de l'outil et entraîne une découpe incorrecte du bois. La figure I.9 montre l'usure de l'outil de coupe lors de la découpe de bois stratifié.

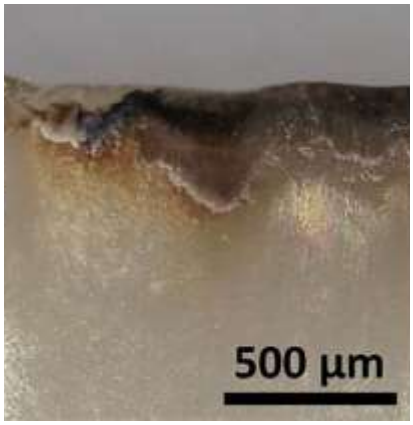


Figure I. 9.Usure de l'outil de coupe pendant le découpage de bois stratifié [38]

Stewart et al [39] ont appliqué des traitements cryogéniques à -188°C pendant le tournage de MDF en utilisant des outils de coupe en carbure de tungstène. Ils ont montré que l'application de ce traitement réduit le volume d'usure des outils de coupe. En effet, le traitement cryogénique a un effet sur la liaison cobalt. Lors du tournage la structure de cobalt devient plus dure. De même, Bailey et al [40] ont montré que l'élimination de la phase métallique de cobalt est possible par attaque chimique subie par les extractifs produits par le bois vert. De plus, les grains de carbure se détachent de la pointe de l'outil de coupe à cause de la faible force de liaison entre eux et les grains de cobalt.

Pour l'usinage du bois, Sheikh-Ahmad et Bailey [35] ont montré que l'usure des outils de coupe en carbure de tungstène utilisés pour l'usinage des panneaux de fibres de bois est générée par élimination de la phase métallique de cobalt et par enlèvement des grains de WC de l'arête de coupe. Aussi, sous l'effet des efforts de coupe, les vibrations des grains de WC provoquent l'apparition de fissures. Ceci engendre leur fragmentation en petit morceaux. De plus, ils ont montré que la résistance à l'usure des outils de coupe en carbure de tungstène dépend de la dureté du matériau de base de l'outil et que leur usure augmente avec la taille des grains.

La corrosion électrochimique peut aussi affecter les outils de coupe pendant l'usinage du bois. Elle dépend du type de bois et de la température créée dans la zone d'interaction outil/pièce. Kaminski et al [41] ont prouvé que la corrosion de l'outil de coupe en acier est affectée durant la période au cours de laquelle l'outil est hors service car il est recouvert par

l'eau extraite du bois. Aussi, Gauvent at al [42] ont réalisé des essais électrochimiques dans un jus de bois préparé à partir de chêne sur trois outils de coupe en carbure de tungstène et trois nuances d'acier utilisées dans l'usinage du bois. Ils ont montré que les carbures de tungstène présentent une meilleure résistance à la corrosion que les aciers. En plus, cette résistance est meilleure lorsque le pourcentage de cobalt diminue dans les carbures.

III.2 Améliorations apportées par des couches minces en usure et/ou corrosion aux outils de coupe

Dans la littérature, les premiers revêtements élaborés pour être déposés sur des outils de coupe sont des revêtements de TiC. Ils sont élaborés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur des outils de coupe en carbure de tungstène. De nombreux chercheurs ont travaillé dans ce domaine et une amélioration de la durée de vie de l'outil de coupe a été obtenue en appliquant des nitrures, des carbures et du diamant [32, 33]. Néanmoins, les couches minces déposées sur des outils de coupe doivent présenter une bonne adhérence avec le substrat, une bonne dureté, un bon comportement à l'usure et une bonne stabilité thermique à cause de l'augmentation de la température au cours de l'usinage. Les couches de TiN ont longtemps été les plus utilisées pour l'amélioration des propriétés des outils de coupe à cause de leur bonne dureté et adhérence (Figure I.10). Néanmoins, l'inconvénient des dépôts de TiN est leur mauvais comportement à l'oxydation. En effet, à partir d'une température de 500°C sa résistance à l'oxydation est très faible. Toutefois, pendant l'usinage, la température peut atteindre 700°C. Pour cette raison, aujourd'hui les nitrures de chrome (CrN) sont très utilisés à cause de leur meilleur comportement à l'oxydation (jusqu'à 700 °C) et leur bonne stabilité thermique. Aussi, le CrN possède un très bon comportement à la corrosion. Ding et al [43] ont indiqué que la comparaison entre le TiN et le CrN montre que le CrN a un comportement à la corrosion meilleur que celui de TiN à cause de sa structure plus dense et plus fine. Nouveau et al [2] ont optimisé des revêtements de CrN réalisés par pulvérisation magnétron en faisant varier le taux d'azote dans le plasma. Ils ont montré que le CrN avec 20% d'azote dans le mélange gazeux possède une bonne résistance à l'usure et un bon comportement tribologique. Labidi et al [44] ont étudié différents traitements de surfaces (CrN, TiN, nitruration ionique et traitement duplex (nitruration + CrN)). Ils ont montré que tous les revêtements élaborés améliorent la résistance à l'usure d'un outil de coupe du bois de 90CrMoV8. Les traitements de nitruration ionique et duplex ont la meilleure résistance à l'usure abrasive, cependant le CrN est le plus résistant à l'abrasion et aux chocs.



Figure I. 10. Exemples d'outils de coupe revêtus de TiN [45]

Comme déjà précité, l'ajout d'un troisième élément à un système binaire dans le but d'améliorer ses propriétés mécaniques et tribologiques a fait l'objet de plusieurs travaux. Ainsi, Benlatreche [46] a ajouté de l'Al au système binaire (Cr-N) afin d'élaborer des dépôts de CrAlN sur des outils de coupe en carbure de tungstène pour usiner du MDF. Il a montré que ce dépôt ternaire améliore la résistance à l'usure des outils de coupe par rapport au film de CrN. Il a expliqué cela par la meilleure dureté et adhérence des films de CrAlN. En effet, la dureté de CrAlN atteint 36 GPa tandis que celle de CrN est de 28 GPa et l'effort correspondant à l'arrachement de la matière atteint 43 N tandis que celui de CrN est de 32 N. Par ailleurs, Rahil [47] a élaboré et optimisé des revêtements de CrN, CrMoN, MoN et TiWC par pulvérisation dual magnétron RF. Il a testé ces dépôts sur des Canter (outils de coupe destinés à l'usinage du bois) et a montré que les dépôts de CrMoN et TiWC ont de bonnes performances à l'usure. Chim et al [48] ont observé que les revêtements de CrN et CrAlN ont une meilleure résistance à l'oxydation que le TiN et le TiAlN. En effet, le TiN a commencé à s'oxyder à une température de 500°C et à 700°C il est totalement oxydé. Le dépôt de TiAlN commence à s'oxyder à 600°C et à 1000°C il est totalement oxydé. Tandis que le CrN et le CrAlN ont commencé à s'oxyder à une température de 700°C. Le CrAlN a montré une meilleure résistance à l'oxydation, en effet à une température de 1000°C, ce revêtement contient seulement un pourcentage atomique de 19% d'oxygène et le dépôt n'a montré aucune délamination. Aussi, ce dernier est le seul qui a conservé une dureté stable jusqu'à 800°C. Ding et al [43] ont montré que la résistance à la corrosion de CrAlN est meilleure que celle de TiAlN. Ils attribuent ce bon comportement aux systèmes de base CrN et TiN. Aknouche et al

[49] ont étudié la tenue à l'usure des outils de coupe revêtus pendant l'opération de déroulage de MDF. Ils ont appliqué des revêtements de CrSiN, de CrN, un traitement de nitruration, un revêtement duplex (nitruration + CrAlN) et une multicouche CrN/CrAlN. Ils ont montré que le CrSiN possède le meilleur comportement à l'usure.

Aussi, les revêtements quaternaires possèdent des duretés élevées et une bonne stabilité thermique selon Chang et al [50]. Ces derniers ont déposé des films de CrAlSiN et TiAlSiN sur des outils de coupe de fraisage en carbure de tungstène. Ils ont montré que les revêtements CrAlSiN et TiAlSiN possèdent des duretés et des stabilités thermiques meilleures que celles de TiAlN. Ils ont aussi étudié le comportement à l'usure de ces revêtements. Les outils revêtus de CrAlSiN possèdent la plus longue durée de vie et la plus faible progression d'usure parmi tous les outils testés. À une vitesse de coupe élevée de 350 m/min, la durée de vie de l'outil protégé par CrAlSiN est respectivement 2.9, 4.2 et 9.5 fois plus importante que celle des outils revêtus de TiAlSiN, TiAlN et non revêtus. Yoo et al [51] ont déposé des revêtements durs de TiN, TiAlN et TiAlSiN sur des outils en acier (AISI H13). Des essais de corrosion ont été effectués à l'aide de tests électrochimiques dans une solution à 3.5% de NaCl à température ambiante. Les résultats ont montré que les films de TiAlSiN ont la meilleure résistance à la corrosion. Ils ont attribué ce bon comportement à l'ajout de Si qui diminue la taille des grains. Le comportement à la corrosion des systèmes quaternaires TiAlSiN et AlTiCrN a été comparé avec celui de CrAlSiN par Lukaszkowicz et al [52]. Ces deux films sont déposés sur l'acier X6CrNiMoTi17. Les tests de corrosion sont réalisés par polarisation potentiodynamique dans une solution de 1 mol/L de HCl. Ils ont constaté que la plus faible densité de courant de corrosion des revêtements étudiés est obtenue pour le revêtement CrAlSiN. Ceci est expliqué par la porosité relativement faible de ce revêtement. Le comportement à la corrosion des films de CrAlSiN a été étudié par Lin et al [53]. Ils ont vérifié que la structure du revêtement de CrAlSiN est dense avec des grains équiaxiaux. Par conséquent, l'effet de l'affinage du grain, résultant de l'addition de Si, était responsable de l'augmentation significative de la résistance à la corrosion du dépôt quaternaire.

Les multicouches ont aussi été étudiées par plusieurs chercheurs afin de déterminer leur influence sur les propriétés des outils de coupe. Warcholinski et Gilewicz [54] ont montré que la résistance à l'usure de multicouches CrN/CrCN est supérieure à celle des monocouches de CrN et CrCN. Tlili [55] a réalisé des revêtements multicouches Cr/CrN/CrAlN et CrN/CrAlN par pulvérisation magnétron RF. Il a montré que les revêtements multicouches ont un

coefficient de frottement plus faible que ceux des monocouches. En effet, les coefficients de frottement des films Cr, CrN et CrAlN valent respectivement 0.6, 0.58 et 0.55 tandis que celui de multicouche est 0.4. De plus, l'emploi d'un dépôt multicouche améliore la résistance à la corrosion. En effet, sa structure limite la formation de pores ce qui complique la pénétration des éléments corrosifs jusqu'au substrat [56]. Barshilia et al [15] ont montré que les multicouches de TiN/NbN ont une meilleure résistance à la corrosion par rapport à celle des monocouches de TiN et NbN.

III.3 Conclusion

L'application des couches minces dures à la surface des outils de coupe a été étudiée depuis de nombreuses années et est considérée comme la solution adéquate à l'amélioration de leur durée de vie. Plusieurs systèmes ont été développés tel que les systèmes binaires (CrN, TiN, TiC), les systèmes ternaires (CrAlN, CrVN, CrSiN, …) et les systèmes quaternaires (CrAlSiN, TiAlSiN, …). Aussi, la combinaison des propriétés de deux monocouches dans un système multicouches ou super-réseaux est une solution très efficace pour améliorer la résistance à la corrosion et à l'usure des outils de coupe.

Dans ce qui suit, nous résumons les résultats des études réalisées sur les systèmes Cr, CrN, CrAlN et oxydes que nous avons choisi d'étudier dans nos travaux de thèse.

IV. Revêtements de Cr, CrN, CrAlN et oxydes

IV.1 Revêtements de Cr

Le chrome est un élément chimique qui fait partie de la série des métaux de transition. Il a une résistance à la corrosion élevée. Il est aussi caractérisé par sa brillance après un polissage. Pour cela, il est utilisé pour des applications décoratives. Dans la métallurgie, il est utilisé comme un élément d'alliage comme dans le cas des aciers inoxydables et dans l'aluminium anodisé.

Notre choix s'est orienté vers le chrome pour être utilisé comme couche d'accrochage dans notre système multicouche. En effet, l'utilisation de dépôt comme sous-couche améliore fortement l'adhérence d'un système multicouche. En plus, elle permet d'améliorer les propriétés mécaniques, tribologiques et la résistance à la corrosion du revêtement multicouche. Dans ce qui suit sont présentés les résultats obtenus lors de l'application d'une sous-couche de chrome.

Singh et al [57] ont déposé des dépôts de NbN par pulvérisation réactive magnétron DC sur un substrat d'acier doux et un acier inoxydable. Ils ont montré que le revêtement est plus adhérent sur l'acier inoxydable que sur l'acier doux. Toutefois, lorsqu'ils ont réalisé une couche de Cr avec des épaisseurs de 2, 4 et 10 µm avant de déposer le NbN, les propriétés du revêtement obtenu sur l'acier doux sont meilleures que celles du revêtement NbN déposé sur l'acier inoxydable. Ils ont en effet observé une augmentation des charges critiques donc de l'adhérence du dépôt de NbN grâce à la présence d'une couche de Cr. De même, la sous-couche de Cr améliore la résistance à la corrosion. Enfin, ils ont montré que plus l'épaisseur de la sous-couche de Cr est importante, plus la résistance à la corrosion l'est également. Li et al [58] ont étudié l'effet d'une couche de Cr sur l'adhérence d'un dépôt de TiN déposé sur un acier inoxydable lors d'un test de rayure mono-passe à charge croissante (scratch-test). Pour le dépôt de TiN réalisé sans sous-couche de Cr, la fissuration apparaît pour une charge Lc_1 = 5.3 N et pour une charge L_{C2} = 15.8 N il y a délamination du dépôt. Lorsqu'ils ont appliqué une sous-couche de Cr, la fissuration ne commence qu'à une charge L_{C1} = 10.2 N et pour la charge maximale (30 N) le dépôt n'est pas totalement délaminé. Zhang et al [59] ont développé un concept qui permet d'évaluer l'adhérence des revêtements et leur dureté : L_{C1} représente la résistance à la fissuration initiale et (L_{C3}-L_{C1}) représente la résistance à la propagation des fissures. Ils ont défini un paramètre qui caractérise la résistance à la propagation de la fissure CPR (Crack Propagation Resistance) qui est défini comme suit :

$$CPR = L_{C1} (L_{C3}-L_{C1}) \qquad \text{(Eq. I.1)}$$

Avec L_{C1}= la charge sous laquelle la première fissure apparaître et L_{C3}= la charge provoquant le délaminage total du revêtement.

En utilisant cette formule pour les revêtements de TiN sans et avec sous-couche de Cr, ils ont constaté que la présence de la sous-couche de Cr augmente le CPR d'un facteur 4. Aussi, ils ont montré que la présence de la sous-couche de Cr améliore considérablement la résistance à la corrosion du revêtement de TiN. Sa présence réduit le courant de corrosion d'un facteur de 280 (de $3{,}1.10^{-6}$ A/cm^2 pour l'acier nu à $1{,}1.10^{-8}$ A/cm^2 pour l'acier revêtu avec une sous-couche de Cr). La figure I.11 montre l'amélioration de l'adhérence avec la déposition d'une sous-couche de Cr.

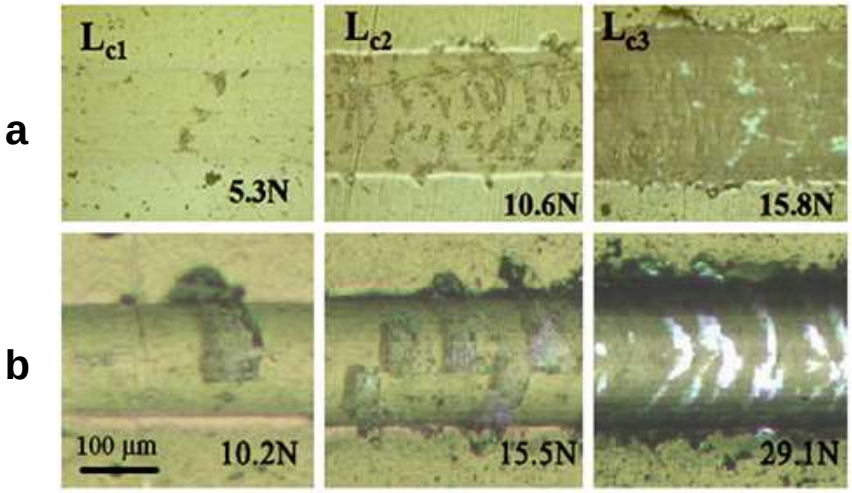


Figure I. 11. Traces du test de rayure mono-passe à charge croissante (scratch-test) des couples : (a) substrat/TiN et (b) substrat/Cr/TiN [58]

Bouzakis et al [60] ont étudié l'effet des sous-couches de Cr, Ti et W d'environ 200 nm d'épaisseur sur le revêtement de TiAlN déposé sur des plaquettes de carbure de tungstène en utilisant la technique HPPMS. Pour évaluer l'effet des sous-couches de Cr, Ti et W sur l'adhérence du revêtement, ils ont utilisé l'indentation Rockwell (HRC). Tous les substrats ont subi des opérations de micro-sablage afin d'améliorer l'adhérence des couches. Pour les dépôts réalisés avec une sous-couche de Cr il n'y a pas de signe de fissure ou de détachement apparus après les empreintes d'indentation ce qui indique la bonne adhérence des films de TiAlN réalisés. Cependant, pour les sous-couches de Ti et W des détachements de la couche ont été observés. Tang et al [61] ont réalisé des revêtements de TiC sur un acier inoxydable par pulvérisation magnétron. Ils ont déposé des sous-couches de Cr et Ti avec des épaisseurs de 50 et 500 nm. Ils ont observé que les revêtements avec des sous-couches ont un comportement plus stable au frottement et à l'usure que le revêtement réalisé sans sous-couche. Aussi, à cause de leur bonne dureté et de leur bonne adhérence les revêtements réalisés avec une sous-couche de Cr montrent de meilleures résistances à l'usure et au frottement que les revêtements réalisés avec une couche intermédiaire de Ti.

Hong et al [62] ont étudié l'effet d'une sous-couche de Cr sur les propriétés de dépôts de CrAlSiN. Ils ont réalisé des dépôts avec des sous-couches de Cr de différentes épaisseurs : 25, 60, 120, 150 et 230 nm. Ils ont montré que la dureté diminue en augmentant l'épaisseur de la sous-couche de Cr. Ils ont observé que l'effort correspondant à l'arrachement de la matière

(Lc_2) pendant le test de rayure mono-passe à charge croissante a augmenté de 30 N pour le revêtement réalisé sans sous-couche jusqu'à 50 N pour le revêtement réalisé avec une sous-couche de 60 nm de Cr. Par ailleurs, en augmentant l'épaisseur de la sous-couche de Cr, ils ont remarqué que la charge critique (Lc_2) diminue. Ils ont aussi observé que l'introduction d'une sous-couche de Cr de 60 nm d'épaisseur améliore significativement la résistance à l'usure et réduit le coefficient de frottement du revêtement de CrAlSiN.

Nous avons donc focalisé notre étude sur la couche de Cr en tant que sous-couche d'accrochage à cause des performances qui sont apportées par cette dernière. En effet, elle augmente l'adhérence. La résistance à l'usure et à la corrosion d'un système multicouches. Pour cela, nous avons choisi d'appliquer une sous-couche de Chrome dans notre système multicouches en tant que sous-couche d'accrochage. Dans la suite, nous allons présenter les résultats obtenus pour les dépôts de nitrures de chrome.

IV.2 Revêtements de CrN

L'étude des nitrures de chrome est intéressante puisqu'ils possèdent des propriétés mécaniques et tribologiques importantes en tant que revêtements de protection sur outils de coupe travaillant dans des conditions sévères : dureté importante même à haute température, conductivité électrique et thermique élevées, haut point de fusion…. Ils sont aussi utilisés pour la décoration (couleur attrayante). Leur utilisation s'étend jusqu'au circuit intégré où ils sont utilisés comme des barrières de diffusion.

Le système Cr-N présente deux phases :

- La phase cubique ou CrN qui cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (CFC),
- La phase hexagonale ou Cr_2N qui cristallise dans un réseau hexagonal.

La figure I.12 représente le diagramme de phases du système Cr-N en fonction du pourcentage atomique d'azote et de la température.

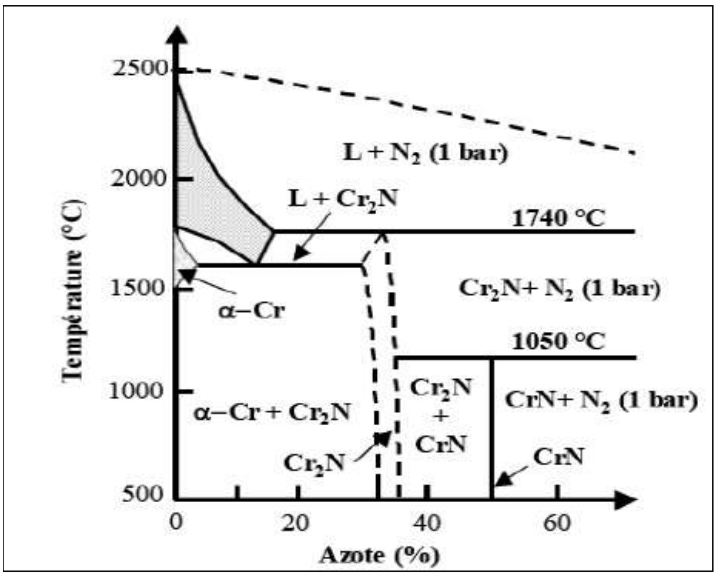


Figure I. 12. Diagramme de phase du système CrN en fonction du pourcentage d'azote et de la température [63]

En comparant les propriétés du chrome pur à celles du nitrure de chrome, on constate que l'incorporation d'azote les améliore. En effet, Cosset et al [64] qui ont dopé le chrome par de l'azote par pulvérisation cathodique magnétron, ont comparé les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion de Cr et CrN. Ils ont constaté que la dureté est améliorée de 3 à 6 fois et que la tenue à la corrosion est améliorée de 2 à 4 fois par rapport à celle du chrome pur. Aubert et Danroc [65] ont aussi montré que le dopage de chrome par l'azote a augmenté la dureté de <600 HV jusqu'à 3000 HV.

Généralement, les revêtements de CrN présentent un faible coefficient de frottement (entre 0.2 et 0.6) et dans certains cas, un meilleur comportement à l'usure que les revêtements de TiN. Fuentes et al [66] ont réalisé des dépôts de CrN avec trois procédés différents : arc cathodique, pulvérisation magnétron et faisceau d'électrons. Ils ont montré que les trois dépôts possèdent de bonnes propriétés tribologiques et ne présentent aucune rupture adhésive ou cohésive à cause de leur bonne adhérence. Ce bon comportement au frottement a été prouvé par d'autres études [53,54].

De même, il est très connu que le CrN a une bonne résistance à l'oxydation. En effet, à haute température un film protecteur d'oxyde de chrome, Cr_2O_3, se forme à la surface du dépôt de CrN et limite le phénomène de diffusion [67]. Milosev et al [68] ont suggéré qu'à haute température, l'oxydation de CrN se produit par le remplacement progressif d'azote par

l'oxygène. De même, Lai et Wu [69] ont étudié l'oxydation des dépôts de CrN sur un substrat de WC-Co. Les dépôts ont été recuits sous vide dans une atmosphère d'azote entre 700°C et 1150°C. Ils ont montré que le CrN se décompose dans un premier temps en Cr_2N à 1000°C et ensuite en Cr à 1150°C.

Nous venons de présenter l'intérêt de l'application d'une couche de CrN à la surface d'un substrat. Ce film améliore les propriétés mécaniques et tribologiques des outils de coupe. En plus, il possède un bon comportement à la corrosion à cause de sa structure dense. Dans nos travaux, la couche de nitrure de chrome va permettre d'avoir un gradient de propriétés entre la sous-couche d'accrochage de Cr et une couche ternaire de CrAlN que nous détaillons ci-après.

IV.3 Revêtements de CrAlN

L'intérêt de l'incorporation d'aluminium dans les revêtements de Cr-N est d'augmenter leur résistance à l'oxydation et à la corrosion. La spécificité de l'incorporation de l'aluminium dans le système binaire Cr-N est que la structure reste toujours cubique à faces centrées. En général, quand la concentration en aluminium dans la couche est inférieure à ≈ 70% at., la structure du revêtement est cubique à faces centrées (CFC) [70]. Au-delà de cette concentration, la structure devient hexagonale [61,62]. Cependant, l'ajout d'Al dans le système Cr-N provoque une diminution du paramètre de maille à cause de la substitution des atomes de Cr par ceux d'Al. La figure I.13 montre l'effet de l'incorporation d'Al dans le système binaire Cr-N.

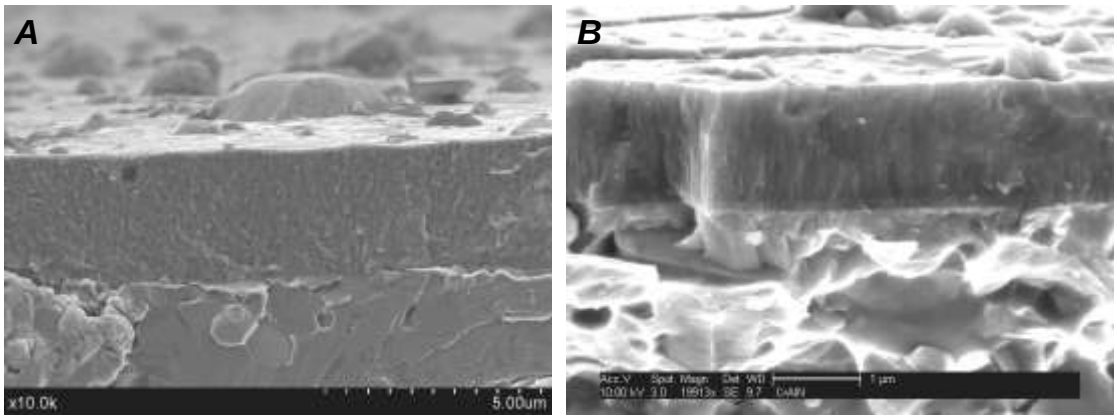


Figure I. 13. Effet de l'Al sur la microstructure de films de : (A) CrN et (B) CrAlN [5]

Ding et Zeng [71] ont déposé des couches de CrAlN par pulvérisation magnétron en faisant varier le rapport Al/Cr entre 0 et 0.6. Ils ont constaté la dureté de tous les revêtements de CrAlN est supérieure à celle des couches de CrN. Elle est de 18 GPa pour le CrN contre 30 GPa pour un rapport Al/Cr entre 0.4 et 0.5. De même, Wang et al [70] ont déposé des revêtements de CrAlN avec différents pourcentages atomiques d'Al par pulvérisation magnétron réactive. Ils ont montré que tous les dépôts réalisés ont une dureté plus importante que celle des films de CrN. La dureté de CrN est d'environ 14 GPa tandis que la dureté de CrAlN avec 23.6% at. d'Al est d'environ 23.2 GPa. Pour un taux de 48.4% at. d'Al la dureté est de 33.4 GPa ce qui représente presque deux fois celle de CrN.

Le CrAlN est également pour notre étude un matériau intéressant car il présente un bon comportement face à l'oxydation. Chim et al [48] ont étudié des dépôts de TiN, CrN, TiAlN et CrAlN avec des rapports Al/Ti et Al/Cr de 1. Les revêtements réalisés ont été recuits à différentes températures (entre 500 et 1000°C). L'incorporation d'Al dans les systèmes binaires CrN et TiN montre que la résistance à l'oxydation s'améliore. Cependant, le CrAlN a montré la meilleure résistance à l'oxydation. Le revêtement de TiAlN s'est oxydé à 600°C et sa dureté diminue significativement à 700°C. A 1000°C sa dureté est d'environ 4.34 GPa. Le CrAlN présente le plus faible taux d'oxygène à une température de 1000°C. Sa dureté est stable (entre 33 et 35 GPa) jusqu'à 800°C. Il a présenté la plus importante dureté à 1000°C (18.7 GPa). Lin et al [72] ont réalisé des revêtements de CrN et de CrAlN avec des pourcentages atomiques d'Al de 23% et 60%. Ils ont montré que l'ajout d'Al dans le système de Cr-N améliore la résistance à l'oxydation par la présence de la phase stable d'AlN et la formation d'une couche dense d'oxyde $(Cr, Al)_2O_3$. La figure I.14 représente l'évolution de la dureté des films de CrAlN en fonction de la température.

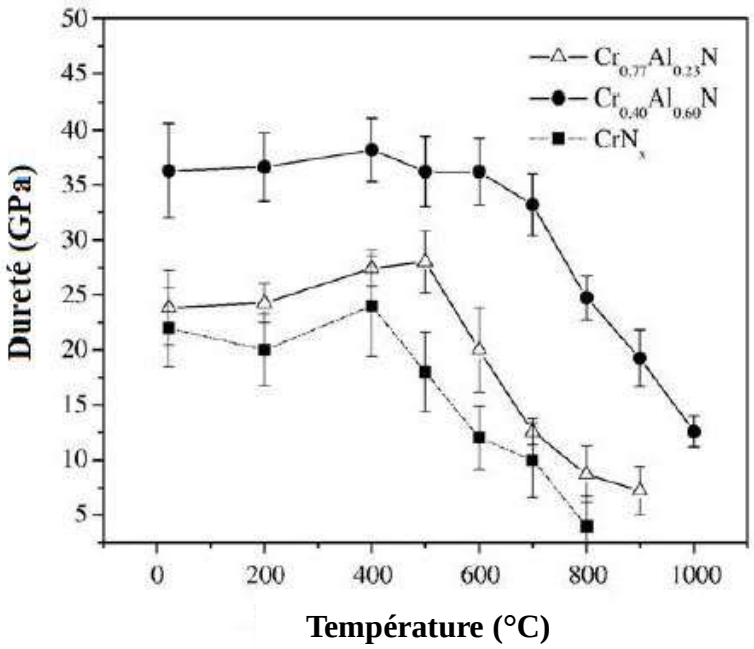


Figure I. 14. Dureté des films de CrN et CrAlN en fonction de la température [72]

De même les revêtements de CrAlN améliorent la résistance à l'usure. Mo et al [73] ont réalisé des dépôts de CrAlN et TiAlN par arc cathodique. Ils ont montré que le revêtement de CrAlN possède une meilleure résistance à l'usure que celle de TiAlN. Le taux d'usure de TiAlN est environ deux fois plus important que celui de CrAlN. Spain et al [74] ont étudié le comportement à l'usure de CrN, TiN, TiAlN et CrAlN. Ils ont observé que le taux d'usure de CrAlN est remarquable car il a été non mesurable et sa piste est non détectable sous une résolution de 10 nm par profilométrie optique.

Il est très connu que le CrN a un bon comportement à la corrosion. Mais l'incorporation d'Al dans ce système binaire améliore ce comportement. Barshilia et al [75] ont réalisé des dépôts de CrN et CrAlN par pulvérisation magnétron sur un acier doux. Ils ont montré que les deux dépôts améliorent le comportement à la corrosion du substrat. Cependant le CrAlN a une plus faible densité de courant de corrosion. Ils ont attribué cela à la structure dense de CrAlN. Aussi, cette bonne résistance à la corrosion est due à la formation d'une couche d'Al_2O_3 à la surface du dépôt qui la protège contre les attaques chimiques de corrosion. Ding et al [43] ont comparé le comportement à la corrosion de TiAlN et CrAlN. Ils ont observé que le CrAlN a une meilleure résistance à la corrosion par rapport au TiAlN. Selon eux, cela s'explique par la microstructure de CrN et TiN. Généralement, la structure de TiN déposé par PVD présente une structure colonnaire avec une porosité ouverte mais le CrN présente une structure plus

dense et plus fine que celle de TiN. En outre, le Cr est connu pour la formation d'une couche d'oxyde qui possède un bon comportement à la corrosion et à l'oxydation [76].

L'ajout d'Al dans le système binaire Cr-N lui apporte de meilleures propriétés. En effet, elle améliore ses propriétés mécaniques et tribologiques et surtout elle augmente sa résistance à la corrosion grâce à de sa structure dense et à sa faible taille de grains. De plus, ce dépôt possède une bonne stabilité thermique et chimique qui lui permet d'être un bon candidat pour la protection des outils de coupe. Dans nos travaux, cette couche est établie pour améliorer la résistance à la corrosion. Enfin, nous allons nous intéresser à l'application d'une faible couche superficielle (top layer) d'oxyde, qui devrait améliorer considérablement le comportement à la corrosion. Ainsi, nous présentons ci-dessous l'apport des couches d'oxydes sur les propriétés des systèmes multicouches.

VI.4. Les couches d'oxydes

VI.4.1 Généralités

L'oxyde est défini comme un composé chimique constitué d'oxygène et d'un autre élément moins électronégatif. Les dépôts d'oxydes sont largement utilisés pour les composants et les outils de coupe qui travaillent sous des conditions tribologiques sévères [77]. En raison des forces de liaison prédominantes des oxydes, ces dépôts présentent une bonne adhérence. Aussi, les oxydes possèdent une bonne résistance à l'abrasion à cause de la faible diminution de dureté à haute température.

Les films d'oxyde sont très performants à haute température mais leur dureté est faible. Ceci entraîne une défaillance lorsqu'ils sont appliqués en tant que revêtements individuels. Layyous et al [78] ont appliqué un dépôt d'Al_2O_3 sur un film de TiN pour éviter le problème d'oxydation à une température élevée. Mais les résultats n'ont pas été satisfaisants car l'oxyde a causé la diminution de la dureté globale. En se basant sur l'augmentation de la dureté en élaborant des super-réseaux [19], certains chercheurs ont proposé d'élaborer des films oxyde/oxyde pour augmenter la dureté. Cependant, l'augmentation de la dureté n'a pas été observée dans certains cas notamment pour le super-réseau Al_2O_3/ZrO_2 [79]. Ceci est expliqué soit par le fait que les modules de cisaillements des deux oxydes sont semblables, soit par la formation d'une phase amorphe. Chang et Yen [80] ont aussi étudié les propriétés de multicouches ZrO_2/Al_2O_3 en variant la température de dépôt (figure I.15). Ils ont constaté que la dureté maximale est de 7.2 GPa sous une température de 300°C. De même ils ont

observé que la multicouche de ZrO_2/Al_2O_3 possède un très bon comportement à la corrosion avec une résistance à la corrosion qui est 10 fois supérieure à celle de l'acier nu.

Récemment des super-réseaux de nitrure/oxyde avec des duretés importantes ont été élaborés avec succès. Les études ont montré que lorsque l'épaisseur des oxydes est réduite à 1 nm ils sont forcés de se cristalliser selon la maille du nitrure et ils ont une croissance épitaxique à partir des films de nitrure. De même ces super-réseaux présentent des duretés assez importantes qui peuvent atteindre 45 GPa. Cependant ces super-réseaux ont des temps de dépôt assez faibles. De nombreuses tentatives ont donc été réalisées pour augmenter le temps de dépôt de ces super-réseaux en utilisant la pulvérisation magnétron réactive. Des résultats satisfaisants ont été trouvés avec des duretés et un temps de dépôt importants. Ainsi, Yue et al [81] ont élaboré des films de VN/SiO_2 avec des épaisseurs de SiO_2 variant entre 0.45 et 1.70 nm. Ils ont montré que lorsque l'épaisseur de SiO_2 est inférieure à 1 nm, ce dernier se cristallise selon la matrice de VN et les deux couches présentent une croissance épitaxique. La dureté de ce super-réseau augmente alors jusqu'à 34 GPa. Li et al [82] ont élaboré des films de $TiAlN/SiO_2$ par pulvérisation magnétron réactive. Ils ont constaté que pour une épaisseur de 0.6 nm de SiO_2, la dureté est maximale et elle atteint 37 GPa. Cependant la variation de l'épaisseur de la couche de VN n'a pas d'effet sur les propriétés mécaniques et structurales du super-réseau. Il en a été de même pour des super-réseaux de ZrO_2/TiN avec variation de l'épaisseur de TiN [83].

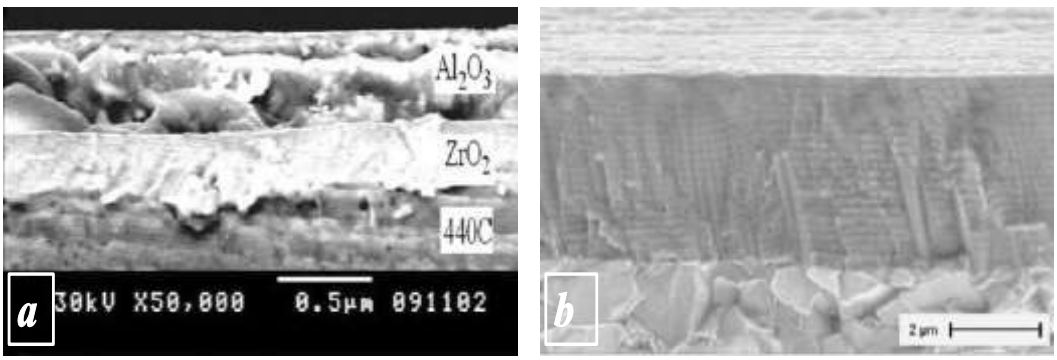


Figure I. 15. Images MEB de la section transversale de super-réseaux de : (a) ZrO_2/Al_2O_3 [80] ***et (b) TiAlN-Al_2O_3*** [84]

En ce qui concerne mes travaux de thèse, j'ai étudié l'influence d'une couche d'oxyde de faible épaisseur déposée au-dessus d'un revêtement multicouche (ie. en tant que « top layer »). Les résultats obtenus dans la littérature montrent que l'application de cette couche améliore fortement les propriétés du système multicouches global. Dans le paragraphe

suivant, nous allons donc nous intéresser aux oxydes de chrome qui ont été choisis pour être déposés en top layer du revêtement multicouche de Cr/CrN/CrAlN.

VI.4.2. Couches de Cr_2O_3

Le Cr_2O_3 correspond à la phase la plus stable des oxydes de chrome qui existe dans une large gamme de température et de pression [85]. Il présente plusieurs propriétés attrayantes telles qu'une dureté (29.5 GPa) et un point de fusion (à 2300°C) élevés. Il possède aussi un faible coefficient de frottement, une bonne résistance à l'usure et à l'oxydation à haute température [86]. Malgré sa nature isolante, le film de Cr_2O_3 peut présenter un comportement semi-conducteur de type P ou N selon les conditions de croissance. La confluence de toutes ces propriétés dans un seul matériau fait de Cr_2O_3 un matériau clé pour le développement d'une large gamme d'applications industrielles. Ce dépôt peut être élaboré à l'aide d'une grande variété de procédés chimiques et physiques tels que la CVD, la pulvérisation magnétron [87] et l'épitaxie par faisceau moléculaire [88].

Notre choix s'est orienté vers les oxydes de chrome car ils améliorent considérablement les propriétés mécaniques, tribologiques et la résistance à l'usure et à la corrosion. En effet, Celik et al [86] ont déposé une couche de Cr_2O_3 sur une couche de Mo et ont étudié son apport. Ils ont ainsi montré que le coefficient de frottement est pratiquement le même. Cependant, la multicouche Mo/Cr_2O_3 montre une meilleure résistance à l'usure que le dépôt monocouche de Mo. Bhushan et al [89] ont élaboré des couches d'oxyde de chrome sur une couche d'accrochage de Cr de 100 nm avec différentes épaisseurs (55, 100 et 200 nm) par pulvérisation réactive RF. Ils ont montré que les films présentent une bonne dureté qui varie de 15 à 29.5 GPa. Cependant la variation de l'épaisseur n'a pas une grande influence sur l'adhérence. Les essais d'usure ont montré que ces films ont une résistance à l'usure élevée malgré le fait que les oxydes n'améliorent pas de façon considérable le coefficient de frottement. Wang et al [90] ont élaboré des films de Cr_2O_3 avec pulvérisation magnétron. Ils ont fait varier la polarisation du substrat aux valeurs suivantes : -70, -85 et -120 V. Ils ont montré que la dureté des dépôts varie entre 17 et 21.5 GPa.

Afin d'améliorer les propriétés des oxydes de chrome, plusieurs chercheurs ont étudié l'effet de l'augmentation de la teneur en oxygène. Luo et al [91] ont élaboré des oxydes de chrome par pulvérisation magnétron RF en faisant varier le débit d'oxygène. Ils ont montré que lorsque le débit d'oxygène augmente de 2.3 à 3.22 sccm, la dureté augmente rapidement

de 8 à 30 GPa. Hones et al [92] ont élaboré des films de Cr_2O_3 par pulvérisation magnétron RF. Ils ont montré que la taille des grains des oxydes de chrome augmente linéairement avec la température de dépôt. Cependant avec l'augmentation du taux d'oxygène, la taille des grains augmente dans un premier temps pour ensuite demeurer constante pour un pourcentage de 20 % at. De même ils ont montré que la dureté dépend significativement du taux d'O_2 puisqu'elle atteint une valeur maximale de 31 GPa pour un taux d'oxygène entre 15 et 25 % at. Néanmoins, pour un taux d'O_2 de 30 % at. la dureté est très faible (2.5 GPa). Barshilia et al [93] ont étudié l'effet de la variation du débit d'oxygène (de 7 à 15 sccm) sur les propriétés d'oxyde de chrome. Ils ont observé que la meilleure dureté (22 GPa) est obtenue pour un débit d'oxygène de 9 sccm. En augmentant davantage le débit d'O_2 (à 15 sccm) la dureté diminue jusqu'à 7 GPa. Il a également été observé lors de cette étude que l'augmentation de la température de 400 à 500°C n'a pas une réelle influence sur la dureté. En augmentant la température à 600°C la dureté diminue à 14.5 GPa puis semble stagner même pour des températures de l'ordre de 800°C. L'évolution de la dureté en fonction de la température est représentée dans la figure I.16. Enfin, le film de Cr_2O_3 améliore le comportement à la corrosion d'un substrat. En effet une intensité de corrosion i_{corr} diminue de 16.71 µA/cm^2 pour l'acier jusqu'à 2.56 µA/cm^2 grâce à la couche d'oxyde. Liu et al [94] ont élaboré des films de Cr_2O_3 par plasma à décharge luminescente avec différents débits d'oxygène (5, 10, 15 et 20 sccm) au-dessus d'un film de chrome. Ils ont étudié la corrosion des revêtements avec polarisation potentiodynamique dans une solution aqueuse de NaCl à 3.5%. La densité de courant montre que l'application d'une couche mince sur l'acier inoxydable améliore fortement sa résistance à la corrosion. En effet, une intensité de corrosion i_{corr} diminue de 9.3 pour l'acier à 0.063 µA/cm^2 en déposant un film de chrome. Cependant, les films de Cr_2O_3 ont montré une résistance à la corrosion meilleure que celle du film de Cr. Notamment, le film d'oxyde obtenu à un débit d'O_2 de 10 sccm présente la meilleure résistance à la corrosion avec une intensité de corrosion de 0.0132 µA/cm^2. A bas débit d'oxygène de 5 sccm la structure observée est la moins poreuse alors que l'augmentation du débit d'oxygène à 15 et 20 sccm provoque une structure rugueuse avec des contraintes internes importantes. Ces défauts sont responsables de la diminution de l'intensité de corrosion i_{corr}. Le film obtenu avec 10 sccm d'oxygène possède une bonne dureté de 32 GPa et a permis d'améliorer la résistance à l'usure. En effet, le volume d'usure a diminué d'une façon significative de 3 mm^3 pour l'acier nu jusqu'à 1 mm^3 pour une charge de 2.8 N. Enfin, Ho et al [95] ont déposé des films de Cr_2O_3 sur une couche de CrN. Ils ont étudié l'adhérence des couches avec un test

d'indentation Rockwell. Le test n'a pas montré de fractures notables mais des fissures sont observables probablement dues à la dureté améliorée de Cr_2O_3. L'ajout d'une couche de Cr_2O_3 au-dessus de CrN a également permis d'abaisser le coefficient de frottement contre une bille de WC jusqu'à 0.26 (le coefficient de CrN est de 0.5).

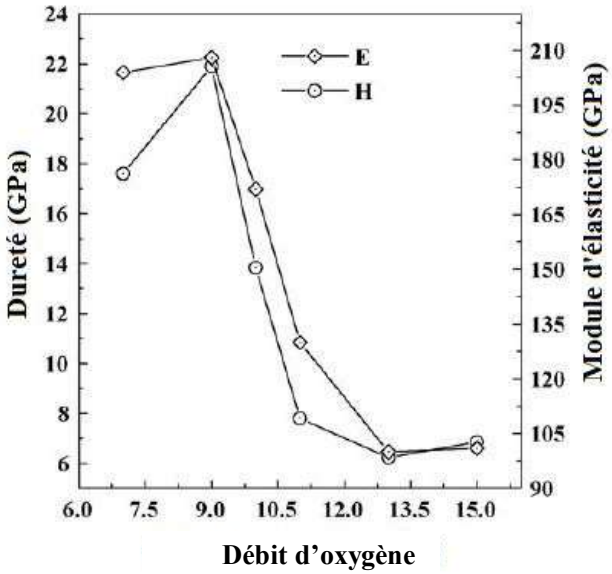


Figure I. 16. Effet du débit d'oxygène sur la dureté de films de Cr_2O_3 [95]

Dans ce paragraphe, nous avons démontré l'amélioration des propriétés des multicouches en déposant une couche superficielle de Cr_2O_3. L'application d'une faible couche d'oxyde de chrome au-dessus d'une multicouche améliore fortement son comportement à la corrosion, sa résistance à l'oxydation et à l'usure et ses propriétés mécaniques. Pour nos travaux, ce dépôt va être déposé comme couche superficielle au-dessus de la multicouches Cr/CrN/CrAlN et nous allons étudier l'influence de ce dépôt sur ses propriétés.

V. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons réalisé une synthèse bibliographique sur les revêtements utilisés dans différents secteurs industriels. Plusieurs systèmes ont été développés tels que les systèmes binaires, ternaires et quaternaires. Aussi, il existe plusieurs classes de revêtements telles que les monocouches, les multicouches, les nano-composites … . La littérature a montré que les revêtements multicouches ont de meilleures propriétés que les monocouches.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux dépôts de Cr comme sous-couche car ils améliorent considérablement l'adhérence du système multicouches. De plus, ils augmentent ses propriétés mécaniques, tribologiques et sa résistance à la corrosion. C'est pourquoi nous les étudierons dans notre travail de thèse. Le CrN est un dépôt très connu pour sa bonne résistance à l'oxydation et à l'usure et sa bonne dureté. Par ailleurs, grâce à une structure dense, il montre un bon comportement à la corrosion. Il nous est donc apparu intéressant de l'étudier également mais en multicouches avec le dépôt de CrAlN. En effet, au vu de la synthèse bibliographique, le CrAlN permet d'améliorer les caractéristiques du système Cr-N et d'augmenter la durée de vie des pièces revêtues. L'ajout d'Al au système binaire Cr-N améliore sa densité en diminuant la taille de ses grains ce qui provoque une meilleure dureté. De plus, cette densité de la structure de CrAlN améliore aussi son comportement à la corrosion. Enfin, des études ont récemment montré l'apport d'oxyde en « top layer » de couches de nitrures notamment pour des applications en corrosion. Nous nous sommes donc intéressés à l'oxyde de chrome qui, selon la bibliographie, améliore fortement les caractéristiques des films. En effet, les oxydes améliorent la résistance à l'oxydation et à la corrosion, la dureté et la résistance à l'usure. Ce qui nous permettra de vérifier à la fin de ces travaux de thèse l'influence d'une telle couche superficielle sur les propriétés d'une multicouches de Cr/CrN/CrAlN.

Dans le chapitre 2 sont présentées les techniques expérimentales que nous avons utilisées tout au long de nos travaux que ce soit pour l'élaboration des couches minces par PVD ou encore pour la caractérisation de leurs propriétés.

Chapitre II :

Méthodes expérimentales

I. Introduction

Dans ce chapitre on s'intéresse aux moyens expérimentaux utilisés lors de nos travaux. Il est composé de deux parties : l'une sera consacrée à la présentation du procédé de pulvérisation cathodique, la deuxième concernera la description des techniques expérimentales pour la caractérisation de nos couches minces.

II. Procédés de dépôt

II.1 Pulvérisation cathodique

Le principe fondamental de la pulvérisation cathodique est basé sur l'éjection d'atomes d'un matériau source sur un substrat sous l'effet d'atomes ionisés. Pour appliquer cette méthode, on doit créer une différence de potentiel entre deux électrodes dont l'anode contient le matériau à éjecter et la cathode contient le substrat d'où le nom de « pulvérisation cathodique ». Les atomes de la cible sont éjectés dans un gaz ionisé qui peut être inerte ou réactif. Le champ électrique conduit à l'ionisation du gaz introduit et ainsi il y a formation de plasma (appelé aussi « décharge luminescente ») qui constitue la base de la pulvérisation cathodique. Les particules pulvérisées sont diffusées dans l'enceinte et un certain nombre d'entre elles sont recueillies par le substrat. Le gaz utilisé pour la création du plasma est généralement de l'argon à cause de sa faible énergie d'ionisation facilitant ainsi l'amorçage du plasma. La figure II.1 représente le principe de la pulvérisation cathodique.

Il existe deux types de pulvérisation cathodique : simple et réactive. Dans le cas de la pulvérisation simple, l'atmosphère de décharge est chimiquement neutre. Puis nous injectons de l'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation réactive, on introduit un pourcentage de gaz réactif en plus de l'argon tel que l'oxygène ou l'azote par exemple.

Nous nous intéresserons particulièrement à la pulvérisation réactive dans la mesure où nos essais seront conduits sous une atmosphère d'argon et d'azote.

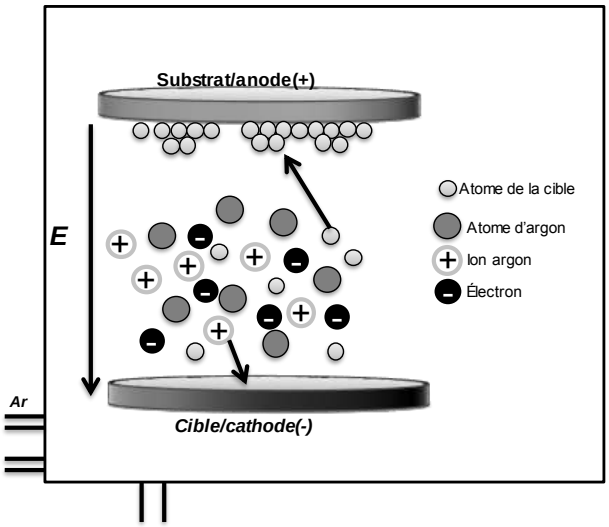


Figure II. 1. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

.

II.2 Pulvérisation réactive

Comme dit précédemment, la formation des couches minces par pulvérisation cathodique réactive consiste à introduire dans le plasma un gaz réactif tel que O_2, N_2, CH_4, afin de faire croître des oxydes, des nitrures ou des carbures. La collision entre les atomes réactifs et les électrons provoque la dissociation ($N_2 \rightarrow 2N$) ou l'ionisation ($CH_4 \rightarrow CH_4^+ + 2e^-$) du gaz réactif. Les espèces formées peuvent réagir avec n'importe quelle surface qui les rencontre. Aussi, les espèces poly-atomiques tel que le N_2 peuvent être dissociées par la collision avec les atomes de la cible pulvérisée. Elles sont ensuite déposées sur la surface réceptrice (ou substrat).

La formation d'un composé sur la surface de la cible est réalisée à des valeurs de pression partielle des gaz réactifs élevées ce qui provoque une diminution de la vitesse de dépôt. Généralement la pulvérisation du composé est très inférieure à celle du métal pur et c'est la raison principale de la diminution de la vitesse de dépôt. L'intérêt de la pulvérisation réactive réside dans sa facilité d'industrialisation et dans le fait que la composition de la cible est contrôlable.

Le type de gaz réactif a une influence sur la formation de la couche mince. Certains gaz sont plus réactifs pour le matériau de la cible que d'autres. En général, l'oxygène est plus « agressif » que l'azote. Un des paramètres les plus importants à contrôler dans les procédés

PVD est la pression partielle du gaz réactif qui est souvent liée à son débit. Il n'est pas difficile de maîtriser expérimentalement la pression partielle du gaz réactif au cours de la pulvérisation. La méthode la plus simple à utiliser est le contrôle de débit du gaz réactif dans la chambre de dépôts.

II.3 Principe de la pulvérisation magnétron

Cette méthode permet d'obtenir des taux de pulvérisation élevés avec des valeurs de pression très faibles. Le principe de base est de placer deux aimants de polarité inverse à l'arrière de la cible. Ces deux aimants vont créer un champ magnétique parallèle à la surface de la cible et perpendiculaire au champ électrique déjà crée. Les aimants imposent aux électrons de suivre une trajectoire hélicoïdale au voisinage de la cathode. Ainsi la probabilité de collision entre les atomes de gaz et les électrons est augmentée dans cette région. Donc, la probabilité de création des cations au voisinage de la cible augmente, tout comme le flux de pulvérisation de la cible et la vitesse de dépôt. De même, la pression de maintien du plasma est abaissée. La figure II.2 représente le principe de cette technique.

On utilise également la pulvérisation magnétron déséquilibrée en mode ouvert ou fermé. Concernant le mode ouvert, le champ magnétique est plus étroit et les lignes de champ s'étendent vers le substrat, ce qui permet d'augmenter son bombardement ionique.

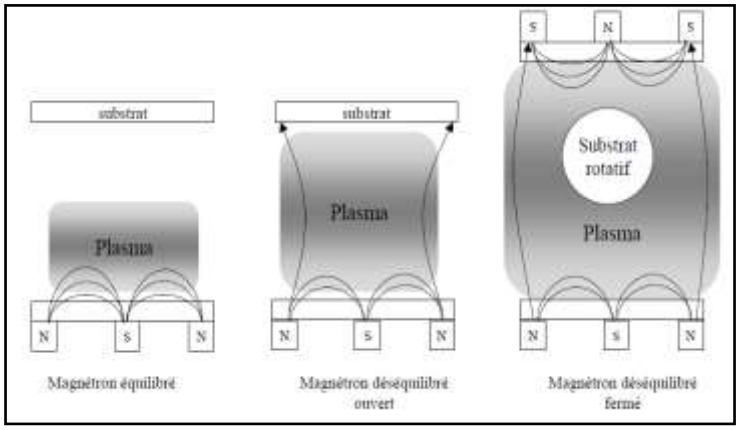


Figure II. 2. Configurations de la pulvérisation magnétron

II.4. Système de dépôts industriel

Dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé un système de pulvérisation magnétron réactive de marque « KENOSISTEC », modèle KS40V. Ce système utilise la technologie des dépôts PVD. La figure II.3 représente l'intérieur de l'enceinte et la figure II.4 montre les composantes de la machine. Elle est composée de deux parties : le système de pulvérisation et le panneau de commande. Ce système de pulvérisation est constitué d'un lot vertical dans lequel les substrats à revêtir sont placés à l'intérieur de l'enceinte sur un carrousel équipé d'un système planétaire pour la double rotation des substrats devant les cathodes magnétron (placées verticalement sur les parois de la chambre). On note que le carrousel peut tourner autour d'un axe vertical central. Il est constitué de huit porte-substrats. Chacun d'entre eux possède sa propre rotation (figure II.3). Cette double rotation assure une grande uniformité des dépôts.

Le carrousel est connecté à une alimentation électrique qui permet de nettoyer les substrats in situ, et d'être en mesure de faire des dépôts polarisés (i.e. par application d'une tension de polarisation DC au substrat). Le système est équipé de 4 cathodes magnétron (400 x 120) mm^2 et d'épaisseur 6 mm, situées sur les quatre faces de la chambre.

L'ensemble du système est contrôlé par un automate programmable via un opérateur machine. Toutes les données d'entrée (taux d'azote, taux d'argon, puissance de la cible etc) sont donc directement enregistrées dans le programme de la machine. Les étapes de dépôt sont entrées dans le système informatique. Lorsque la pression résiduelle est d'environ 10^{-6} mbar, on lance la séquence de dépôt souhaitée.

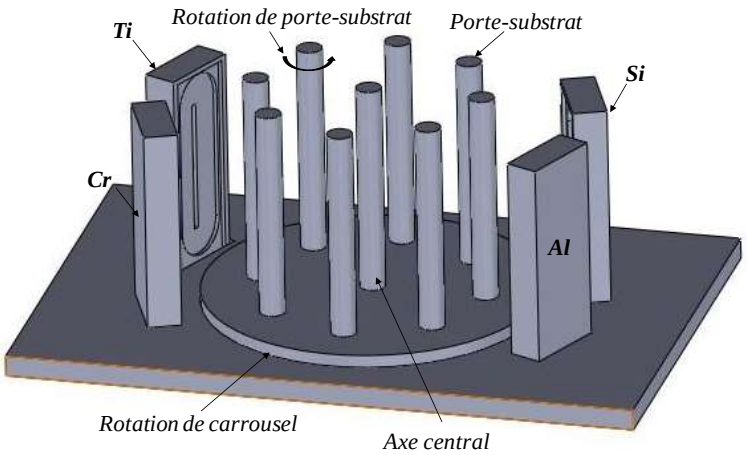


Figure II. 3. Vue intérieure de la chambre de dépôts



Figure II. 4. Système de dépôts industriel KENOSISTEC modèle KS40V

II.4.1 Système de pompage

Le système de pompage est constitué de deux pompes et trois vannes. Une pompe turbo-moléculaire de 1700 l/s et une pompe mécanique scroll de 30 mc/h. Ces deux pompes permettent d'atteindre un vide résiduel de 3.10^{-7} mbar. A l'intérieur de l'enceinte, une électrovanne automatisée permet de passer le relais à une pompe secondaire. Pour nos dépôts, nous avant choisi un vide de 2.10^{-5} mbar pour les dépôts réalisés sous une température de 300 °C. Ce vide est atteint après une durée de 7 heures ce qui nous a limité à un dépôt par jour. Pour les dépôts réalisés à la température ambiante nous avons choisi un vide de 10^{-6} mbar atteint en 5 heures.

II.4.2 Enceinte de dépôt

La chambre de dépôt est faite en acier inoxydable AISI 304. Elle contient plusieurs brides pour l'installation d'indicateurs visuels des jauges de pression et des outils de diagnostic. La chambre est semi-cylindrique avec un diamètre de 550 mm et une hauteur de 600 mm pour un volume de 370 l. La chambre contient 4 cibles. Sur la porte d'entrée il y a une cible d'aluminium et de silicium (figure II.3). La cathode d'aluminium travaille en pulvérisation DC (courant continu) et celle de silicium travaille en pulvérisation cathodique RF. Les deux autres cibles (de Cr et Ti) travaillent en pulvérisation DC. La porte est ouverte facilement par l'opérateur et permet l'accès aux cathodes pour le remplacement et le nettoyage des cibles. Devant chaque cible, il existe un écran qui empêche sa contamination et celle des autres cibles pendant le procédé de dépôt. Chaque cible est équipée de deux injecteurs de gaz situés sur le côté. Ceci permet d'augmenter l'uniformité des dépôts réalisés.

La distance entre le porte-substrats et les cibles est de 120 mm. L'enceinte est aussi équipée de deux systèmes de chauffage pouvant aller jusqu'à 400°C.

II.4.3 Partie commande

Toutes les fonctions du système sont contrôlées par un automate et exploitées par l'interface homme/machine. La machine est commandée par un PLC (Programmable logic controller) et contrôlée par un logiciel (Microsoft Access). Sur la page principale du logiciel on peut contrôler tous les paramètres d'entrée :

- Déroulement du cycle de pompage automatique qui est activé par la fermeture de la porte pour le changement des échantillons comprenant la gestion de toutes les vannes et toutes les pompes installées.
- Vérification de la pression présente dans l'enceinte de dépôt.
- Contrôle et réglage du débit de gaz injecté dans la chambre.
- Visualisation des quatre cathodes et de leur état de fonctionnement
- Introduction et contrôle de la température (à l'aide de deux thermocouples)
- Affichage des alarmes
- Enregistrement et stockage automatique de tous les paramètres de fonctionnement de la machine.

II.5. Protocole de nettoyage des substrats

II.5.1 Substrats

Les dépôts ont été réalisés sur différents substrats selon les caractérisations à effectuer. On a utilisé des substrats de silicium <100> polis deux faces (épaisseur de 370 µm ± 20 µm) afin de disposer de surfaces propres. La découpe du silicium a été réalisée minutieusement à l'aide d'une pointe diamant de façon à ce que l'on ne créé pas des substrats trop contraints avant dépôt. Les dépôts réalisés sur des substrats en silicium sont destinés, généralement, aux analyses physico-chimiques (composition chimique) et à la détermination des contraintes résiduelles. Les dimensions des échantillons de silicium découpés varient selon la caractérisation visée : pour la détermination des contraintes résiduelles nous avons utilisé des échantillons de (20x10) mm^2. Pour les autres caractérisations nous avons utilisé des échantillons de (10x10) mm^2.

On a également utilisé un substrat en acier rapide de nuance 90CrMoV8. Sa composition chimique est présentée dans le tableau II.1. Nous avons choisi cet acier car il est

très utilisé pour la fabrication des outils de coupe du bois, notamment pour les couteaux de déroulage. Les échantillons sont de dimension 20×20×4 mm^3 et ils serviront pour les tests tribologiques (tests d'usure), mécaniques (dureté, adhérence) et pour les tests en tribocorrosion. Avant dépôt, un polissage au papier abrasif (SiC, Ø800) a permis de donner aux échantillons une rugosité de surface R_a = 0,5 µm.

Tableau II.1 : *Composition de l'acier 90CrMoV8 (% at.)*

% C	% Cr	% Mn	% Si	% V	% Mo	% Fe
0.5	8	0.5	1	0.5	1.5	88

II.5.2 Nettoyage des substrats

Une séquence de nettoyage peut être divisée en deux étapes principales résumées ci-dessous :

- Nettoyage ex situ
- Nettoyage in situ

Nettoyage ex situ

Les différents substrats sont nettoyés de la même façon. Une succession de passages dans des bains de solvant permet d'éliminer toutes les impuretés qu'elles soient de nature organique (résine, graisses, hydrocarbures, …) ou bien solide (poussière, morceaux de silicium…). En effet, toute impureté se trouvant à la surface de l'échantillon peut générer une mauvaise adhérence du film, des contraintes interfaciales etc. Les échantillons sont nettoyés dans des bains d'acétone pure (99,5%) et d'éthanol (99,5%). Toutes les séquences ont été effectuées dans un bac à ultrasons pendant cinq minutes. Entre chaque bain, les échantillons ont été rincés dans de l'eau distillée. Les échantillons nettoyés sont ensuite stockés dans des boîtes spécifiques contenant de l'éthanol (pureté de 99,5%) absolu jusqu'à leur chargement dans l'enceinte.

Nettoyage in situ (ou « etching »)

Ce type de nettoyage consiste à bombarder le substrat et la cible par des ions argon Ar^+ pour enlever les nitrures et les oxydes formés lors de dépôts précédents ou lors de l'ouverture de l'enceinte pour le chargement de nouveaux substrats. Il permet aussi au substrat de créer des sites d'accrochage ou de nucléation pour le futur revêtement. Le tableau II.2 résume les conditions expérimentales de nettoyage du substrat.

Tableau II.2 : *Conditions expérimentales de nettoyage du substrat*

Gaz	***Pression (10^{-5} mbar)***	***Débit (sccm)***	***Tension de polarisation du substrat (V)***	***Temps (min)***
Argon	5	150	-700	5

Dans la suite, nous allons présenter les différentes techniques de caractérisation des couches minces que nous allons utiliser pour déterminer les propriétés de nos films.

III. Techniques de caractérisation des couches minces

III.1. Caractérisations physico-chimiques

III.1.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'étudier la cristallographie des couches minces et d'identifier la structure cristalline des phases formées dans le film. Les diffractogrammes obtenus renseignent sur l'orientation des grains, leur taille, leurs défauts ainsi que leur état de contraintes résiduelles.

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation très utilisée en science des matériaux. Elle est basée sur le phénomène de diffraction d'un rayonnement électromagnétique sur les plans cristallins d'un matériau. L'arrangement des atomes dans un réseau cristallin est régulier et périodique. La distance inter-réticulaire est la distance entre les plans atomiques d'une famille de plans (hkl).

Lorsqu'un faisceau de rayons X interagit avec un solide, il n'y a diffraction que si les atomes de ce solide sont ordonnés (figure II.5). Une partie du faisceau incident est diffractée par les atomes sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Pour être diffracté, le faisceau doit posséder une longueur d'onde de l'ordre de grandeur des distances inter-réticulaires, d'où le recours aux rayonnements X. La diffraction ne concerne que les matériaux cristallisés, ainsi, toute phase amorphe ne pourra pas être détectée. Cette technique permet d'accéder à diverses informations relatives à la structure cristallographique d'un matériau, l'orientation des grains, leur taille moyenne, leur état de contrainte etc.

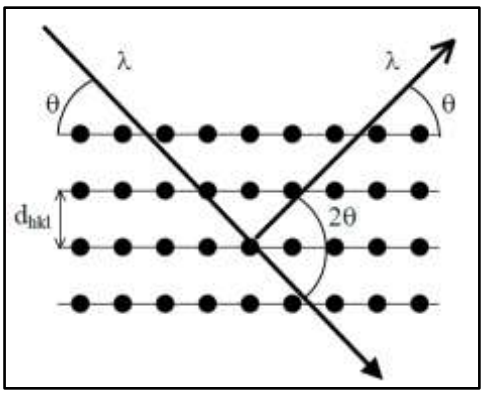


Figure II. 5. Principe de la diffraction des rayons X

La distance inter-réticulaire des plans {hkl} est reliée à une position 2θ de la raie de diffraction par l'intermédiaire de la loi de Bragg donnée par l'équation II.1:

$$2\, d_{hkl} \sin\theta = n\, \lambda \qquad (II.1)$$

Avec

d_{hkl} (nm): distance inter-réticulaire des plans h, k, l.

θ (°): angle d'incidence

n : ordre de diffraction

λ (nm) : longueur d'onde du rayonnement

La mesure consiste à l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre le rayon incident et la normale à l'échantillon. En diffraction X, la configuration de Bragg-Brentano (θ-2θ) (figure II.6) est largement utilisée. Dans cette configuration l'angle d'incidence θ qui sépare le faisceau incident des rayons X et la surface de l'échantillon est égal à l'angle de mesure entre le détecteur et la surface de l'échantillon. Cela signifie que les plans qui sont dans la situation de réflexion de Bragg sont toujours parallèles à la surface.

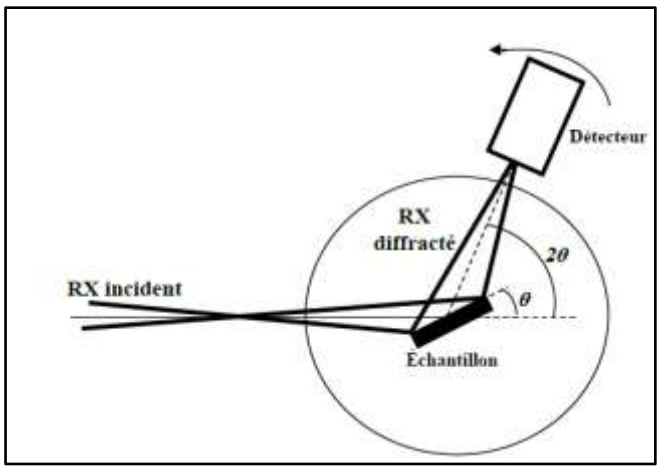


Figure II. 6. Configuration Bragg-Brentano [46]

Dans nos travaux on a utilisé un diffractomètre INEL à détecteur courbe de type CPS 120 équipé d'une anticathode de cobalt. La longueur d'onde du rayonnement est λ = 0,178897 nm et nous avons utilisé une tension U = 25 kV et une intensité I = 25 mA. La durée de chaque essai est de 20 min. L'angle d'incidence du faisceau incident est de 5°. La détermination des pics de diffraction est effectuée grâce à la base de données constituée des Fiches ICDD (International Center of Diffraction Data). Cette technique nous a permis de déterminer la structure des couches et les positions des pics observés.

III.1.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) exploite les effets des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons accéléré sous haute tension est focalisé et bombarde la surface d'un échantillon [46]. Cette technique est basée sur l'interaction Rayonnement/Matière. Lorsqu'un faisceau d'électrons est accéléré sous haute tension, il bombarde la surface d'un échantillon. Cette dernière réagit en émettant en retour une série de particules et d'ondes. Ces particules peuvent être (figure II.7) :

- Des électrons secondaires
- Des électrons rétrodiffusés
- Des électrons Auger
- Des photons de différents niveaux d'énergie (X, visible)

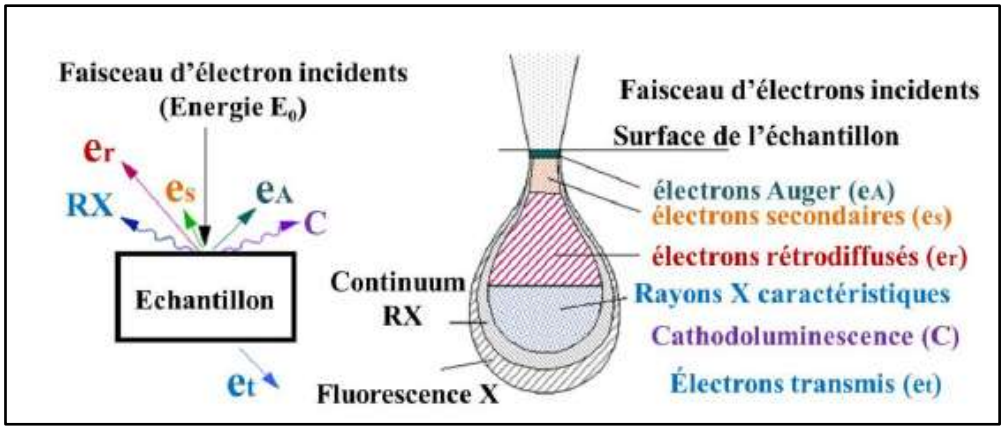


Figure II. 7. Réponse suite à l'interaction d'un faisceau d'électron avec la surface d'un échantillon [47]

Différents modes d'imagerie peuvent être générés selon le choix des espèces détectées. En général, les électrons secondaires et rétrodiffusés représentent la majorité des espèces émises. Les électrons secondaires sont des espèces de faible énergie qui sont issus de l'interaction entre le faisceau d'électrons primaire et le nuage électronique d'un atome. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons de plus haute énergie. Ils résultent d'une diffusion vers l'arrière lorsqu'un électron primaire passe très près du noyau d'un atome. Le MEB nécessite de travailler sous un vide secondaire de 10^{-5} à 10^{-6} mbar. Il a généralement une capacité de grossissement de 10 à 100 000 fois.

Le faisceau d'électrons est généré par un canon à électrons (filament de tungstène), puis il est focalisé par une série de lentilles électromagnétiques. Le faisceau est dévié par un système de balayage constitué d'un diaphragme et de deux bobines déflectrices. Le faisceau d'énergie E_0 entre dans la chambre d'analyse et fait le balayage de la surface de l'échantillon. Le détecteur d'électrons secondaires capte les électrons issus de l'ionisation par le faisceau incident d'atomes situés immédiatement sous la surface. Ces électrons sont de faible énergie et ils renseignent sur le relief de l'échantillon. Le détecteur d'électrons rétrodiffusés identifie les électrons du faisceau incident renvoyés élastiquement par les atomes situés dans le haut du volume d'interaction et qui sont de forte énergie ($E \approx E_0$).

La microscopie électronique à balayage est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la morphologie de surface des films minces ou en coupe transverse (figure II.8) et pour mesurer leur épaisseur. Ces observations apportent aussi des compléments d'informations sur le mode de croissance des couches.

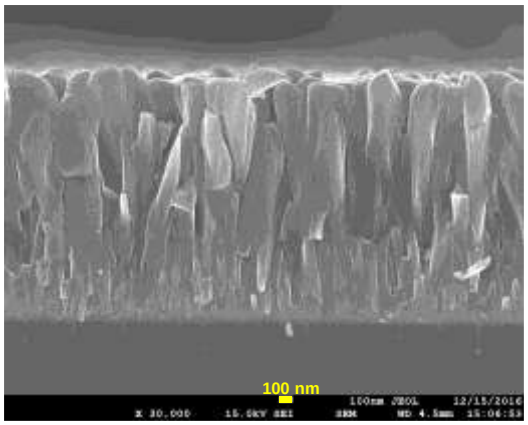


Figure II. 8. Exemple d'image MEB en coupe transverse d'une couche mince de CrAlN sur un substrat en silicium

Le MEB « Jeol-JSM 5900LV » du LaBoMaP nous a permis de réaliser des observations surfaciques (morphologie) et en coupe transverse des couches obtenues par PVD sur les substrats en silicium. Des mesures d'épaisseur ont été réalisées en prenant des images des coupes transversales des couches.

En outre, un MEB-FEG à haute résolution « JEOL JSM 7610F » a été utilisé pour observer les sections transversales et les morphologies de surface avec des grossissements de 30 000 et 50 000 fois. Il nous a permis d'obtenir des résolutions de l'ordre d'une dizaine de nanomètres.

III.1.3. Microanalyse X

Les atomes de l'échantillon sont ionisés par le choc avec les électrons générés au sein du microscope. Ainsi, leur état devient excité et ils éjectent des électrons en général de valence. Ces derniers sont dits électrons secondaires. Après cette excitation les atomes de l'échantillon retournent à leur état d'équilibre. Ce phénomène génère l'émission de rayons X. Le MEB est équipé d'un détecteur de rayons X qui permet de capter les photons qui sont diffusés par le faisceau d'électrons primaire. Il permet de fournir des informations sur la composition chimique d'un objet solide. Ce détecteur permet de déterminer l'énergie des photons qu'il reçoit. Généralement la courbe d'énergie de photons en fonction du nombre de photons reçus est présentée.

On distingue deux types de détecteurs de rayons X : en dispersion d'énergie EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) et en dispersion de longueur d'onde WDS (Wavelength

Dispersive Spectroscopy). Les détecteurs EDS sont composés par une partie active en silicium. Les électrons migrent vers l'anode sous l'effet de la polarisation du détecteur. Ainsi le courant crée est enregistré. Ce dernier est proportionnel à l'énergie des photons X. Ainsi, les transitions radiatives de chaque élément sont identifiées par les pics du spectre.

La WDS est plus complexe que l'EDS. Les différents rayonnements X émis par les atomes de l'échantillon sont séparés par un cristal monochromateur en exploitant la loi de Bragg. L'obtention d'un spectre complet nécessite de déterminer tous les angles θ. Par conséquent, l'ensemble cristal-détecteur doit être déplacé avec une haute précision. Pour une longueur d'onde bien déterminée, l'intensité du rayonnement est déterminée par un compteur proportionnel au flux gazeux.

Ces deux détecteurs couplés au MEB permettent de réaliser des analyses chimiques, qualitatives et quantitatives. La pénétration de l'onde varie selon l'énergie du faisceau d'électrons et la densité du matériau analysé. Ces détecteurs sont généralement positionnés de façon à ce que le nombre des photons X émis lors du changement de niveau d'énergie d'électrons soit maximum.

Dans notre étude, nous avons utilisé des détecteurs EDS et WDS (Oxford INCA-act) couplés au MEB (Jeol-JSM 5900 LV) du LaboMaP de Cluny. Ils nous ont permis de réaliser des analyses chimiques, quantitatives et qualitatives de la surface avec une pénétration d'environ 1 µm.

III.1.4 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) permet de caractériser la surface de matériaux à l'échelle nanométrique. Son principe est de balayer la surface d'un échantillon pour obtenir une image en 3D avec une résolution qui varie de quelques microns à quelques nanomètres. Les principaux éléments de la microscopie à force atomique sont (figure II.9) :

- Un support pour l'échantillon qui permet de le fixer et d'obtenir une surface plane
- Un levier (ou « cantilever » en anglais) qui est en mouvement au-dessus de l'échantillon. La déformation du levier dépend des forces appliquées par l'échantillon.
- La pointe, l'élément le plus important de la microscopie à force atomique. Elle est attachée au levier. Elle peut avoir une forme arrondie ou pyramidale.
- Un rayon laser qui détecte la déformation du levier.

- Un système de déplacement ou de balayage. Il permet le mouvement du porte-échantillons suivant les directions x et y pour sonder la surface. Après, afin de garder une force constante, il permet d'ajuster la hauteur z.

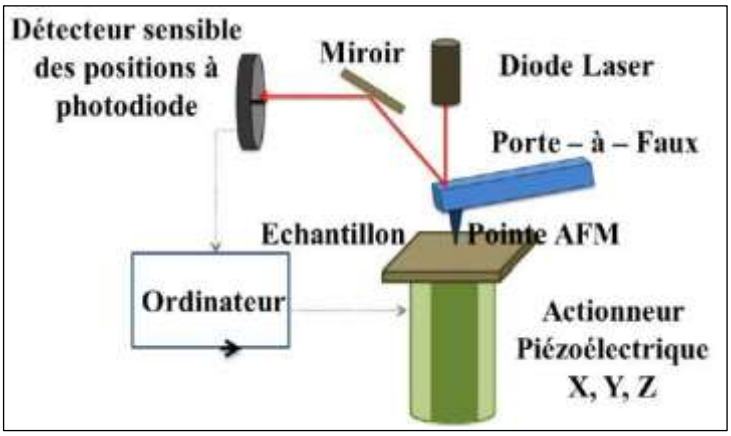


Figure II. 9. Schéma de principe de fonctionnement de l'AFM [47]

Le principe de fonctionnement de l'AFM est d'imager la surface d'un échantillon par la détermination des forces d'interaction qui s'établissent entre les atomes de la surface et ceux de la pointe. Ces forces sont de nature électromagnétique. Elles peuvent être des forces répulsives, de Van der Waals, électrostatiques et magnétiques.

Le levier est généralement recouvert d'une couche conductrice. Ce levier a un de ses côtés attaché à la pointe de quelques micromètres de longueur. La surface de l'échantillon à analyser est approchée à quelques nanomètres de la pointe. Ceci engendre une déflexion du levier par les forces mises en jeux (contactes, répulsives, etc). Cette déflexion sera déterminée à l'aide d'un rayon laser. En effet, un faisceau très fin arrive sur le levier et est réfléchi sur un miroir via des photo-détecteurs qui détectent le signal lumineux.

Il existe trois principaux modes de fonctionnement en AFM : mode contact, mode non contact et mode de contact intermittent.

Mode contact : dans ce mode la distance entre la pointe du levier et la surface de l'échantillon est très faible (généralement de quelques Angströms). Dans ce cas les forces de contact sont des forces répulsives.

Mode non contact : les distances entre la pointe du levier et la surface de l'échantillon est importante par rapport à celle du mode contact. Elle varie entre 1 et 100 nm. Dans ce cas les forces sont généralement attractives (Van der Waals, électrostatiques, magnétiques, etc).

Mode intermittent (ou « tapping mode ») : ce mode est une combinaison entre le mode contact et le mode non-contact. La distance entre la pointe et la surface de l'échantillon est entre 0.3 et 100 nm. La figure II.10 montre les images 2D et 3D de la surface d'un film de CrN.

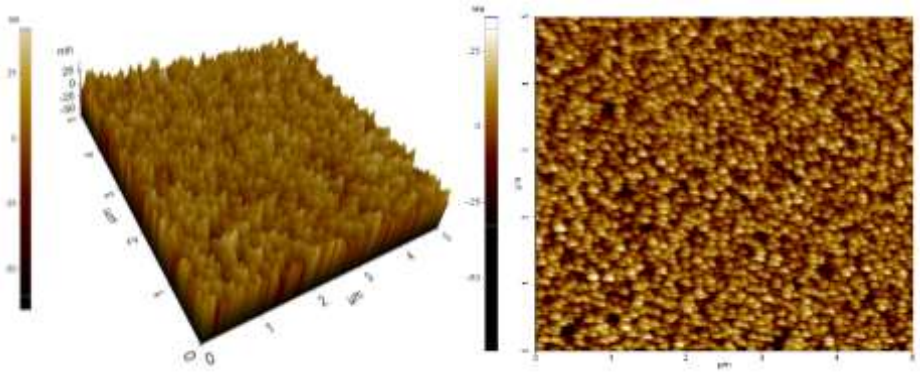


Figure II. 10. Exemple d'image 3D et 2D par AFM (5x5) µm2 de la surface de l'un de nos films de CrN

Dans le cadre de nos travaux, des images (5x5 μm^2) de la surface de nos échantillons ont été réalisées en utilisant un AFM (XE Park 70 de technopole Sidi-Thabet à Tunis). Les essais se sont faits dans les conditions ambiantes du laboratoire. Le rayon de la pointe est de l'ordre de 50 nm. Le mode utilisé pour tous les essais est le mode contact. A l'aide du logiciel Gwyddion (logiciel de traitement d'images), nous avons utilisé des images 2D d'AFM pour déterminer la rugosité et la taille des grains des différents films élaborés.

III.1.5 Profilométrie optique

Le profilomètre optique est un appareil qui permet généralement de déterminer les paramètres de rugosité d'une surface donnée et d'établir sa cartographie en 2D et 3D. Pour observer et analyser de façon approfondie la surface des échantillons, le profilomètre optique analyse les surfaces sans contact, à 3 dimensions (x, y, z) ; où x et y régissent le plan d'observation et z l'écart entre le capteur et le plan (x, y). Deux modes de fonctionnement sont disponibles : PSI (Phase Shift Interference) et VSI (Vertical Shift Interference).

Le mode PSI est utilisé pour améliorer l'analyse de surface lisse ou quasiment lisse. Son mode opératoire est basé sur l'intégration de la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la hauteur z. Un faisceau de lumière blanche passe à travers quelques lentilles permettant

de focaliser (condenser) le faisceau. Puis il arrive sur une lame séparatrice qui va envoyer une partie directement sur le capteur et l'autre partie de la lumière sur l'objectif du microscope. La portion arrivée sur l'objectif va passer à son tour par un interféromètre avant d'être réfléchie sur la surface test. Ainsi les deux faisceaux de lumière vont se retrouver sur le capteur avec un décalage qui va former des franges d'interférences. Ces franges sont nécessaires pour une bonne analyse de l'échantillon (figure II.11.a).

Typiquement, le mode VSI sert à analyser des surfaces à forte rugosité. Il est basé sur l'interférométrie en lumière blanche à balayage vertical. Le principe de fonctionnement est que la lumière est réfléchie sur l'échantillon pour produire des franges d'interférences. Plus les franges sont nettes, meilleur est le focus. De plus, dans ce mode, la lumière est filtrée à densité neutre. Durant la mesure, l'objectif interférométrique bouge verticalement, scannant la surface à différentes hauteurs. Ainsi, plus la rugosité est grande, plus le débattement vertical est important. Dans nos travaux nous avons utilisé le mode VSI. La figure suivante présente le profilomètre VEECO Wyko NT-1100 disponible au LaBoMaP (figure II.11.b).

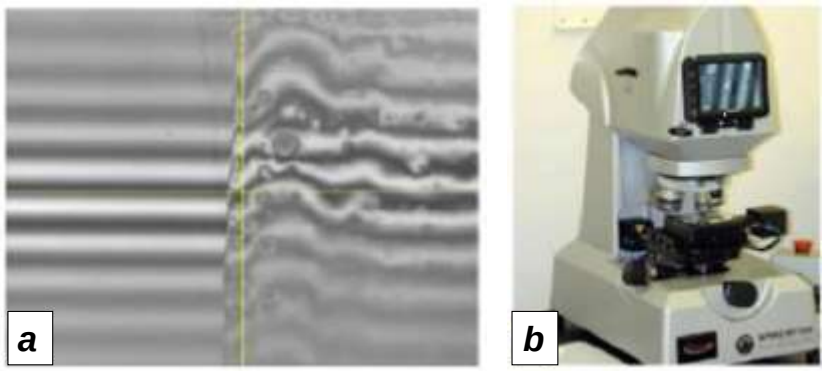


Figure II. 11. (a) Franges d'interférences.et (b) Profilomètre optique VEECO Wyko NT-1100

Nous avons utilisé le profilomètre optique en mode VSI. Nous avons choisi deux objectifs (0.5 et 1) pour scanner les surfaces étudiées. Cet appareil nous a permis de déterminer :

- L'épaisseur des films par le calcul de la différence entre la surface du dépôt et la surface du substrat (Figure II.12).
- Les valeurs moyennes des paramètres de rugosité

- Les rayons de courbure des substrats avant et après dépôt qui sont exploités pour le calcul des contraintes résiduelles
- Les dimensions des traces d'endommagements (profondeur et largeur) qui sont obtenues suite aux tests de frottement.

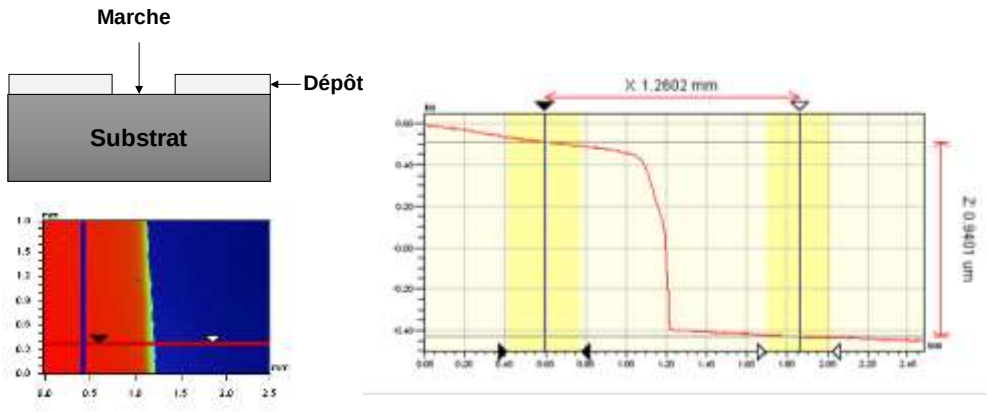


Figure II. 12. Mesure de l'épaisseur des dépôts par profilomètre optique

III.2. Techniques de caractérisations mécaniques
III.2.1 Contraintes résiduelles
III.2.1.1 Origine des contraintes résiduelles

En général, la plupart des revêtements présentent des contraintes internes, qui dépendent d'une part du procédé d'élaboration, et d'autre part des différences de propriétés entre le revêtement et son substrat. Les dépôts obtenus par PVD ne transigent pas à la règle, et l'apparition de contraintes de compression et de traction est généralement observée [96]. L'équilibre des forces est maintenu par des contraintes de traction dans le substrat. L'introduction de tels niveaux de contraintes dans les revêtements affecte directement les propriétés comme l'adhérence, la dureté ou la résistance à l'usure. Les contraintes internes peuvent se décomposer en trois termes :

$$\sigma = \sigma_t + \sigma_{int} + \sigma_S \qquad (II.2)$$

σ : contrainte totale

σ_t : contrainte thermique

σ_{int} : contrainte intrinsèque

σ_S : contrainte de structure (négligeable dans notre cas)

III.2.1.2 Contraintes thermiques

Pendant la phase de refroidissement de la pièce revêtue et à cause de la différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat (α_s) et le film déposé (α_f), une déformation bi-axiale apparaît à une température supérieure ou inférieure à celle du substrat. La déformation thermique créée est :

$$\varepsilon_s = \alpha_s \Delta T \qquad (II.3)$$

$$\varepsilon_d = \alpha_d \Delta T \qquad (II.4)$$

Dans la plupart des dépôts PVD cette contrainte est de compression. Ainsi, elle permet au dépôt de supporter des sollicitations de traction sévères en service.

Han et al [97] ont proposé l'équation suivante pour déterminer la valeur de la contrainte thermique :

$$\sigma_S = \frac{(\alpha_d - \alpha_s)\Delta T}{\left[\frac{\nu_d - 1}{E_d}\right] + \left[\frac{h_d(\nu_d - 1)}{h_s E_s}\right]} \qquad (II.5)$$

Les indices d et s désignent respectivement dépôt et substrat, α est le coefficient de dilatation thermique, ΔT désigne la différence entre la température de dépôt et la température ambiante, ν est le coefficient de Poisson, E est le module de Young et h désigne l'épaisseur.

III.2.1.3 Contrainte intrinsèque

L'importance des contraintes intrinsèques dans les films PVD est liée à leur microstructure [98] (morphologie, texture, taille des grains). La présence de défauts de croissance et la migration d'atomes induisent une variation de volume locale qui provoque des contraintes de compression. Les contraintes résiduelles des films de CrN varient entre -1 et -8 GPa [97,99] tandis que leurs contraintes thermiques sont d'environ 0.3 GPa.

Knotek et al [100] ont proposé un modèle de croissance de dépôts de TiN synthétisés par PVD. Ce modèle comporte trois phases. Dans la première phase il y a une agglomération des constituants du dépôt à la surface de la pièce à revêtir selon une croissance classique. Dans la deuxième phase, les atomes sont dotés d'une énergie cinétique sous l'effet de la différence de potentiel appliquée entre la cathode et l'anode. Ces atomes peuvent occupés des

sites interstitiels trop petits pour eux. De même, les gaz réactifs tels que l'argon et l'azote peuvent aussi s'implanter dans les sites interstitiels. Dans la troisième phase, la structure obtenue en seconde phase très dense va ralentir la croissance latérale du film. Cependant, elle va favoriser la croissance normale. La réorganisation des atomes dans le réseau favorise la formation de contraintes en compression dans le film parallèlement à la surface du substrat. La figure II.13 résume les trois phases de ce modèle qui peut être applicable aux couches de CrN où la formation des contraintes de compression est également observée [101].

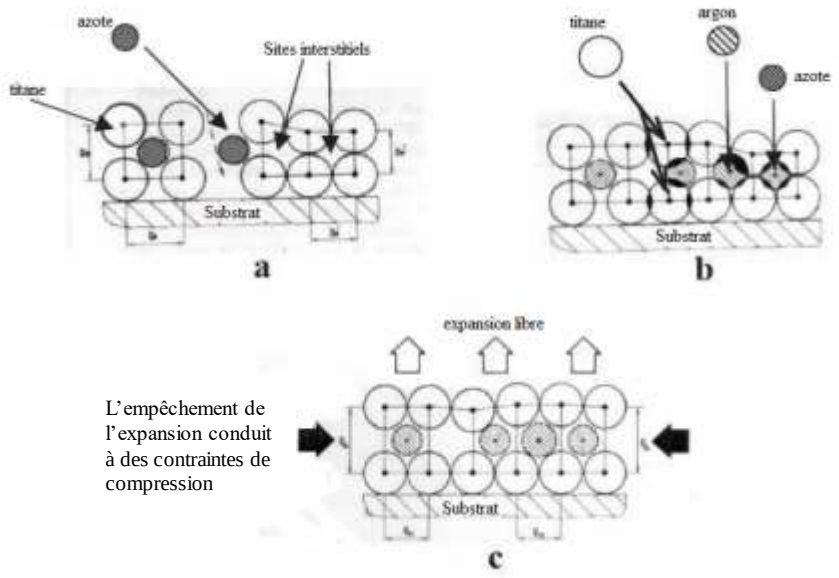


Figure II. 13. Modèle de Knotek [100] ***des origines des contraintes intrinsèques de compression***

Hoffman et al [102] ont également proposé un modèle appelé modèle de relaxation aux joints de grains. Pendant la formation de la couche mince, les nouveaux atomes déposés sont attirés entre eux. Ainsi, il y a un phénomène de coalescence de grains. Les forces d'attraction conduisent à une déformation élastique des joints des grains appelée « relaxation ». Cette déformation est équilibrée par des forces de tension générées par les forces d'adhésion au substrat. Hoffman a relié l'énergie de déformation inter-granulaire à la différence entre l'énergie de surface des grains et l'énergie moyenne au niveau des joints de grain. Alors, il a exprimé la contrainte sous la forme suivante :

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu}\frac{\Delta}{D_{col}} \qquad (II.6)$$

Où E est le module d'Young, ν est le coefficient de Poisson, Δ est la distance de relaxation, D_{col} est la dimension moyenne latérale des grains colonnaires à la fin de la croissance et $\frac{E}{1-\nu}$ représente le module biaxial du film. Nix et Clemens [103] ont développé le modèle de Hoffman en se basant sur l'énergie libre de la surface des cristallites et la taille des grains. Ils ont proposé deux modèles en utilisant une approche tridimensionnelle. Ils ont supposé que les espaces entres les cristallites sont fermés par des déplacements élastiques des surfaces latérales après la coalescence. De plus, ils admettent que les cristallites sont libres de glisser le long de l'interface substrat/film quand l'espace est fermé par des déplacements élastiques. Ils ont alors exprimé la contrainte maximale de tension par la formule suivante :

$$\sigma = \left[\frac{E}{1-\nu}\left[\frac{2(2\gamma_s-\gamma_{gb})}{d}\right]\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (II.7)$$

Où γ_s et γ_{gb} sont respectivement les énergies de surface et des joints de grains, d, le rayon des cristallites et ν le coefficient de Poisson.

III.2.1.4 Détermination des contraintes résiduelles dans les couches minces

Comme vu précédemment, la contrainte thermique σ_t est due à la différence des coefficients de dilatation thermique entre le substrat et le dépôt. La contrainte intrinsèque σ_{int} est fortement dépendante du procédé de dépôt, et surtout des paramètres utilisés telles que la température du substrat, la tension de polarisation du substrat, la pression de travail ou encore l'épaisseur du film.

Il existe plusieurs méthodes qui peuvent être exploitées pour la détermination des contraintes résiduelles internes. On peut citer la diffraction des rayons X ([104,105]) ou bien l'utilisation de la formule de Stoney ([106,107]). Dans le cadre de notre étude nous avons choisi cette dernière méthode.

Pour appliquer cette méthode, des hypothèses sont faites : on admet que la contrainte est isotrope dans le plan du substrat, que l'épaisseur du substrat est bien supérieure à celle du dépôt, la contrainte peut alors s'exprimer selon la formule suivante :

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)}\frac{e_s^2}{e_f}\left(\frac{1}{R}-\frac{1}{R_0}\right) \qquad (II.8)$$

E_s : Module d'Young du substrat

ν_s : Coefficient de Poisson du substrat

e_s **:** Épaisseur du substrat

e_f : Épaisseur du film

R *:* Rayon de courbure après dépôt

R_0 : Rayon de courbure avant dépôt

Pour déterminer les contraintes résiduelles par profilométrie, on a utilisé des substrats de Si (100) d'épaisseur 380 µm.

Pour déterminer les contraintes résiduelles de nos films, une méthode développée au sein du LaBoMaP a été utilisée. Les échantillons choisis pour le calcul des contraintes résiduelles sont des échantillons de silicium de surface 10 x 20 mm^2. La surface de l'échantillon est imagée à l'aide du profilomètre optique avant et après dépôt. Ensuite, des opérations algébriques ont été effectuées à l'aide du logiciel Gwyddion (logiciel d'analyse d'images) [108]. La soustraction de l'image initiale à l'image finale nous permet d'obtenir l'image de la surface déformée. A partir de cette dernière image, nous déterminons les rayons R_1 et R_2 correspondant aux directions principales de la courbure.

Le rayon de courbure moyen (Rc_{moy}) est l'inverse de la courbure moyenne (C_{moy}) selon la formule suivante :

$$Rc_{moy} = \frac{1}{C_{moy}} = \frac{1}{\frac{(C_1+C_2)}{2}} = \frac{2}{\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}} = 2.\frac{R_1R_2}{R_1+R_2} \qquad (II.9)$$

Pour nos films, nous avons déterminé avec le logiciel Gwyddion les rayons R_1 et R_2. Ensuite à partir de la formule de Stoney (équation II.8) nous avons calculé les contraintes résiduelles.

III.2.2 Test de rayure mono-passe à charge croissante (ou « scratch test »)

La liaison entre le dépôt et son substrat est traduite par deux phénomènes : l'adhésion et l'adhérence. L'adhésion constitue l'ensemble des liaisons physico-chimiques qui peuvent être appliquées à l'interface de deux corps superposés. L'adhérence est définie comme étant « la force nécessaire pour séparer deux solides » [109]. Cette force caractérise la résistance à la rupture de la liaison entre le revêtement et le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour la

caractérisation de la tenue d'un dépôt sur un substrat. Dans cette étude on s'intéresse à la méthode de rayure mono-passe à charge croissante appelée souvent « scratch-test ».

L'essai de scratch-test consiste à déformer la surface par le glissement d'un indenteur avec une pointe en diamant sur la surface revêtue. La pointe peut avoir plusieurs géométries (Rockwell, Berkovich, etc). Pendant le déplacement de la pointe, une charge croissante normale F_N est appliquée à la surface du dépôt jusqu'à son endommagement. La force tangentielle F_T qui est créée lors du contact entre la pointe et la surface est mesurée et l'intensité du signal sonore émis par l'échantillon est déterminée par un capteur d'émission acoustique. La figure II.14 représente le principe du scratch-test.

L'évolution de la force tangentielle et de l'intensité acoustique en fonction de la force normale est représentée sur un même graphique (figure II.15). La résistance mécanique de l'interface entre le substrat et la couche est représentée par la force la plus faible pour laquelle la couche se sépare du substrat. La détermination de la charge critique se fait par :

- Détection de l'émission acoustique.
- Mesure de la force de frottement et d'enfoncement.

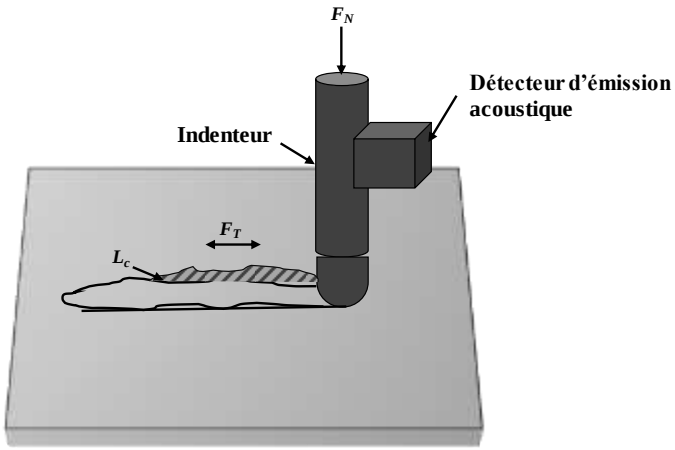


Figure II. 14. Principe du scratch-test

Généralement, le système est équipé de plusieurs capteurs : capteur de frottement, capteur d'émission acoustique, capteur de profondeur de pénétration etc.

L'augmentation brusque de l'intensité de l'émission acoustique correspond à l'arrachement de la couche du substrat. La valeur correspondante de la force normale constitue la force d'écaillage limite avec laquelle il y a arrachement de la couche (Lc_2). Cette force dépend de

plusieurs facteurs tels que le coefficient de frottement, l'état de surface de la couche, les propriétés du substrat etc.

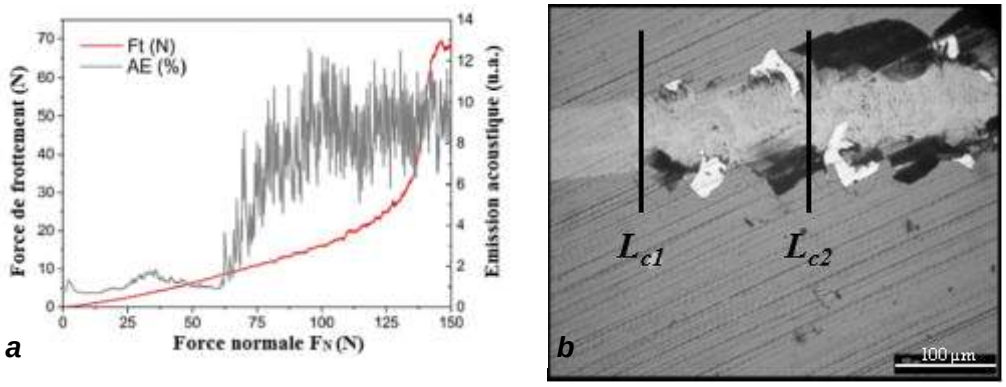


Figure II. 15. (a) Courbe typique obtenue après scratch-test [110] ***et (b) Micrographie de l'endommagement d'un film*** [46]

Les essais de scratch test ont été effectués au Campus Arts et Métiers ParisTech de Lille avec un « Scratch Tester Millenium 200 ». Ce dernier est équipé d'un microscope optique, d'un capteur de force tangentielle et d'un détecteur d'émission acoustique. Pour chaque échantillon trois tests ont été réalisés. Les charges critique Lc_1 et Lc_2 sont les moyennes des trois essais. Pour chaque essai nous avons choisi une charge croissante de 0 à 200 N et une longueur de 8 mm avec une vitesse d'avance de 1 mm/s. A l'aide de cette technique, nous avons déterminé l'effort correspondant à la fissuration des couches (Lc_1) et l'effort nécessaire à l'arrachement de la couche de son substrat (Lc_2).

III.2.3 Dureté

La dureté d'un matériau est considérée comme étant la résistance qu'il oppose à la pénétration d'un autre matériau plus dur que lui. Elle consiste à caractériser la déformation plastique d'un matériau. La dureté dépend de plusieurs facteurs tels que la forme géométrique de l'indenteur et sa nature, le mode de pénétration etc.

Dans notre cas, on cherche à déterminer la dureté d'un revêtement élaboré et qui ne fait que quelques microns d'épaisseur. Il est important de minimiser au maximum l'effet du substrat sur la dureté du revêtement. Pour cette raison on utilise la technique de nano-indentation. L'essai de dureté consiste à appliquer une force croissante sur la surface d'un matériau avec un certain temps de maintien. La dureté est le rapport entre la force normale

maximale appliquée sur la surface (P_{max}) et la surface projetée de l'indenteur (déterminée à partir des empreintes d'indentation).

III.2.3.1 La micro-dureté

La micro-dureté est caractérisée par des empreintes avec des dimensions de quelques microns. Dans la plupart des essais de micro-dureté la charge maximale est de 2 kg. Selon la forme géométrique de l'indenteur on distingue : la dureté Vickers (HV), la dureté Brinell (HB), la dureté Rockwell (HRB et HRC) et la dureté de Mohrs (MPa).

La dureté Vickers est caractérisée par un indenteur en forme d'une pyramide à base carrée en diamant avec un angle au sommet de 136°. Une charge F est appliquée à l'indenteur (figure II.16). Le côté de l'empreinte de l'indenteur est de l'ordre de 0.5 mm. Le but est de mesurer la diagonale de l'empreinte à l'aide d'un microscope optique. La dureté Vickers (HV) est calculée par l'équation II.11 :

$$HV = 1.854 \frac{F}{D^2} \qquad (II.10)$$

Avec

$$D = (d_1 + d_2)/2 \qquad (II.11)$$

F = la charge appliquée (en N)

D = la diagonale de l'empreinte en millimètres

La profondeur de pénétration est :

$$H = D/7 \qquad (II.12)$$

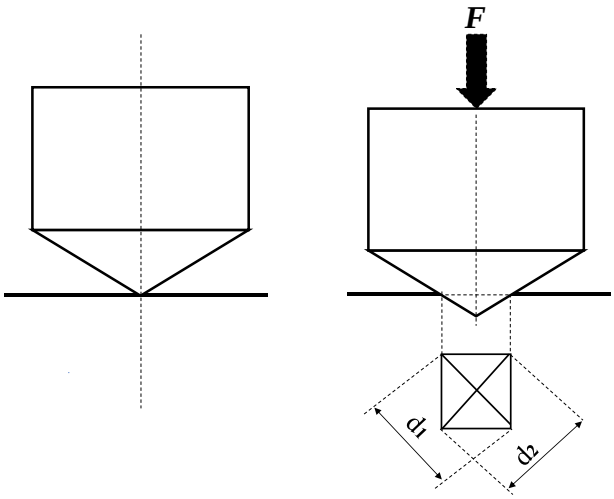


Figure II. 16. Schéma représentatif de la dureté Vickers

Au sein du LaBoMaP, nous avons utilisé un micro-duromètre de marque « BUEHLER » (modèle Wilson VH 3300) qui s'articule sur la micro-dureté Vickers. Nous avons appliqué des charges de 50, 100, 300, 500 et 1000 g pour qualifier l'adhérence des films de Cr. Le temps de maintien de chaque test est de 3 min.

III.2.3.2 Indentation

Le principe de l'essai d'indentation consiste à appliquer un indenteur sur la surface d'un matériau. Sous l'effet d'une charge, l'indenteur s'enfonce à l'intérieur du matériau en engendrant des déformations élastiques et plastiques. La taille de l'empreinte est liée à la force appliquée. En effet plus cette force est importante plus la taille de l'empreinte résiduelle est grande. La relation générale de la dureté est :

$$H = \frac{P}{A} \qquad (II.13)$$

Avec P = la charge appliquée et A = la surface représentative de l'empreinte.

Selon le type d'essai, l'aire considérée est l'aire réelle de contact ou l'aire projetée de l'empreinte. Il existe deux modes d'application de l'indentation : discrète ou continue. Dans le premier cas, la mesure de l'empreinte résiduelle est effectuée après le retrait de l'indenteur par l'intermédiaire d'un microscope optique. Dans le deuxième cas, la charge appliquée augmente progressivement. On détermine le déplacement de la pointe de l'indenteur en fonction de la charge (figure II.17). La dureté est le rapport de la charge maximale et de la profondeur qui lui correspond.

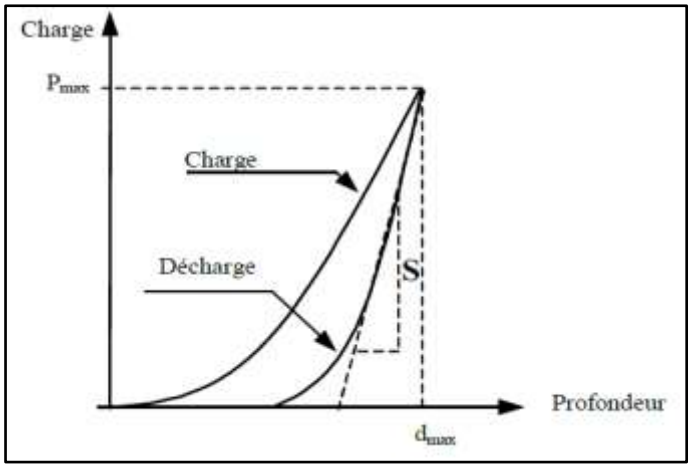


Figure II. 17. Courbe théorique charge-déplacement pour un matériau élastique [111]

III.2.3.3 Nano-indentation

La nano-indentation (où indentation instrumentée) est une technique qui suscite un intérêt considérable dans le domaine des couches minces. Pendant la caractérisation mécanique des revêtements, les valeurs obtenues sont déformées sous l'effet de la déformation du substrat engendrée par la charge élevée qui lui est appliquée. Afin d'éviter ce phénomène, l'enfoncement maximal de la pointe de l'indenteur doit être très petit par rapport à l'épaisseur du dépôt.

Lors de l'utilisation de cette méthode, la charge appliquée est de l'ordre de quelques dizaines de micro-newtons (µN) et la profondeur de pénétration de l'indenteur varie de quelques dizaines de nanomètres (nm) à quelques micromètres (µm). La nano-indentation permet de déterminer plusieurs propriétés mécaniques telles que la dureté, le module de Young, la ténacité, l'adhérence, le fluage etc.

Le principe de cet essai consiste à enfoncer la pointe de l'indenteur sur la surface du dépôt. La pointe de l'indenteur est généralement en diamant et elle peut avoir différentes formes. Cette pointe est supposée indéformable. L'évolution de l'enfoncement de la pointe de l'indenteur sous la charge appliquée au cours du chargement et du déchargement permet de déterminer la réponse élastique et plastique du dépôt. Après cet enfoncement, la courbe charge / décharge en fonction de la profondeur est déterminée. Cette courbe est décomposée en deux parties (figure II.18). Une partie du chargement qui présente l'enfoncement de l'indenteur jusqu'à la pénétration maximale (h_{max}). Dans cette partie, existe la contribution des déformations élastique et plastique. La deuxième partie du déchargement représente le retrait de la pointe de l'indenteur qui conduit à une empreinte résiduelle avec une profondeur h_f. La profondeur réelle de pénétration de l'indenteur à charge maximale est h_c. La pente de la courbe charge / décharge représente la raideur S du matériau.

Le module d'élasticité du dépôt peut être déterminé à partir des équations suivantes :

$$S = \frac{2xE_{rel}\sqrt{A}}{\sqrt{\pi}}\ x\beta = \frac{P_{max}}{d_{max}-d_0} \qquad (II.14)$$

$$\frac{1}{E_{rel}} = \frac{1-\nu_d}{E_d} + \frac{1-\nu_{ind}}{E_{ind}} \qquad (II.15)$$

Avec β une constante qui dépend de la géométrie de l'indenteur :

- β= 1,034, indenteur à base triangulaire
- β= 1.012, indenteur à base carrée

- β= 1, indenteur à base circulaire

S = la raideur de contact

E_{rel} = le module d'élasticité relatif

A= l'aire de projection d'indentation sur la surface de dépôt

d = profondeur de pénétration

P = la charge de l'indentation

ν_d = le coefficient de Poisson du dépôt

E_d = le module d'élasticité du dépôt

ν_{ind} = le coefficient de Poisson de l'indenteur

E_{ind} = le module d'élasticité de l'indenteur

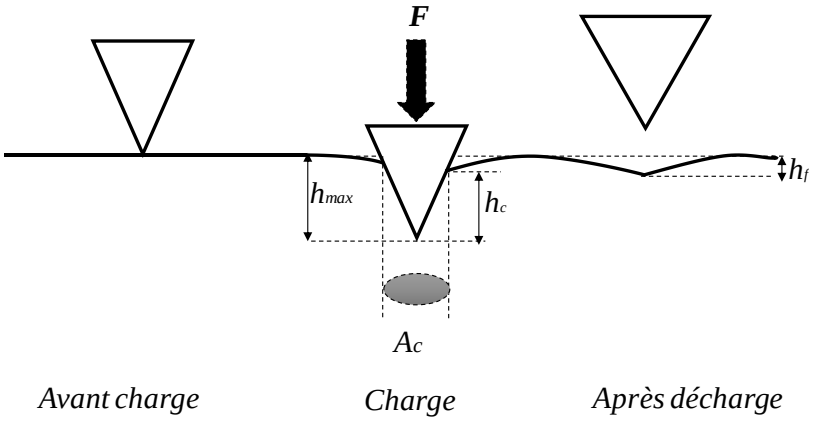


Figure II. 18. Courbe d'enfoncement de la pointe de l'indenteur sur à la surface d'un dépôt

Pour réaliser nos tests de nano-indentation nous avons utilisé un nano-indenteur « XP MTS » du Campus Arts et Métiers ParisTech de Lille. Ce dernier est équipé d'une pointe Berkovich (pointe en diamant de forme pyramidale avec une base triangulaire). Tous les tests ont été réalisés en mode CSM (Continous Stiffness Measurement). L'indenteur suit une progression sinusoïdale dans ce mode. A la fin du test, nous obtenons la dureté et le module d'Young des couches. Pour chaque échantillon, nous avons réalisé 9 indentations.

III.3. Techniques de caractérisations tribologiques

III.3.1 Tribométrie

Certains essais de tribologie ont pour but d'analyser le comportement d'un matériau soumis à un cycle de frottement contre une pièce antagoniste. Le coefficient de frottement est une propriété largement utilisée pour qualifier et quantifier le comportement des surfaces en

contact. Généralement, il dépend des propriétés physiques, chimiques, structurales et mécaniques du revêtement testé. La détermination du coefficient de frottement et d'usure est essentielle pour la compréhension des mécanismes d'endommagement qui se produisent sur les outils de coupe.

Le tribomètre est l'appareil qui permet de réaliser des essais de frottement entre un échantillon et une bille ou pion, soumis à une charge donnée, dans des conditions bien déterminées. La bille est montée sur un support fixe et l'échantillon est en mouvement alternatif ou rotatif (figure II.19). Généralement, le coefficient de frottement dépend de deux antagonistes qui entrent en jeu (la bille (ou le pion) et la surface). Cet appareil est équipé d'une chaîne d'acquisition numérique qui permet d'enregistrer l'évolution de la force de frottement, du coefficient de frottement, de la profondeur de pénétration de la bille dans l'échantillon, de la température etc en fonction de la distance de frottement (durée de frottement, nombre de cycles). Le test de tribométrie permet aussi de quantifier l'usure du revêtement puisque celle-ci est une conséquence du frottement. L'usure se forme par la perte progressive de la matière de l'un des deux corps en contact qui sont en mouvement.

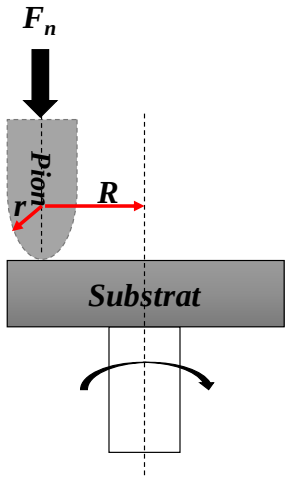


Figure II. 19. Schéma représentatif de l'essai de frottement avec un système disque-pion

Lors de nos travaux, nous avons utilisé un tribomètre rotatif continu (TriboX, CSM Instruments) du LaBoMaP de Cluny pour réaliser des essais d'usure sur nos échantillons revêtus sans lubrification et à température ambiante. La bille est en alumine (Al_2O_3) de diamètre 6 mm et le plan est animé d'un mouvement rotatif. Pour les films de CrN, la charge

appliquée est de 2 N et pour les autres films elle est de 5 N. La durée de frottement est de 80 min ce qui correspond à 7958 cycles.

III.3.2 Mesure de l'usure

Le tribomètre permet aussi de déterminer le taux et le volume d'usure. Il permet ainsi de comparer la résistance à l'usure entre les différents dépôts à condition que tous les tests soient réalisés dans les mêmes conditions. Le but est de calculer le volume d'usure de la bille et du revêtement. Dans le cas de la bille, on suppose que le volume a la forme d'une calotte sphérique. Soit h la hauteur de la calotte et D son diamètre, le volume usé est :

$$V = \frac{\pi h}{6}\left(\frac{3D^2}{4} + h^2\right) \qquad (II.16)$$

$$h = R - \sqrt{R^2 - \frac{D^2}{4}} \qquad (II.17)$$

Où R est le rayon de la bille. Comme le diamètre D est très faible, il est mesuré par microscopie optique équipée d'une caméra digitale à haute résolution.

Le volume d'usure du revêtement est obtenu en calculant l'aire moyenne des sections du volume usé. L'aire d'une section A_i est donnée par :

$$A_i = \frac{(y_{i+1} + y_i)}{2} \times (x_{i+1} - x_i) \qquad (II.18)$$

Où *y* représente l'ordonnée et *x* l'abscisse.

L'aire totale usée A_j est la somme des sections A_i. Ainsi $A_j = \sum_i^j A_i$, où n est le nombre total de sections. La figure II.20 représente un schéma explicatif du calcul du volume d'usure.

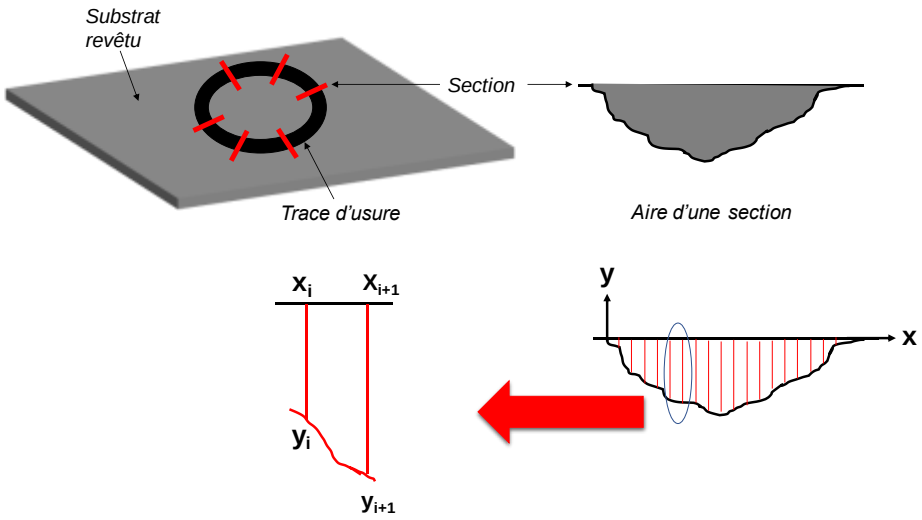


Figure II. 20. Schéma explicatif de calcul de volume d'usure

Pratiquement à l'aide d'un profilomètre optique on détermine les abscisses et les ordonnées de la section et on choisit six sections. A l'aide d'un fichier Excel « calcul de volume » développé au sein du LaBoMaP, on introduit les ordonnées et les abscisses pour chaque section. Le volume de matière usé est calculé à partir de la moyenne de l'aire de six sections.

Pour nos films, après la réalisation des tests d'usure, nous avons déterminé à l'aide du profilomètre optique les abscisses et les ordonnées de 6 sections. Ensuite, nous avons introduit les résultats obtenus dans le fichier Excel et nous avons obtenu le volume d'usure moyen pour chaque revêtement. Aussi, nous avons effectué des analyses EDS des traces d'usure afin de déterminer les éléments chimiques qui existent après le test de frottement et pour identifier la présence des débris.

III.4. Comportement à la corrosion

III.4.1 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation représentent la variation de la densité de courant en fonction du potentiel d'électrode dans un domaine choisi. Ces courbes permettent d'analyser qualitativement les réactions cathodiques et anodiques, d'étudier la tendance du métal à la passivation ou à la dégradation, et de déterminer indirectement la vitesse de corrosion.

Le dispositif utilisé pour le tracé de ces courbes, est constitué d'un montage classique : une cellule à trois électrodes (i.e. l'électrode de travail), l'électrode auxiliaire (un fil de platine), l'électrode de référence (fréquemment, cette dernière est au Calomel saturée), d'un potentiostat et d'un enregistreur (figure II.21).

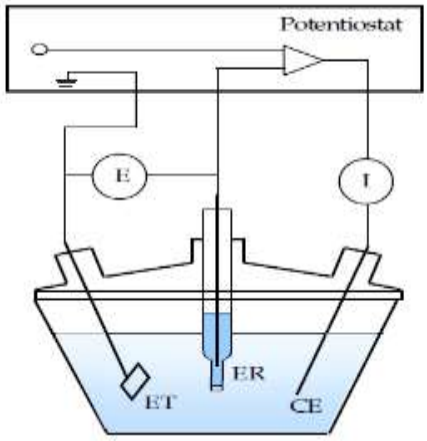


Figure II. 21. Cellule électrochimique à trois électrodes

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion. Celui-ci se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode…). Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique réactionnelle :

- Cinétique d'activation ou transfert de charge : ce cas est vérifié lorsque la réaction se produisant à l'interface électrode / électrolyte n'entraîne pas de changement important de concentration des espèces électro-actives dans l'électrolyte. L'agitation du milieu n'a alors pas d'influence sur la cinétique. Dans ce cas, la relation entre le courant de transfert mesuré et la surtension d'électrode η, est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de *Butler-Volmer* [112] :

$$j = j_{corr}[\ \exp\left(\frac{\beta_a.n'.F.\eta}{R.T}\right) - exp\left(\frac{\beta_c.n.F.\eta}{R.T}\right)\ ] \qquad (II.19)$$

Avec :

- *n, n'* : nombre d'électrons mis en jeu dans les réactions, respectivement anodique et cathodique

- j : densité de courant globale correspondant à la surtension η (A.cm^{-2})
- βa : coefficient de transfert à l'anode
- βc : coefficient de transfert à la cathode
- η : surtension de la corrosion avec $\eta = E - E_{corr}$ (V)
- j_{corr} : densité du courant de corrosion (A.cm^{-2})
- R : constante des gaz parfaits (J.mol^{-1}.K^{-1}).
- T : température (K)
- F : constante de Coulomb (96500 C.mol^{-1})

Dans le cas de fortes surtensions anodique (η_a) ou cathodique (η_c) (> 100 mV), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de *Butler-Volmer* devient négligeable. On obtient alors, après simplification de la relation de *Butler-Volmer*, une relation linéaire entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité de courant mesuré, connue sous le nom de loi de Tafel [113]:

$$\log i = a + \frac{\eta i}{\beta i} \qquad (II.20)$$

Pour les branches anodique (i = a) et cathodique (i = c)) où a est une constante.

L'extrapolation, au potentiel de corrosion, de la droite de Tafel cathodique ou anodique (ou bien les deux) fournit le courant de corrosion (figure II.22).

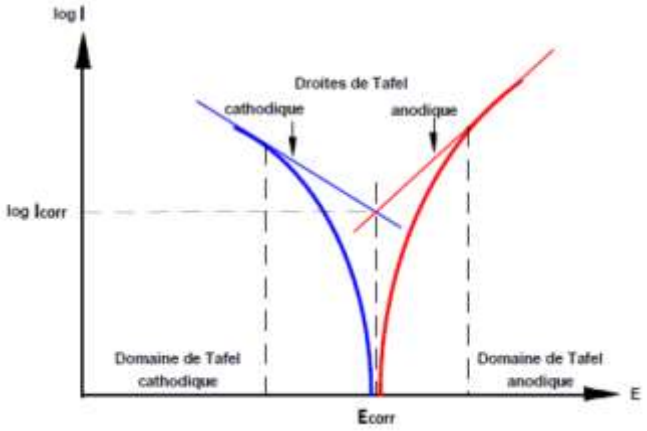


Figure II. 22. Tracé des droites de Tafel [113]

- Cinétique de diffusion ou transport de matière (polarisation de concentration) : ce phénomène intervient lorsque la vitesse de diffusion d'une molécule ou d'un ion vers l'électrode limite la vitesse de réaction à l'électrode. Il est rencontré notamment en milieu aéré où la consommation d'oxygène à l'interface métal/électrolyte n'est pas totalement compensée par le flux d'oxygène dissout venant de la solution. La réaction est alors limitée par le transport de matière. Dans ce cas, les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite J_L. La vitesse de corrosion est alors égale à la densité de courant limite de diffusion ; elle est affectée par l'agitation de la solution ou de la rotation de l'électrode.
- Cinétique mixte : grâce à une correction de la diffusion à l'aide de l'équation II.21 :

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J'} + \frac{1}{J_L} \qquad (II.21)$$

Où J est la densité de courant mesuré, correspondant au processus mixte d'activation de la diffusion, J' la densité de courant corrigé de la diffusion et J_L la densité de courant limite de diffusion, on obtient une relation linéaire de type Tafel et J_{corr} est obtenue par extrapolation au potentiel de corrosion, comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure.

Dans le cadre de nos travaux, les essais de corrosion ont été effectués à l'unité de recherche Mécanique-Energétique à l'ENIT de Tunis. Les essais sont réalisés à l'aide d'un potentiomètre Voltalab PGZ 201. Nous avons réalisé nos essais dans une solution de NaCl de 3%. Les échantillons en acier revêtus sont enrobés dans une résine d'époxy en laissant une surface de 0.28 cm^2 en contact avec la solution.

Les électrodes métalliques ont été abrasées et la surface métallique a été rincée à l'éthanol absolu et séchée avant chaque essai. La solution de NaCl a été préparée par dilution de 3g de NaCl dans 100 ml d'eau distillée.

A partir de cet essai, nous avons obtenu des courbes de polarisation qui nous permettent de déterminer l'intensité de la corrosion et la tension de corrosion. A partir de ces deux paramètres nous pouvons comparer la résistance à la corrosion des différentes couches. En effet, plus l'intensité de corrosion de film est faible plus sa résistance à la corrosion est bonne.

III.4.2 La tribocorrosion

La tribocorrosion est l'endommagement de la surface d'un matériau métallique sous l'effet d'un contact tribologique résultant de l'enlèvement simultané de métal par frottement et corrosion [114,115]. L'histoire de la tribocorrosion a débuté en 1875 lorsque Edison a observé des variations de coefficient de frottement à différents potentiels appliqués [116]. La tribocorrosion peut être caractérisée par sa synergie qui résulte de couplage d'effets mécaniques et environnementaux. Cette synergie entraîne une perte de matière qui est souvent plus importante que celle de chaque procédé considéré seul. En fonction des produits de réaction spécifiques qui se forment sur la surface, cette synergie peut avoir des effets positifs ou négatifs. Pendant les réactions se forment des couches autolubrifiantes ou auto-cicatrisantes qui peuvent protéger la surface ou bien aggraver le processus de dégradation du matériau ce qui provoque encore plus d'enlèvement de matière [116,117]. Au cours du processus de tribocorrosion, deux mécanismes contribuent au phénomène d'usure. En effet, il y a une usure chimique activée par la corrosion et une usure mécanique résultant du détachement de particules. La surface de la pièce exposée à la solution corrosive subit une corrosion plus importante après le passage de l'indenteur (figure II.23). La corrosion est donc accélérée par le phénomène d'usure. Le processus de corrosion accélérée peut être différent de la corrosion statique. L'usure totale est la somme de deux mécanismes :

$$V_{tot} = V_{ch} + V_{mec} \qquad (II.22)$$

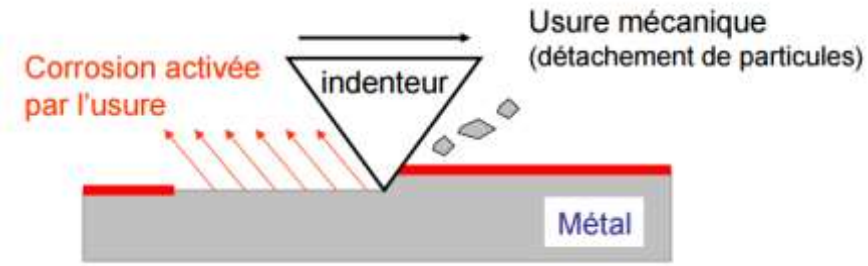


Figure II. 23. Mécanisme d'usure mécanique et chimique pendant la tribocorrosion [118]

La tribocorrosion est effectuée sur des tribomètres et les techniques expérimentales varient selon les techniques électrochimiques et les designs mécaniques utilisés pour contrôler

les effets de la corrosion. Typiquement, il existe quatre types de systèmes mécaniques dans lesquels deux antagonistes frottent l'un contre l'autre [117]. Il existe des systèmes avec un pion en rotation qui frotte sur une pièce plate. D'autres systèmes utilisent des pions avec un mouvement de va-et-vient qui frottent sur une pièce plate. Il existe aussi des sphères statiques qui frottent sur un disque en rotation et un micro-tube en céramique en mouvement de rotation sur une contre pièce. La figure II.24 résume les différents dispositifs existants.

Le Centre Français de l'Anticorrosion (CEFRACCOR) a réalisé une étude avec une collaboration de sept laboratoires pour comparer les différents dispositifs expérimentaux de tribocorrosion dans les mêmes conditions [119]. Les résultats ont montré qu'avec les différents dispositifs le coefficient de frottement est le même. Cependant, les pertes totales de la matière et les densités de courant sont différentes.

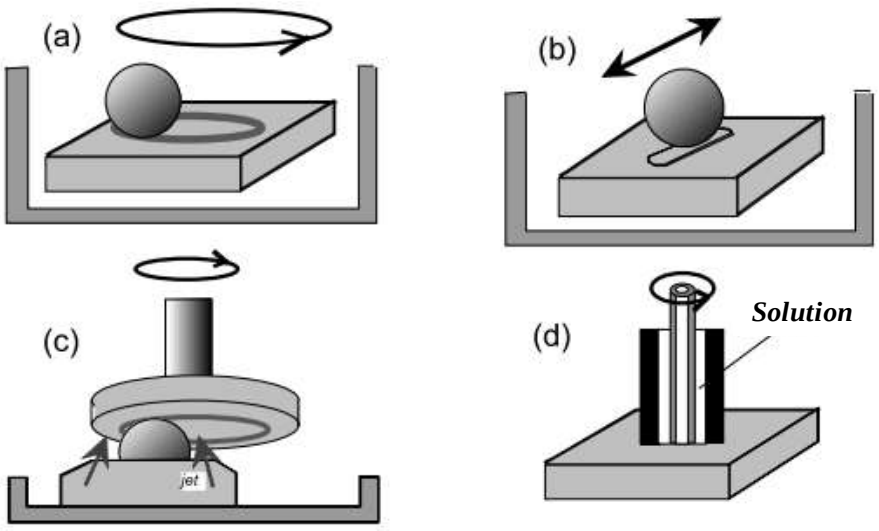


Figure II. 24. Différents dispositifs expérimentaux de tribocorrosion [117] ***(a) broche tournante sur plaque immergée, (b) mouvement alternatif de broche sur plaque immergée, (c) sphère stationnaire sur disque rotatif et (d) micro-tube rotatif***

Les deux premiers dispositifs de la figure II.24 (a et b) sont les plus utilisés pour l'évaluation de la résistance à la tribocorrosion. Les principales techniques électrochimiques utilisées pour étudier la tribocorrosion sont les tests potentiostatiques avec une cellule à trois électrodes, les tests potentiodynamiques, la cellule galvanique et la mesure de potentiel [114]. En utilisant un test potentiostatique, il faut imposer un potentiel à l'électrode de travail.

Les essais de tribocorrosion ont été réalisés au Campus Arts et Métiers ParisTech de Lille. Comme dans le cas des essais de corrosion, les échantillons sont préparés avant l'essai. Ils sont enrobés dans une résine d'époxy fabriquée à l'aide d'une polymérisation de monomère époxyde avec un durcisseur en laissant une surface de 1 cm^2 en contact avec la solution. La solution de NaCl à 3% a été préparée par dilution de 3g de NaCl dans 100 ml d'eau distillée. Pour la tribométrie, les échantillons frottent contre une bille d'alumine (Al_2O_3) de diamètre 6 mm, La vitesse de rotation est de 2 cm/s, la distance parcourue est de 20 m et la charge appliquée est de 5 N.

Comme dans le cas de la corrosion, les essais de la tribocorrosion nous ont permis de déterminer l'intensité et la tension de corrosion. Aussi, ils nous ont permis de déterminer l'évolution du coefficient de frottement dans une solution aqueuse avec 3% de NaCl.

IV. Synthèse

Les techniques utilisées pour caractériser les couches réalisées durant ce travail de thèse sont regroupées dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Techniques d'élaboration et de caractérisation employées

Caractérisations	***Lieu***	***Techniques***
Elaboration des couches minces	LaBoMaP- Cluny	Pulvérisation magnétron réactive
Epaisseur des couches	LaBoMaP- Cluny	MEB, profilométrie optique
Morphologie des couches	LaBoMaP- Cluny	MEB
Composition chimique	LaBoMaP- Cluny	EDS, WDS
Phases en présence et orientation cristalline	ECAM-Lyon	DRX
Topographie de surface et rugosité	Technopole Sidi Thabet, Tunis	AFM,
Contraintes internes	LaBoMaP- Cluny	Profilométrie optique
Dureté et module de Young	MSMP-Lille	Nanoindentation
Adhérence	MSMP-Lille	Scratch-test
Coefficient de frottement	LaBoMaP- Cluny	Tribométrie rotative bille/disque
Résistance à l'usure	LaBoMaP- Cluny	Tribométrie rotative + Profilométrie optique
Corrosion	ENIT-Tunis	Essai Tafel
Tribocorrosion	MSMP-Lille	Tribométrie + Essai Tafel

Chapitre III :

Etude et caractérisation des couches de Cr et de CrN

I Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au développement de couches de chrome qui seront utilisées comme sous-couche d'accrochage et de couches de nitrure de chrome (CrN) réalisées par pulvérisation magnétron. Nous avons d'abord élaboré des films de chrome en faisant varier la température de dépôt. Ensuite, nous avons appliqué une tension de polarisation du substrat de -500 V et de même nous avons fait varier la température de dépôt. L'objectif est de déterminer le dépôt de chrome le plus adhérent.

Pour les dépôts de CrN, nous avons fait varier le taux d'azote dans le plasma pour obtenir la composition stœchiométrique. Ensuite, nous exposerons les résultats obtenus pour des films de CrN réalisés à une température de 300°C mais à différentes tensions de polarisation du substrat. Le but est d'étudier l'influence de la tension de polarisation du substrat sur les propriétés structurales, mécaniques, tribologiques et sur le comportement à la corrosion des films de CrN.

II Etude des couches de chrome obtenues à différentes températures

II.1 Elaboration de chrome sans polarisation du substrat

La couche de Cr est la première couche qui est en contact avec le substrat. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'adhérence de la couche de Cr sur l'acier 90CrMoV8 qui est utilisé pour la fabrication des outils de coupe du bois. Pour la réalisation de ces dépôts, nous avons fixé les conditions d'élaboration (pression, débit d'argon, temps de dépôt, puissance appliquée à la cible, …) mais la température de dépôt a varié. Ce paramètre a été choisi à cause de son influence sur l'adhérence. Ceci a été corroboré par les travaux de Broszeit et al [120] qui ont réalisé des revêtements de TiN et CrN par pulvérisation magnétron RF à différentes températures. Ils ont montré que l'adhérence s'améliore par l'augmentation de la température. En effet, ils ont prouvé que pour une température de 200°C, la charge critique (Lc_2) du film de CrN est de 37 N. Avec l'élévation de la température jusqu'à 750°C, cette charge augmente à 41 N. De même, Herr et Broszeit [121], qui ont déposé des films de TiN sous différentes températures (température ambiante, 400 et 650°C), ont observé que la charge critique (Lc_2) augmente avec la température.

L'enceinte de la machine de dépôt a été chauffée à différentes températures : 100, 200 et 300 °C. Ensuite, les revêtements sont soumis à des indentations à l'aide d'un micro-duromètre. Cet essai permet de qualifier l'adhérence des couches de Cr sur l'acier en étudiant l'écaillage formé autour de l'indenteur. Cette méthode a été utilisée dans plusieurs travaux [122-126]. Heinke et al [124] ont comparé les tests de rayure mono-passe à charge croissante (scratch-test), le test de choc et l'indentation. Ils ont montré que les résultats obtenus sont comparables. Par la suite, une tension de polarisation de -500 V a été appliquée au porte-substrats et la température des deux résistances a varié (100, 200 et 300 °C). Donc, pour tous les films de Cr, la température indiqué est celle des resistances. Nous avons étudié l'adhérence des différentes couches réalisées. Pendant l'élaboration des revêtements, le substrat est en mouvement de rotation avec une vitesse de 3 rpm. Le tableau III.1 résume les conditions d'élaboration des revêtements de Cr sans polarisation du substrat.

Tableau III.1 : *Conditions d'élaboration des revêtements de Cr sans polarisation du substrat*

Débit d'argon (sccm)	*92*
Pression de travail (Pa)	*0.5*
Temps de dépôt (h)	*1*
Température (°C)	*100, 200, 300*
Puissance appliquée à la cible de Cr (W)	*1500*
Tension appliquée à la cible de Cr (V)	*-350*
Epaisseur (nm)	900

Les compositions chimiques de nos films sont présentées dans le tableau III.2 suivant :

***Tableau III.2** : Composition chimiques des films de Cr (% at.)*

Température des résistances	***O***	***Cr***
100	9	91
200	10	90
300	8	92

Nous avons essayé d'évaluer qualitativement l'adhérence du chrome sur le substrat par observation des indentations à la surface du revêtement. Les charges utilisées sont de 300, 500 et 1000 g. Les figures III.1 et III.2 présentent les images des empreintes d'indentation sur le dépôt de chrome testé sous des charges de 300 et 500 g.

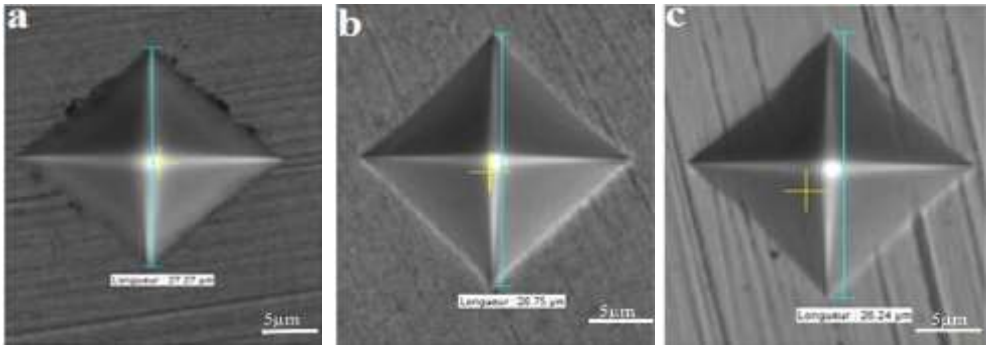


Figure III. 1.Trace de l'empreinte de micro-duromètre sous une charge de 300 g de l'acier 90CrMoV8 revêtu de Cr à : (a) 100°C, (b) 200°C et (c) 300°C

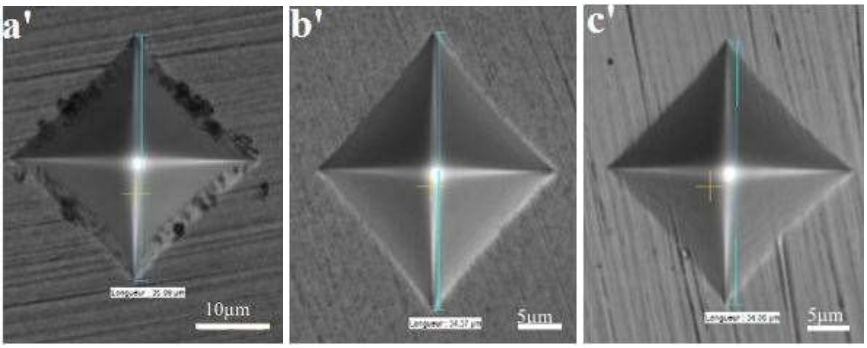


Figure III. 2. Trace de l'empreinte de micro-durométre sous une charge de 500 g de l'acier 90CrMoV8 revêtu de Cr à : (a') 100°C, (b') 200°C et (c') 300°C

Nous remarquons que le film de Cr obtenu avec une température de 100°C sous une charge de 300 g (figure III.1 a), présente un décollement léger de la matière aux frontières de

l'empreinte. Par contre, ceci n'a pas été observé pour les revêtements de Cr élaborés à 200 et 300°C. Le décollement est léger et est observé seulement sur deux côtés de l'empreinte pyramidale. Nous pouvons conclure que les deux films de Cr obtenus sous des températures de 200 et 300°C sont plus adhérents que celui réalisé à 100°C.

Comme pour la charge de 300 g, l'application d'une charge de 500 g a montré qu'il n'y a décollement de matière que pour le dépôt réalisé à 100 °C (figure III.2 a'). L'application d'une charge de 500 g provoque des décollements de matière plus intenses que dans le cas de 300 g. De plus, l'arrachement de la matière est observé sur tous les côtés de l'empreinte. Par contre, pour les dépôts réalisés à 200 et 300°C, aucun décollement n'a été observé après l'application de l'empreinte sous une charge de 500 g. Ce qui prouve que ces deux dépôts sont plus adhérents sur l'acier 90CrMoV8 que celui réalisé à 100°C. Donc, pour la suite de notre travail nous avons choisi de comparer l'adhérence des revêtements réalisés à 200 et 300°C pour déterminer le dépôt le plus adhérent.

La figure III.3 présente les traces de l'empreinte de micro-duromètre sous une charge de 1000 g sur l'acier 90CrMoV8 revêtu de Cr à des températures de 200 et 300°C.

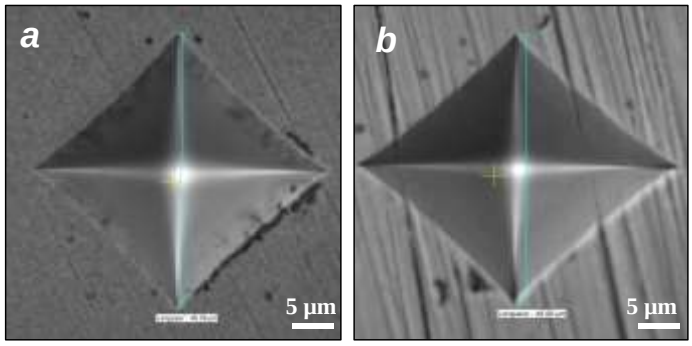


Figure III. 3. Trace de l'empreinte de micro-duromètre sous une charge de 1000 g de l'acier 90CrMoV8 revêtu de Cr à : (a) 200°C et (b) 300°C

En augmentant la charge à 1000 g, nous observons le début de décollement de matière pour le dépôt réalisé à 200°C. Le décollement est léger sur un seul côté de l'empreinte. Pour le dépôt réalisé à 300°C, il est clair qu'il n'y a pas de décollement de matière sur les côtés de l'empreinte. Le film de Cr déposé sur l'acier 90CrMoV8 à 300°C est donc le plus adhérent.

Généralement, l'augmentation de la température est accompagnée par une amélioration de l'adhérence. Ceci a été affirmé par les travaux de Pershin et al [125]. Mellali et al. [126] ont déposé des films d'alumine sur un substrat (AU4G) à différentes températures (170, 200, 300, 350, 380 et 500 °C). Ils ont montré que la meilleure résistance à l'adhérence est obtenue pour des températures entre 250 et 300°C. De même, Cosset et al [64] ont constaté qu'un film de chrome pur déposé par pulvérisation magnétron sur un acier inoxydable possède une bonne adhérence quand la température du substrat est au-dessus de 200°C. En effet, les images par microscope optique n'ont révélé aucun problème d'adhérence de la couche même lorsque la charge appliquée atteint 35 N. De plus, ils ont constaté qu'à faible température, l'adhérence est faible. Cette amélioration de l'adhérence qui accompagne l'augmentation de la température peut être due à une augmentation de la dureté. Ichimura et Ishii [127] ont étudié l'adhérence de couches de CrN et TiN déposées sur différents substrats. Ils ont montré que la charge critique augmente avec la température.

II.2 Elaboration de chrome avec polarisation du substrat

Après avoir étudié l'effet de la température sur les caractéristiques des dépôts de chrome, nous avons poursuivi notre étude dans les mêmes conditions d'élaboration de chrome que précédemment mais nous avons choisi d'appliquer une tension de polarisation sur le substrat. La tension de polarisation a un effet considérable sur l'adhérence des films réalisés. Plusieurs travaux ont justifié ce résultat [128-130]. La tension de polarisation du substrat de notre système de dépôts varie de -200 à -800 V. Il a été prouvé dans plusieurs travaux que pour des faibles tensions la densité est faible et par conséquent l'amélioration de l'adhérence également [130]. De même, pour des tensions élevées, l'adhérence est affaiblie à cause de l'augmentation des contraintes internes à l'interface substrat/dépôt [131]. Pour ces raisons, nous avons choisi d'appliquer une tension de polarisation de -500 V sur le substrat. Cette tension appliquée sera aussi couplée avec une variation de la température (100, 200 et 300 °C). Ce couplage permet d'influer sur la structure des couches par l'accélération des ions générés par la cible. Ainsi, la structure des films sera plus dense et leur adhérence devrait être meilleure. Le tableau III.3 résume les différents paramètres utilisés pour cette partie de notre étude.

Tableau III.3 *: Conditions d'élaboration des revêtements de Cr avec polarisation du substrat*

Débit d'argon (sccm)	*92*
Pression de travail (Pa)	*0.5*
Temps de dépôt (h)	*1*
Température (°C)	*100, 200, 300*
Tension appliquée au substrat (V)	*-500*
Puissance appliquée à la cible de Cr (W)	*1500*
Tension appliquée à la cible de Cr (V)	*-350*
Epaisseur (nm)	*750*

Les traces de l'empreinte d'indentation obtenue avec un micro-duromètre sous une charge de 1000 g à la surface de l'acier 90CrMoV8 revêtu d'une couche de chrome réalisée sous une tension de polarisation du substrat de -500 V à différentes températures sont présentées dans la figure III.4.

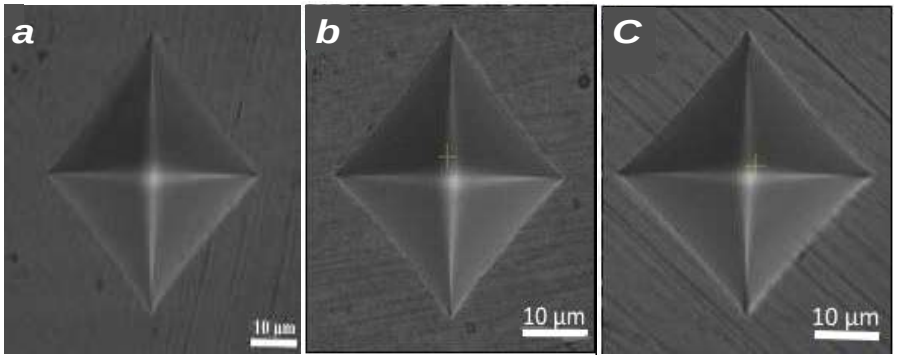


Figure III. 4. Trace de l'empreinte de micro-duromètre sous une charge de 1000 g de l'acier 90CrMoV8 revêtu de Cr avec -500V de polarisation du substrat et à : (a) 100°C, (b) 200°C et (c) 300°C

Nous remarquons que tous les dépôts ne présentent aucun décollement de matière. A 100°C, nous observons qu'il n'y a pas de délamination de la matière. Par contre, en comparaison avec le dépôt de chrome réalisé à la même température sans application d'une tension de polarisation du substrat sous une charge de 300 g, le film a présenté un décollement de la matière. Au fur et à mesure que la température augmente à 200°C, aucun

décollement n'apparait. Cependant, lorsque nous avons réalisé le film de Cr avec la même température et appliqué une charge de 1000 g, nous avons observé un enlèvement de la matière. De même, sous une température de 300 °C, le film ne présente pas toujours un décollement de la matière. Ainsi, nous pouvons constater que l'application d'une tension de polarisation du substrat améliore l'adhérence de la couche de chrome. Cette amélioration de l'adhérence peut être due à l'amélioration de la dureté des couches de Cr réalisées. Ceci a été prouvé par Liu et al [128] qui ont réalisé des dépôts de Nb-B-Al-O par pulvérisation magnétron en faisant varier la tension de polarisation du substrat. Ils ont remarqué que l'effort correspondant à l'arrachement de la matière (Lc_2) augmente avec la tension de polarisation. En effet, pour une tension de polarisation du substrat de -120 V, la charge critique est d'environ 18 N. Lorsque la tension de polarisation atteint -160 V, la charge critique est de 31 N. De même, ils ont observé que la variation de la charge critique révèle la même tendance que la dureté des films réalisés. Wang et al [132] qui ont étudié des films de TiN par HIPPMS, ont expliqué l'amélioration de l'adhérence avec l'application d'une tension de polarisation par l'augmentation de la dureté. De plus, la microstructure peut affecter l'adhérence. En effet, l'application d'une tension de polarisation sur le substrat augmente la densité des films réalisés [129].

II.3 Conclusion partielle

Dans cette partie de notre étude, nous avons élaboré des couches de chrome. Dans un premier temps, nous avons fixé tous les paramètres d'élaboration et nous avons fait varier la température (100, 200 et 300°C). Pour étudier l'adhérence des couches de chrome, nous avons appliqué des indentations par un micro-duromètre en augmentant à chaque fois la charge sur tous les dépôts réalisés. Les résultats obtenus ont montré que le dépôt réalisé à 300°C présente la meilleure adhérence. Ensuite, nous avons appliqué une tension de polarisation du substrat de -500 V et nous avons fait varier la température. Tous les films réalisés ont montré une bonne adhérence et aucun enlèvement de matière n'a été observé.

Comme le dépôt de chrome élaboré à une température de 300°C est le plus adhérent et que les dépôts réalisés sous une tension de polarisation sont tous adhérents, nous avons choisi pour la suite de notre étude le dépôt de chrome réalisé à 300°C avec une tension de polarisation du substrat de -500 V pour jouer le rôle de sous-couche d'accrochage pour nos revêtements multicouches.

III. Etude et caractérisation de couches de CrN

III.1 Conditions d'élaboration de CrN

Dans cette partie nous allons élaborer des dépôts de CrN. Nous avons commencé par étudier l'influence du pourcentage d'azote dans le plasma sur la composition chimique, la microstructure et la cristallographie des dépôts de CrN sur des substrats en silicium (100). Pour réaliser ces revêtements, nous avons fait varier à chaque fois les débits d'azote et d'argon en fixant les autres paramètres de dépôt. Les débits d'azote et d'argon sont déterminés par un process réalisé d'avance. La pression partielle utilisée est de 0.5 Pa et la puissance appliquée à la cible de chrome est de 1500 W (soit ~ -400 V). La durée de dépôt est de 30 min. Pendant le dépôt, le porte-substrats est laissé statique en face de la cible de chrome. Le tableau III.4 résume les conditions d'élaboration des films de CrN étudiés.

Tableau III.4 : *Conditions d'élaboration des couches de CrN*

	Cr	***CrN10***	***CrN15***	***CrN22***	***CrN30***	***CrN35***	***CrN50***	***CrN65***	***CrN85***
% N_2 dans le Plasma	*0*	*10*	*15*	*22*	*30*	*35*	*50*	*65*	*85*
Débit d'Ar (sccm)	*92*	*90*	*86.1*	*80.2*	*7.3.3*	*68.6*	*53.5*	*36.7*	*11.6*
Débit N_2 (sccm)	*0*	*3.8*	*9.4*	*17.5*	*27.1*	*33.3*	*52.4*	*72*	*98*

III.2 Propriétés physico-chimiques

III.2.1 Microanalyse X par EDS

Pour visualiser l'effet du taux d'azote sur la composition des films de CrN, nous avons réalisé des analyses EDS sur nos couches. La figure III.5 représente l'évolution des compositions chimiques en fonction du % N_2.

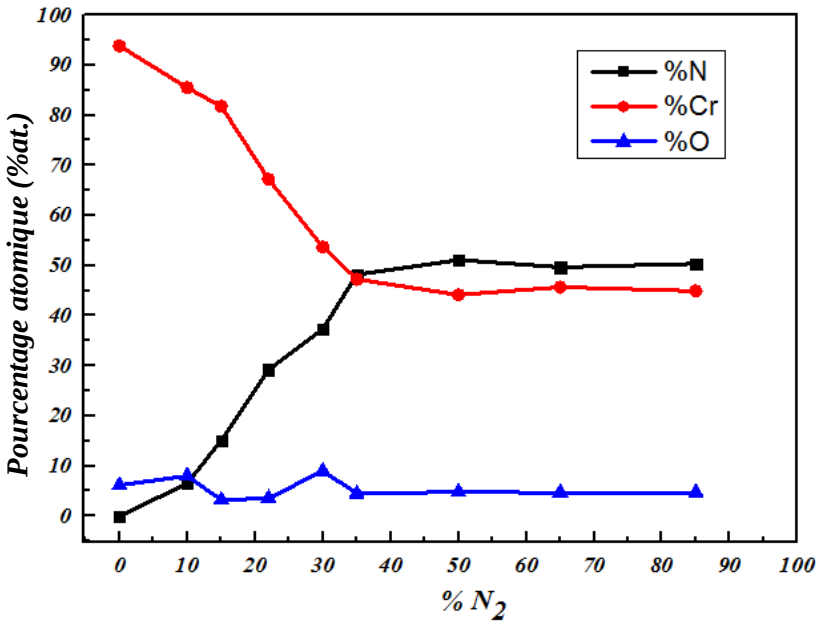


Figure III. 5. Composition de Cr, N et O en fonction de taux d'azote dans le plasma

La composition chimique des revêtements est un facteur très important qui influe directement sur la morphologie et les phases des constituants. La figure III.5 montre l'existence d'azote et de chrome mais aussi d'oxygène dans les différents films réalisés. Le pourcentage de Cr diminue en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma jusqu'à 48 % at. et ensuite, il se stabilise. Ceci est dû à la diminution du rendement de pulvérisation de la cible de chrome. En effet, en augmentant le taux d'azote dans le plasma, le taux d'argon diminue. Donc, le nombre et l'énergie des ions d'argon diminuent. Comme l'argon pulvérise mieux la cible que l'azote, la vitesse de pulvérisation de la cible de chrome diminue. Le pourcentage atomique d'azote augmente jusqu'à 50% et ensuite il se stabilise. Plusieurs travaux ont montré des résultats similaires [133-135].

Au cours du process de pulvérisation, plusieurs particules comme les électrons, les ions et les atomes entrent en collision dans le plasma. Lorsque le pourcentage de N_2 est faible, un grand nombre de ces particules ne réagit pas suffisamment avec les ions d'azote avant de se déposer sur le substrat. Par conséquent, la teneur de Cr est élevée et la teneur en N est faible dans les couches. Par contre, quand la teneur de N_2 est importante, il existe un nombre suffisant d'ions azote qui peuvent réagir avec les différentes particules.

La figure III.5 montre que l'intersection entre les deux courbes de Cr et N se fait à 35% d'azote dans le plasma. Le rapport N/Cr à ce point est d'environ 1, ce qui correspond à la composition stœchiométrique. Ainsi, nous pouvons supposer l'existence de CrN pur. A partir de 35% d'azote dans le plasma, les taux d'azote et de chrome se stabilisent. Par conséquent, au-delà de 35%, il existe une structure sur-stœchiométrique (ce qui va être confirmé par les analyses DRX par la suite (figure III.10).

La figure III.6 représente l'évolution du rapport N/Cr en fonction du pourcentage de N_2 dans le plasma.

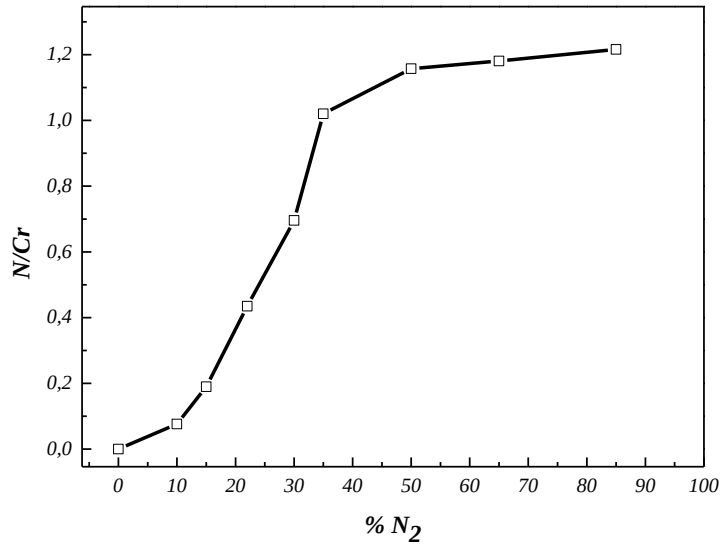


Figure III. 6. Rapport N/Cr en fonction du % N2 dans le plasma

La figure III.6 montre que pour des pourcentages de N_2 inférieurs ou égaux à 35%, le rapport N/Cr augmente rapidement. En effet, pour un pourcentage de 10% ce rapport est de 0.07. En élevant le pourcentage d'azote à 35%, il atteint 1.02. Donc, la structure est sous-stœchiométrique. À partir de 35% d'azote dans le plasma, il y a une augmentation légère du rapport N/Cr. Cependant, à 35% de N_2 le rapport N/Cr est proche de 1. Ainsi, la composition à ce pourcentage d'azote est stœchiométrique.

L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma est représentée sur la figure III.7.

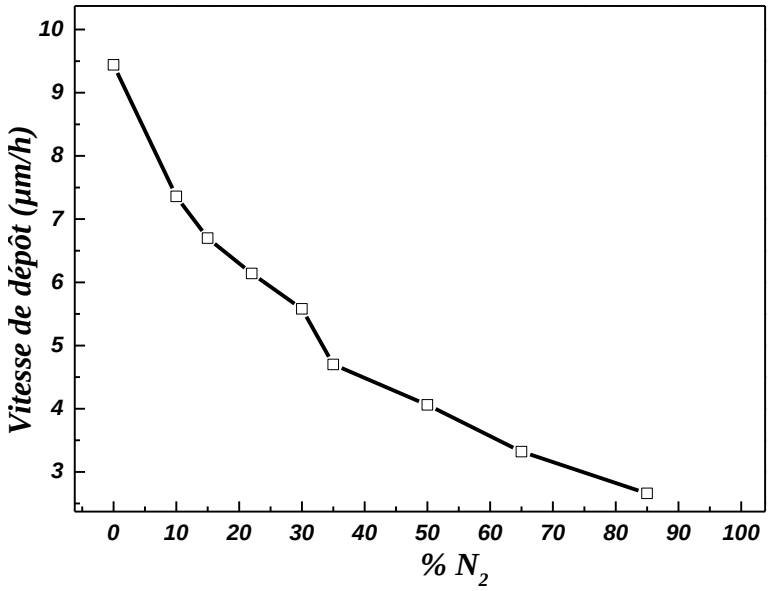


Figure III. 7. Vitesse de dépôt en fonction du % N2 dans le plasma

Nous observons que la vitesse de dépôt diminue avec l'augmentation du pourcentage d'azote dans le plasma. En effet, pour 0 % de N_2 elle est de 9.44 µm/h. En augmentant le pourcentage d'azote à 85%, elle diminue à 2.66 µm/h. Des tendances similaires sont observées par plusieurs autres chercheurs [76,134-135].

Une des raisons qui peut expliquer cette diminution de la vitesse de dépôt est que le gaz réactif d'azote peut réagir avec la cible de chrome pour former une couche d'un composé de nitrure sur sa surface. Cette couche réduit le rendement de pulvérisation cathodique du Cr [133-135]. Cependant, pour des faibles débits de N_2, le taux d'Ar est assez élevé pour maintenir la cible de Cr pure. Ceci est expliqué par le fait qu'en augmentant le taux d'azote dans le mélange gazeux, le taux d'argon diminue et comme l'argon est un élément plus pulvérisant que l'azote, il y a donc moins de particules pulvérisées par la cible, d'où la diminution d'épaisseur.

III.2.2 Microstructure

L'observation au MEB de la coupe transversale des dépôts de CrN nous permet de déterminer leur épaisseur et leur microstructure. La figure III.8 représente une coupe transversale des différents films de CrN élaborés.

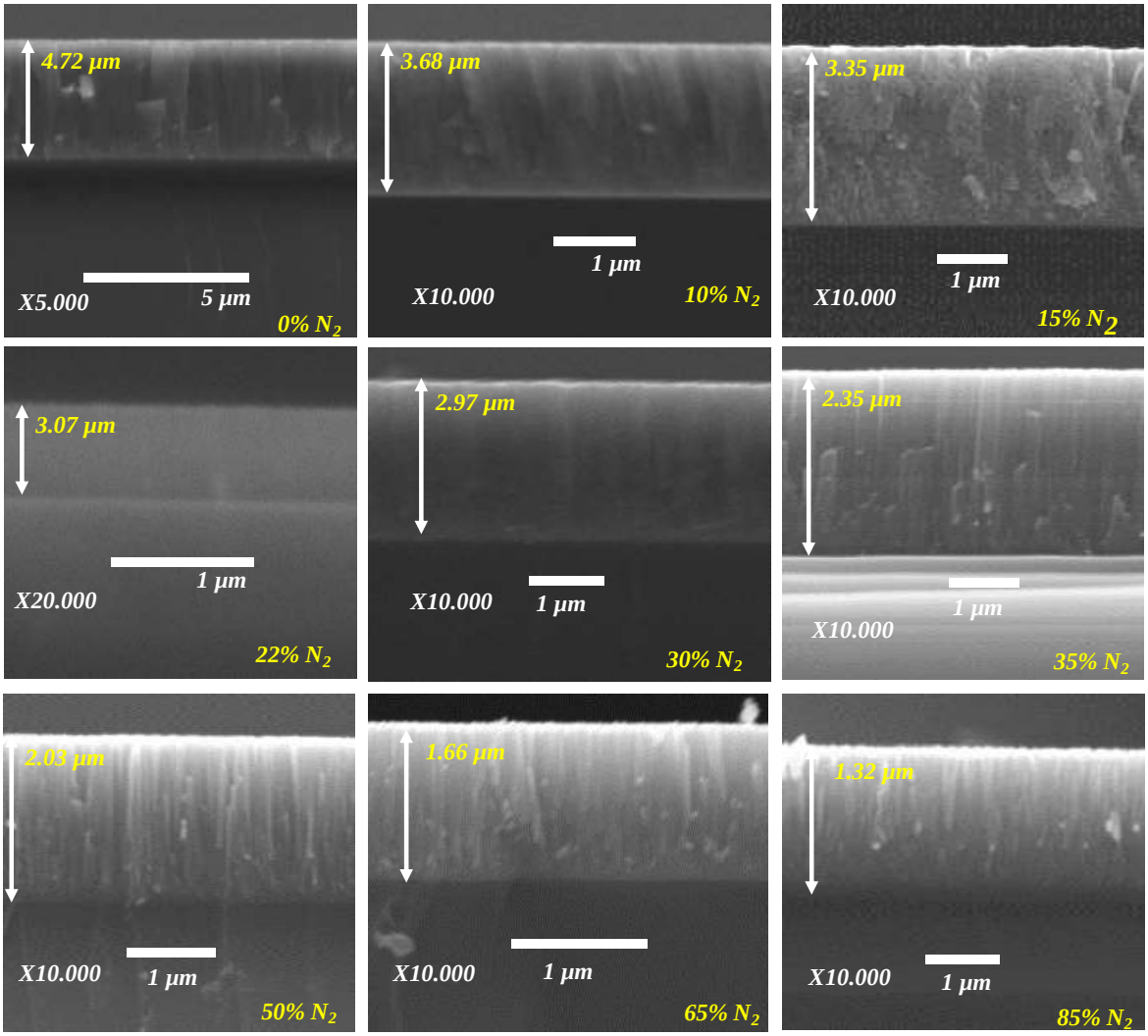


Figure III. 8. Images MEB des coupes transversales de films de CrN à différents %N2 dans le plasma

Les images MEB de CrN avec différents pourcentages d'azote dans le mélange gazeux montrent que les structures sont fortement affectées par l'ajout d'azote. Nous remarquons que les films avec un taux d'azote de 15 et 22 % présentent une structure dense et amorphe. La structure de tous les autres films est colonnaire et dense. Pour le dépôt de Cr pur, une structure colonnaire avec des colonnes larges est observée. En se référant au modèle de

Mahieu [136] (figure III.9), cette morphologie peut être attribuée à la zone I_c. Cette zone est caractérisée par des grains ou bien des colonnes à facettes. Entre ces colonnes, des pores peuvent exister à cause de l'effet d'ombrage engendré par les hautes colonnes qui peuvent couvrir les petites colonnes. Nous observons qu'avec l'augmentation de N_2 la structure de CrN devient plus dense. Aussi, pour des taux de 15 et 22 % de N_2, nous avons une structure désordonnée. Une structure similaire est observée par Kong et al [133] pour 20% de N_2 dans le plasma. Cette structure correspond à la zone I_b du modèle de Mahieu. Cette structure est créée quand le flux d'énergie des différentes particules est faible. Alors, la mobilité des adatomes est aussi faible et ils se placent là où ils viennent frapper le substrat. A cause du bombardement énergétique, les vides vont être remplis par des particules et la structure devient plus dense. Généralement, dans ce cas, les films réalisés sont amorphes [137]. En augmentant le taux d'azote à 35 % de N_2, nous observons une structure colonnaire et dense. Cette structure peut être attribuée à la zone T.

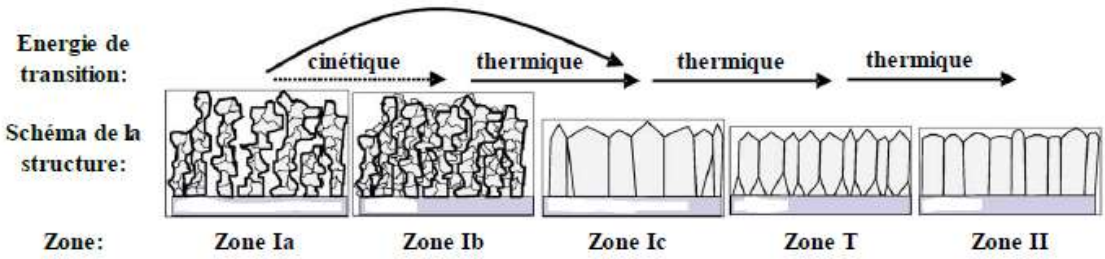


Figure III. 9. Modèle de zone de structures de Mahieu [47]

III.2.3 Structure des couches de CrN

Les évolutions des phases des films de CrN en fonction de la teneur en azote dans le plasma ont été analysées par diffraction des rayons x (figure III.10).

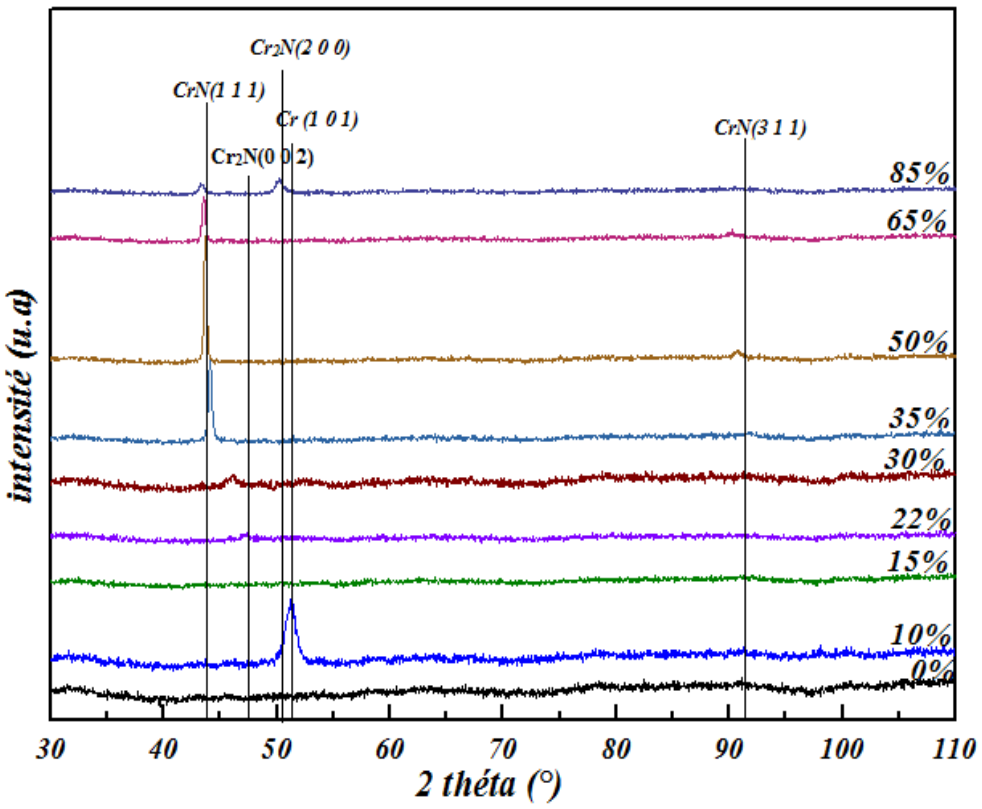


Figure III. 10. Diffractogrammes de rayons X des films de CrN à différents % d'azote dans le plasma

Nous pouvons constater que les structures des phases des films sont composées principalement par la phase cubique de CrN et la phase hexagonale de Cr_2N. Nous remarquons aussi que la structure des films de CrN dépend fortement de la teneur en azote. La couche de Cr montre une structure amorphe. Ceci peut être attribué au fait que le dépôt est réalisé sans chauffage [18]. La couche réalisée à 10% d'azote dans le plasma présente un pic de Cr selon le plan (101) pour l'angle 51.09° (fiche ICDD 96-901-1575). Les couches réalisées à 15 et 22% ne présentent aucun pic, elles présentent une structure amorphe. Des résultats similaires sont obtenus par Zairi [111] pour un pourcentage atomique de 15% d'azote dans le plasma et par Benlatreche [46] pour 20 % d'azote dans le plasma. Ceci peut être dû à la petite taille des grains ou bien aux atomes qui sont placés de façon irrégulière. En effet, Kong et al [133] montrent que l'introduction d'une petite quantité d'atome d'azote permet de réduire la taille des grains des films. Aussi, ces couches présentent un taux élevé d'oxygène, ce qui peut retarder la cristallinité des nitrures. Selon Zairi [111] ceci peut être dû au fait que le dépôt est réalisé sans chauffage du substrat. De plus, le bombardement ionique

peut affecter la croissance des couches et par conséquent il peut endommager le réseau cristallin. Ce résultat est en accord avec le modèle de Mahieu (figure III.9) [136] qui a supposé que pour la zone I_c les couches minces sont souvent amorphes. En introduisant 30 % d'azote dans le mélange gazeux, le pic de Cr_2N (002) devient plus intense et est décalé vers les petits angles par rapport aux positions théoriques. Ce qui montre que ce film contient des contraintes en tension.

En introduisant 35% d'azote dans le plasma, nous remarquons qu'il y a un changement de la structure. Un pic étroit à 43.9 ° est obtenu. Il correspond à la phase cubique CrN selon le plan (111) (fiche ICDD 96-100-8957). La diffraction de CrN selon cette phase est presque stœchiométrique selon le ratio N/Cr ≈1.

En augmentant le pourcentage d'azote dans le mélange gazeux jusqu'à 50% et 65%, nous constatons que ces deux couches sont cristallisées selon le plan (111) de CrN selon l'angle théorique 43.8°. Les angles expérimentaux coïncident avec les angles théoriques. Aussi, la phase CrN (311) existe dans ces deux couches. Mais les angles expérimentaux sont décalés vers les petits angles. Ceci montre que les contraintes résiduelles de compression sont en train de diminuer. Selon Zhang et al [138], ce décalage est dû à la petite taille des cristaux et à l'existence d'atomes d'azote en excès. Ceci est vérifié par les ratios N/Cr qui sont supérieurs à 1 (1.15 pour le CrN à 50 % d'azote dans le plasma et 1.18 pour le CrN à 65 % d'azote dans le plasma). A 85 % d'azote dans le plasma, le CrN est cristallisé selon la phase CrN (111) et la phase Cr_2N (200). Nous remarquons qu'il y a un changement de phase de CrN (111) au Cr_2N (200).

III.3.3 Conclusion partielle

Dans cette partie, nous avons élaboré des dépôts de CrN en modifiant à chaque fois les taux d'azote dans le plasma. Nous avons réalisé des dépôts de CrN avec des taux d'azote de 0%, 10%, 15%, 22%, 30%, 35%, 50%, 65% et 85%. Nous avons montré que les caractéristiques des dépôts dépendent du taux d'azote dans le plasma. Les dépôts sont cristallisés à partir d'un taux d'azote de 35% dans le plasma. Aussi, les dépôts de 35%, 50%, 65% et 85% présentent des structures colonnaires et denses. De plus, la composition pour ces valeurs est stœchiométrique et sur-stœchiométrique.

Dans la suite de notre étude, nous allons utiliser 35 % d'azote dans le plasma car ce dépôt présente une structure cristalline colonnaire et dense. Aussi, son rapport N/Cr est

d'environ 1 donc sa composition est stœchiométrique. Comme l'objectif final de notre étude est de réaliser un revêtement multicouche et que le film de Cr optimisé a montré de bons résultats à 300 °C, nous avons choisi de réaliser le film de CrN à la même température.

IV. Elaboration de revêtements de CrN avec polarisation du substrat

IV.1 Conditions d'élaboration

Pour réaliser les couches de CrN, nous avons gardé les mêmes conditions que précédemment (pression partielle, pourcentage d'azote et d'argon dans le plasma et puissance appliquée à la cible de Cr) pour l'élaboration des films de CrN à 35% d'azote dans le mélange gazeux. Mais cette fois, nous avons appliqué une température de 300°C et nous avons fait varier la tension appliquée au substrat (bias). Afin d'avoir des couches uniformes, nous avons choisi d'appliquer un mouvement de rotation au substrat de 3 rpm. Pour cette raison nous avons augmenté la durée des dépôts de 30 min dans le cas statique, jusqu'à 120 min afin d'avoir une épaisseur significative. Le tableau III.5 résume les conditions d'élaboration des films de CrN avec bias.

Tableau III.5 : *Conditions d'élaboration des revêtements de CrN avec Bias*

Débit d'argon (sccm)	*68.8*
Débit d'azote (sccm)	*33.3*
Pression de travail (Pa)	*0.5*
Temps de dépôt (h)	*2*
Température (°C)	*300*
Tension appliquée au substrat (V)	*0, -200, -300, -500,-600, -700*
Puissance appliquée à la cible de Cr (W)	*1500*
Tension appliquée à la cible de Cr (V)	*-375*

IV.2 Propriétés physico-chimiques

IV.2.1 Vitesse de dépôt

La figure III.11 présente l'évolution de la vitesse de dépôt des films de CrN en fonction de la tension de polarisation du substrat.

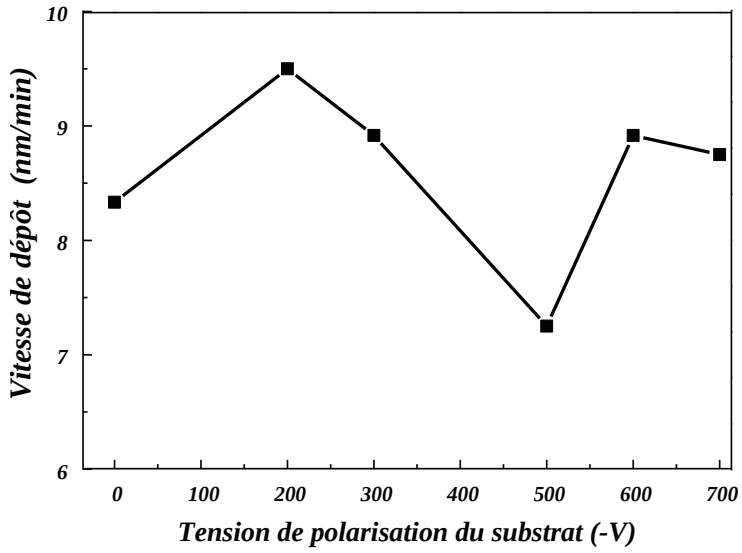


Figure III. 11. Vitesse de dépôt en fonction de la tension de polarisation du substrat

Nous constatons que la vitesse de dépôt varie entre 7.25 et 9.5 nm/min en variant la tension de polarisation du substrat de 0 à -700 V. Des résultats comparables ont été montrés par Rahil [47] et Hones et al [139]. La vitesse de dépôt la plus importante est celle qui correspond à une tension de -200 V. Par la suite, cette vitesse commence à diminuer jusqu'à une tension de polarisation de -500 V. Ensuite, elle augmente à nouveau pour les dépôts réalisés à -600 et -700 V. L'augmentation de la vitesse de dépôt avec la tension de polarisation du substrat de 0 à -200 V est probablement due à l'augmentation du flux et de l'énergie des ions qui bombardent la surface [140]. Ma et al [141] ont attribué cette augmentation de la vitesse de dépôt aux cations d'Ar^+ et au mélange des matières pulvérisés dans le plasma qui sont attirés par le substrat à faible tension. Cela conduit à une vitesse de dépôt plus élevée. En augmentant la tension de polarisation du substrat au-delà de -200 V, la vitesse de dépôt diminue. Cette diminution est due au phénomène de re-pulvérisation. Il est en effet connu que les ions positifs sont attirés par le substrat et transfèrent leur énergie cinétique aux atomes de la surface lorsque le substrat est polarisé [142]. Ainsi, l'énergie des ions incidents devient plus élevée quand la tension de polarisation du substrat augmente. Par conséquent, plusieurs atomes de la surface seront re-pulvérisés [133]. Par ailleurs, cette diminution de la vitesse de dépôt à haute tension de polarisation du substrat peut être expliquée par la diminution de l'énergie des atomes qui arrivent sur le substrat à cause d'une grande quantité de collisions. Pour une tension de polarisation de -500 V, la vitesse de dépôt

est la plus faible. Ceci est due à la faible épaisseur de ce film et peut être expliqué par l'impact ionique sur les ions métalliques [122].

IV.2.2 Composition chimique

L'évolution du pourcentage des compositions chimiques en fonction de la tension de polarisation du substrat est représentée dans la figure III.12.

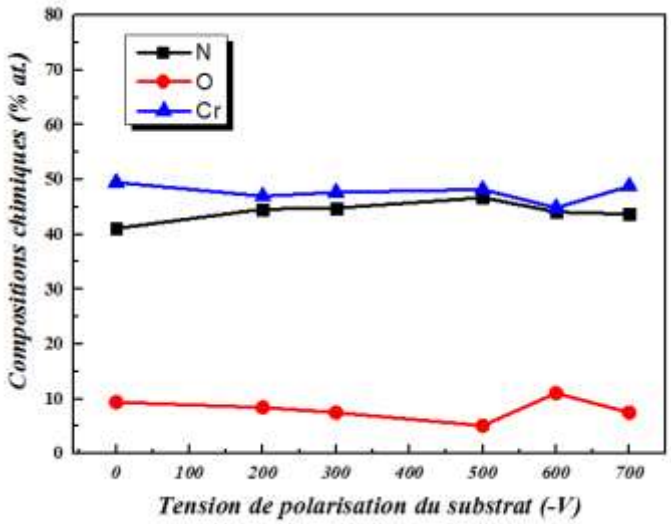


Figure III. 12. Compositions chimiques en fonction de la tension de polarisation du substrat

Tous les films contiennent les éléments Cr et N avec une quantité d'oxygène (O) qui varie entre 5 et 10% at. Les résultats montrent que la composition chimique des différents éléments des films de CrN varie légèrement avec la tension de polarisation du substrat. En appliquant une tension de -200 V au substrat, le pourcentage atomique de N augmente de 41 à 45% et le Cr diminue de 50 à 47%. Donc, le rapport N/Cr augmente de 0.83 à 0.94. Cette variation de la composition chimique, est en relation avec l'augmentation de l'énergie du bombardement ionique. De fait, lorsque la tension de polarisation du substrat augmente, l'énergie du bombardement ionique de la surface augmente également. Cette énergie est transférée aux atomes du film ce qui augmente leur mobilité [143]. Ce phénomène peut être considéré comme un recuit local appelé « pic thermique » [144]. Par conséquent, les atomes emprisonnés obtiennent plus d'énergie et se déplacent vers les sites interstitiels. Kong et al [133] ont expliqué l'augmentation du rapport Ti/N avec l'augmentation de la tension de polarisation par l'effet de re-pulvérisation. En effet, à haute énergie des ions, la liaison Ti-N

peut se briser facilement et les atomes d'azote sont re-pulvérisés préférentiellement par rapport à ceux de Ti ce qui peut être le cas dans le CrN. Avec l'augmentation de la tension de polarisation de -200 à -700 V, la teneur en Cr diminue de 49.5 à 44.8 % at. Aussi, une légère variation de la composition d'azote est observée et elle varie entre 45 et 47 % at. en augmentant la tension de -200 jusqu'à -700 V. Cependant, le rapport N/Cr n'a pas été très influencé par la variation de la tension de polarisation du substrat. Ce rapport varie entre 0.95 pour une tension de -200 V et 0.9 pour une tension de -700 V ce qui indique que la tension de polarisation du substrat à un faible effet sur la composition chimique des dépôts. Ceci est corroboré par d'autres travaux [144-146] pour différents dépôts tels que TiVCrZrHfN, CrAlN et WCN.

IV.2.3 Taille des grains

A partir des images AFM de la surface des dépôts, nous avons utilisé le logiciel Gwyddion pour calculer la taille des grains. Les résultats obtenus sont montrés dans la figure III.13.

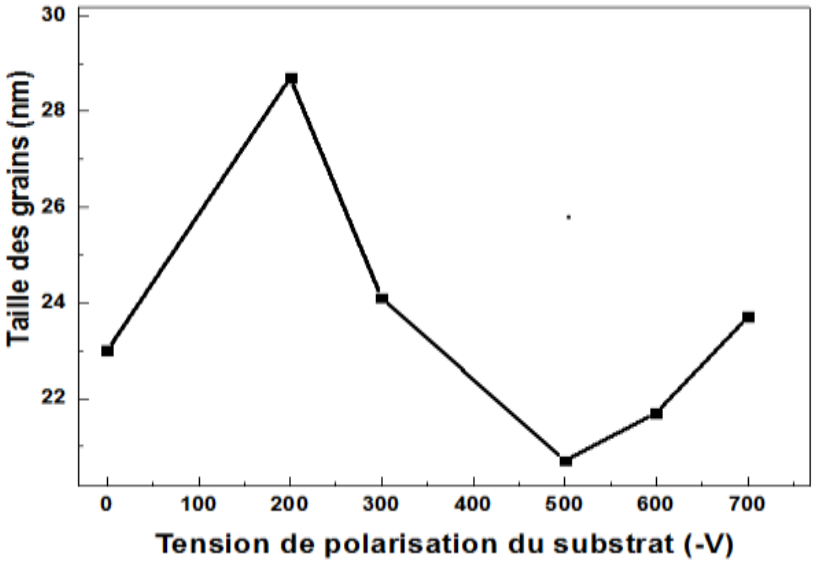


Figure III. 13. Taille des grains en fonction de la tension de polarisation du substrat

La taille des grains augmente avec l'application d'une tension de polarisation au substrat de 23 nm jusqu'à 28.7 nm. Cette augmentation de la taille des grains avec l'augmentation de la tension de polarisation du substrat est la conséquence de la mobilité

élevée des adatomes due à la haute énergie des ions. Cette mobilité élevée favorise la migration des particules aux joints des grains et par conséquent elle peut entraîner une augmentation de la taille des grains [147,148]. En augmentant aussi la tension appliquée au substrat, la taille des grains diminue et atteint 21 nm pour une tension de -500 V. Puis, elle augmente légèrement jusqu'à 24 nm pour une tension de -700 V. L'augmentation de la tension de polarisation du substrat peut provoquer la création de défauts résultants du bombardement ionique amélioré avec la tension de polarisation croissante. Les défauts dans le film pulvérisé empêchent la migration des particules vers les joints de grains [149]. En outre, l'augmentation du nombre de défauts de surface permet la présence de plus de sites de nucléation préférentiels ce qui peut engendrer une diminution de la taille des grains [150].

IV.2.4 Microstructure

Les observations de la coupe transverse ont été faites par MEB. La figure III.14 représente la microstructure des films de CrN sous bias de 0,-200, -300, -500, -600 et -700 V.

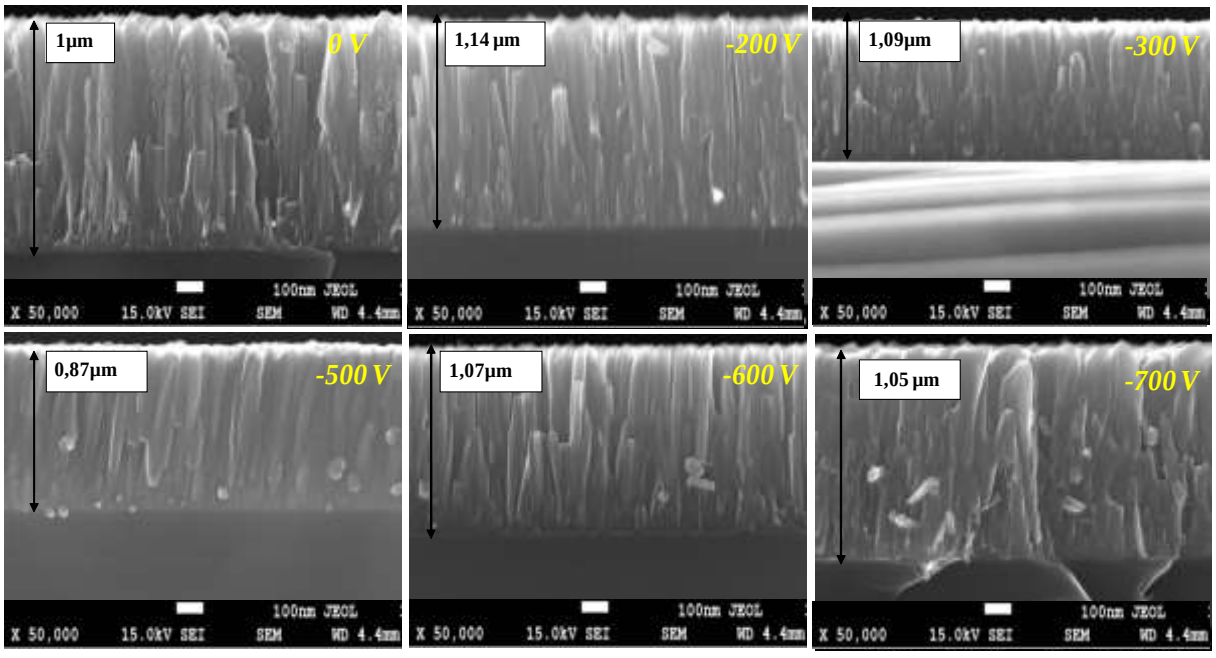


Figure III. 14. Images MEB des sections transverses des films de CrN sous différentes tensions de polarisation du substrat

L'analyse MEB a montré que la microstructure de tous les revêtements de CrN est colonnaire et dense. Les épaisseurs des films sont comprises entre 0,87 et 1,14 µm. Une comparaison des épaisseurs montre une diminution légère lorsque la valeur de polarisation

augmente de -200 jusqu'à -700 V à l'exception du dépôt réalisé à -500 V où l'épaisseur est de 0,87 µm. Une des causes possibles de ce phénomène pourrait être l'impact considérable des ions métalliques pour une tension de polarisation assez élevée du substrat, ce qui peut réduire le taux de dépôt [122]. Avec l'augmentation de la tension de polarisation du substrat de -200 à -700 V, la structure devient plus dense et les sites vacants se réduisent. Ceci est dû à la grande mobilité des adatomes induite par le bombardement ionique à haute énergie. Ces derniers favorisent la migration des petits grains aux joints des grains ce qui augmente la taille des grains [72]. Notamment, sous des températures élevées, la mobilité des adatomes permet de remplir les vides entre les grains et de briser la forte croissance des colonnes d'où une plus grande densité des revêtements [146]. En outre, l'augmentation de la tension de polarisation du substrat provoque une diminution de la taille des colonnes. Le film réalisé sous une tension de -500 V montre la structure la plus dense et la taille des colonnes la plus faible. Ceci est en bonne corrélation avec la figure III.13 où se film possède la taille des grains la plus faible.

IV.2.5 Structure des couches de CrN obtenues avec polarisation du substrat

Les analyses par diffraction de rayons X des dépôts obtenus avec différentes tensions de polarisation du substrat sont représentées dans la figure III.15.

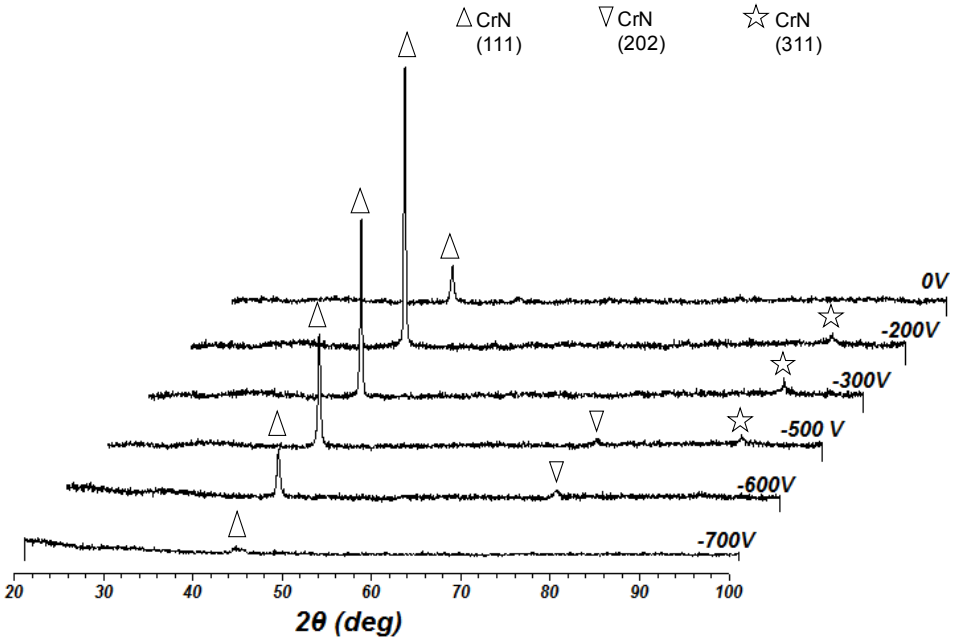


Figure III. 15. Diffractogrammes de rayons X des films de CrN sous différentes tensions de polarisation du substrat

La couche réalisée sans polarisation du substrat (0 V) présente la structure cubique du nitrure de chrome d'orientation (111) selon l'angle 44.6° (ICDD 96-100-8957). En augmentant la tension de polarisation à -200 V, on a toujours la phase cubique de nitrure de chrome d'orientation préférentielle (111) mais, cette fois elle est bien cristallisée à 44.1°. Aussi, un pic de CrN (311) selon l'angle 91.9° est observé. Pour ces deux dépôts, nous constatons que les pics de CrN (111) sont légèrement décalés vers un angle de diffraction plus grand. En effet l'angle théorique est de 48.8°. Ceci montre que les contraintes internes de compression des films de CrN sont en train de diminuer. Des résultats comparables sont observés par Zairi [111]. La disparition de la phase CrN (200) peut être causée par une diminution de l'énergie de déformation qui correspond à une variation des contraintes résiduelles [147]. Aussi, l'application d'une tension négative de polarisation sur le substrat provoque une augmentation importante de l'intensité du pic (111). Ceci est attribué à l'augmentation de la taille des cristallites (figure III.13). De même, le bombardement du substrat engendré par l'application de la tension de polarisation provoque une augmentation de sa température ce qui peut aussi améliorer la cristallinité [141]. En appliquant une tension de polarisation de -300 V, nous avons toujours la phase cubique de CrN (111) selon l'angle 43.8°, mais avec un pic de diffraction moins intense que celui de la couche de -200 V. Un pic

de CrN (311) est également présent. Pour le dépôt réalisé à -500 V, il est aussi cristallisé selon les plans CrN (311) et CrN (111) avec la présence mineure du plan (202) de la phase CrN suivant l'angle théorique 75.38 °. Ceci est corroboré par les travaux d'Oden et al [151] qui ont réalisé des dépôts de CrN sous différentes polarisations par évaporation par arc. En appliquant une tension de -600 V, nous constatons la disparition de la phase CrN (311) par rapport à la couche de -500 V. Pour le dépôt réalisé à -700 V, la phase de CrN (111) est toujours présente. Cependant, l'intensité de ce pic est très faible. Nous remarquons que pour les dépôts réalisés sous une tension de polarisation de 0, -200, -300, -500 et -600 V, l'orientation préférentielle est celle de CrN (111). Ceci est dû à la dominance de l'énergie de déformation pendant la formation des couches. D'après Pelleg et al [152], l'évolution de la texture des couches minces est reliée à la minimisation de l'énergie libre. Cette énergie est composée par l'énergie de surface et l'énergie de déformation. Dans le cas des nitrures, si l'énergie de surface domine alors l'orientation préférentielle est (200). Cependant, si l'énergie de déformation domine alors l'orientation préférentielle est (111). De même, Wang et al [153] ont montré que la structure cubique selon le plan (111) possède la plus faible énergie de surface. L'augmentation de l'énergie cinétique ou thermique au cours de la déposition des films introduit de haute énergie de déformation ce qui provoque le changement d'orientation des revêtements [72]. En outre, l'intensité du pic de diffraction suivant le plan (111) de la phase CrN n'est pas la même. En augmentant la tension, nous observons une réduction de l'intensité de ce pic. Cela est dû à la diminution de la vitesse de dépôt et à la diminution de la taille des cristallites (figure III.13, 14) [72].

IV.2.6 Microscopie à force atomique (AFM)

La figure III.16 représente les images AFM d'une surface de 25 µm^2 des films de CrN obtenus avec variation de la tension de polarisation sur substrat de silicium.

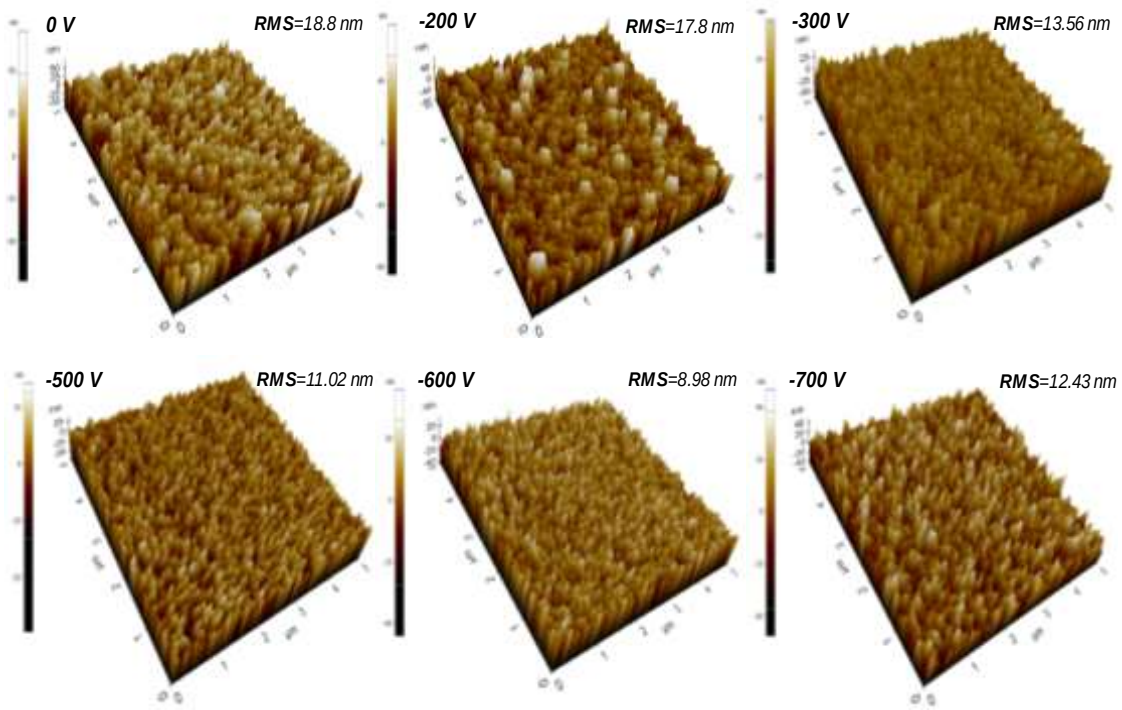


Figure III. 16. Images AFM d'une surface de 25 µm2 de films de CrN sous différentes tensions de polarisation du substrat

A partir de l'image AFM 3D nous pouvons remarquer que la taille des grains du dépôt réalisé sous une tension de polarisation du substrat de -200 V est la plus élevée et celle du film de CrN (-500 V) est la plus faible, ce qui est en corrélation avec les résultats trouvés précédemment (figure III.13).

La figure III.16 présente aussi l'évolution de la rugosité RMS en fonction de la tension de polarisation du substrat. Nous observons que la rugosité diminue avec l'augmentation de la polarisation du substrat jusqu'à 8.98 nm pour une tension de polarisation de -600 V. Des résultats similaires ont été montrés par d'autres chercheurs [122,149]. Cette diminution de la rugosité de la surface est due à une augmentation du mouvement atomique et à la densification du matériau de revêtement en raison de l'accroissement du flux et de l'énergie des ions [154]. Aussi, cette diminution de la rugosité peut être attribuée à la réduction du nombre de défauts de surface [143]. Par ailleurs, la densification de la structure, ainsi que l'affinage du grain ont lieu et la rugosité de surface est diminuée [144]. En effet, la figure III.17 montre la bonne corrélation entre la taille des grains et la rugosité. Cependant, pour une

tension de polarisation de -700 V, nous observons une augmentation de la rugosité jusqu'à 10 nm. Ceci peut être causé par la haute énergie du bombardement ionique [132].

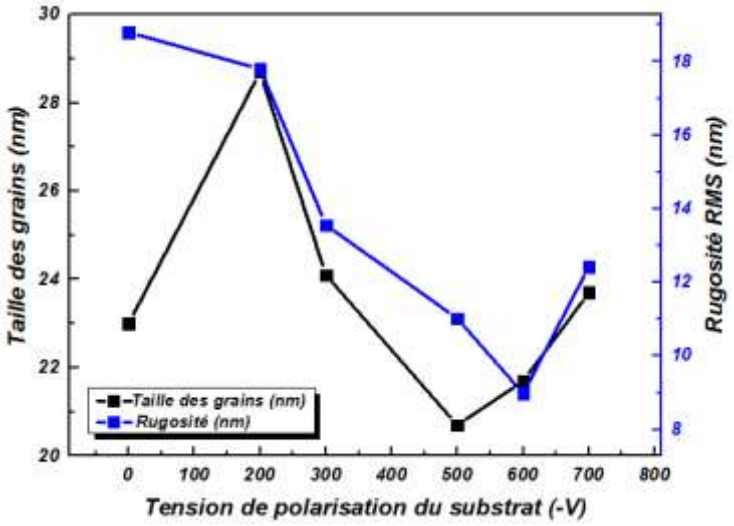


Figure III. 17. Rugosité et taille des grains en fonction de la tension de polarisation du substrat

IV.3 Propriétés tribologiques

Pour étudier l'effet du dépôt de CrN sur le coefficient frottement, nous avons effectué des essais de frottements en configuration bille-plan. La bille utilisée est une bille d'alumine (Al_2O_3) qui frotte sur un échantillon d'acier 90CrMoV8 revêtu. Les essais sont réalisés à l'air, à température ambiante et sans lubrification. La vitesse de frottement est de 3 cm/s et la distance parcourue par la bille d'alumine est de 100 m.

IV.3.1 Essai de frottement

La figure III.18 représente l'évolution du coefficient de frottement des dépôts de CrN sans et avec polarisation en fonction de la distance parcourue par la bille.

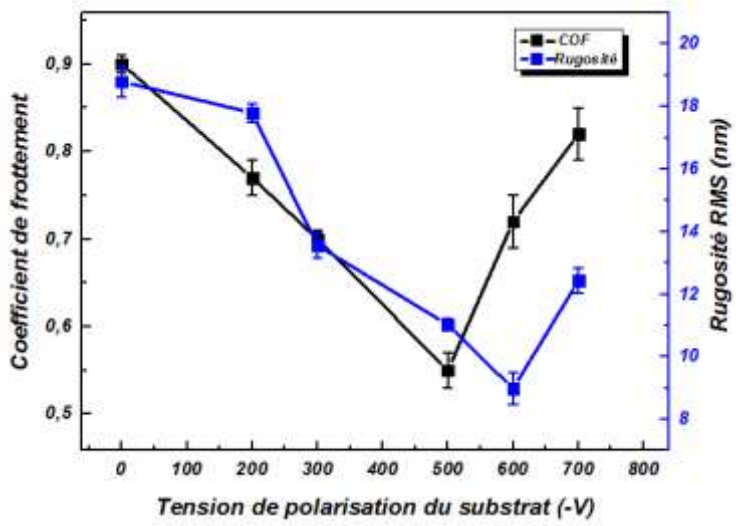


Figure III. 18. Coefficient de frottement et rugosité des couches de CrN en fonction de la tension de polarisation du substrat

Pour le dépôt de CrN réalisé sans bias (0 V), son coefficient de frottement est d'environ 0.9. Donc, il a le même coefficient de frottement que l'acier nu qui est de l'ordre de 0.92. En appliquant une tension de polarisation au substrat, le coefficient de frottement des dépôts de CrN varie entre 0.5 et 0.8 et il reste inférieur à celui sans bias. Ainsi, la variation de la tension de polarisation du substrat a un effet considérable sur le coefficient de frottement. Ce résultat a été confirmé par plusieurs autres travaux [155,156]. Cette figure montre aussi que le coefficient de frottement des films de CrN diminue jusqu'à 0.55 lorsque la tension du substrat est de -500 V mais qu'il augmente et atteint environ 0.8 pour une tension de -700 V. Des valeurs similaires ont été obtenues par Tlili [55] qui a obtenu un coefficient de frottement de CrN de 0,58 et Benlatreche [46] qui a trouvé un coefficient de frottement de l'ordre de 0,55. Aussi Zhou et al [154] ont montré que le coefficient de frottement de CrN varie entre 0,5 et 0,65 en fonction des paramètres utilisés lors du dépôt et en fonction de la charge normale appliquée. Cette diminution du coefficient de frottement en fonction de l'augmentation de la tension de polarisation est attribuée à la diminution de la rugosité de la surface des films de CrN (figure III.18). En revanche, la rugosité du film de CrN réalisé à une tension de -600 V est inférieure à celle de celui réalisé à une tension de -500 V, et son coefficient de frottement est plus important. Ceci peut être expliqué par la meilleure topographie de surface et la bonne dureté (figure III.23) du film réalisé sous une tension de -500 V. Aussi, une autre explication de cette augmentation de la rugosité est que ce film présente moins de défauts à la surface [129].

IV.3.2 Résistance à l'usure des couches de CrN

Après l'essai de frottement entre la bille d'alumine et la surface revêtue de CrN, nous avons calculé l'usure du dépôt. A l'aide du profilomètre optique, des images des sections de la trace de frottement ont été prises et les valeurs des abscisses et des ordonnées de chaque section sont déterminées. Ensuite, à l'aide d'un fichier Excel développé en interne au LaBoMaP (voir chapitre 2) le volume et le taux d'usure ont été calculés. La figure III.19 présente l'usure des différents dépôts de CrN obtenus à 300°C sous différentes polarisations.

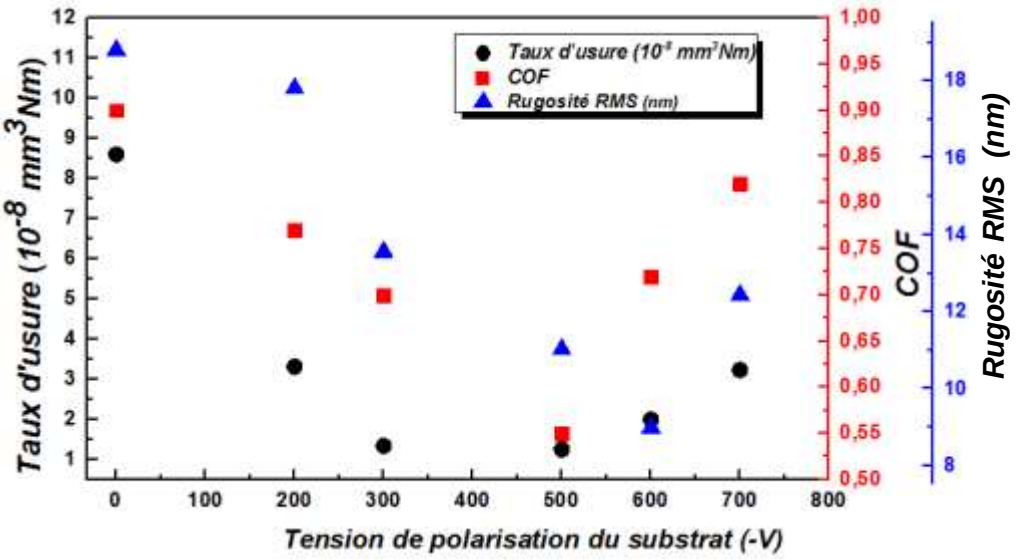


Figure III. 19. Taux d'usure des revêtements de CrN sous différentes tensions de polarisation du substrat

Nous remarquons que le taux d'usure le plus élevé est celui du dépôt réalisé sans bias. Ainsi, l'application d'une tension de polarisation au substrat améliore son comportement à l'usure. Pour les dépôts réalisés avec polarisation du substrat, les taux d'usures sont plus importants pour les dépôts réalisés à -200, -600 et -700 V que ceux des dépôts réalisés à -300 et -500 V. Par contre, il est clair qu'il n'y a pas de grande différence entre les valeurs des taux d'usures déterminés à -300 et -500 V. Le dépôt réalisé à -200 V, possède un coefficient de frottement plus élevé que les revêtements réalisés à -300 et -500 V. Donc, plus le coefficient de frottement est important, plus le taux d'usure est important. Ceci a été également montré par Kok et al [157] qui ont affirmé que l'usure des revêtements est en bonne corrélation avec les performances de frottement, en particulier les films avec des coefficients de frottement plus élevés subissent des taux d'usures élevés. De même, le taux d'usure dépend de la polarisation des substrats. Par ailleurs Romero et al [155] ont prouvé que le taux d'usure

diminue lorsque la tension de polarisation du substrat augmente. Aussi, Hua et al [158] ont observé que le taux d'usure diminue quand la tension appliquée au substrat augmente. Cette amélioration de la résistance à l'usure est probablement attribuée à l'amélioration de la dureté et de l'adhérence des films de CrN (figure III.23, figure III.24). En effet, en augmentant la tension de polarisation du substrat, la dureté des films s'améliore [156-159]. Su et al [156] ont réalisés des dépôts de WCN avec différentes tensions de polarisation du substrat qui varie de 0 à -200 V. Ils ont montré que la dureté des films augmente avec lorsque la tension atteint -120 V. Ensuite, elle diminue quand la tension augmente. En effet, à partir de la tension de -120 V l'énergie des ions incidents augmente, ce qui peut avoir un effet négatif sur la structure. Ce qui est en corrélation avec la figure III.15. De même, l'adhérence des films joue un rôle important sur l'amélioration de la résistance à l'usure. Liu et al [128] ont élaboré des films de NbAlO avec pulvérisation magnétron en faisant varier la tension de polarisation (-120, -140, -160 et -180 V). Ils ont montré que l'adhérence augmente jusqu'à une tension de -160 V. Ensuite, elle diminue. La diminution de l'adhérence à -180 V a été expliquée par le changement de la structure des couches de NbAlO (figure III.15).

Analyse des débris :

Les traces de frottement à la surface des films de CrN ont été observées par MEB avec cartographie EDS des éléments chimiques présents au niveau des pistes d'usure (figure III.20).

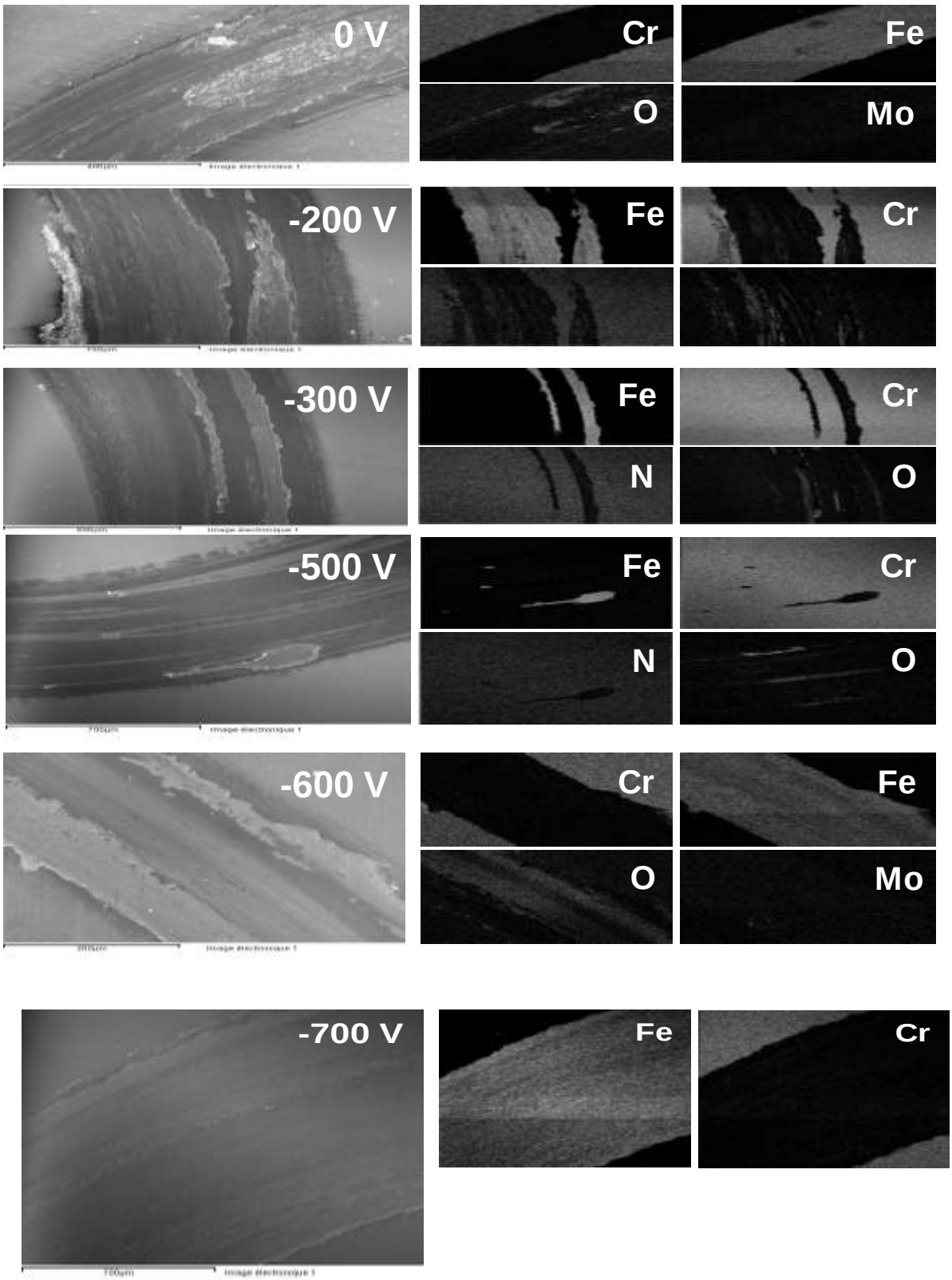


Figure III. 20. Images MEB des traces de frottement et cartographie X des éléments chimiques présents dans les traces d'usure de dépôts de CrN

D'une façon générale, après les essais d'usure, un taux d'oxyde non négligeable est observé, ce qui indique l'existence d'une température locale dans la zone de contact entre la bille et la surface des couches. Pour le profil de la trace d'usure de CrN obtenu sans bias (0 V), nous constatons l'existence de fer et de molybdène, qui proviennent du substrat, avec quelques traces d'oxygène qui prouveraient l'oxydation du substrat à cause de la température locale pendant le contact bille/dépôt. Pour le film de CrN (-200 V), nous observons l'existence du fer provenant du substrat avec des traces d'oxygène, ce qui prouve à nouveau l'oxydation du substrat à cause de la température locale créée pendant le contact. Lorsque la tension de polarisation augmente jusqu'à -300 V, nous observons que le film de CrN est toujours présent au niveau de sa trace de frottement car du chrome et de l'azote sont détectés dans sa trace d'usure. Cependant, des petites quantités de fer et d'oxygène au niveau des zones d'écaillement sont présentes. De même, pour le film de CrN (-500 V), nous observons la présence de chrome et d'azote, ce qui prouve l'existence de CrN après l'essai de frottement. Mais, nous pouvons remarquer que la quantité de fer de CrN (-500V) est moins importante que celle de CrN (-300 V). En augmentant la tension à -600V, nous remarquons l'apparition de fer et de molybdène et la disparition d'azote. La couche de CrN a donc disparu après le test de frottement. De même pour la tension de bias de -700 V, nous constatons la disparition totale de la couche de CrN car ni le chrome ni l'azote ne sont détectés alors que nous constatons uniquement la présence de fer. Nous remarquons aussi que cette trace n'a pas subi d'oxydation ; pas d'oxygène détecté. Donc, nous pouvons confirmer que le dépôt de CrN réalisé sous une tension de polarisation de -500 V possède la meilleure résistance au frottement par rapport aux autres films.

IV.4 Propriétés mécaniques

IV.4.1 Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles dans les couches de CrN ont été déterminées par la mesure du rayon de courbure des échantillons après dépôt sur silicium. Des profils par profilomètre optique des échantillons avant et après dépôt ont été réalisés. Les rayons de courbure sont ensuite calculés avec le logiciel Gwyddion. La figure III.21 représente l'évolution des contraintes résiduelles en fonction de la tension de polarisation du substrat.

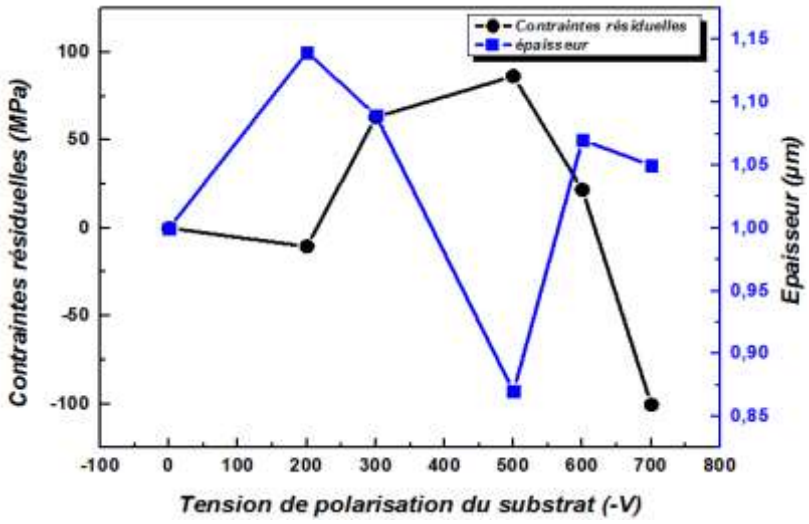


Figure III. 21. Contraintes résiduelles et épaisseur en fonction de la polarisation du substrat des dépôts de CrN

Nous observons que les contraintes sont compressives entre 0 et -200 V de polarisation du substrat mais qu'elles sont relativement faibles. Généralement, les contraintes sont divisées en contraintes thermiques et contraintes intrinsèques. Pour des faibles tensions de polarisation (entre 0 et -200 V), les faibles contraintes résiduelles en valeur absolue (0 et -10.5 MPa respectivement) sont attribuées aux valeurs importantes des rugosités de surface (figure III.16). En augmentant la tension de polarisation du substrat jusqu'à -500 V, les contraintes deviennent en tension. Ce changement d'état des contraintes peut être dû à l'augmentation de la température du substrat. En effet, comme la tension de polarisation augmente, les ions incidents énergétiques qui entrent en contact avec le substrat vont augmenter leur température. Ainsi, les contraintes thermiques sont dominantes. Ce phénomène va conduire à une distribution non homogène de la température entre le substrat et les films, ce qui peut augmenter les contraintes internes en tension des films. Entre -500 et -700 V, les contraintes changent d'état et deviennent compressives à -700 V. Des résultats similaires ont été observés par Kong et al [133]. Ce changement d'état des contraintes peut être expliqué par l'augmentation de la tension de polarisation du substrat qui provoque une augmentation de l'énergie des ions. En arrivant sur la surface du substrat, les atomes vont pénétrer plus profondément dans le film où ils seront piégés, ce qui conduit à des défauts de croissance de la couche [150]. Généralement, les contraintes résiduelles de compression se manifestent lorsqu'un dépôt est bombardé par des ions avec des énergies d'une dizaine à des centaines d'eV lors de sa croissance. Dans ce cas, plusieurs défauts se produisent tels que les défauts d'empilements, des grains à faible angle, etc., ce qui provoque la déformation de la maille.

D'après Wang et al [160], les contraintes peuvent être relaxées par des pics thermiques, ce qui entraine la libération de la tension engendrée par le contact entre les atomes et le substrat. Par conséquent, les contraintes résiduelles dans les dépôts vont diminuer pour des grandes tensions de polarisation de substrat. A partir de la figure III.21, nous remarquons que l'évolution de les contraintes résiduelles et l'épaisseur ont la même tendance.

La figure III.22 représente la variation des contraintes résiduelles en fonction de la taille des grains. Nous notons que la variation des contraintes résiduelles est inversement proportionnelle à la variation de la taille des grains pour les films de CrN. Entre -300 et -600 V les contraintes résiduelles sont en tension. Cette évolution corrobore le modèle de Nix et Clemens [103] qui modélisent les contraintes résiduelles selon l'équation III.1 :

$$\sigma = \left[\frac{E}{1-\nu}\left[\frac{2(2\gamma_s-\gamma_{gb})}{d}\right]\right]^{1/2} \quad \text{(III.1)}$$

Où γ_s et γ_{gb} sont successivement les énergies de surface et aux joints de grain, d le rayon des cristallites. Dans ce modèle, nous remarquons que la taille des grains d et les contraintes sont inversement proportionnelles corroborant ainsi les résultats que nous avons obtenus.

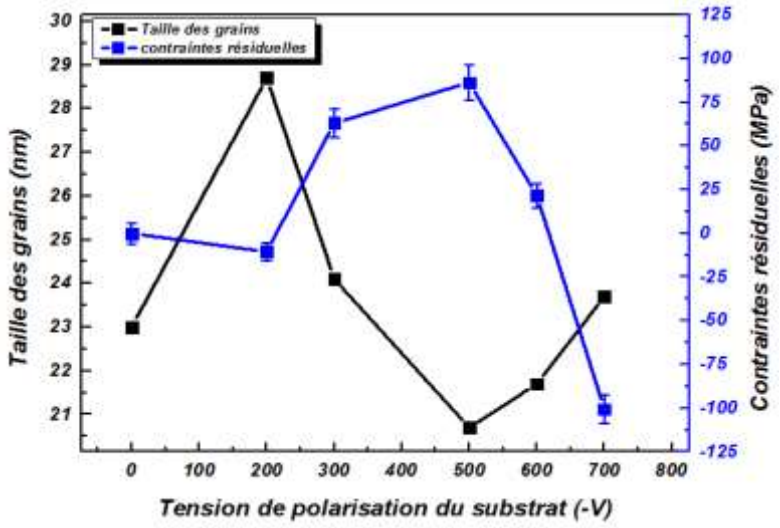


Figure III. 22. Variation des contraintes résiduelles en fonction de la taille des grains

IV.4.2 Dureté et module d'Young

La dureté des films a été déterminée par le modèle de Rahmoun [161]. La dureté et le module d'Young des films CrN avec différentes tensions de polarisation sont représentés sur la figure III.23.

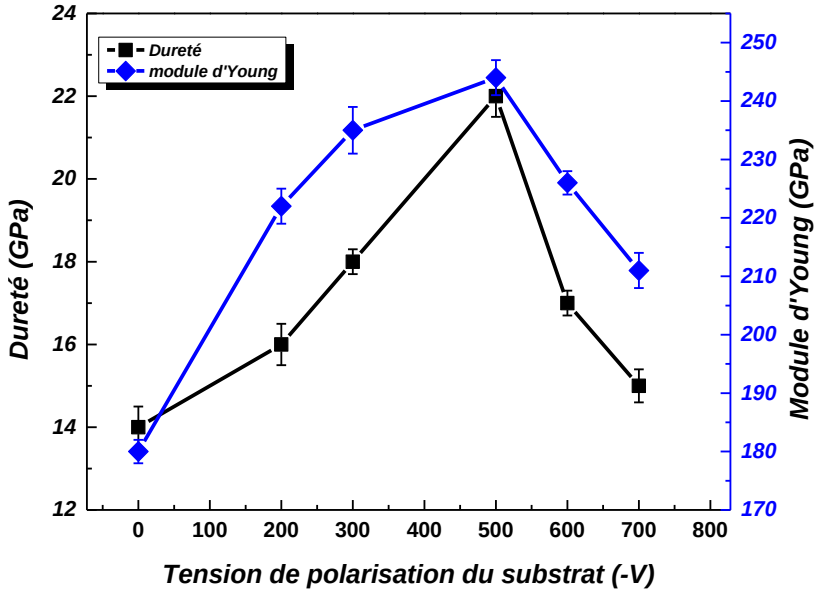


Figure III. 23. Dureté et module d'élasticité des films de CrN sous différentes tensions de polarisation

Avec l'application d'une tension de polarisation du substrat, la dureté et le module d'Young augmentent et ils atteignent une valeur maximale de 22 et 244 GPa, respectivement, sous une tension de polarisation de -500 V puis ils diminuent. Généralement, la dureté des films est affectée par plusieurs paramètres telles que la microstructure, la taille des grains et les contraintes résiduelles. Dans notre cas, le film de CrN obtenu sans polarisation du substrat a la plus faible dureté. Cela peut être dû à la structure poreuse de ce revêtement. Lorsque la tension de polarisation varie entre 0 et -500 V, la dureté et le module d'Young augmentent. Cela est dû à l'influence de la taille des grains. En effet, les joints des grains entravent le mouvement des dislocations et de leurs glissements résultants en raison de la discontinuité d'un grain à l'autre et des différentes orientations du grain. Ainsi, lorsque la taille des grains est faible, la densité est plus importante et l'effet de blocage des dislocations augmente [162]. Par conséquent, la dureté et le module d'élasticité augmentent également. En outre, en augmentant la tension de polarisation de -500 à -700 V, la dureté et le module d'Young diminuent. Cela peut être dû à la rupture de la structure avec l'augmentation de l'énergie du bombardement ionique ; en diffraction X nous avions observé une faible intensité du pic de CrN (111) et la disparition du pic de CrN (311) (figure III.15).

Le rapport H/E, qui reflète la capacité du matériau à résister à la déformation plastique, est présenté dans le tableau III.6. Nous constatons que ce rapport augmente avec la tension de polarisation de 0,077 à 0,09 lorsque la tension de polarisation augmente de 0 jusqu'à -500 V, ensuite il diminue. L'augmentation de ce rapport indique que l'augmentation de la tension de polarisation de 0 à -500 V améliore la résistance à la déformation plastique.

Tableau III.6 : *Propriétés mécaniques et tailles des grains des films de CrN*

Tension de polarisation du substrat (V)	***Taille des grains (nm)***	***Dureté (GPa)***	***Module d'Young (GPa)***	***H/E***
0	*23*	*14*	*180*	*0,077*
-200	*28.7*	*16*	*222*	*0,072*
-300	*24.1*	*19*	*235*	*0,080*
-500	*20.7*	*22*	*244*	*0,090*
-600	*21.7*	*18*	*226*	*0,079*
-700	*23.7*	*15*	*211*	*0,071*

IV.4.3 Adhérence

La figure III.24 compare les charges critiques Lc_1 et Lc_2 des films de CrN obtenus avec différentes tensions de polarisation du substrat.

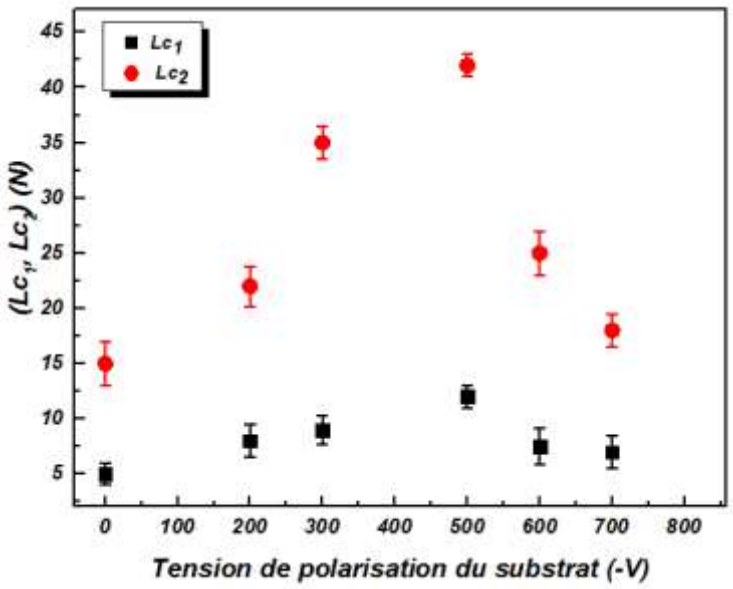


Figure III. 24. Variation des charges critiques Lc_1 et Lc_2 en fonction de la tension de polarisation du substrat

Nous notons que l'effort correspondant au développement des fissures dans la couche Lc_1 et l'effort correspondant à l'arrachement de la couche Lc_2 des films de CrN sont affectés par la tension de polarisation du substrat. La charge critique Lc_1 augmente progressivement avec la tension de polarisation jusqu'à -500 V puis elle diminue. Il en est de même pour la force d'arrachement de la couche (Lc_2). La charge critique Lc_2 la plus faible est d'environ 15 N et elle correspond au film déposé sous une tension de polarisation de -700 V alors que sa valeur maximale est d'environ 40 N et est atteinte pour une tension de polarisation de -500 V. La charge critique augmente linéairement avec la dureté (figure III.25). En effet, avec l'augmentation de la dureté, l'adhérence de la charge du film augmente. En augmentant la tension de polarisation de -500 jusqu'à -700 V, l'effort correspondant à l'arrachement de la matière (Lc_2) diminue. Ce résultat est probablement attribué à la création de fissures verticales en raison de l'énergie de bombardement ionique élevée dans les films de CrN [132,157]. En outre, cela peut être lié à la rugosité de surface. En effet, la charge critique augmente quand la rugosité diminue (Tableau III.7). Cependant, lorsque la tension augmente de -500 à -600 V, la rugosité diminue et la charge critique diminue aussi. Cette réduction de la charge critique peut être attribuée à la l'affaiblissement des liaisons entre les atomes de Cr et N sous une forte énergie du bombardement ionique.

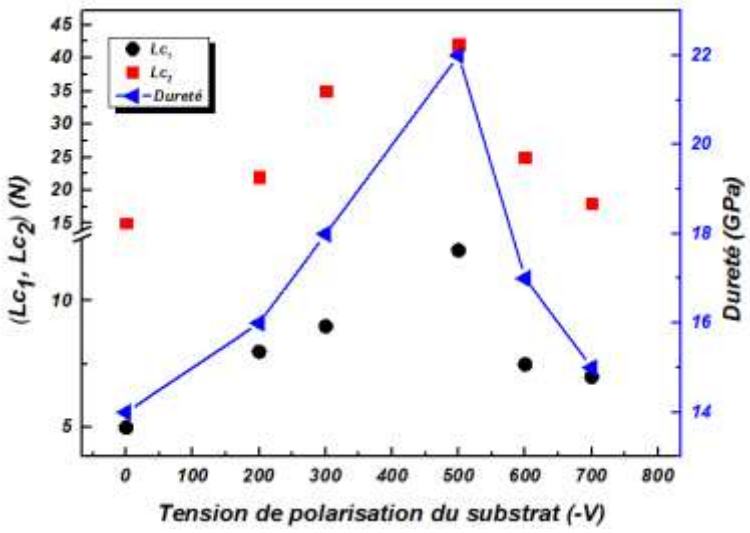


Figure III. 25. Evolution de Lc1, Lc2 et la dureté en fonction de la tension de polarisation du substrat

Tableau III.7 : *Evolution de Lc_1 et Lc_2 et de la rugosité en fonction de la variation de la tension de polarisation du substrat*

Tension de polarisation du substrat (V)	***Lc_1***	***Lc_2***	***Rugosité RMS (nm)***
0	*5*	*15*	*18.8*
-200	*8*	*22*	*17.8*
-300	*9*	*35*	*13.56*
-500	*12*	*42*	*11.02*
-600	*7,5*	*25*	*8.98*
-700	*7*	*18*	*12.43*

IV.5 Comportement à la corrosion des couches de CrN

Des essais de polarisation ont été réalisés dans une solution de 3% de NaCl à température ambiante. Les courbes de polarisation des aciers revêtus avec CrN obtenu à différentes tensions de polarisation sont présentées dans la figure III.26.

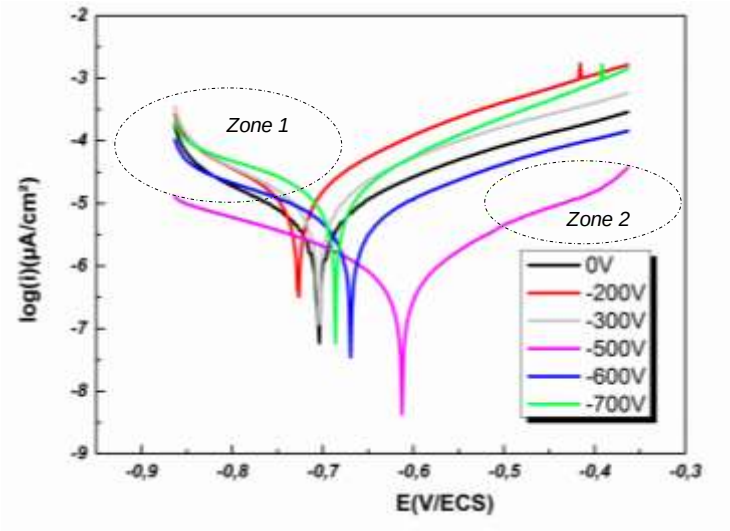


Figure III. 26. Courbes de polarisation des dépôts de CrN sous différentes tensions de polarisation du substrat dans une solution aqueuse de 3% de NaCl

L'intensité de courant de corrosion J du film déposé à 0 V est de 5.57 µA/cm^2. En augmentant la tension de polarisation, l'intensité de corrosion augmente à 7.63 µA/cm^2 pour -200 V et à 9.18 µA/cm^2 pour -300 V puis elle diminue de manière significative jusqu'à 0.33 µA/cm^2 pour -500 V, augmente à 2.38 µA/cm^2 pour -600 V et à 6.89 µA/cm^2 V pour -700 V. L'intensité de corrosion est généralement utilisée comme indice d'évaluation de la vitesse de corrosion. Ainsi, parmi ces dépôts, le film déposé à -500 V présente la meilleure résistance à la corrosion avec un courant de corrosion le plus faible (Tableau III.7). Ce bon comportement à la corrosion peut être associé à la densité de la microstructure de cette couche de CrN (figure III.14). De même, ce bon comportement à la corrosion peut être dû au fait que ce dépôt possède moins de défauts par rapport aux autres films. Généralement, les atomes dans les zones qui possèdent des défauts ont une énergie chimique libre très élevée par rapport à celle des zones fermées [163]. Ces atomes peuvent réagir avec les particules actives de la solution corrosive, ce qui produit une zone de corrosion surfacique. D'autre part, le phénomène de corrosion est initié rapidement aux pores présents à la surface du dépôt à cause de sa faible épaisseur [164], ce qui permet d'accélérer la vitesse de corrosion. En outre, le bon comportement à la corrosion peut être due aux meilleures propriétés de ce dépôt telles que sa rugosité et son adhérence (figure III.16, III.24). En principe, les fissures et les joints des grains fournissent des canaux préférentiels pour les agents corrosifs qui peuvent atteindre le substrat [165,166]. De même, la taille des grains peut affecter la résistance à la corrosion. En

effet, la résistance à la corrosion s'améliore avec la diminution de la taille des grains [166], ce qui est en adéquation avec la figure III.13.

En se référant à la courbe de polarisation, nous remarquons l'existence de deux zones. Au début de la zone anodique (zone 1), nous observons que le palier de diffusion d'oxygène pour tous les dépôts est presque le même sauf celui de -500 V qui est presque linéaire. Ce film protège donc la surface du dépôt par diminution dd courant de corrosion. Ainsi, ce film agit sur la cinétique de corrosion. En effet, puisque ce film possède moins de pores que les autres dépôts, leur bouchage avec l'oxyde sera plus facile et plus rapide. Aussi, à la fin de la zone cathodique (zone 2), nous observons l'existence d'un potentiel de piqûre pour le film réalisé sous une tension de polarisation du substrat de -500 V. Ce phénomène résulte de la rupture de la couche d'oxyde par des ions de Cl^-. De même, ce phénomène peut être créé par la présence d'inclusions à la surface.

Tableau III.7 : *Paramètres électrochimiques des revêtements de CrN sous différentes tensions de polarisation du substrat dans une solution aqueuse de 3% de NaCl*

Tension de polarisation du substrat (V)	***0***	***-200***	***-300***	***-500***	***-600***	***-700***
E (mV)	*-709.3*	*-698.7*	*-707.6*	*-651.2*	*-966.8*	*-769.7*
J (µA/cm^2)	*5.5786*	*7.6308*	*9.1824*	*0.3372*	*2.3863*	*6.8969*

V. Conclusion

Dans cette étude, nous avons étudié les propriétés structurales, mécaniques, tribologiques et le comportement à la corrosion des films de Cr et de CrN. Dans la première partie nous avons élaboré des dépôts de Cr. Au début, nous avons modifié la température dans l'enceinte (100, 200 et 300°C) en fixant les autres paramètres de dépôt et sans polarisation du substrat. Le film de Cr réalisé avec une température de 300°C a montré la meilleure adhérence. Ensuite, une tension de polarisation du substrat de -500 V est appliquée en faisant varier la température de dépôt (100,200 et 300°C). Les tests d'indentation montrent cette fois qu'il n'existe pas de décollement de la matière des différents dépôts réalisés même sous une charge de 1000 g. L'application d'une tension de polarisation du substrat améliore donc l'adhérence de la couche de chrome.

Dans la deuxième partie, nous avons choisi d'étudier le dépôt de CrN. Nous avons commencé par l'obtention de la structure stœchiométrique de CrN à la température ambiante et sans polarisation du substrat. Nous avons fait varier le taux d'azote dans le plasma. Les résultats ont montré que le dépôt de CrN possède une structure dense et colonnaire à partir de 35% d'azote dans le plasma et qu'il est alors stœchiométrique (ie. N/Cr = 1). Pour cette raison nous avons choisi ce pourcentage d'azote dans le plasma pour réaliser des dépôts de CrN avec une tension de polarisation du substrat.

Dans la suite, des films de CrN à une température de 300°C et à 35% d'azote dans le plasma ont été élaborés en faisant varier la tension de polarisation du substrat (0, -200, -300, -500, -600 et -700 V). Les résultats obtenus montrent que l'application d'une tension de polarisation du substrat améliore les caractéristiques mécaniques et tribologiques des revêtements. En effet, nous avons constaté que le film de CrN obtenu à -500 V possède les meilleures propriétés : la structure la plus dense, le coefficient de frottement le plus faible, la meilleure résistance à l'usure, la meilleure dureté et une très bonne adhérence. L'étude du comportement à la corrosion des films de CrN a également montré que ce film possède la meilleure résistance à la corrosion grâce à sa structure dense.

Comme le film de CrN réalisé avec une tension de polarisation du substrat de -500 V a montré les meilleures propriétés, nous avons choisi ce film comme référence pour réaliser des dépôts de CrAlN par ajout d'Al dans le système de Cr-N. L'élaboration des films de CrAlN est présentée dans le chapitre 4 où il s'agira d'optimiser ces films afin qu'ils soient résistants à la corrosion et à l'usure.

Chapitre IV :

Etude et caractérisation des couches de CrAlN

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons élaborer des films de CrAlN par pulvérisation magnétron réactive en faisant varier la puissance appliquée à la cible d'aluminium. L'objectif est d'étudier l'effet du taux d'Al dans la couche sur ses propriétés structurales, mécaniques, tribologiques et son comportement à la corrosion. Le dépôt de CrN réalisé sous une tension de polarisation du substrat de -500 V (chapitre 3) a servi de référence.

Après avoir optimisé la couche de CrAlN, nous nous sommes intéressées à étudier l'influence de la vitesse de rotation du carrousel (ou porte-substrats) sur les propriétés des films de CrAlN. En effet, nous avons fait varier la vitesse de rotation du carrousel de 0.5 à 3 rpm en fixant la puissance appliquée à la cible d'aluminium. Le but est d'étudier les propriétés microstructurales, morphologiques, mécaniques, tribologiques et le comportement à la corrosion des revêtements de CrAlN développés.

II. Elaboration des couches minces de CrAlN

II.1. Conditions d'élaboration

Pour élaborer des couches de CrAlN, nous avons gardé les mêmes conditions de dépôt utilisées pour l'élaboration de la couche de CrN avec une tension de polarisation du substrat de -500 V. Nous avons utilisé deux cibles : en aluminium pur (99.99%) et en chrome pur (99.99%). Les puissances appliquées à la cible d'Al sont fixées successivement aux valeurs suivantes : 500, 1000, 1500, 2200 et 2800 W et celle appliquée à la cible de chrome est de 1500 W dans le but de changer la vitesse de pulvérisation et par conséquent la teneur d'Al dans les couches. Les conditions de dépôt sont illustrées dans le tableau VI.1.

***Tableau IV.1** : Conditions d'élaboration des dépôts de CrAlN*

Débit d'argon (sccm)	*68.8*
Débit d'azote (sccm)	*33.3*
Pression de travail (Pa)	*0.5*
Temps de dépôt (h)	*2*
Température (°C)	*300*
Tension appliquée au substrat (V)	*-500*
Puissances appliquées à la cible d'Al (W)	*500, 1000, 1500, 2200, 2800*
Tensions appliquées à la cible d'Al (V)	*-220, -225, -236, -243, -256*
Vitesse de rotation de Carrousel (rpm)	*3*

II.2. Propriétés physico-chimiques

II.2.1 Analyse chimique par microanalyse X (EDS)

La composition de chaque dépôt a été déterminée par analyse EDS. Les spectres EDS des dépôts réalisés avec une puissance de 500 et 2800 W sont présentés dans la figure IV.1.

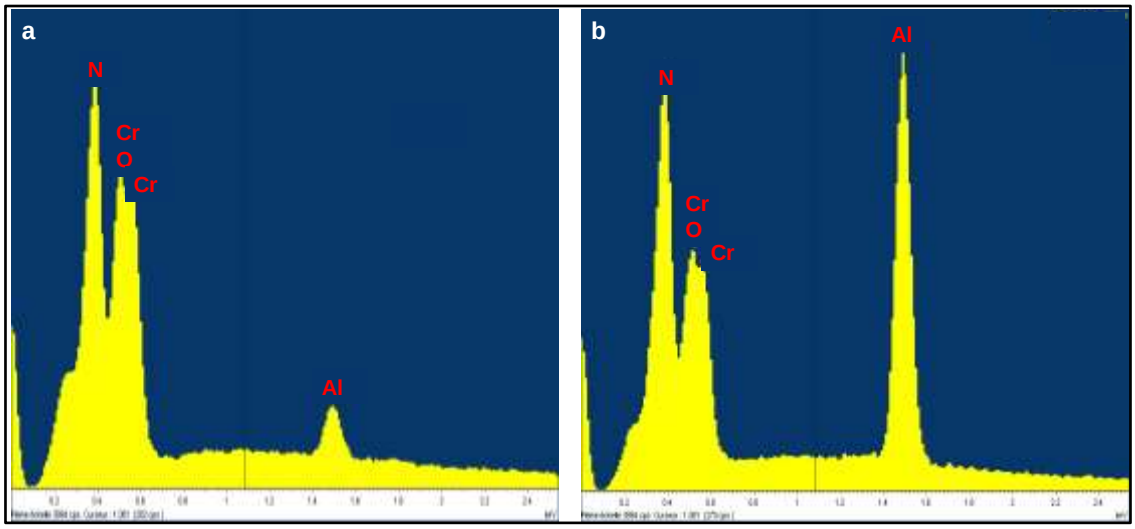


Figure IV. 1. Spectres EDS des films de CrAlN obtenus avec : (a) 500 W et (b) 2800 W appliqués à la cible d'Al.

L'analyse EDS montre la présence des éléments N, Cr et Al. Les raies K_α d'azote sont observées à 0.392 keV. Les raies $L_{\alpha 1,2}$ de Cr sont observées à 0.46 et 0.58 keV. Les raies K_α de l'Al sont observées pour une énergie de 1.486 keV. Le taux d'oxygène est très faible et ne dépasse pas 5% at. ce qui montre que les couches sont peu polluées.

Afin de bien comprendre l'effet de la puissance de la cible d'Al sur la composition chimique des films de CrAlN, des analyses EDS sont réalisées sur nos couches (figure IV.2).

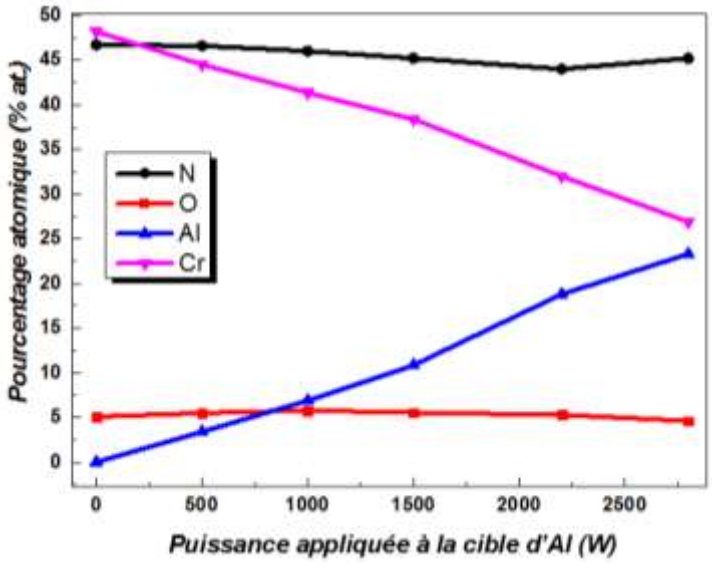


Figure IV. 2. Composition chimique des couches de CrAlN en fonction de la puissance appliquée sur la cible d'Al

L'augmentation de la puissance appliquée à la cible d'Al permet d'obtenir jusqu'à 24% at. d'Al dans les couches de CrAlN pour une puissance de 2800 W. Ceci est probablement dû à l'augmentation de la vitesse de pulvérisation de la cible d'Al. Le pourcentage de Chrome diminue de 44.5% à 27% at. lorsque la puissance appliquée à la cible d'Al augmente. Cependant, il reste toujours supérieur à celui d'Al.

Pour une puissance similaire de 1500 W appliquée à la cible de Cr et d'Al, le pourcentage de Cr est supérieur à celui d'Al. En effet, le pourcentage de Cr est de 38.4% at. et celui d'Al est de 11% at. (tableau IV.2). Des résultats similaires ont été observés par Ding et Zeng [71]. Ces derniers ont montré que pour une même tension appliquée aux cibles de chrome et d'aluminium, le taux de pulvérisation de Cr est plus important que celui d'Al. En effet, le taux de pulvérisation d'Al est de 1.08 atomes/ions et celui de Cr est de 1.36 atomes/ions [167]. Le pourcentage d'azote diminue légèrement avec l'accroît de la puissance de la cible d'Al jusqu'à 2800 W, ce qui indique une légère sous-stœchiométrie pour les films riches en aluminium. Des résultats similaires ont été montrés par Lin et al [168] et Sánchez-López et al [169]. Le pourcentage d'oxygène varie entre 4.6 et 5.5% at. La teneur en O est généralement localisée à la surface et remplace en partie les atomes d'azote. Cette teneur en oxygène provient probablement de l'oxydation après le traitement lorsque l'échantillon est à l'atmosphère [68].

***Tableau IV.2** : Composition chimique des couches de CrAlN obtenue par EDS*

Puissance appliquée à la cible d'Al (W)	***N (%at.)***	***O (%at.)***	***Al (%at.)***	***Cr (%at.)***	***Al/Cr***
0 (CrN)	*46.7*	*5.1*	*0*	*48.2*	*0*
500	*46.6*	*5.5*	*3.4*	*44.5*	*0.7*
1000	*46*	*5.8*	*6.9*	*41.35*	*0.16*
1500	*45.2*	*5.55*	*10.8*	*38.4*	*0.28*
2200	*44*	*5.3*	*18.8*	*32*	*0.58*
2800	*45.2*	*4.6*	*24.1*	*26.9*	*0.86*

II.2.2 Vitesse de dépôt

L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction du pourcentage d'Al dans la couche est représentée dans la figure IV.3.

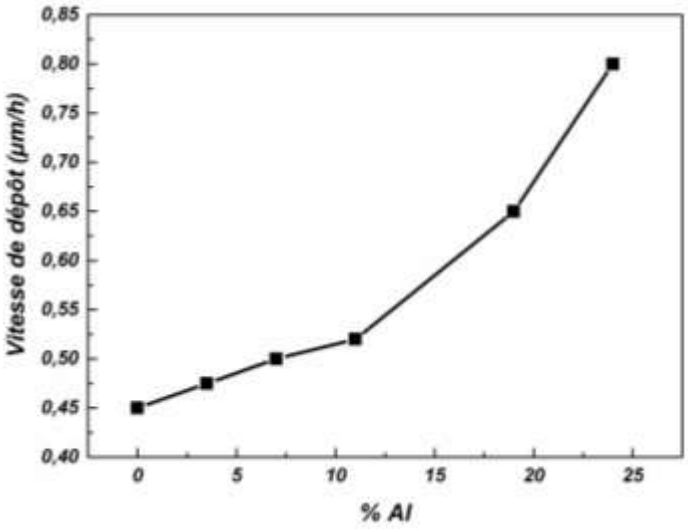


Figure IV. 3. Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la teneur en Al dans les couches de CrAlN

L'ajout d'Al au système binaire Cr-N augmente sa vitesse de dépôt. En effet, elle était à 0.45 µm/h pour le dépôt de CrN. En ajoutant 3.5% at. d'Al, elle augmente légèrement à 0.475 µm/h. Pour des pourcentages d'Al de 3.5, 7 et 11% at. dans la couche, il y a une variation légère de la vitesse de dépôt qui augmente de 0.475 jusqu'à 0.52 µm/h. Pour ces films, la puissance appliquée à la cible d'aluminium est inférieure ou égale à celle de chrome qui est de 1500 W. Ainsi, ceci peut être expliqué par le taux de pulvérisation élevé de Cr par rapport à celui d'Al [5]. En augmentant le taux d'Al, la vitesse de dépôt augmente brusquement pour atteindre 0.8 µm/h pour un pourcentage d'Al de 24% at. Cette augmentation est attribuée à celle de la vitesse de pulvérisation de la cible d'Al [46]. En effet, l'augmentation de puissance de la cible d'Al, augmente la pression totale dans la chambre. Ainsi, les collisions entre les ions et les atomes se produisent avec une probabilité plus élevée. Donc, la mobilité des atomes et l'efficacité de la re-pulvérisation diminuent et par conséquent la vitesse de dépôt augmente [170].

II.2.3 Taille des grains

A partir des images AFM 2D, la taille des grains a été calculée à l'aide du logiciel Gwyddion. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.4.

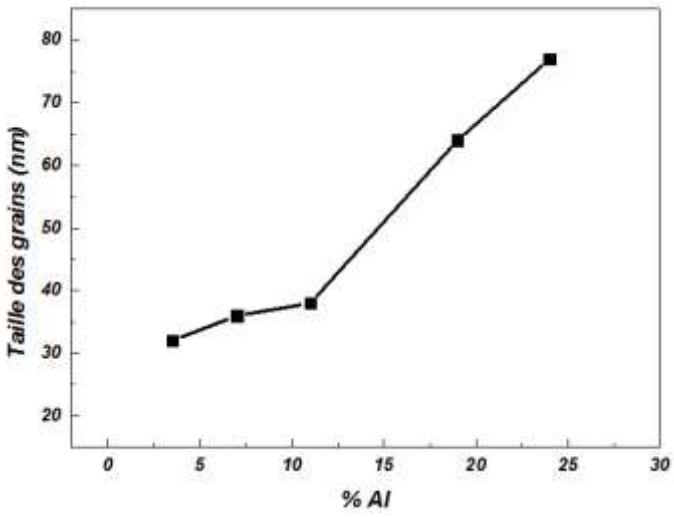


Figure IV. 4. Evolution de la taille des grains en fonction du taux d'Al dans les couches de CrAlN

La taille des grains est influencée par le taux d'Al dans la couche. En effet, pour 3.5% at. d'Al dans la couche la taille des grains est de 32 nm. Au fur et à mesure que la puissance d'Al augmente jusqu'à 1500 W, la taille des grains augmente légèrement et elle atteint 36 nm. Cette légère variation est attribuée au taux de pulvérisation de Cr élevé par rapport à celui d'Al. En élevant le taux d'Al à 19 et 24% at., la taille des grains subit une augmentation brusque et elle est de 77 nm pour 24% at. Généralement avec l'application d'une tension de polarisation du substrat modérée (-500 V dans notre cas), la surface du film est bombardée par des ions de haute énergie. Ceci peut augmenter la mobilité des adatomes et ainsi favoriser leur migration vers des joints de grains. Par conséquent, la taille des grains augmente [162, 171]. De même, la taille des grains dans les couches minces déposées par pulvérisation magnétron est influencée par une interaction complexe de plusieurs facteurs. Les paramètres les plus influents sont la température du substrat, le taux de bombardement et l'énergie des ions [150]. L'augmentation de l'énergie des ions incidents entraîne plus de défauts de surface et par conséquent une plus grande densité des sites de nucléation. De même, l'augmentation de la puissance d'Al conduit à une augmentation des particules dans le plasma. Ainsi, les probabilités des collisions des particules augmentent. Donc, l'énergie des ions augmente avec la puissance de la cible d'Al. Ceci conduit à des tailles de grains plus élevées. En outre, la vitesse de pulvérisation joue un rôle majeur dans l'évolution de taille des grains [172]. En

effet, lorsqu'elle augmente, la taille des grains augmente aussi ce qui est corroboré par les résultats que nous avons obtenus pour nos couches de CrAlN (figure IV.5).

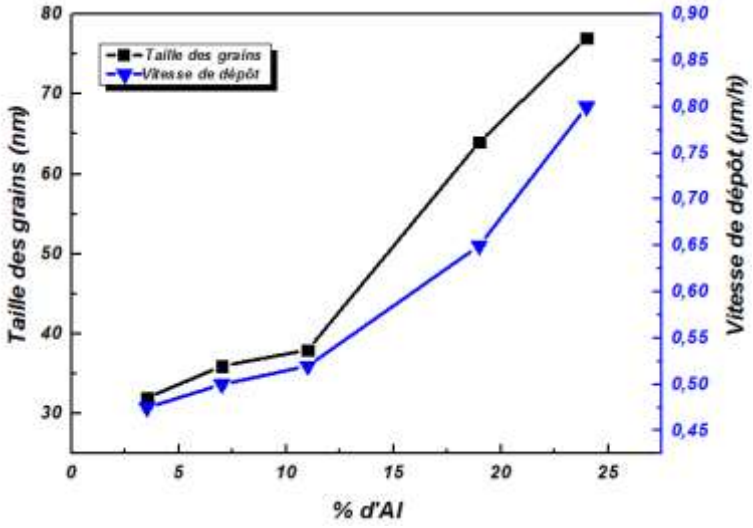


Figure IV. 5. Évolution de la taille des grains et de la vitesse de dépôt en fonction du taux d'aluminium dans les couches de CrAlN.

II.2.4 Structure des couches de CrAlN

Les analyses par DRX de nos films ont été réalisées sur des substrats en silicium (100) en utilisant une anticathode de cobalt (λ=1.789 Å). L'objectif est d'étudier l'effet du taux d'Al sur la structure cristalline du système CrAlN. La figure IV.6 présente les diffractogrammes des films de CrAlN avec différentes teneurs d'Al.

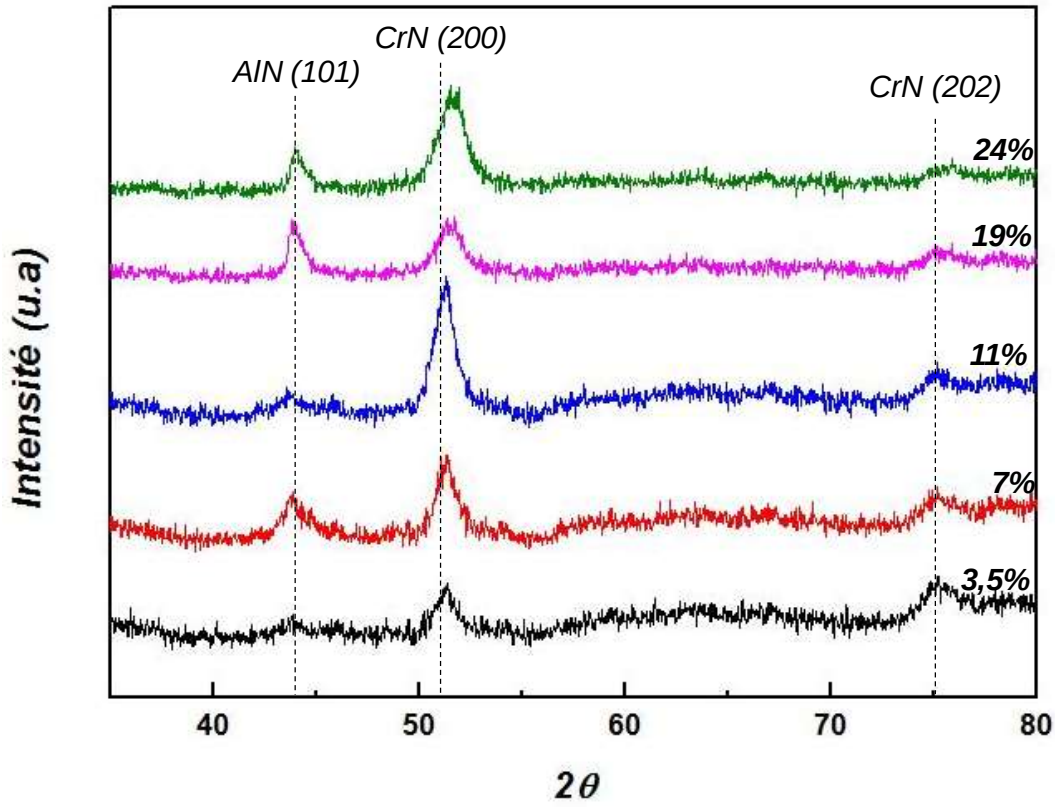


Figure IV. 6. Diffractogrammes des films de CrAlN en fonction du pourcentage at. d'Al

Tous les films présentent les pics AlN (101), CrN (200) et CrN (202). Pour une faible quantité d'Al (3.5% at.), un pic de la phase d'AlN cubique (101) selon l'angle 43.8° est identifié (fiche ICCD numéro 96-100-8957). On détecte également les phases CrN (200) et CrN (202) suivant les angles 51.5° et 75.04°. Le pic d'AlN (101) est large avec une faible intensité. Ceci est peut-être dû à la faible quantité d'Al donc une faible cristallinité. Le pic CrN (200) est décalé vers les grands angles. Ceci montre que les films de CrAlN présentent des contraintes de compression. En augmentant le pourcentage d'Al à 7% at., l'intensité de la phase AlN (101) devient plus intense. Cette bonne cristallinité est probablement attribuée au rapport J_{ion}/J_{atome} avec J_{ion} la densité de flux ionique et J_{atome} la densité du flux des atomes pendant la croissance des couches [71]. D'après Ding et Zeng [71] ce rapport est proportionnel au rapport I_b/R_b où I_b est le courant de polarisation du substrat pendant le dépôt et R_b est la vitesse de dépôt. Ils ont montré que ce rapport augmente avec le rapport I_{Al}/I_{Cr}. Cette augmentation du bombardement ionique et l'amélioration résultante de la mobilité des adatomes sont bénéfiques au développement de la phase cristalline CrN (200). En outre, avec l'augmentation du bombardement ionique à faible énergie, les défauts sont réduits et une

microstructure plus dense se développe. Par conséquent, la cristallinité des films de CrAlN s'améliore avec l'augmentation de la teneur en Al (ou le courant de la cible d'Al) pour des faibles valeurs du rapport Al/Cr. Cependant, en augmentant la teneur d'Al, la distorsion du réseau devient plus importante à cause de la substitution des atomes de Cr par les atomes d'Al qui sont plus petits. Ceci entraîne la diminution de la cristallinité. Au fur et à mesure que le pourcentage d'Al dans la couche augmente à 19 et 24% at., l'intensité de la phase AlN (101) augmente. Cette amélioration de la cristallinité des films de CrAlN avec une teneur d'Al de 19 et 24% at. est expliquée par l'augmentation de la taille des grains [173]. En effet, la taille des grains pour le film de CrAlN avec une teneur de 11% at. d'Al est de 38 nm. Pour un taux d'Al de 24% at. dans la couche, elle augmente jusqu'à 77 nm (figure IV.4).

II.2.5 Rugosité des couches de CrAlN par AFM

La figure IV.7 présente les images AFM en 3D des films de CrAlN obtenus avec différents pourcentages d'Al sur des substrats en silicium.

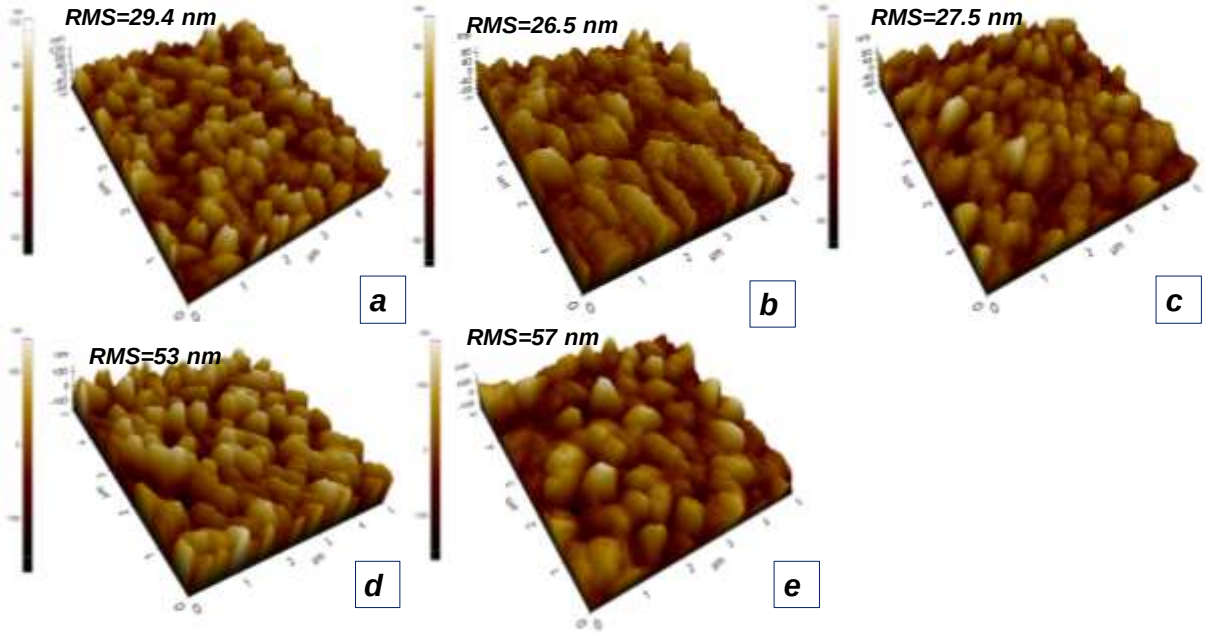


Figure IV. 7. Images AFM (5x5) µm² des films de CrAlN et leur rugosité RMS pour : (a) 3.5%, (b) 7% ; (c) 11%, (d) 19%, et (e) 24%, at. d'Al

Tous les films présentent une structure homogène et dense. Pour un pourcentage de 3.5 % at. d'Al (figure IV.7.a), la taille des grains est la plus faible (figure IV.4). Cependant, les

films de CrAlN réalisés sous une puissance de 2800 W possèdent la taille de grains la plus importante. Ceci est en bonne corrélation avec la figure IV.4. Toutes les couches de CrAlN présentent des monticules et des dômes de différentes tailles réparties de manière aléatoire sur la surface qui sont d'autant mieux définis que le taux d'Al dans la couche est important. Lorsque la puissance de la cible d'Al est supérieure à 1500 W (11% at. d'Al), la taille des grains est plus élevée. Des résultats identiques ont été observés dans de précédentes études [55,162].

La figure IV.7 présente aussi l'évolution de la rugosité RMS en fonction du taux d'Al dans la couche de CrAlN. Pour de faibles taux d'Al (3.5, 7 et 11% at.), la rugosité diminue légèrement d'environ 29 nm pour un taux de 3.5% at. d'Al jusqu'à 27.5 nm pour un pourcentage de 11% at.. Cette diminution peut être attribuée à la réduction du nombre de défauts dans la couche correspondante. En augmentant le taux d'Al dans la couche, la rugosité augmente brusquement pour atteindre 57 nm pour un pourcentage de 24% at. d'Al. Des résultats similaires ont été trouvés par Kim et Lee [174]. Cette augmentation de la rugosité est expliquée par l'évolution de la taille des grains [175] (figure IV.8).

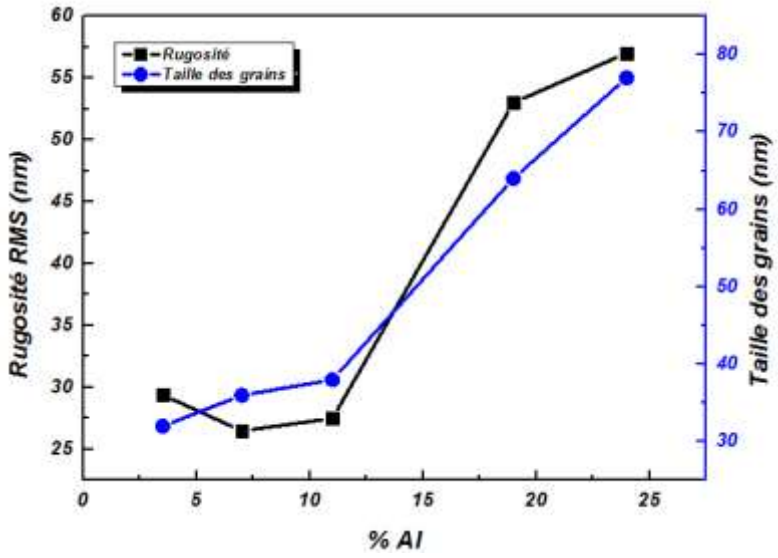


Figure IV. 8. Évolution de la rugosité RMS et de la taille des grains en fonction du pourcentage d'Al dans les couches de CrAlN.

II.2.6 Observations au MEB

L'observation de la coupe transverse des films de CrAlN a été effectuée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) sur des échantillons en silicium (Si) revêtus puis clivés. La figure IV.9 représente l'effet du pourcentage d'Al sur la structure des films de CrAlN.

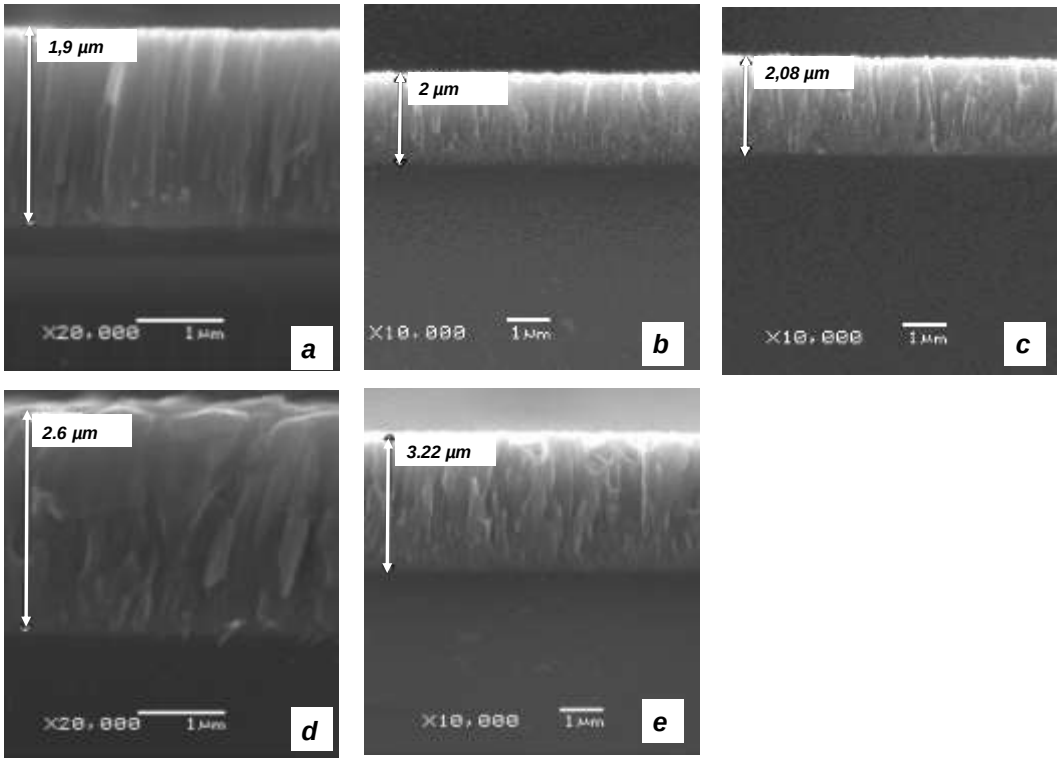


Figure IV. 9. Images MEB des sections transverses des films de CrAlN contenant : (a) 3.5%, (b) 7%, (c) 11%, (d) 19%, et (e) 24% at. d'Al.

La microstructure des films de CrAlN est colonnaire et dense. Les colonnes sont perpendiculaires à la surface du substrat. Les images MEB montrent que la taille des colonnes augmente avec le pourcentage d'Al dans la couche. Ceci s'explique par la taille des grains qui augmente avec la teneur d'Al (figure IV.4). De même, nous observons que l'interface entre le substrat en silicium et le film est nette et ne présente aucun défaut. Cette netteté de l'interface joue un rôle très important pour l'adhérence des films et par conséquent l'amélioration de leurs propriétés mécaniques, résistance à l'usure et au frottement. Nous remarquons que l'épaisseur des films augmente brusquement en ajoutant des taux d'Al de 19 et 24% at. . Ceci est expliqué par l'augmentation de la vitesse de dépôt pour ces deux films (figure IV.3).

Aussi, la densité des revêtements obtenus est due au bombardement ionique intense engendré sous l'effet de la tension de polarisation du substrat (-500 V).

II.3. Propriétés mécaniques

II.3.1 Contraintes résiduelles

Pour étudier l'effet du pourcentage d'Al sur les contraintes résiduelles dans les couches de CrAlN, nous avons présenté l'évolution de ces dernières en fonction du % at. d'Al dans les couches déposées sur des substrats en Si (figure IV.10).

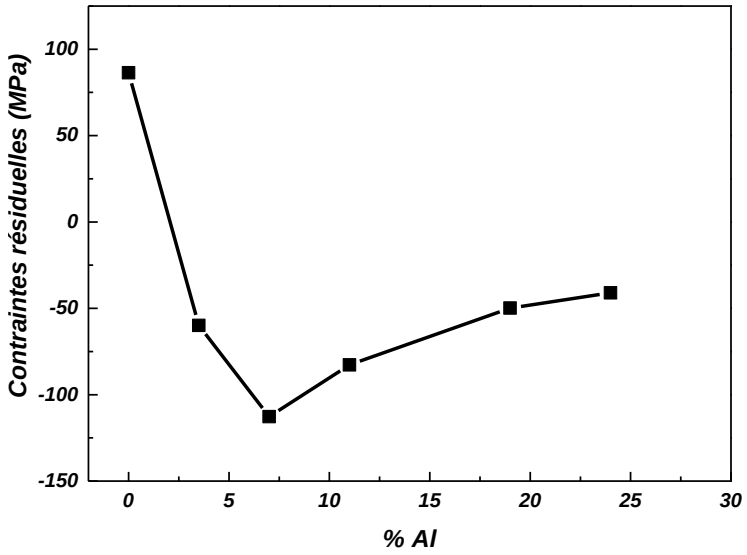


Figure IV. 10. Contraintes résiduelles en fonction du pourcentage d'Al dans les couches de CrAlN

Nous constatons que le film de CrN présente des contraintes résiduelles de tension. En ajoutant de l'Al, les contraintes résiduelles deviennent compressives. Cependant, ces contraintes sont très faibles et varient entre -49 et -112 MPa. Pour les films de CrAlN, les contraintes compressives augmentent jusqu'à une puissance de 1000 W sur la cible d'Al (11% at. d'Al dans la couche). Ensuite, elles commencent à diminuer. Ce changement d'état des contraintes résiduelles d'une contrainte en tension pour le CrN à une contrainte de compression pour les films de CrAlN peut être expliqué par l'insertion d'atomes d'Al dans le

réseau cfc de la phase cubique CrN. De même, la contrainte résiduelle compressive est produite sous l'effet d'un haut bombardement ionique. D'où, en augmentant le taux d'Al dans la couche de CrAlN, des ions les plus énergétique qui ont une grande influence et sur la croissance des couches et leur densité, ce qui induit la formation de contraintes compressives [162]. Par ailleurs, cette augmentation des contraintes compressives peut-être due à la formation de défauts pendant la phase de croissance de la couche. En effet, les défauts tels que les défauts d'empilement et les atomes piégés, peuvent produire une déformation du réseau cristallin, ce qui engendre des contraintes compressives [176,177]. Néanmoins, l'augmentation de la puissance de la cible d'Al peut résulter d'un bombardement ionique plus énergétique, ce qui peut aboutir à une relaxation du réseau et à une recristallisation sous l'effet de l'augmentation de la température et de la disparition des défauts. Ainsi, les contraintes compressives diminuent [176]. Ce résultat peut expliquer la diminution des contraintes résiduelles compressives pour des taux d'Al de 19 et 24% at. De plus, les contraintes thermiques créées à cause de la différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et le dépôt jouent un rôle important dans la diminution des contraintes compressives. L'augmentation de l'énergie du bombardement ionique résulte d'une température locale très élevée à la surface du substrat, induisant une distribution thermique non homogène entre le substrat et le dépôt. Ce phénomène peut créer des contraintes internes de tension pour les dépôts de CrAlN [178]. Ainsi, ces contraintes de tension induites par l'effet thermique peuvent diminuer les contraintes compressives totales.

II.3.2 Test d'adhérence

L'adhérence des couches minces sur les outils de coupe est un paramètre important qui affecte leur durée de vie. Ainsi, il est impératif de réaliser des tests de rayure monopasse à charge croissante (scratch-test) pour déterminer l'adhérence de nos films de CrAlN. La charge appliquée est une charge croissante de 0 à 200 N sur une distance de 8 mm avec une vitesse de charge de 1 mm/s. Après chaque test nous avons noté les valeurs des forces Lc_1 (effort correspondant au développement des fissures dans la couche) et Lc_2 (effort correspondant à l'arrachement de la couche du substrat). Pour chaque film de CrAlN, trois tests sont réalisés. Les valeurs de Lc_1 et Lc_2 sont les moyennes de ces trois tests. La figure IV.11 montre l'évolution de Lc_1 et Lc_2 en fonction du taux d'Al dans la couche.

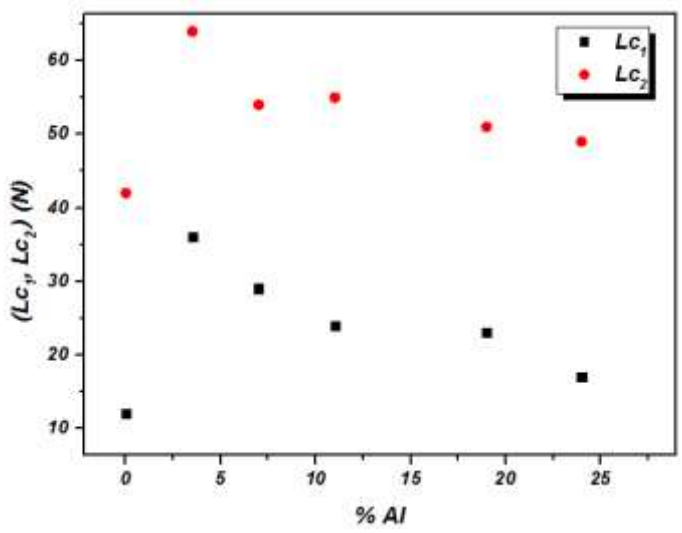


Figure IV. 11. Variation de Lc_1 et Lc_2 en fonction du taux d'Al dans la couche

L'addition d'Al au système binaire Cr-N diminue l'effort nécessaire à la fissuration des couches (Lc_1) lorsque le pourcentage d'Al augmente de 3.5 à 24% at. La charge Lc_1 varie alors entre 17 et 36 N. Cependant, il reste supérieur à celui de CrN. Cette amélioration de Lc_1 est expliquée par la formation de la phase hexagonale d'AlN dans la couche de CrAlN [46].

L'effort nécessaire à l'arrachement de la couche de son substrat (Lc_2) pour le film de CrN est de l'ordre de 42 N. Toutefois, celui des films de CrAlN varie entre 51 et 64 N. En effet, en ajoutant 3.5% at. d'Al, l'effort nécessaire à l'arrachement de la couche augmente jusqu'à 64 N. Pour 7% at. d'Al dans la couche, Lc_2 diminue jusqu'à 54 N puis se stabilise pour des teneurs en Al supérieures. Ces résultats sont en corrélation avec les travaux de Benlatreche [46] qui a réalisé des couches de CrAlN par pulvérisation dual magnétron RF en faisant varier la tension appliquée à cible d'Al. La diminution de l'effort nécessaire à l'arrachement de la couche avec l'augmentation du taux d'Al est attribuée à sa microstructure [159]. En effet, le film de CrAlN avec un taux d'Al de 3.5% at. possède la structure la plus dense (figure IV.7 et 9) et sa taille de grains est de 32 nm. La taille de grains augmente avec le taux d'Al dans la couche et atteint 77 nm pour 24% at. d'Al. Cette structure dense possède de fortes liaisons intercolonnaires, donc une forte résistance à la formation de fissures inter-colonnaires. Aussi, Li et al [179] ont expliqué l'évolution de l'effort nécessaire à l'arrachement de la couche de son substrat (Lc_2) par l'évolution de la taille des grains. Ils ont

montré que lorsque la taille des grains augmente, Lc_2 diminue. Ceci corrobore tout à fait les résultats que nous avons obtenus dans cette étude (figure IV.12).

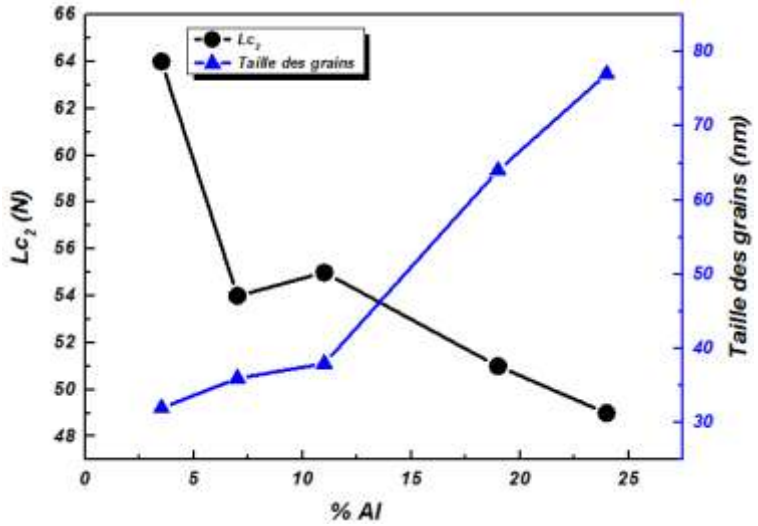


Figure IV. 12. Évolution de la taille des grains et Lc_2 en fonction de la teneur en Al dans les couches de CrAlN

II.3.3 Dureté et module d'Young

Afin de déterminer la dureté de nos couches, des essais de nano-indentation ont été réalisés sur les films de CrAlN déposés sur des substrats en acier 90CrMoV8. Les valeurs de la dureté sont déterminées grâce au modèle de Rahmoun [161]. La figure IV.13 montre l'effet de la variation du pourcentage d'Al dans la couche sur sa dureté.

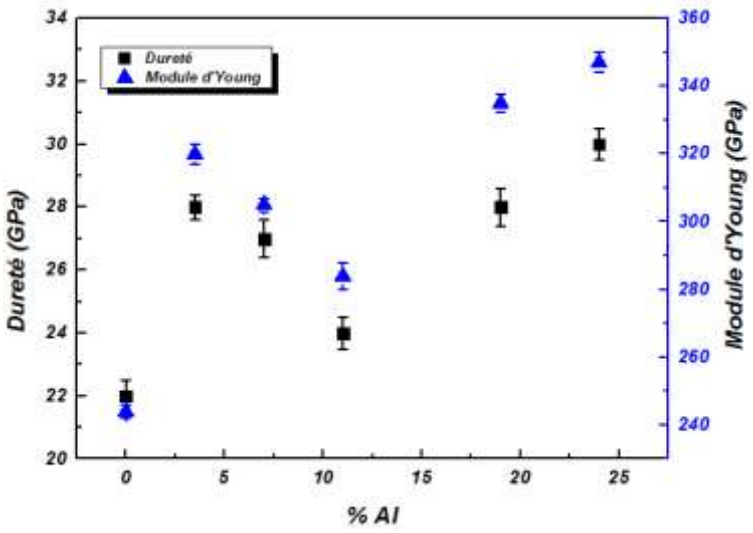


Figure IV. 13. Dureté et module d'Young en fonction du % d'Al dans les films de CrAlN

L'ajout d'Al au système binaire Cr-N améliore sa dureté. En effet, tous les films de CrAlN ont montré une dureté et un module d'Young supérieurs par rapport à ceux de CrN qui varient respectivement entre 22 et 30 GPa et 244 et 347 GPa. Des valeurs similaires ont été obtenues dans d'autres travaux [46, 180].

L'addition de 3,5% at. d'Al dans la couche de CrAlN fait augmenter la dureté de 22 à 28 GPa. Cette amélioration de la dureté peut être attribuée à la petite distance inter-atomique des films de CrAlN [75]. Aussi, les fortes contraintes induites à l'intérieur de la maille renforcent la structure et la rendent rigide ce qui provoque l'augmentation de la dureté. En augmentant le pourcentage d'aluminium dans la couche jusqu'à 11% at., la dureté et le module d'Young diminuent légèrement et atteignent respectivement 24 GPa et 287 GPa. Ceci peut s'expliquer par la relaxation des contraintes résiduelles (figure IV.14). Pour des teneurs d'Al dans la couche de 19 et 24% at., la dureté et le module d'Young sont maximaux et atteignent respectivement 30 et 347 GPa pour 24% at. d'Al. Ceci est attribué à la formation d'une solution solide qui résulte de la substitution des atomes de Cr par les atomes d'Al [46].

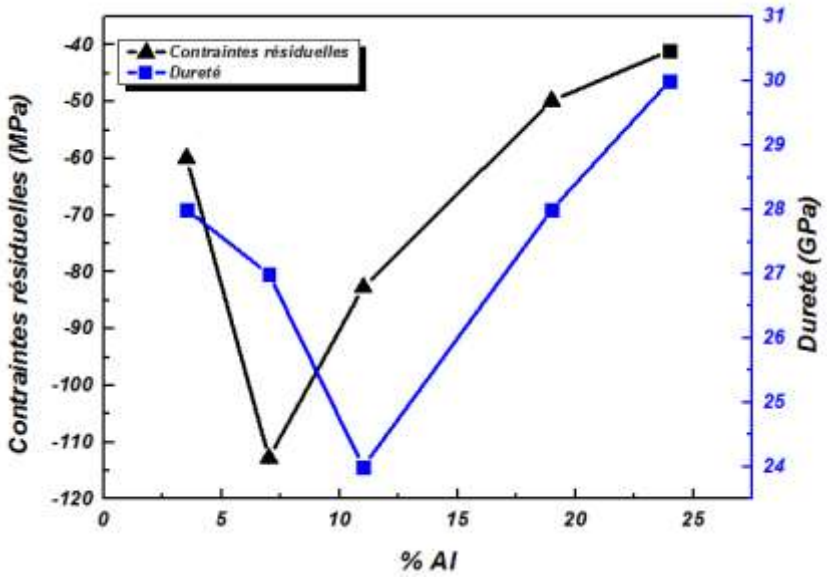


Figure IV. 14. Évolution des contraintes résiduelles et de la dureté en fonction du % d'Al dans les couches de CrAlN

II.4. Propriétés tribologiques

II.4.1 Coefficient de frottement

Afin de déterminer l'effet du pourcentage d'Al dans la couche de CrAlN sur sa résistance au frottement, nous avons effectué des essais de tribométrie en configuration bille-plan. Durant ces essais nous avons utilisé des billes d'alumine (Al_2O_3) de diamètre 6 mm qui frottent contre des substrats en acier 90CrMoV8 revêtus. Ces essais sont réalisés à température ambiante et sans lubrification. La vitesse de glissement est de 2 cm/s et la distance parcourue est de 100 m. Une charge de 5 N est appliquée sur la bille. La figure IV.15 représente l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue par la bille d'alumine.

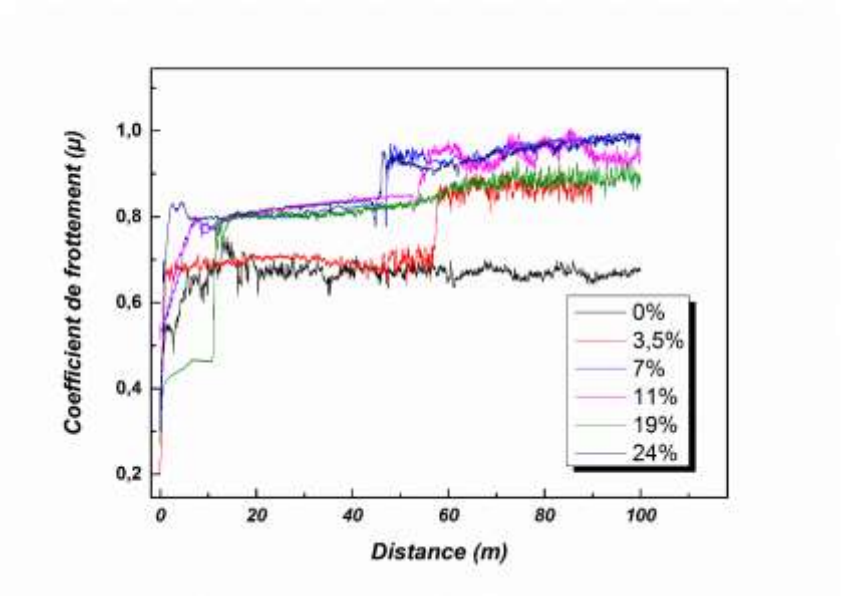


Figure IV. 15. Coefficients de frottement μ en fonction du pourcentage d'Al pour des revêtements de CrAlN obtenus sur des substrats en acier

L'ajout d'Al au système binaire (Cr-N) augmente son coefficient de frottement. En effet, le film de CrN possède un coefficient de frottement de 0.68 et reste plus faible que celui des films de CrAlN. Ces résultats coïncident avec les travaux de Lin et al [175]. Ding et Zeng [71] ont expliqué cela par l'effet de la rugosité importante de CrAlN par rapport à celle de CrN. En effet, la rugosité RMS de la couche de CrN est de 11.2 nm. Néanmoins, celle des films de CrAlN varie entre 26.5 et 53 nm. Aussi, cette augmentation du coefficient de frottement est due à la phase AlN qui existe dans le film de CrAlN. En effet, la phase d'AlN possède un coefficient de frottement supérieur à celui de CrN [181] (0.45 pour le CrN et 0.8 pour l'AlN). Lin et al [175] ont expliqué l'augmentation du coefficient de frottement de films de CrAlN par rapport à celui de CrN par l'augmentation de la résistance à l'oxydation. Ils considèrent que la couche d'oxyde formée dans le film de CrN joue le rôle d'un lubrifiant en raison de sa faible résistance au cisaillement, ce qui entraîne un coefficient de frottement faible. Avec l'incorporation d'une faible quantité d'Al, le comportement à l'oxydation s'améliore. Par conséquent, l'effet lubrifiant de la couche d'oxyde sera réduit et peut expliquer l'augmentation du coefficient de frottement.

Le coefficient de frottement des films de CrAlN varie entre 0.7 et 0.8. Des valeurs similaires ont été obtenues dans d'autres travaux [169,182,183]. L'ajout d'une faible quantité

d'Al de 3.5% at. au système binaire Cr-N provoque l'augmentation légère du coefficient de frottement jusqu'à 0.7. Ceci peut s'expliquer par la faible présence de la phase AlN dans ce film comme il a été montré en DRX (figure IV.6). En ajoutant une quantité d'Al entre 7 et 24% at., le coefficient de frottement est quasiment stable (environ 0.8) et le changement dutaux d'Al n'a plus d'influence sur lui. Des résultats similaires ont été trouvés par Wang et al [182]. Cette stabilité du coefficient de frottement est probablement attribuée au fait que l'intensité de la phase d'AlN reste inchangée (figure IV.6). Les essais de frottement montrent qu'à la fin le coefficient de frottement augmente pour atteindre celui de l'acier nu. La couche de CrAlN est donc délaminée (figure IV.17). Pour le film de CrAlN avec 3.5% at. d'Al, la distance parcourue avant la délamination du film est d'environ 60 m, distance la plus importante. Cependant, celle du film avec 24% at. d'Al est la plus faible et de l'ordre de 45 m. La couche avec 3.5% at. d'Al est donc plus adhérente quet celle qui en contient 24% at. Lorsque la distance parcourue par la bille augmente, les particules détachées de la surface revêtue participent à l'usure et le frottement passe d'un contact entre deux corps à un contact entre trois corps (alumine, débris et revêtement ou acier nu).

II.4.2 Volume d'usure

L'évolution du volume d'usure des films de CrAlN en fonction du taux d'Al dans la couche est représentée dans la figure IV.16.

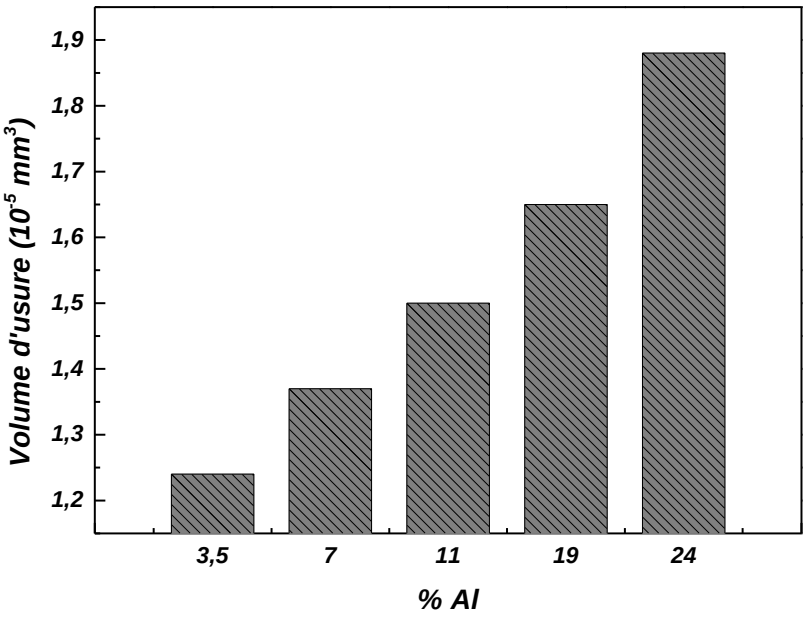


Figure IV. 16. Volume d'usure des films de CrAlN en fonction de % Al

L'augmentation du pourcentage d'Al dans la couche est accompagnée par une augmentation légère du volume d'usure. En effet, celui-ci varie de 1.2 10^{-5} mm^3 pour un taux d'Al de 3.5% at. à 1.9 10^{-5} mm^3 pour 24% at. d'Al dans la couche. Cette augmentation du volume d'usure est liée à la diminution de la dureté, de l'adhérence et à la densité de la microstructure. En effet, la résistance à l'usure augmente avec la dureté et l'adhérence. Néanmoins, à partir de la figure IV.13 la dureté diminue en augmentant le pourcentage d'Al de 3.5 jusqu'à 11% at. Puis, elle augmente pour 19 et 24% at. Cependant, la charge critique Lc_2 diminue avec l'accroissement de la teneur d'Al dans la couche (figure IV.11). Donc, l'augmentation du volume d'usure est due à la diminution de l'adhérence. Shew et Huang [184] ont rapporté que les propriétés mécaniques et la stabilité chimique ont une grande influence sur la résistance à l'usure des films. Comme la température d'oxydation des films de CrAlN est élevée (≈ 1000 °C [5]), elle est toujours supérieure à la température de contact bille/dépôt. Ainsi, le comportement d'usure des films de CrAlN est contrôlé par les propriétés mécaniques et non pas par la stabilité chimique de ces couches.

Dans le but de déterminer la composition chimique dans les traces d'usure, des analyses EDS sont réalisées sur les différents films de CrAlN après les tests de tribométrie bille-plan. La figure IV.17 représente les images MEB des traces d'usure avec les profils des analyses EDS des couches de CrAlN dont le taux d'Al varie entre 3.5 et 24% at.

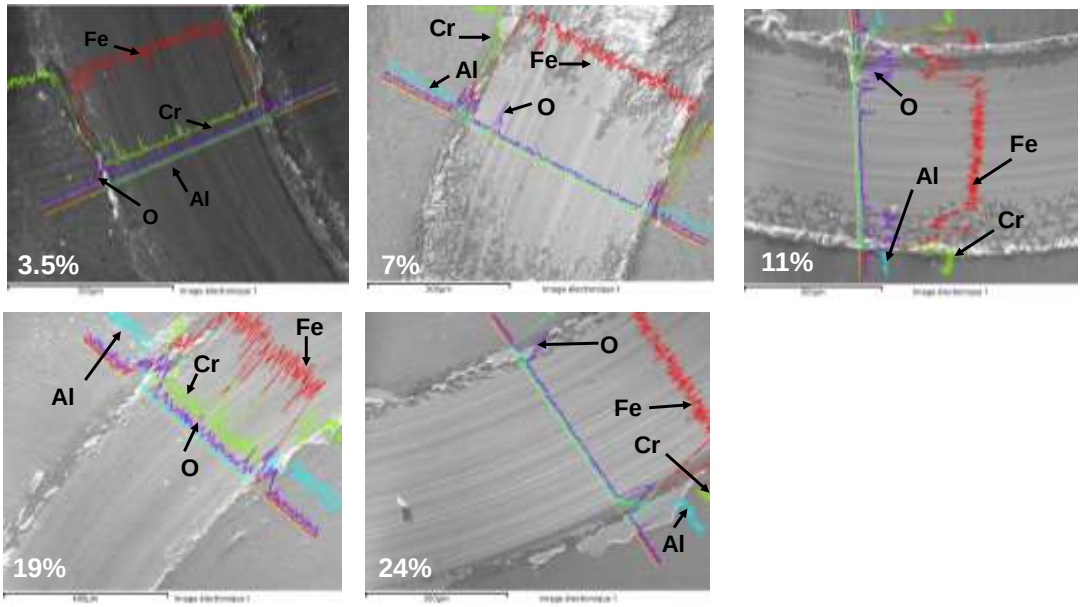


Figure IV. 17. Images MEB et analyses par EDS des éléments chimiques dans la trace d'usure des revêtements de CrAlN déposés sur 90CrMoV8

L'analyse EDS des traces d'usure montre l'existence des éléments chimiques Fe, Cr, O et Al. Pour le film de CrAlN avec 3.5% at. d'Al, il existe une faible quantité de Cr et d'Al dans la couche mais une quantité de Fe non négligeable est détectée. En incorporant 7% at. d'Al dans la couche, une très faible quantité d'Al existe encore. Cependant, il n'existe plus de Cr dans la trace d'usure. Pour des quantités d'Al de 11,19 et 24% at., la couche de CrAlN est totalement arrachée. Pour la couche de CrAlN avec 24% at. d'Al, nous remarquons l'apparition d'une zone d'écaillage sur le long de la piste d'usure. Lin et al [175] ont attribué cette faible résistance à l'usure des films de CrAlN à la formation d'oxyde. En effet, plus on injecte d'Al dans le plasma, plus on forme d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). Cet oxyde va affaiblir la force de liaison entre les couches supérieures et les couches inférieures des films. De plus, un effort plus important dans le plan sera appliqué sur les couches supérieures. Ainsi,

plus la quantité d'oxygène augmente plus les couches supérieures deviennent cassantes. La mauvaise résistance à l'usure du film de CrAlN avec 24% at. d'Al peut être attribuée à sa structure moins dense et à sa faible adhérence (figure IV.11). Donc, pour tous les films de CrAlN, le frottement de la bille d'alumine pour une distance parcourue de 100 m permet d'enlever le revêtement. Ceci peut être aussi dû aux débris qui entrent en contact avec la surface agissant ainsi comme un troisième corps.

II.5. Comportement à la corrosion

Le comportement à la corrosion des films de CrAlN en fonction du taux d'Al dans la couche est présenté dans la figure IV.18.

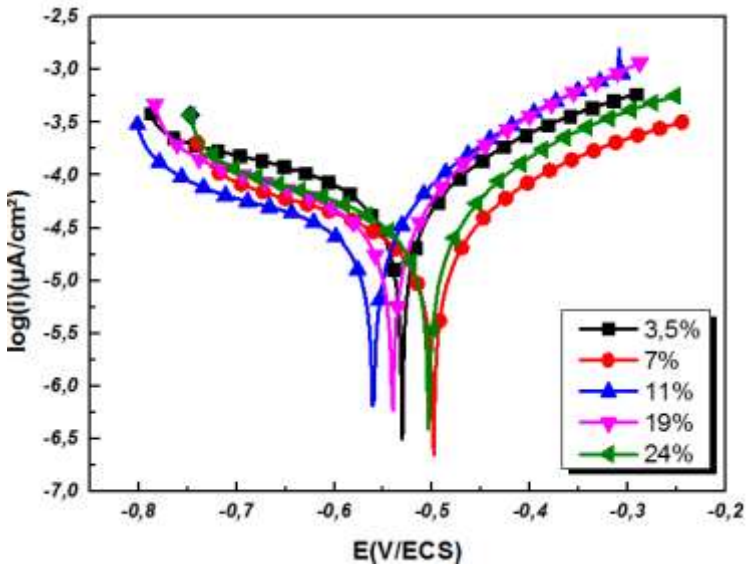


Figure IV. 18. Courbes de polarisation des dépôts de CrAlN sous différents pourcentages d'Al dans la couche dans une solution aqueuse de 3% de NaCl

Il est bien connu que les propriétés de corrosion des couches dépendent en grande partie de leur microstructure. Généralement, les revêtements durs élaborés par PVD sont connus par leur structure colonnaire. Cette structure conduit à des joints de grains rectilignes et ouverts par des pores qui fournissent des canaux de diffusion efficaces pour la pénétration des électrolytes corrosifs jusqu'au substrat [185]. En incorporant des atomes d'Al dans le système binaire Cr-N, la structure du revêtement devient plus fine. Ainsi, les limites des cristallites

deviennent discontinues dans la structure. Ceci diminue la probabilité d'avoir des défauts à travers les pores ouverts. Ainsi la diffusion des réactifs corrosifs doit prendre une route en zigzag ce qui ralentit le processus de corrosion et le rend difficile [43]. En conséquence, la résistance à la corrosion s'améliore.

Cependant, avec l'augmentation de la teneur d'Al dans les films de CrAlN, la rugosité augmente (figure IV.7). Ceci se traduit par l'augmentation du nombre de défauts dans le revêtement qui a pour conséquence de réduire la résistance à la corrosion du système. Donc, plus la surface est rugueuse, plus le nombre de défauts augmente. À partir de la figure IV.7, la surface du film de CrAlN avec 7% at. d'Al possède la plus faible rugosité de surface. Ceci explique sa meilleure résistance à la corrosion.

Tableau IV.3 : *Paramètres électrochimiques des revêtements de CrAlN sous différentes vitesses de rotation dans une solution aqueuse de 3% de NaCl*

Teneur en Al dans la couche (% at.)	***3.5***	***7***	***11***	***19***	***24***
E (mV)	*-535.2*	*-503.6*	*-565.2*	*-545.3*	*-508.1*
V(µm/Y)	*473.4*	*246.5*	*313*	*352.7*	*283.1*

II.6 Conclusion partielle

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet du taux d'Al sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques, tribologiques et le comportement à la corrosion de couches de CrAlN. Nous avons constaté que tous les films possèdent une structure dense et colonnaire. L'étude de la morphologie et des propriétés physico-chimiques des différentes couches de CrAlN a montré que le taux d'Al a une influence considérable sur la taille des grains et sur la rugosité. L'étude du comportement tribologique des films de CrAlN a montré que lorsque le taux d'Al est faible, le coefficient de frottement est d'environ 0.7. En augmentant le taux d'Al à plus de 7% at., nous avons observé que le coefficient de frottement ne présente pas de variation considérable. Cependant, le volume d'usure augmente avec le taux d'Al. Pour la dureté des films élaborés, nous avons constaté que pour des faibles quantités d'Al (entre 3.5 et

11% at.) la dureté diminue. Toutefois, pour une quantité d'Al de 24% at., la dureté augmente et atteint 32 GPa. L'étude du comportement à la corrosion a montré que le film de CrAlN avec 7% d'Al a la meilleure résistance à la corrosion.

Comme notre objectif final est d'avoir un film avec une bonne résistance à la corrosion, nous avons choisi d'étudier dans la suite l'effet de la vitesse de rotation du carrousel sur les différentes propriétés du film de CrAlN avec un taux d'Al de 7% at. Ce film présente une structure dense avec une taille de grains de 36 nm, une rugosité de 26.5 nm, une dureté de 27 GPa et une charge critique Lc_2 de 54 N.

III. Etude de l'effet de la vitesse de rotation du porte-substrats sur les propriétés de dépôts de CrAlN

III.1 Introduction

Un des problèmes majeurs de la technique PVD est l'unidirectionnalité du dépôt puisque le matériau à déposer provient en général d'une cible. A cause de cela, le dépôt est déposé sur la surface qui est en face de la cible. Ceci pose un problème pour plusieurs applications où la plupart des substrats ont des géométries complexes.

L'amélioration de l'uniformité des dépôts a fait l'objet des plusieurs études antérieures. Une des solutions proposées est l'augmentation de la diffusion du matériau à déposer. Ceci peut être obtenu en augmentant la pression de travail de l'enceinte de dépôts où le libre parcours moyen des espèces en présence est inférieur à la distance entre la cible et le substrat. Cette méthode est rarement utilisée dans la pratique car l'uniformité des dépôts n'est effective que pour des paramètres et géométries spécifiques [186,187]. De plus, la pression de travail en pulvérisation magnétron est généralement basse afin d'assurer des énergies de particules pulvérisées suffisantes et de meilleures propriétés des films. De même, l'uniformité des dépôts peut être améliorée en augmentant le taux d'ionisation et en appliquant une tension de polarisation au substrat. En augmentant le taux d'ionisation des particules dans le plasma, les ions seront influencés par les champs magnétiques et électriques. Ainsi, ils peuvent arriver aux zones qui ne sont pas en face de la source de pulvérisation. Toutefois, les ions guidés par le champ électrique se présentent à côté de la cathode et de la surface polarisée. Enfin, le champ magnétique est généralement faible et n'a donc pas une influence significative sur la trajectoire des ions. De même, l'effet de la tension de polarisation du substrat n'est important qu'à proximité du substrat.

Aussi, la solution la plus efficace pour améliorer l'uniformité des dépôts reste la rotation du substrat. Cette méthode assure que les substrats qui ont généralement des formes complexes sont uniformément exposés aux matériaux pulvérisés. Dans la littérature, la rotation du substrat est considérée comme l'un des paramètres de dépôt car elle peut influencer les propriétés des couches.

III.2 Conditions d'élaboration

Afin d'étudier l'influence de la vitesse de rotation du porte-substrats sur les propriétés physico-chimiques et tribo-mécaniques des couches de CrAlN, nous avons fixé les conditions de dépôts de CrAlN comme suit : puissance de 1000 W sur la cible d'Al (soit 7% at. d'Al dans la couche) et 1500 W appliqués sur la cible de Cr (dépôt qui a montré la meilleure résistance à la corrosion). Nous avons donc étudié l'influence de la vitesse de rotation du carrousel sur les propriétés de ce film. Pour ce faire, nous avons choisi les vitesses de rotation suivantes : 0.5, 1, 1.5, 2 et 3 rpm. Le tableau IV.4 résume les conditions de dépôt des films de CrAlN étudiés.

Tableau IV.4 *: Conditions d'élaboration des dépôts de CrAlN avec variation de la vitesse de rotation du carrousel*

Débit d'argon (sccm)	*68.8*
Débit d'azote (sccm)	*33.3*
Pression de travail (Pa)	*0.5*
Temps de dépôt (h)	*2*
Température (°C)	*300*
Tension de polarisation du substrat (V)	*-500*
Puissance de la cible d'Al (W)	*1000*
Puissance de la cible de Cr (W)	*1500*
Tension de la cible d'Al (V)	*-375*
Vitesse de rotation du carrousel (rpm)	*0.5, 1, 1.5, 2, 3*

III.3 Propriétés physico-chimiques

Des analyses EDS des différentes couches de CrAlN obtenues en faisant varier la vitesse de rotation du carrousel ont été réalisées. Les compositions chimiques des différents films sont présentées dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : *Composition chimique des films de CrAlN réalisés avec différentes vitesses de rotation du carrousel*

Vitesse de rotation (rpm)	***N (% at.)***	***O (% at.)***	***Al (% at.)***	***Cr (% at.)***	***Al/Cr***
0.5	*42,9*	*4,9*	*6,5*	*45,6*	*0.14*
1	*41.8*	*4.4*	*7.1*	*46.5*	*0.15*
1.5	*42.9*	*4.5*	*7.4*	*45*	*0.16*
2	*42.5*	*4.8*	*7.4*	*45*	*0.16*
3	*45.9*	*5.6*	*6.9*	*41.6*	*0.16*

III.3.1 Observations par MEB

Dans le but de déterminer l'effet de la vitesse de rotation du substrat sur la morphologie des films de CrAlN, des observations de la section transversale de ces couches par microscope électronique à balayage ont été réalisées (figure IV.19).

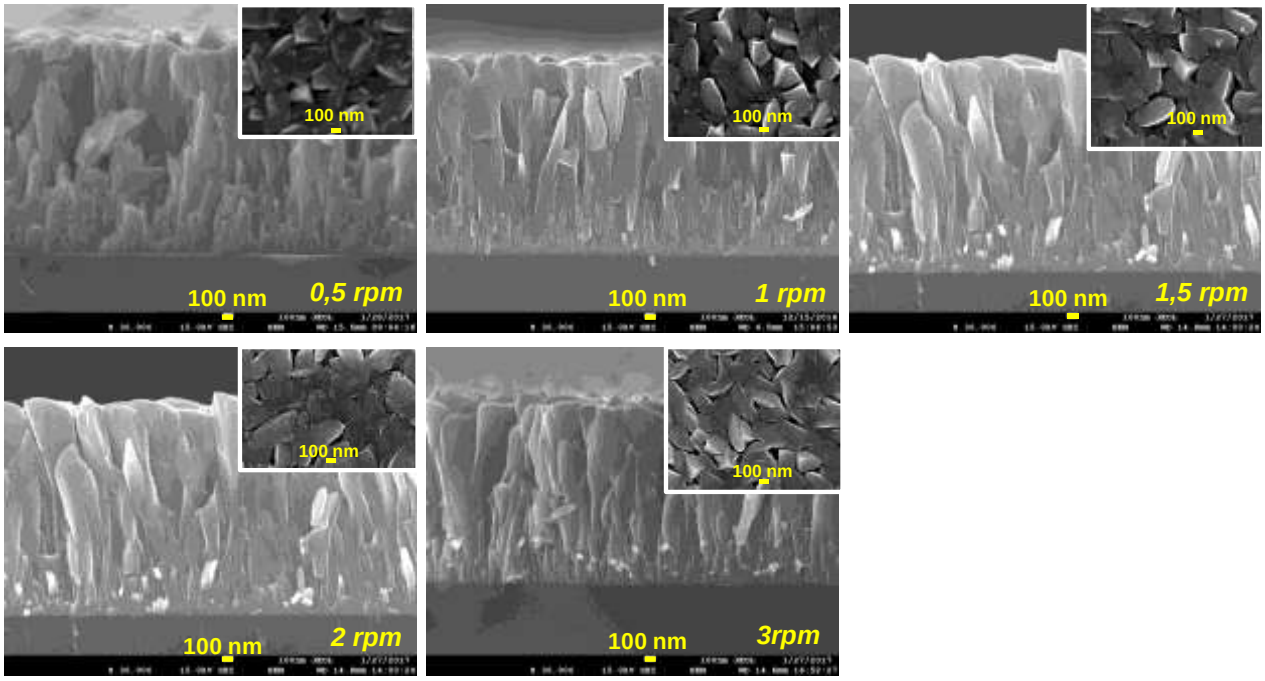


Figure IV. 19. Images MEB de la section transversale et de la morphologie de surface des films de CrAlN selon la vitesse de rotation du carrousel

Les films sont déposés sur des substrats en silicium. Les images MEB montrent bien que tous les revêtements présentent une structure dense et colonnaire typique des dépôts PVD. Le film réalisé avec une vitesse de rotation de 1.5 rpm, présente des colonnes qui sont plus larges que les autres films. Néanmoins, la couche réalisée avec une vitesse de rotation de 3 rpm présente les colonnes ayant la plus faible largeur.

De même, des observations de la surface ont été réalisées sur tous les films par MEB à haute résolution (figure IV.19). Ceux-ci présentent des sommets pyramidaux plus ou moins marqués. Pour des vitesses de rotation de 0.5 et 1 rpm, les films présentent des grains pyramidaux, colonnaires et perpendiculaires au substrat. Selon le modèle de Mahieu [136], cette morphologie peut être attribuée à la zone I_c, caractérisée par des colonnes à facettes généralement polycristallines avec des orientations aléatoires. En surface de ces deux couches, des nanopores probablement générés par effet d'ombre (phénomène dû à la croissance rapide des grands grains au détriment des petits grains au cours de la phase de croissance du film) sont observés. Ces derniers contribuent à la porosité des revêtements. En augmentant la vitesse de rotation à 1.5 rpm, il existe quelques sommets pyramidaux mais la

surface devient plus aplatie. Lorsque la vitesse augmente à 2 rpm, la surface est encore plus aplatie. Nous observons que pour ces deux vitesses de rotation (1.5 et 2 rpm), les films présentent moins de pores que les autres. Avec l'accroissement de la vitesse de rotation à 3 rpm, la surface présente toujours des sommets pyramidaux et moins de nanopores que pour les couches réalisées avec des vitesses de rotation de 0.5 et 1 rpm. Toutefois, à 3 rpm, le film de CrAlN présente un nombre de nanopores supérieur à celui des films obtenus avec des vitesses de 1.5 et 2 rpm.

III.3.2 Taille de grains et rugosité par AFM

La figure IV.20 représente les images AFM des films de CrAlN obtenus avec variation de la vitesse de rotation du substrat sur Si.

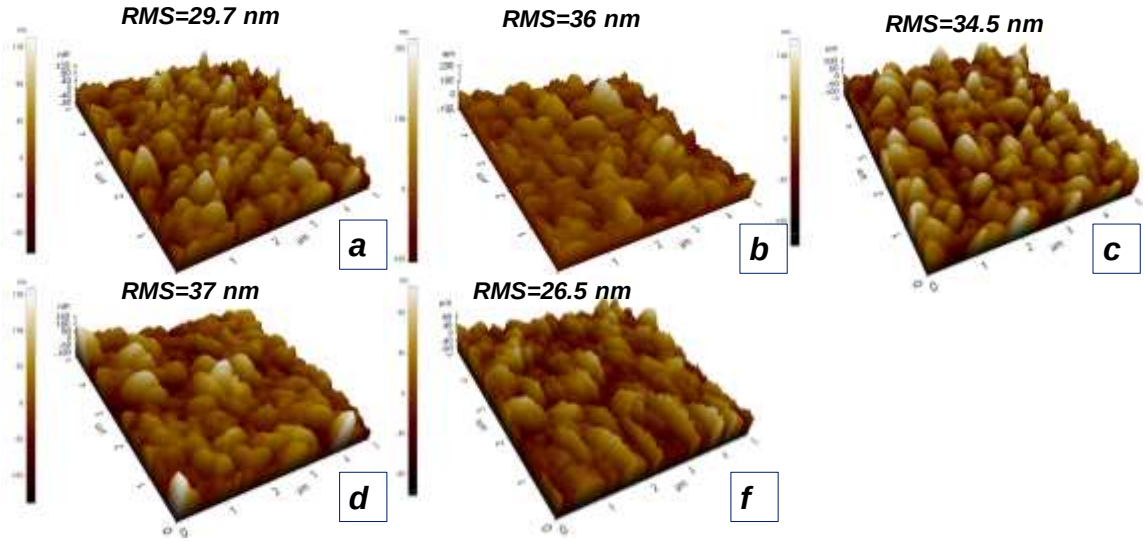


Figure IV. 20. Images AFM et rugosité des films de CrAlN sous différentes vitesses de rotation du substrat : a) 0.5 rpm, b) 1 rpm, c) 1.5 rpm, d) 2 rpm et e) 3 rpm.

Tous les films de CrAlN présentent une structure dense et colonnaire. Toutes les structures présentent des dômes et cratères répartis sur toute leur surface d'une façon aléatoire. La couche de CrAlN obtenue avec une vitesse de rotation de 1.5 rpm semble plus dense que les autres couches. Aussi, en augmentant la vitesse de rotation à plus de 1.5 rpm, les dômes deviennent plus larges.

La figure IV.20 présente l'évolution de la rugosité en fonction de la vitesse de rotation du carrousel. Pour une vitesse de rotation de 0.5 rpm, la rugosité est de 29.5 nm. En augmentant la vitesse de rotation, la rugosité augmente et atteint 37 nm pour une vitesse de 2 rpm. Puis elle diminue jusqu'à 26.5 nm pour une vitesse de rotation de 3 rpm. Lin et al [175] ont montré que l'évolution de la rugosité dépend de l'évolution de la taille des grains. Ceci corrobore les résultats obtenus dans nos travaux (figure IV.21).

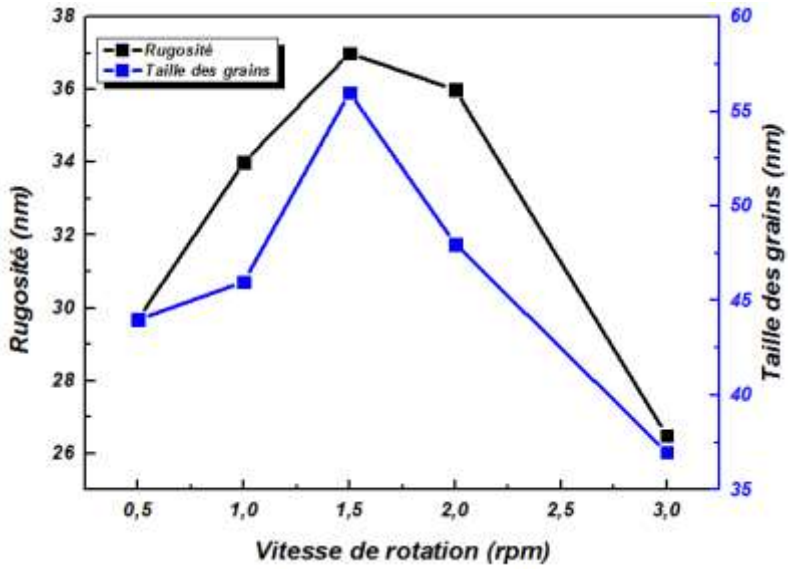


Figure IV. 21. Rugosité et taille des grains en fonction de la vitesse de rotation

La taille des grains des différents films a été calculée à l'aide du logiciel Gwyddion en utilisant la surface obtenue à partir des images AFM. La figure IV.22 présente l'évolution de la taille des grains en fonction de la vitesse de rotation du carrousel.

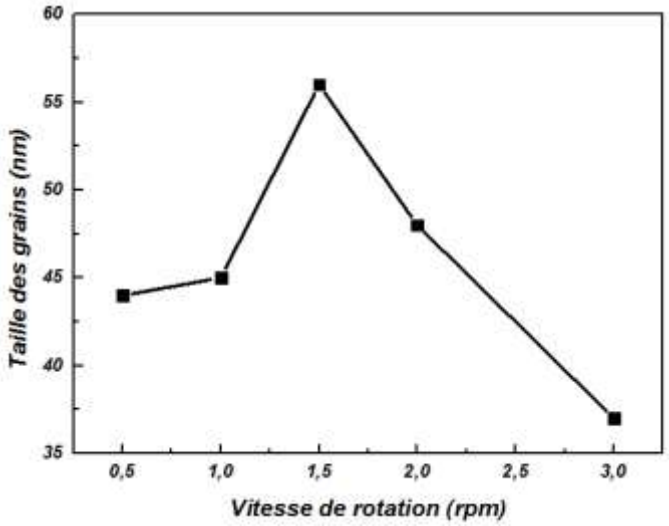


Figure IV. 22. Taille des grains calculée en fonction de la vitesse de rotation du carrousel

La taille des grains est influencée par la vitesse de rotation du carrousel. Des résultats similaires ont été obtenus par Jayaraman et al [188]. En effet, pour une vitesse de rotation de 0.5 rpm, la taille des grains est d'environ 44 nm. En augmentant la vitesse à 1 rpm, la taille des grains varie légèrement et atteint 45 nm. Lorsque le carrousel tourne avec une vitesse de 1.5 rpm, la taille des grains augmente brusquement jusqu'à 55 nm. Cette augmentation de la taille des grains peut être expliquée par l'augmentation de la mobilité des adatomes. En effet, pendant le cycle de rotation, des particules neutres énergétiquement bombardent le film au cours de sa croissance suivant des angles obliques. Ainsi, un transfert d'énergie important se produit et par conséquent, la mobilité des adatomes à la surface augmente [189]. Cette augmentation de mobilité favorise la migration des adatomes vers les joints de grains et par conséquent la taille des grains augmente [150]. En augmentant la vitesse de rotation jusqu'à 3 rpm, la taille des grains diminue et atteint 37.5 nm. Cette diminution de la taille des grains peut être attribuée aux défauts de surface qui peuvent empêcher la migration des adatomes vers les joints de grains ayant pour conséquence la diminution de la taille des grains [190].

III.4 Propriétés mécaniques

III.4.1 Contraintes résiduelles

Dans le but d'étudier l'effet de la vitesse de rotation des films de CrAlN sur les contraintes résiduelles, nous avons tracé sur la figure IV.23 leur évolution.

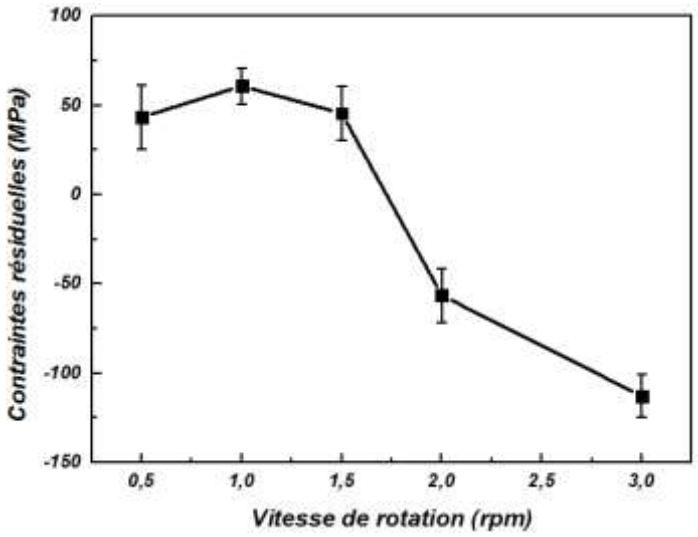


Figure IV. 23. Contraintes résiduelles des couches de CrAlN en fonction de la vitesse de rotation du carrousel

Nous observons que pour des faibles vitesses de rotation, les contraintes sont de tension puis elles deviennent compressives au-delà de 1.5 rpm. Pour une vitesse de rotation entre 0.5 et 1.5 rpm, les contraintes sont de tension et relativement stables. Selon Hoffman [102], l'apparition des contraintes résiduelles de tension est reliée à l'interaction entre les colonnes morphologiques contiguës. En effet, des forces interatomiques agissent sur les colonnes voisines induisant une déformation élastique des joints de grains. Cette déformation est compensée par le développement de forces de tension intra-granulaire imposées par les forces d'adhésion du film au substrat. Ce modèle pose comme hypothèse la supériorité des forces d'adhésion au substrat par rapport aux forces qui agissent entre les grains. De plus, la création de contraintes de tension peut est attribuée à la différence entre les coefficients de dilatation thermique du dépôt et du substrat en silicium [178]. Ceci conduit à une distribution non homogène de la température entre le substrat et le dépôt ce qui peut rendre les contraintes thermiques dominantes. Ainsi, les contraintes de tension augmentent. A partir d'une vitesse de rotation de 2 rpm, les contraintes deviennent compressives. En augmentant la vitesse de rotation à 3 rpm, les contraintes résiduelles compressives augmentent. Ceci peut être attribué à une densité de défauts élevée. En effet, en augmentant la vitesse de rotation du substrat, le nombre d'adatomes augmente [191]. Ainsi, l'énergie du bombardement augmente et la densité des défauts induits par cette dernière augmente aussi. Enfin, cette augmentation des

contraintes de compression peut être due à une augmentation de l'effet d'ionisation conduisant à piégeage des atomes plus profond dans le film [178].

Nous rappelons que le film de CrN obtenu sous une tension de polarisation de -500 V les contraintes résiduelles sont de tension. Comme l'objectif final de notre étude est de réaliser un multicouche, donc nous allons choisir une vitesse de rotation inférieure ou égale à 1,5 rpm.

III.4.2 Dureté et module d'Young

Nous avons réalisé des essais de nano-indentation sur des couches de CrAlN (7% at. d'Al) obtenues avec différentes vitesses de rotation du carrousel sur des substrats en acier 90CrMoV8 (figure IV.24).

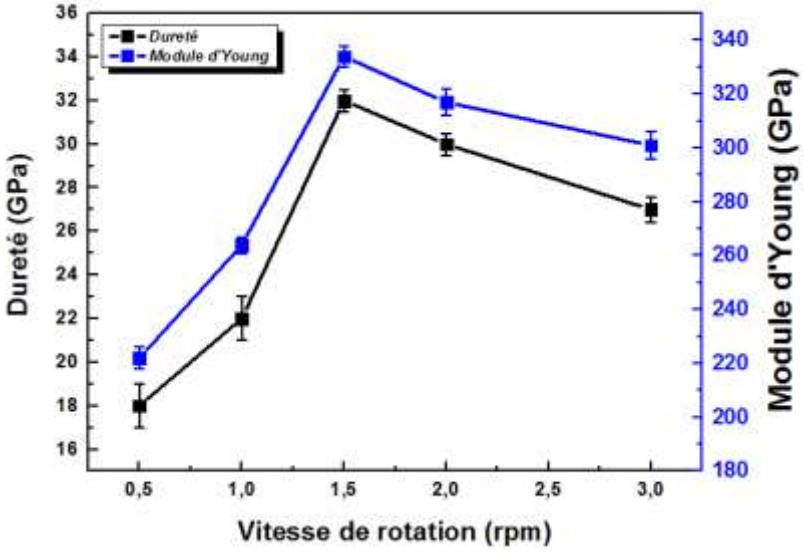


Figure IV. 24. Dureté et module d'Young des films de CrAlN en fonction de la vitesse de rotation du carrousel

Cette figure montre que la dureté et le module d'Young varient avec l'augmentation de la vitesse de rotation du carrousel. Pour une vitesse de 0,5 rpm, la dureté est de 18 GPa et le module d'Young est de 220 GPa. Ce film possède la dureté la plus faible. Ce résultat peut être dû à la structure poreuse du film de CrAlN comme observé sur la figure IV.19.

L'augmentation de la vitesse de rotation améliore la dureté et le module d'Young. En effet, pour une vitesse de rotation de 1.5 rpm, la dureté est de 32 GPa et le module d'Young est de l'ordre de 340 GPa. En faisant tourner le carrousel à 2 et 3 rpm, la dureté et le module d'Young diminuent légèrement et atteignent respectivement 28 et 304 GPa pour une vitesse de 3 rpm. Ceci est vérifié par les résultats de Gu et al [192] qui ont réalisé des films de CrWN par pulvérisation magnétron DC et ont observé les mêmes tendances. Plusieurs facteurs peuvent affecter la dureté des films telles que leur stœchiométrie, leur composition chimique, leurs contraintes résiduelles, leur taille de grains et leur orientation préférentielle [193]. A partir du tableau IV.5, on peut constater que la dureté n'est pas influencée par le rapport Al/Cr. De plus, à partir de la figure IV.23, nous pouvons constater que le film de CrAlN réalisé avec une vitesse de rotation de 3 rpm possède la contrainte résiduelle compressive la plus importante alors que la meilleure dureté est celle du film réalisé sous une vitesse de rotation de 1.5 rpm. Or, la taille des grains est un paramètre important qui influe sur la dureté des couches. En effet, plus la taille des grains est faible plus l'effet de blocage des dislocations est important et ainsi, plus la dureté est élevée. Dans notre cas, la taille des grains la plus importante est celle du film élaboré sous une vitesse de rotation de 1.5 rpm alors qu'il possède la meilleure dureté. Swygenhoven et al [194] ont signalé que les joints des grains à faibles angles peuvent avoir une énergie d'activation très élevée. Ainsi, si l'énergie d'activation est importante, la résistance à la déformation augmente ce qui suggère que la dureté des films minces augmente avec le coefficient de texture, ce qui peut être le cas pour nos couches de CrAlN.

III.4.3 Adhérence

Des essais de scratch-tests ont été effectués pour étudier l'influence de la vitesse de rotation du substrat sur des films de CrAlN avec 7% at. d'Al. Ces essais ont été réalisés dans les mêmes conditions que les films de CrAlN élaborés précédemment. A la fin de chaque test, nous notons les valeurs de l'effort correspondant au développement des fissures dans la couche (Lc_1) et l'effort relatif à l'arrachement du film de son substrat (Lc_2). La figure IV.25 donne l'évolution de Lc_1 et Lc_2 en fonction de la vitesse de rotation du carrousel.

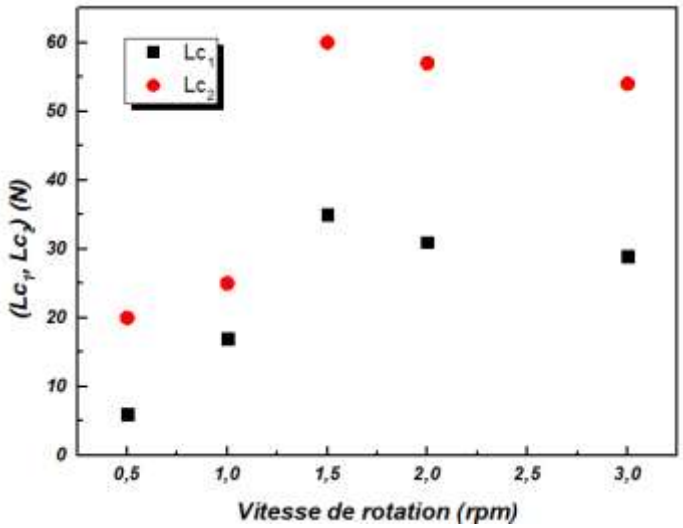


Figure IV. 25. Variation de Lc1 et Lc2 en fonction de la vitesse de rotation du carrousel

La vitesse de rotation du carrousel influence considérablement l'adhérence des couches de CrAlN. L'effort nécessaire à la fissuration des couches de CrAlN (Lc_1) varie entre 6 et 36 N. L'effort correspondant à l'arrachement de la matière (Lc_2) varie entre 20 et 60 N. Pour une vitesse de rotation de 0.5 rpm Lc_1 est de 6 N et Lc_2 est de 20 N. Au fur et à mesure que la vitesse de rotation du carrousel augmente, l'adhérence des couches s'améliore : pour une vitesse de 1.5 rpm, Lc_1 est de l'ordre de 36 N et Lc_2 de l'ordre de 60 N. L'adhérence diminue légèrement pour une vitesse de 3 rpm (Lc_1 est de 29 N et Lc_2 est de 54 N). Nous constatons que les charges critiques ont la même courbe de tendance que celle de la dureté (figure IV.24). Aussi, la structure peut jouer un rôle important sur l'amélioration de l'adhérence des films de CrAlN. En effet, à partir de la figure IV.19 les images MEB de la morphologie de surface des films obtenus avec des vitesses de rotation de 0.5 et 1 rpm montrent des nanopores. Ces défauts peuvent affaiblir les liaisons entre les colonnes et diminuer l'adhérence des films. Par contre, le film obtenu avec une vitesse de 1.5 rpm présente une surface aplatie sans nanopores, ce qui peut expliquer sa meilleure adhérence.

III.5 Propriétés tribologiques

III.5.1 Coefficient de frottement

Afin d'étudier l'effet de la vitesse de rotation du carrousel sur le coefficient de frottement des films de CrAlN, des tests de tribométrie en configuration bille-plan ont été

effectués. Les tests ont été réalisés dans les mêmes conditions que pré-cité. La figure IV.26 donne l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue par la bille.

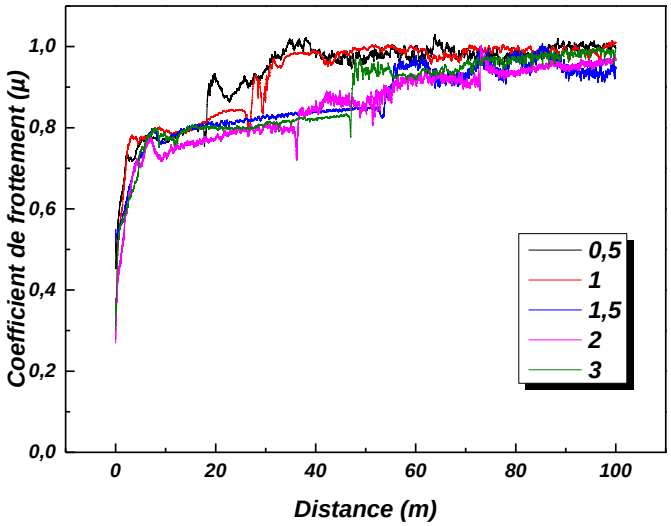


Figure IV. 26. Coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue pour les films de CrAlN avec différentes vitesses de rotation du carrousel

Les résultats montrent que la variation de la vitesse de rotation n'a pas d'influence sur le comportement au frottement des films de CrAlN réalisés avec 7% at. d'Al. Tous les film présentent un coefficient de frottement de l'ordre de 0.79. Ceci corroborent les valeurs trouvées par Wang et al [182]. Pour tous les films, le coefficient de frottement est de l'ordre de 0.4 en début du test de frottement puis il augmente et se stabilise à 0.79 après une distance d'environ 6 m. Ensuite, tous les films atteignent un coefficient de frottement d'environ 1 où la bille frotte alors contre le substrat. Nous remarquons que tous les films de CrAlN présentent presque la même composition chimique (tableau IV.5). Ceci peut être une raison pour laquelle le coefficient de frottement ne varie pas avec la variation de la vitesse de rotation du carrousel. Par ailleurs, sur la figure IV.26 on observe que la distance à partir de laquelle la bille frotte sur le revêtement varie suivant la vitesse de rotation du carrousel. En effet, pour une vitesse de 0.5 rpm, la bille d'alumine frotte 18 m avant d'entrer en contact avec le substrat. Pour une vitesse de rotation de 1.5 rpm, la distance parcourue est de 54 m et

seulement de 47 m pour une vitesse de rotation de 3 rpm,. Cette variation de la distance parcourue par la bille en contact avec le revêtement est probablement liée à l'adhérence (figure IV.25) et à l'usure (figure IV.27) des couches.

III.5.2 Volume d'usure

Le volume d'usure a été calculé après un test de frottement contre d'une bille d'alumine sur la surface des films de CrAlN obtenus à différentes vitesses de rotation du carrousel,pour une distance de frottement totale de 100 m et sous une charge normale de 5 N. la figure IV.27 montre l'évolution de ce dernier en fonction de la vitesse de rotation du carrousel.

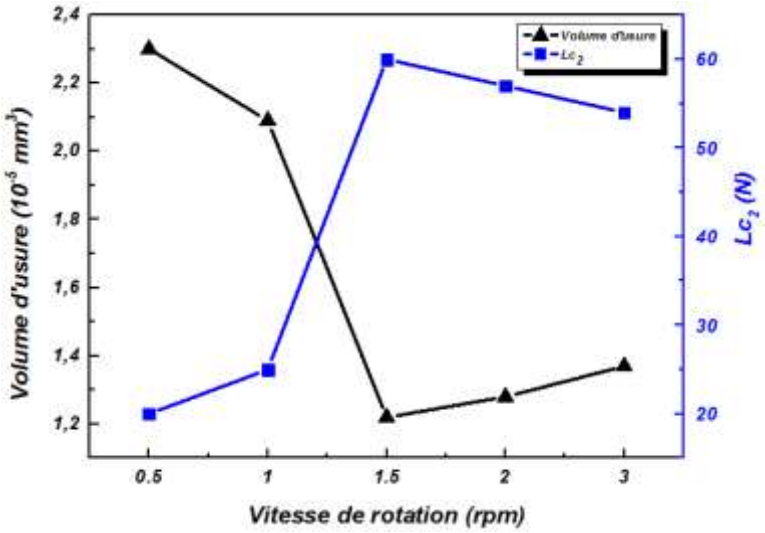


Figure IV. 27. Volume d'usure et charge critique Lc2 en fonction de la vitesse de rotation du carrousel des films de CrAlN

Les résultats montrent que la vitesse de rotation du carrousel possède une influence considérable sur le volume d'usure. En effet, le film réalisé avec une vitesse de rotation de 0.5 rpm possède un volume d'usure de 2.3 10^{-5} mm^3. Au fur et à mesure que la vitesse de rotation augmente, le volume d'usure diminue et atteint 1.22 10^{-5} mm^3 pour une vitesse de 1.5 rpm. Cette amélioration de la résistance à l'usure est probablement attribuée à la l'amélioration de la dureté et de l'adhérence des films étudiés [158] (figure IV.24, figure IV.25). En augmentant la vitesse de rotation à 2 ou 3 rpm, le volume d'usure augmente

légèrement. Ceci peut s'expliquer par la diminution de la dureté et de l'adhérence des couches correspondantes. D'ailleurs, la figure IV.27 montre que l'évolution du volume d'usure et de la charge critique (Lc_2) est inversement proportionnelle. En effet, lorsque le volume d'usure diminue, Lc_2 augmente et inversement.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence du taux d'Al dans des films de CrAlN obtenus par pulvérisation magnétron réactive DC. L'objectif était d'étudier l'effet de la teneur en Al sur les propriétés physico-chimiques, structurales, mécaniques, tribologiques et le comportement à la corrosion des films de CrAlN. Nous avons ainsi fait varier le pourcentage d'Al des couches entre 3.5 et 24% at.. L'étude de la microstructure a montré que toutes les couches élaborées présentent une structure dense et colonnaire. Cependant, l'ajout d'Al dans la couche de CrAlN provoque une augmentation de la taille des grains et de la rugosité de surface de celle-ci. L'étude des propriétés tribologiques des films de CrAlN a montré que pour un pourcentage de 3.5% at. d'Al, le coefficient de frottement du film n'a pas trop augmenté par rapport à celui de la couche de CrN. En ajoutant davantage d'Al dans la couche, le coefficient de frottement est quasiment stable et de l'ordre de 0.8. Cependant, le volume d'usure de ces films augmente avec leur taux d'Al. Néanmoins, la dureté des films de CrAlN est supérieure à celle de CrN et varie entre 22 et 30 GPa. Ainsi, l'incorporation d'une faible quantité d'Al dans le système binaire Cr-N améliore considérablement sa dureté. L'étude de l'adhérence a montré que l'ajout d'une faible quantité d'Al (3.5% at.) améliore considérablement l'effort correspondant à la délamination de son substrat (Lc_2). L'étude du comportement à la corrosion des films de CrAlN a montré que la couche avec 7% at. d'Al possède la meilleure résistance à la corrosion.

Comme notre premier objectif est d'avoir un revêtement avec une bonne résistance à la corrosion, nous avons choisi d'étudier la vitesse de rotation du carrousel sur des films de CrAlN contenant 7% at. d'Al. L'étude des propriétés structurales a montré que les films réalisés possèdent une structure dense et colonnaire. De même, les morphologies de surface des différents films ont montré des sommets pyramidaux avec apparition de nanopores pour les films réalisés avec des vitesses de rotation de 0.5 et 1 rpm. La taille des grains et la rugosité des couches de CrAlN augmentent avec la vitesse de rotation jusqu'à 1.5 rpm. L'étude des propriétés tribologiques des films étudiés a montré que la vitesse de rotation du

carrousel n'a pas d'influence sur leur coefficient de frottement parce que la composition chimique des films de dépend pas de celle-ci. Cependant, le volume d'usure des films a été affecté par la vitesse de rotation du carrousel. L'étude des propriétés mécaniques montre que les films réalisés avec une vitesse de rotation inférieure à 2 rpm présentent des contraintes en tension qui deviennent compressives lorsque la vitesse de rotation augmente. Nous avons par ailleurs montré que le film de CrAlN obtenu avec une vitesse de rotation du carrousel de 1.5 rpm possède la plus grande dureté et la meilleure adhérence. Notre objectif était d'optimiser les monocouches de Cr, CrN et CrAlN obtenus par pulvérisation magnétron DC dans le but de les combiner sous forme de multicouches. Ainsi, l'optimisation de ces monocouches ayant été présentée dans les chapitres 3 et 4, nous allons présenter dans le chapitre 5 l'étude de multicouches type Cr/CrN/CrAlN et plus spécifiquement nous allons déterminer leurs propriétés structurales, mécaniques, tribologiques et leur comportement à la corrosion afin de vérifier si ces multicouches pourraient être de bons candidats pour des applications en usinage du bois en 1ère transformation (par exemple déroulage de bois vert, donc de bois humide).

Chapitre V :

Etude et caractérisation des multicouches

I. Introduction

Les multicouches ont été proposées comme nouveau concept dans la technologie de l'élaboration des couches minces. Le but est d'améliorer les propriétés de dépôts qui sont soumis à différentes contraintes d'usinage et d'étendre leurs applications. L'idée principale est de combiner dans un même matériau des propriétés inconciliables pour un matériau unique. En effet, les dépôts multicouches peuvent avoir de nouvelles propriétés ou encore un comportement amélioré par rapport aux monocouches qui les composent.

Notre objectif est de développer un revêtement avec une bonne résistance à la corrosion et à l'usure, nous avons donc choisi d'élaborer des multicouches Cr/CrN/CrAlN que nous présenterons dans ce chapitre. Nous rappelons que la couche de chrome (Cr) a été optimisée pour augmenter l'adhérence du système multicouches. La couche de CrN choisie a une bonne résistance à l'usure. Quant à la couche de CrAlN que nous allons utiliser, elle présente la meilleure résistance à la corrosion.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'étude de l'effet du nombre de périodes dans les revêtements multicouches Cr/CrN/CrAlN sur acier 90CrMoV8 sur leurs propriétés structurales, morphologiques, mécaniques, tribologiques et sur leur comportement à la corrosion. Nous avons choisi de fixer l'épaisseur de la multicouche à 2 µm puis nous avons fait varier le nombre de périodes de 1 à 4.

Après avoir caractérisé les dépôts multicouches, nous nous sommes intéressés à l'effet d'une couche supérieure d'oxyde (ou « top layer ») sur les propriétés des multicouches en question. Comme couche d'oxyde, nous avons choisi d'étudier l'effet de l'oxyde de chrome Cr_2O_3. Généralement, les dépôts utilisés en tant que couche supérieure dans une multicouche améliorent ses propriétés [86,94]. En effet, l'ajout d'une faible couche de Cr_2O_3 améliore considérablement la dureté, la résistance à l'usure, la résistance à l'oxydation et le comportement à la corrosion. De ce fait, nous avons choisi d'étudier l'effet de cette « top layer » d'oxyde sur les propriétés structurales, mécaniques, tribologiques et sur le comportement à la corrosion de notre multicouche. Nous commençons par présenter dans ce qui suit les conditions d'élaboration des multicouches Cr/CrN/CrAlN.

II. Elaboration des revêtements multicouches

II.1 Conditions d'élaboration des multicouches

La réalisation des multicouches Cr/CrN/CrAlN a exigé des conditions optimales utilisées pour chaque monocouche obtenue par pulvérisation magnétron réactive DC. En effet, la température du système est constante à 300 °C. En ce qui concerne la couche de Cr, nous avons appliqué une tension de polarisation du substrat de -500 V. Pour le film de CrN, nous avons maintenu la même tension de polarisation du substrat avec une puissance de 1500 W appliquée à la cible de chrome (Cr). Le débit d'azote injecté dans le plasma est de 33.3 sccm et celui d'argon est de 68.6 sccm. Concernant le film de CrAlN, nous avons gardé les mêmes conditions optimales utilisées pour l'élaboration du film de CrN mais en appliquant une puissance de 1000 W sur la cible d'aluminium. Le film de CrAlN réalisé avec 7% at. d'Al présentait la meilleure résistance à la corrosion et lorsque la vitesse de rotation du carrousel est de 1.5 rpm ce dernier a également montré les meilleures propriétés mécaniques et la meilleure résistance à l'usure. Pour cette raison, nous avons choisi cette vitesse de rotation du carrousel pour élaborer toutes les couches qui composent notre système multicouche. Le tableau V.1 résume les conditions de dépôts des multicouches Cr/CrN/CrAlN.

***Tableau V.1* :** *Conditions de dépôt des couches de Cr/CrN/CrAlN*

	Débit d'azote (sccm)	***Pression de travail (Pa)***	***Température (°C)***	***Tension de polarisation du substrat (-V)***	***Puissance appliquée à la cible de Cr (W)***	***Puissance appliquée à la cible d'Al (W)***
Cr	33.3	0.5	300	500	1500	
CrN						0
CrAlN						1000

Par ailleurs, nous avons développé quatre revêtements multicouches avec les périodes : 1, 2, 3 et 4. Nous avons en effet choisi de synthétiser une multicouche avec une période de 4 tout en variant l'épaisseur de chaque période. La figure V.1 représente un schéma explicatif des différents films réalisés. La multicouche avec 4 périodes et des épaisseurs différentes sera nommée (4') pour la différencier du revêtement multicouche avec le même nombre de périodes (4).

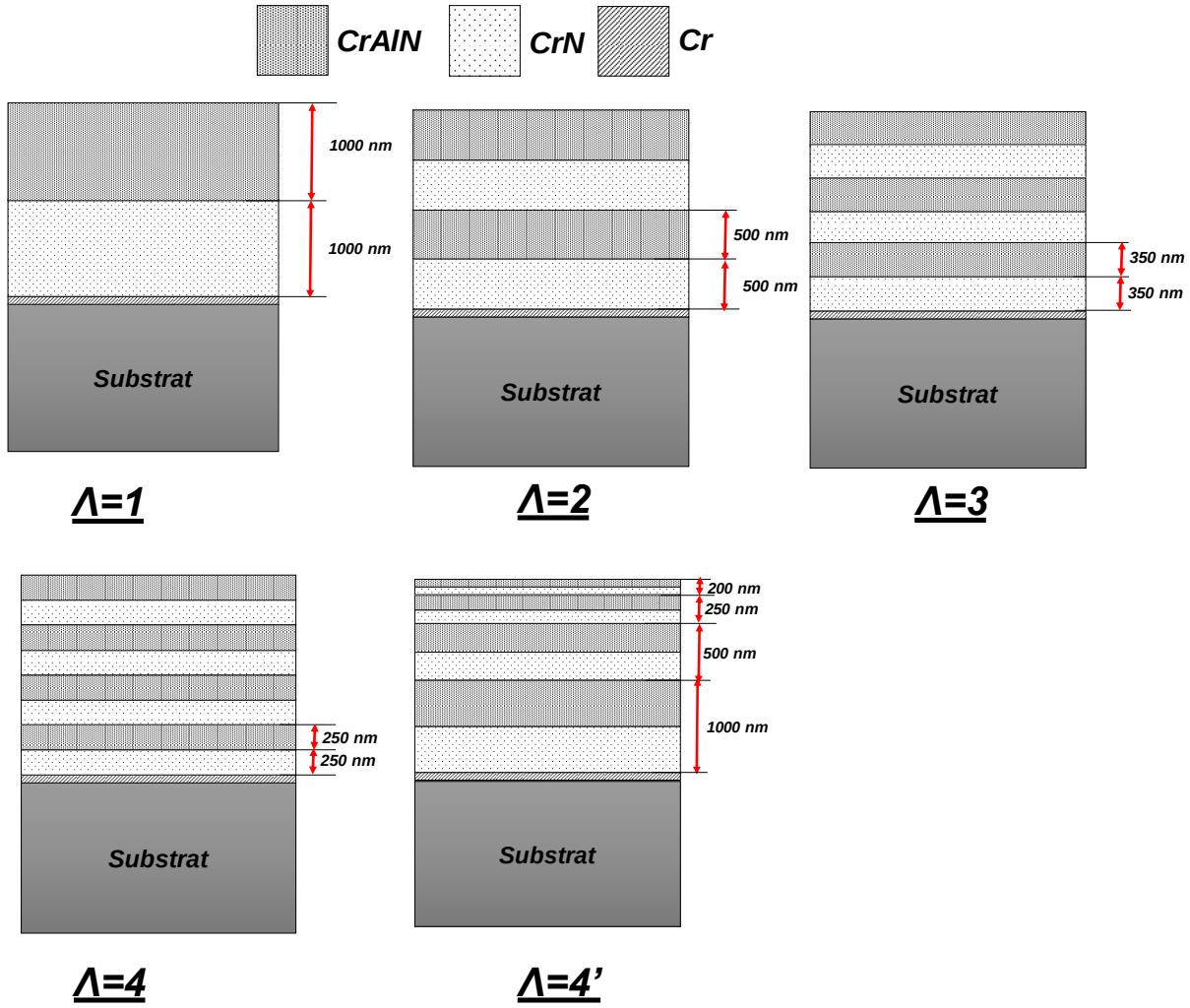


Figure V. 1. Schéma explicatif des multicouches de Cr/CrN/CrAlN réalisées

Nous nous sommes dans ce qui suit intéressés aux différentes propriétés des multicouches que nous avons synthétisées.

II.2 Propriétés des multicouches

II.2.1 Propriétés physico-chimiques

L'observation de la coupe transversale des films réalisés a été effectuée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) sur des échantillons en silicium Si (100) revêtus. La figure V.2 présente l'effet du nombre de périodes sur la structure des revêtements multicouches de Cr/CrN/CrAlN.

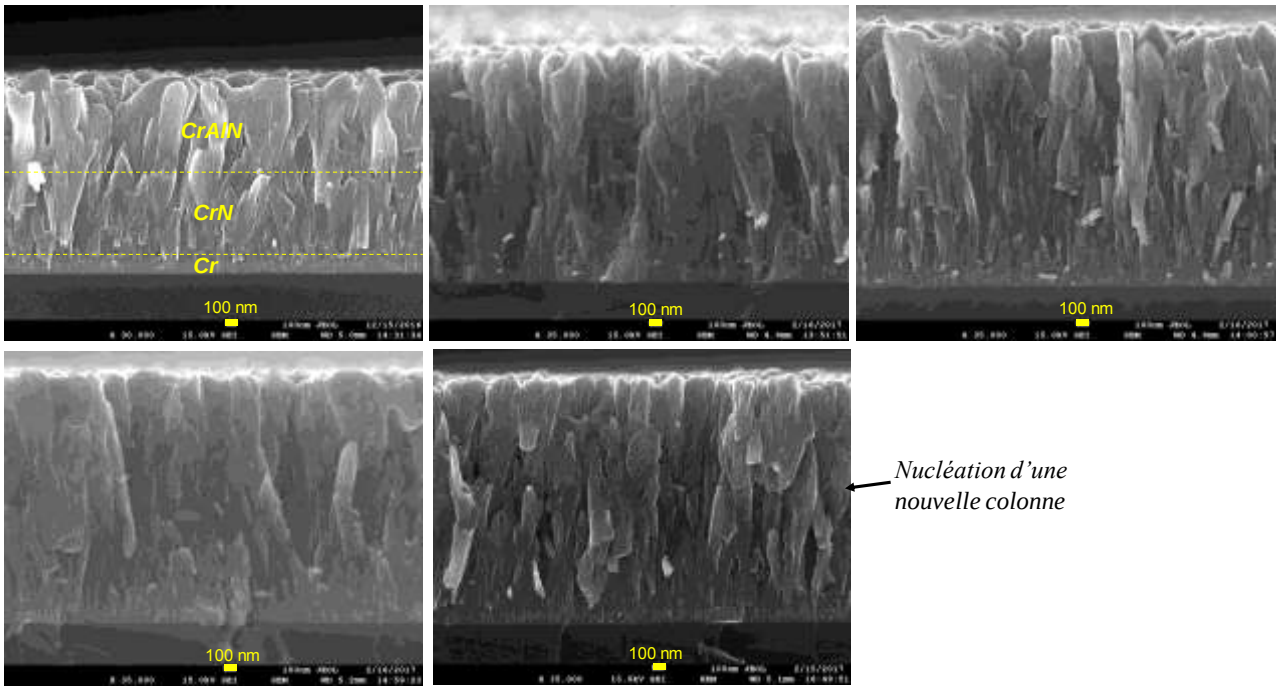


Figure V. 2. Images MEB des sections transverses des revêtements multicouches Cr/CrN/ CrAlN avec différentes périodes : (a) Λ=1, (b) Λ =2, (c) Λ = 3, (d) Λ = 4 et (e) Λ =4'

Nous remarquons que la variation du nombre de périodes dans les revêtements multicouches Cr/CrN/CrAlN influence considérablement la structure des dépôts. Tous les films montrent une structure dense et colonnaire ce qui est comparable aux études menées par d'autres chercheurs [14,195]. Nous notons ainsi que les colonnes sont perpendiculaires à la surface du substrat. La couche intermédiaire de Cr est la première couche en liaison avec le substrat et son épaisseur est de l'ordre de 150 nm. Par conséquent, sa présence améliore l'adhérence et facilite la nucléation de la couche de CrN. Par ailleurs, en ce qui concerne tous les revêtements réalisés, nous observons qu'à l'interface entre le revêtement et le substrat, la taille des grains de la couche de Cr est très faible. Cette zone est formée au début du processus PVD lorsque la température et la mobilité des atomes absorbés sont faibles. Ainsi, un grand nombre de grains de faible taille se forme. Ensuite, lors du dépôt et en raison de la croissance des autres monocouches, des grains de plus grande taille et avec une orientation préférentielle se forment. Par conséquent, nous pouvons conclure quant à l'existence de colonnes de faible taille à l'interface Cr/substrat puis des grains de grande taille pour les autres monocouches successives [196].

Nous observons également que la croissance des colonnes est limitée aux interfaces des monocouches, ce qui déclenche la nucléation d'une nouvelle colonne dans la couche

suivante. Ceci est plus visible pour les multicouches avec Λ= 3, 4, 4' (figure.V.2.c, d et e). Pour le revêtement avec une seule période, nous observons la régénération des colonnes. Toutefois, comme la couche de CrAlN contient une faible quantité d'Al (7% at.), ce changement n'est pas très visible. La présence d'interface entre la couche de CrN et la couche de CrAlN ne semble pas perturber le mécanisme de croissance colonnaire. Nous remarquons également que la multicouche avec une seule période possède les colonnes les plus larges alors que les couches avec un nombre de périodes de 4 et 4' possèdent les colonnes les moins larges et sont donc plus denses. Pour tous les films, les interfaces entre le substrat en silicium et les revêtements réalisés sont nettes et sans défauts. Ce résultat est très important car il joue un rôle fondamental dans l'adhérence des multicouches. Par conséquent, les propriétés mécaniques et tribologiques seront améliorées.

Mise à part les observations concernant la section transverse de nos revêtements, des observations de la surface des multicouches Cr/CrN/CrAlN ont été réalisées par MEB-FEG à haute résolution. La figure V.3 représente la morphologie de surface des revêtements multicouches avec différents nombres de périodes.

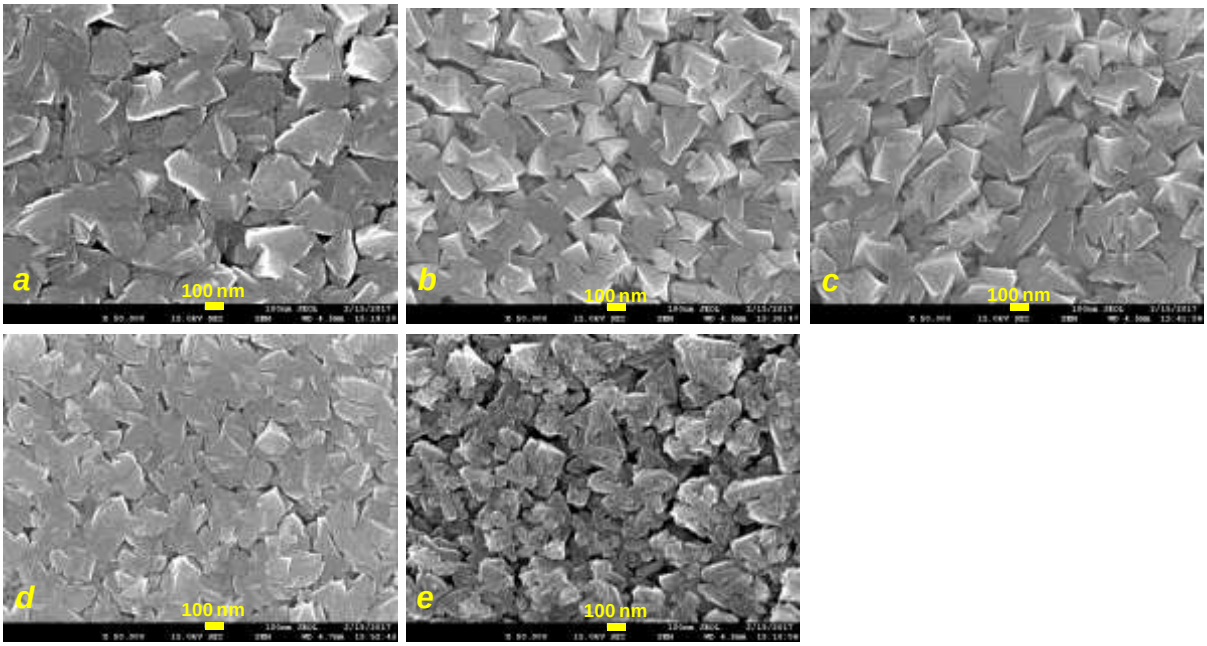


Figure V. 3. Images MEB de la surface des multicouches Cr/CrN/CrAlN avec différents nombres de périodes :(a) Λ = 1, (b) Λ = 2, (c) Λ = 3, (d) Λ = 4 et (e) Λ = 4'

Nous notons que la morphologie des revêtements multicouches est de type colonnaire. Tous les films présentent des sommets perpendiculaires à la surface du substrat. Pour le film

multicouche avec une seule période (figure V.3.a), nous remarquons que la surface présente des sommets pyramidaux colonnaires. Selon le modèle de zone de structure de Mahieu [136], cette morphologie de surface peut être attribuée à la zone I_c. Elle présente des colonnes à facettes polycristallines sans aucune orientation préférentielle. Entre les colonnes, nous pouvons remarquer la présence de nanopores engendrés par l'effet d'ombrage lors du procédé de dépôt. Lorsque le nombre de périodes augmente à deux, la taille des colonnes diminue tout comme les vides entre les colonnes. Avec l'accroissement du nombre de séquences CrN/CrAlN à 3, la taille des colonnes diminue encore et les nanopores ont presque disparus. Lorsque la période est de 4 (figure V.3 d et e), nous remarquons que les sommets deviennent aplatis. Le revêtement avec une période de 4 est plus dense et présente moins de nanopores. Néanmoins, pour le revêtement avec différentes épaisseurs de périodes (4'), nous observons la présence de nanopores. Ceci peut être dû à la faible épaisseur des colonnes de surface de la dernière séquence CrN/CrAlN.

La morphologie de surface et la rugosité des revêtements de Cr/CrN/CrAlN sur substrats de Si (100) ont été analysées par AFM (surface de (5x5) μm^2) et sont représentées sur la figure.V.4.

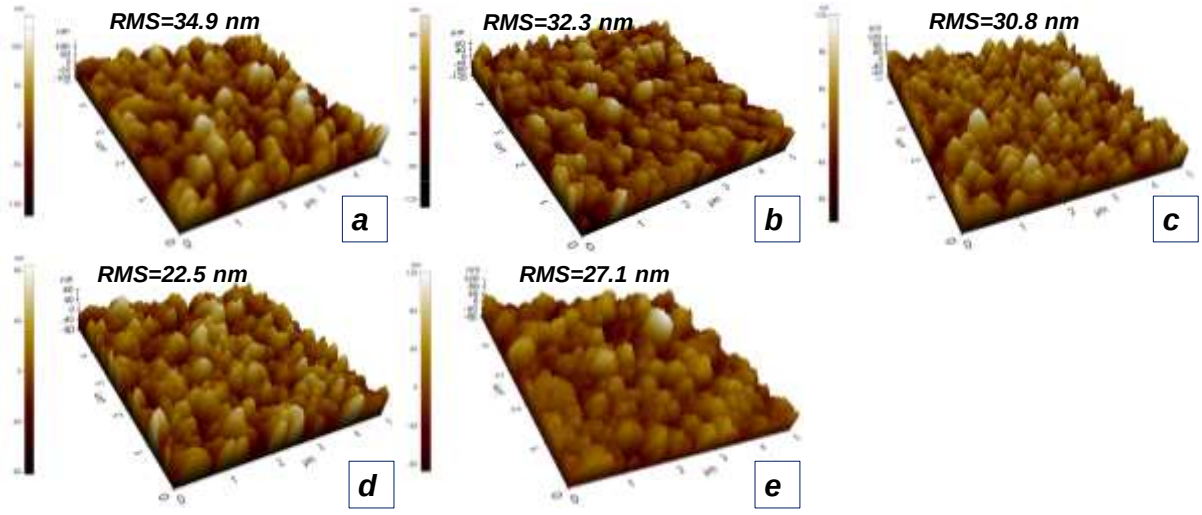


Figure V. 4. Images AFM des revêtements multicouches selon les périodes : (a) Λ=1, (b) Λ =2, (c) Λ = 3, (d) Λ = 4 et (e) Λ =4'

Les images AFM montrent que toutes les multicouches présentent une structure dense, homogène et faiblement poreuse. La morphologie de surface des différents films semble être

un ensemble de monticules continus. Nous remarquons que la taille des colonnes diminue lorsque le nombre de périodes augmente, ce qui est en bonne corrélation avec la figure V.6.

Par ailleurs, en faisant varier le nombre de périodes de 1 à 4, la rugosité de la surface diminue de 34.9 à 22.5 nm. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres chercheurs [198, 199]. En effet, la réduction de la rugosité des films avec l'augmentation du nombre de bicouches de 1 à 4 est attribuée à la diminution de la taille des grains [200] (figure.V.5). Cependant, le revêtement multicouche avec un nombre de périodes 4' montre une rugosité supérieure à celle du revêtement a 4 séquences CrN/CrAlN. Cette augmentation de la rugosité est probablement due au nombre de défauts de surface plus important dans le cas du film avec un nombre de période 4' [143]. En effet, pour ce film nous avons une dernière couche mince avec une croissance qui n'est pas encore complétée. Cette constatation peut être affirmée par l'image MEB de la surface (figure V.3 e) où le film réalisé avec 4 bicouches et différentes épaisseurs présente des nanopores.

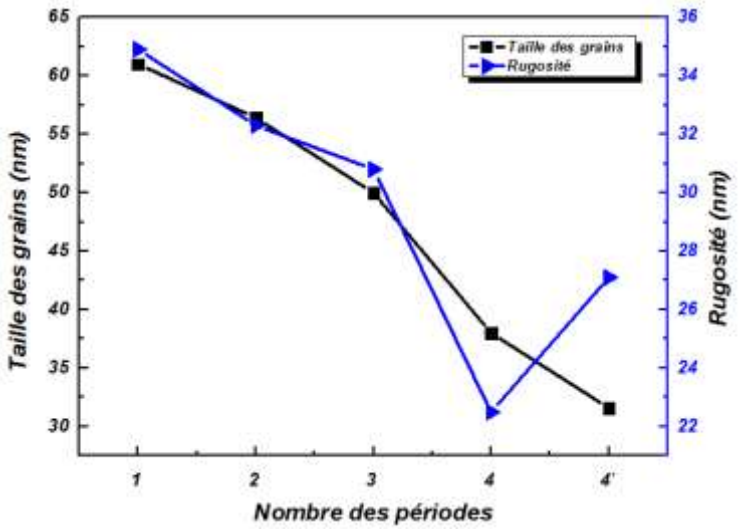


Figure V. 5. Évolution de la taille des grains et de la rugosité en fonction du nombre de périodes.

La taille des grains des revêtements multicouches a été calculée avec le logiciel Gwyddion à l'aide des images 2D de la surface analysée par AFM. La figure.V.6 montre les résultats obtenus.

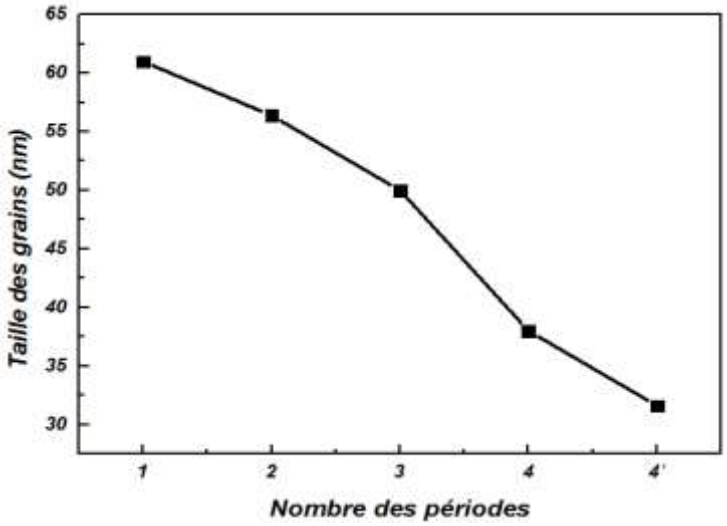


Figure V. 6. Évolution de la taille des grains en fonction du nombre de périodes des multicouches Cr/CrN/CrAlN

La figure V.6 montre que la taille des grains est considérablement influencée par le nombre de périodes. Il est clair que la taille des grains des revêtements multicouches diminue lorsque le nombre de bicouches qui le constituent augmente. Des résultats similaires ont été obtenus dans des études antérieures [196, 197]. Ainsi, pour une seule période, la taille des grains est de 61 nm. En augmentant le nombre de périodes, la taille des grains diminue à 38 nm pour 4 bicouches et 31.6 nm pour 4 bicouches de différentes épaisseurs. Cette diminution de la taille des grains est attribuée au mode de croissance des films. En effet, la formation des colonnes est limitée par les interfaces [195]. Ainsi, à chaque interface, commence la nucléation d'une nouvelle colonne. Donc, plus le nombre d'interfaces augmente, plus la taille des colonnes diminue. Dans notre cas, les films réalisés avec un nombre de périodes de 4, possèdent le plus grand nombre d'interfaces (8 interfaces). Cependant, la taille des grains de revêtement avec un nombre de périodes 4' est plus faible. Ceci peut être attribué à l'épaisseur plus faible de la dernière bicouche (CrN/CrAlN) de ce film par rapport à celui avec 4 périodes. En effet, à partir de la figure V.1 il est prévu que l'épaisseur de la dernière bicouche de ce film est de 200 nm et celle du film avec un nombre de période de 4 est de 250 nm. Ainsi, la couche mince supérieure de CrAlN du film avec un nombre de période 4' est bloquée en croissance avant celui avec 4 périodes. Par conséquent, sa taille de grain est plus faible.

La figure V.7 représente les diffractogrammes de rayons X des différentes multicouches Cr/CrN/CrAlN avec différents nombres de périodes obtenues sur des substrats en silicium.

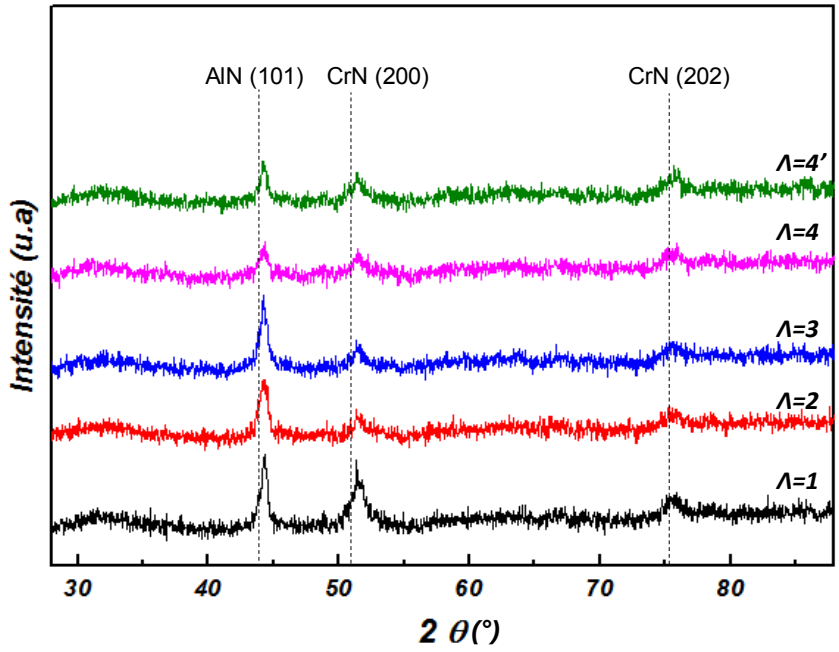


Figure V. 7. Diffractogrammes obtenus pour les multicouches de Cr/CrN/CrAlN avec différents nombres de périodes

En ce qui concerne tous les revêtements, nous identifions la présence de trois pics : AlN (101), CrN (200) et CrN (202) selon les angles théoriques respectives 43.8°, 51.09° et 75.17° (ICCD96-431-1895 et 96-153-5441). Donc, la variation du nombre de périodes ne semble pas avoir d'effet sur la structure. Nous pouvons noter qu'il y a une translation des pics de diffraction des phases AlN (101) et CrN (200) vers des angles plus élevés par rapport à leur position 2θ théorique. Kim et al [12] ont attribué ce décalage des angles aux contraintes résiduelles de tension provoqués par la formation de la phase d'AlN dans la couche de CrAlN. Ceci est en bonne relation avec les résultats trouvé dans la figure V.8. Les contraintes résiduelles se développent dans la structure cristalline d'une couche. Ainsi, les paramètres du réseau cristallin sont réduits. Conformément à l'équation de Bragg (2.d.sin(θ)= n. λ où n et λ sont deux constantes), les pics de diffraction seront décalés s'il y a présence de contraintes compressives ou en tension [198]. Pour les revêtements PVD, les contraintes résiduelles sont constituées des contraintes thermiques et des contraintes intrinsèques. Dans le cas des contraintes thermiques, elles résultent d'une différence de dilatation thermique entre le

revêtement et le substrat. Cet effet devient plus important lorsqu'il s'agit d'une multicouche [201]. Aussi, Kim et al [12] ont attribué ce décalage des pics de diffraction vers des angles plus grands au durcissement des films en raison de contraintes de tension créées lors de la formation de la phase d'AlN dans les couches de CrAlN. Par ailleurs, nous observons que l'intensité du pic d'AlN (101) diminue avec l'augmentation du nombre de périodes. Ceci peut être expliqué par la diminution de la taille des grains (figure V.6) ou des contraintes induites dans le réseau cristallin [202].

II.2.2 Propriétés mécaniques

Pour étudier l'effet du nombre de périodes sur les propriétés mécaniques de revêtements multicouches Cr/CrN/CrAlN obtenus sur substrat de silicium, nous avons présenté l'évolution des contraintes résiduelles en fonction de ce paramètre (figure.V.8). Cette étude est similaire à celle effectuée sur les monocouches CrN et CrAlN.

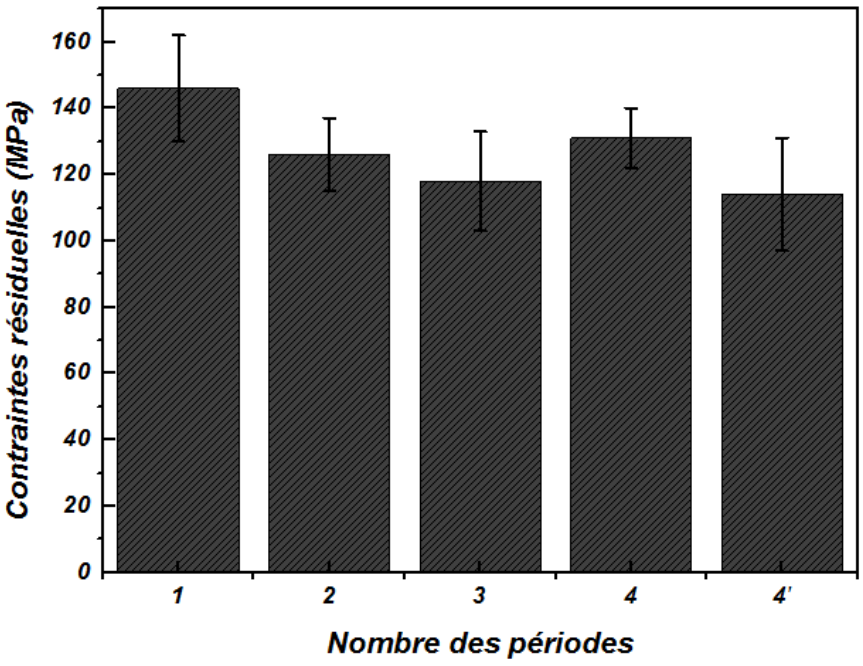


Figure V. 8. Évolution des contraintes résiduelles des revêtements multicouches Cr/CrN/CrAlN en fonction du nombre de périodes

Tous les films présentent des contraintes résiduelles en tension ce qui corrobore les résultats observés par DRX (figure V.7). La cristallinité des couches semble ici influencée par la diminution des contraintes en tension lorsque la période des monocouches augmente

(Figure V.9). Par ailleurs, nous remarquons que les contraintes résiduelles dans les multicouches sont supérieures à celles des monocouches qui les constituent. Pour rappel, le film de CrN réalisé sous une tension de polarisation du substrat de -500 V présentait des contraintes de 86.4 MPa et celui de CrAlN avait des contraintes de 45.6 MPa. Ces résultats sont vérifiés par Tlili [55] qui a élaboré des multicouches CrN/CrAlN et Cr/CrN/CrAlN par pulvérisation magnétron réactive. Nous remarquons qu'en augmentant le nombre des périodes des revêtements multicouches, les contraintes résiduelles de tension diminuent. Cette diminution est probablement due à l'existence des interfaces présentés entre les différents constituants des revêtements multicouches. En effet, les interfaces entre les couches peuvent conduire à une relaxation des contraintes et à une dissipation de l'énergie. Ainsi, leur présence absorbe les contraintes résiduelles pendant la phase de croissance du film [203, 204]. Par ailleurs, avec l'augmentation du nombre d'interfaces dans le revêtement multicouches, les contraintes de tension se réduisent. D'ailleurs, pour un revêtement avec une seule période, la valeur des contraintes résiduelles est de 157 MPa, alors que pour un nombre d'interfaces de 8 (4 périodes), elle diminue à 101 MPa. Néanmoins, le film avec 3 périodes possède des contraintes résiduelles inférieures à celles du film avec 4 périodes. Ceci peut être dû à l'existence de défauts à l'interface de ce dernier permettant la diffusion des contraintes d'une monocouche à une autre.

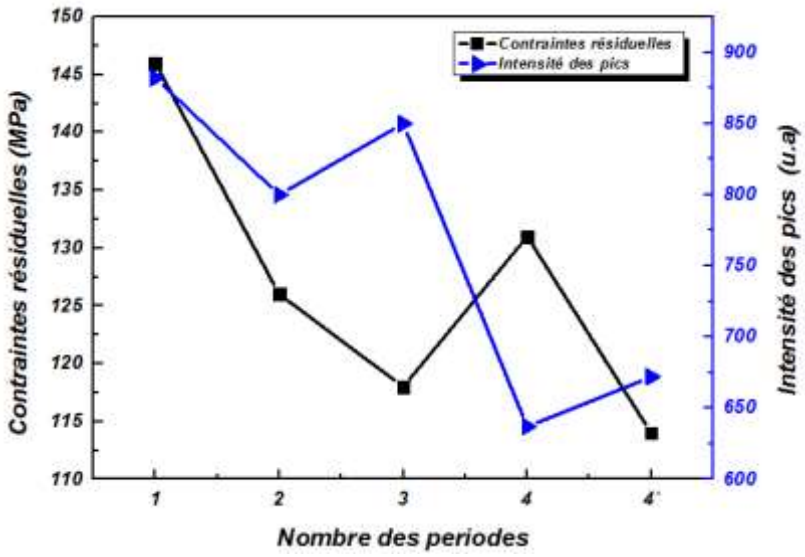


Figure V. 9. Évolution d'intensité de pic de la phase d'AlN et des contraintes résiduelles en fonction du nombre des périodes

Des essais de nano indentation ont été effectués afin de déterminer la dureté et el module d'Young des multicouches Cr/CrN/CrAlN déposées sur substrats en acier 90CrMoV8. Comme dans le cas des revêtements monocouches de CrN et CrAlN, le modèle de Rahmoun [161] est appliqué pour la détermination de la dureté du film. Les résultats obtenus sont la moyenne de mesures réalisées lors de 9 essais sur chaque échantillon.

La figure V.10 représente l'évolution de la dureté et du module d'Young en fonction du nombre de périodes dans les revêtements multicouches.

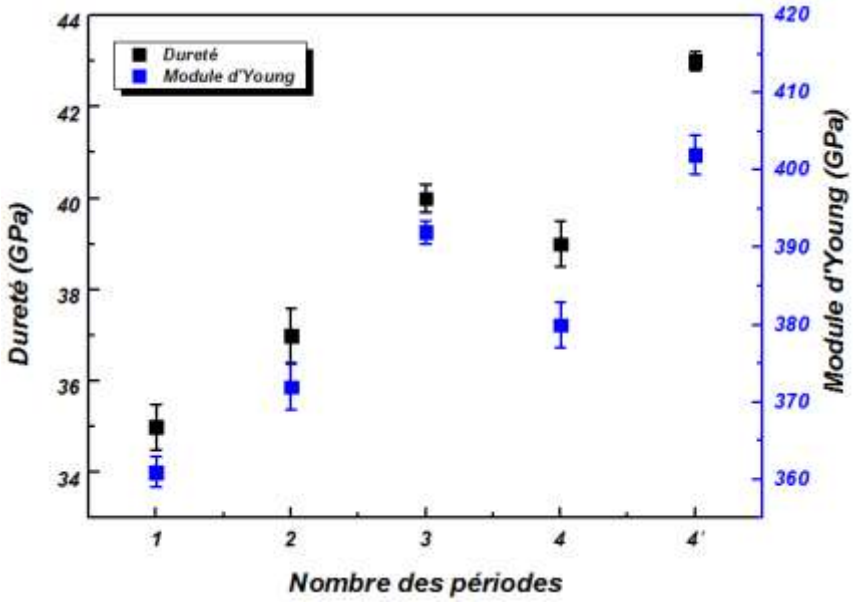


Figure V. 10. Dureté des revêtements multicouches avec différents nombres de périodes

Les résultats montrent que le nombre de périodes a un effet considérable sur la dureté et le module d'Young de nos multicouches. Leurs valeurs varient respectivement entre 35 et 43 GPa pour la dureté et 361 et 402 GPa pour le module d'Young. Des résultats similaires ont été obtenus par Kim et al [12]. Toutes les multicouches présentent des duretés supérieures à celles des monocouches qui les constituent. En effet, la dureté de CrN est de 22 GPa et celle de CrAlN de 32 GPa. Ces résultats sont corroborés dans des études antérieures [198, 204, 205, 206]. Pour une seule période, la dureté et le module d'Young sont respectivement de 35 et 361 GPa. Au fur et à mesure que le nombre de périodes augmente à 3, la dureté et le module d'Young atteignent 40 et 390 GPa. Ceci peut être expliqué par l'augmentation du nombre d'interfaces. D'ailleurs, ces dernières servent à empêcher le glissement des dislocations et interdisent la croissance des grains en colonne à travers les couches. Le

blocage des dislocations en raison de la discontinuité d'une colonne à une autre contribue à l'amélioration de la dureté [204,207]. Ceci peut être vérifié par la figure V.6 qui montre qu'avec l'augmentation du nombre de périodes de 1 à 3, la taille des grains diminue de 61 à 50 nm. Par ailleurs, l'augmentation du nombre de périodes des revêtements multicouches Cr/CrN/CrAlN à 4 s'accompagne d'une diminution de la dureté et du module d'Young. La taille des grains de ce revêtement est plus faible que celle du film avec 3 périodes. Cependant, sa dureté est de 39 GPa et son module d'Young est d'environ 381 GPa. En effet, non seulement la taille des grains, mais aussi l'inter-diffusion et l'état d'interface doivent être pris en considération pour expliquer l'évolution de la dureté, du module d'Young et de leur dépendance des paramètres de processus [198]. Tous les processus de diffusion entre les monocouches provoquent inévitablement une dégradation des propriétés mécaniques. De ce fait, la diffusion aux interfaces peut être une raison de la réduction de la dureté du revêtement multicouches avec 4 périodes. Donc, la taille des grains dans ce cas semble être éclipsée par l'effet de la diffusion aux interfaces. Nous remarquons pour le revêtement multicouche avec un nombre de périodes 4' que la dureté et le module d'Young augmentent et atteignent respectivement 43 GPa et 402 GPa. Cette augmentation est attribuée à la faible taille des grains de ce film (figure V.6).

Tableau V.2 : *Propriétés mécaniques et tailles des grains des revêtements multicouches*

Revêtements monocouches et période (Λ)	***Taille des grains (nm)***	***Dureté (GPa)***	***Module d'Young (GPa)***	***H/E***	***H^3/E^2***
CrN	*-*	*22*	*244*	*0.09*	*0.17*
CrAlN	*56*	*32*	*334*	*0.095*	*0.29*
1	*61*	*35*	*361*	*0.097*	*0.33*
2	*56.4*	*37*	*372*	*0.099*	*0.36*
3	*50*	*40*	*392*	*0.102*	*0.41*
4	*38*	*39*	*380*	*0.102*	*0.41*
4'	*31.6*	*43*	*402*	*0.106*	*0.49*

Le rapport H^3/E^2 est un indicateur important de la résistance des couches minces à la déformation plastique. Les valeurs de ce rapport sont présentées sur le tableau V.2. Les résultats obtenus montrent que les valeurs des multicouches sont supérieures à celles des monocouches de CrN et de CrAlN. Pour les multicouches, la résistance maximale à la déformation plastique est de 0.49 pour le revêtement avec un nombre de période 4' qui présente également les valeurs maximales de dureté et de module d'Young. Aussi, les résultats montrent que ce rapport augmente avec le nombre de bicouches.

Nous avons représenté dans la figure V.11 l'évolution de l'effort nécessaire à la fissuration des couches (Lc_1) et de l'effort nécessaire à l'arrachement de la couche du substrat (Lc_2) des revêtements multicouches Cr/CrN/CrAlN en fonction du nombre de périodes.

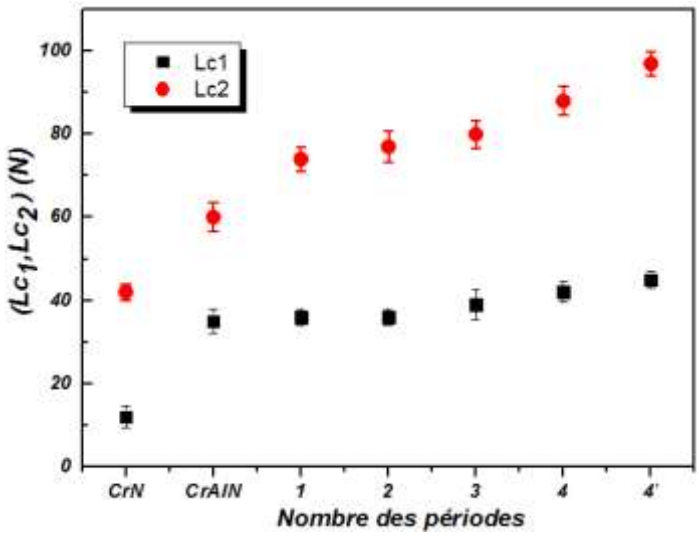


Figure V. 11. Variation des Lc_1 et Lc_2 en fonction du nombre de périodes dans les multicouches Cr/CrN/CrAlN

Nous avons remarqué que tous les revêtements multicouches présentent des efforts nécessaires à la fissuration (Lc_1) et à l'arrachement de la couche (Lc_2) supérieurs à ceux des monocouches (CrN et CrAlN). Ceci est en contradiction avec les travaux de Yousaf et al [198] qui ont montré que les valeurs de l'effort nécessaire à l'arrachement de la couche (Lc_2) des revêtements multicouches TiAlN/MoN déposés sur une couche d'accrochage de Mo, sont comprises entre les valeurs des monocouches. Ceci est expliqué par l'existence de la couche d'accrochage de chrome (Cr) qui améliore fortement l'adhérence. En effet, Lc_2 est fortement lié à la couche de contact avec le substrat [208]. En élevant le nombre de périodes,

l'adhérence s'améliore considérablement. Ces résultats sont corroborés par les travaux de Mori et al [209]. Pour une seule période, l'effort nécessaire à la fissuration (Lc_1) est de 36 N et l'effort nécessaire à l'arrachement de la couche (Lc_2) est de 74 N. Avec l'accroissement du nombre de bicouches à 4', ces deux efforts augmentent et atteignent respectivement 45 et 97 N, ce qui sont des valeurs plus qu'honorables pour nos revêtements. Ces valeurs sont d'ailleurs supérieures à celles déterminées par Tlili [55] qui a élaboré des couches de Cr/CrN/CrAlN par pulvérisation magnétron RF et pour lequel Lc_2 n'a pas dépassé 78 N.

Cette amélioration peut être due à l'augmentation du nombre d'interfaces qui peuvent retarder la propagation des fissures vers le substrat [199]. Ainsi, plus le nombre d'interfaces augmentent, plus le revêtement est adhérent. Les deux revêtements multicouches avec 4 périodes possèdent le même nombre d'interfaces mais, le revêtement avec des périodes de différentes épaisseurs (4') possède une meilleure adhérence. Ceci peut s'expliquer par la faible taille des grains de ce film et sa microstructure plus dense.

II.2.3 Propriétés tribologiques

Pour étudier l'effet du nombre de périodes sur les propriétés tribologiques des multicouches Cr/CrN/CrAlN, nous avons effectué des essais de tribométrie en configuration bille-plan. Une bille d'alumine Al_2O_3 frotte sur un échantillon en acier 90CrMoV8 revêtu. La charge appliquée est de 5 N. La distance parcourue est de 100 m et la vitesse de glissement est de 2 cm/s. Les essais sont réalisés à l'air, sans lubrification et à température ambiante. La figure V.12 montre l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de périodes dans les multicouches.

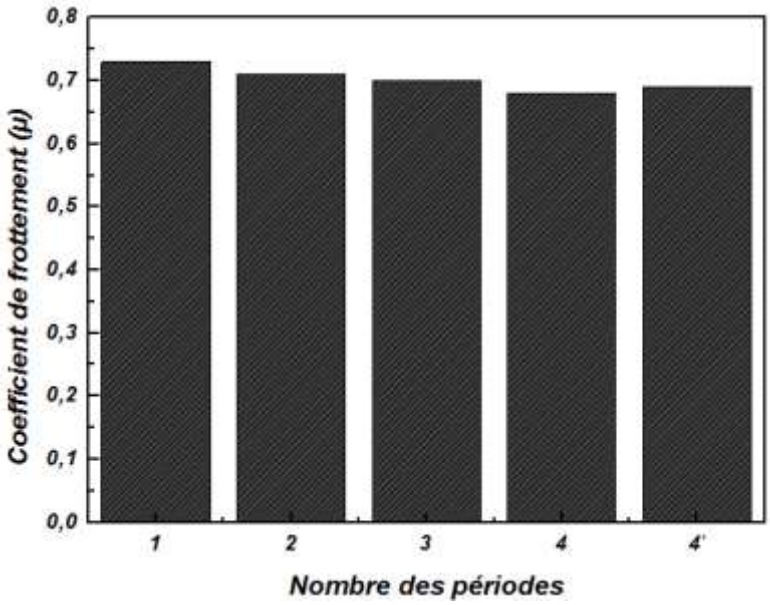


Figure V. 12. Coefficient de frottement en fonction du nombre de périodes dans les multicouches Cr/CrN/CrAlN

Nous remarquons que la variation du nombre de périodes dans les multicouches Cr/CrN/CrAlN est accompagnée d'une diminution légère du coefficient de frottement. Ce dernier varie entre 0.73 et 0.68. Pour une seule période, le coefficient de frottement est de 0.73. En augmentant le nombre d'interfaces à 8 (4 périodes), il diminue et atteint 0.68. Cette diminution du coefficient de frottement est attribuée à la diminution de la rugosité et à l'augmentation de la dureté des films avec le nombre d'interfaces [210]. En effet, à partir de la figure V.13, nous observons qu'en augmentant le nombre de périodes, la rugosité diminue et que la dureté augmente. Nous remarquons aussi que le coefficient de frottement du film avec 4 périodes est légèrement inférieur à celui du film avec 4 périodes de différentes épaisseurs (4').

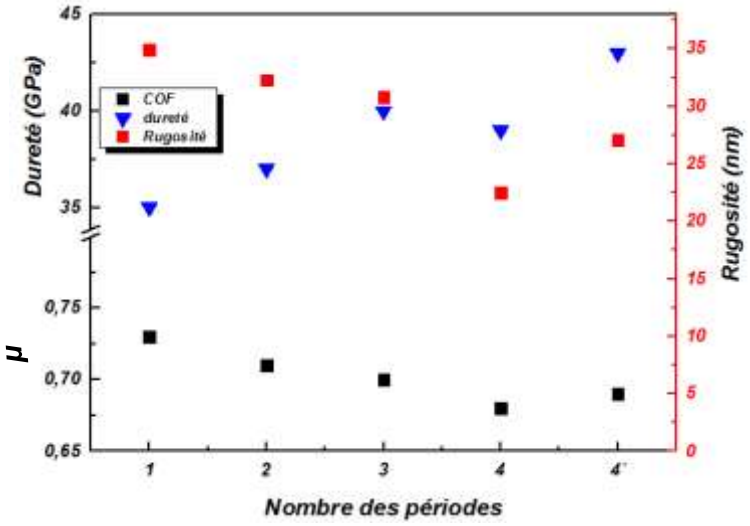


Figure V. 13. Évolution du coefficient de frottement, de la rugosité et de la dureté en fonction du nombre de périodes

Après les essais de tribométrie, nous avons calculé le volume d'usure des différents revêtements. La figure V.14 montre les résultats obtenus. En comparant le volume d'usure des multicouches et des monocouches CrN et CrAlN, nous constatons que la structure multicouche des films améliore la résistance à l'usure. En effet, dans les mêmes conditions, nous avons noté que le volume d'usure du film de CrAlN est de 1.22 10^{-5} mm^3 et celui de la couche de CrN de 1.64 10^{-5} mm^3. Cependant, les volumes d'usure des films multicouches varient entre 8.5 10^{-6} mm^3 et 1.03 10^{-5} mm^3. Cette amélioration de la résistance à l'usure des films avec une configuration multicouches est généralement attribuée à l'augmentation de la dureté [211]. En effet, la dureté des revêtements multicouches varie entre 35 et 43 GPa alors que celle de CrN est de 22 GPa et que celle de CrAlN est de 32 GPa (figure V.10 et tableau V.2). De plus, l'augmentation du nombre d'interfaces améliore le comportement tribologique des multicouches [196]. En effet, les interfaces interagissent avec les dislocations et la propagation des fissures. Une augmentation du nombre d'interfaces augmente le nombre de barrières à la propagation des fissures. Donc, la résistance à l'usure augmente. Nous observons ainsi que le volume d'usure des multicouches diminue lorsque le nombre d'interfaces augmente. Néanmoins, le film avec 3 périodes présente une meilleure résistance à l'usure par rapport à celui avec 4 périodes. Ceci peut être expliqué par son module d'Young important (figure V.10).

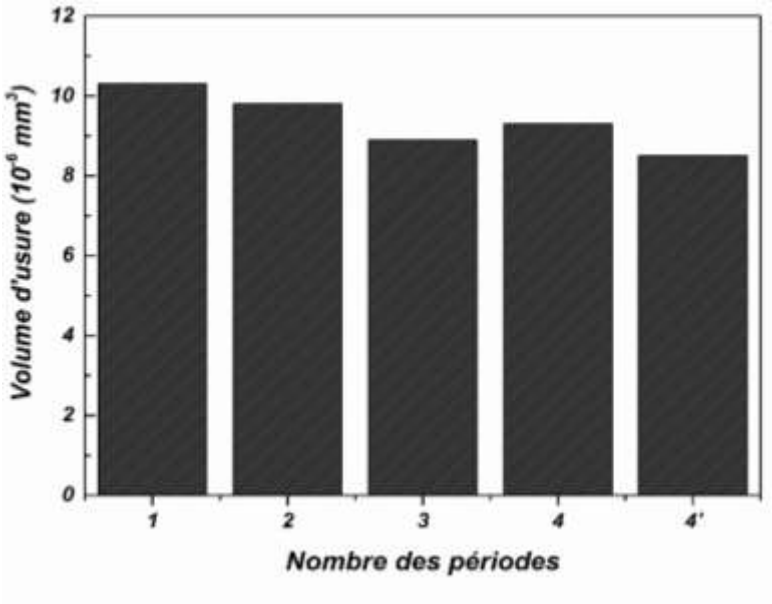


Figure V. 14. Volume d'usure en fonction du nombre de périodes des multicouches Cr/CrN/CrAlN

II.2.4 Tribocorrosion

Dans cette partie nous nous intéressons à l'étude du comportement tribologique des revêtements multicouches dans un milieu corrosif. La tribocorrosion est la dégradation des matériaux sous l'effet simultané de l'usure et de la corrosion électrochimique [212,213]. Cet effet synergique est souvent plus intense que l'usure ou la corrosion seule.

La figure V.15 montre l'évolution du coefficient de frottement des revêtements multicouches dans une solution de 3% de NaCl. Les essais sont réalisés sous une charge normale de 5 N et à température ambiante.

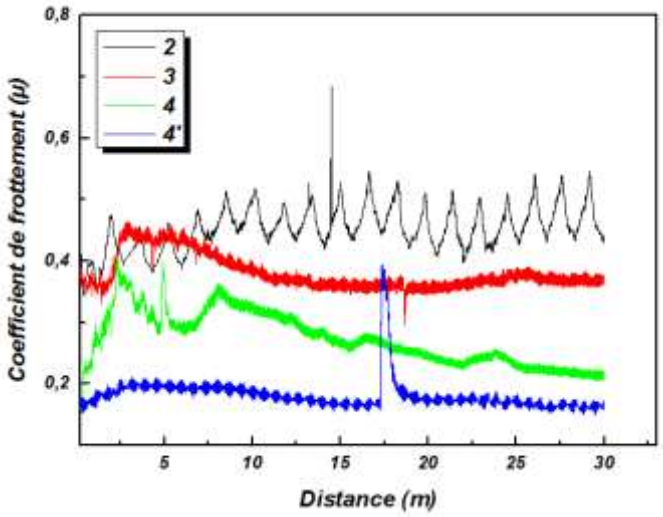


Figure V. 15. Coefficient de frottement des multicouches dans une solution aqueuse de 3% de NaCl

Nous remarquons que le coefficient de frottement diminue avec l'augmentation du nombre de bicouches. Pour le revêtement avec deux périodes, il est de 0.45. En augmentant le nombre de bicouches à 4, ce coefficient diminue jusqu'à 0.27. Cette réduction est expliquée par la diminution de la rugosité (figure V.4) [210]. En effet, pour le film avec une seule période la rugosité de la surface est de 34.9 nm alors qu'elle est seulement de 30.8 nm pour un nombre de périodes de 4. Pour le même nombre de séquence (4), la rugosité du revêtement avec un nombre de périodes de 4' est supérieure à celle du dépôt avec un nombre de périodes de 4 mais il présente un coefficient de frottement inférieur. Ceci peut s'expliquer par la dureté élevée de ce revêtement (figure V.10) [210].

Avec l'application d'une charge normale élevée sur la surface, le revêtement peut subir une déformation plastique. Pendant le frottement de la bille d'alumine, une couche supérieure d'oxyde de chrome (Cr2O3) se forme. La haute stabilité thermique et la densité de cette couche lui permettent de protéger la surface du revêtement de l'oxydation. Ainsi, pendant le processus d'usure dans la solution corrosive, la formation de ce film réduit le coefficient de frottement. Au cours du contact, des microparticules dures sont détachées de la surface des revêtements sous l'effet de contraintes cyclique et de la corrosion. Ils peuvent jouer le rôle d'un troisième corps et entraîner un changement soudain du coefficient de frottement. Avec l'augmentation de la distance de frottement, la charge normale élevée peut entraîner plus de débris d'usure au niveau du contact. Ces derniers peuvent se coller dans la piste d'usure agissant comme une phase dure à l'intérieur de la piste [214]. Donc, il existe la possibilité que

nous ayons formation d'une couche dure dans la piste d'usure. La création de cette couche dure qui joue le rôle d'un support supportant la charge appliquée et l'existence de la couche d'oxyde conduisant à un coefficient de frottement faible. Au fur et à mesure que la distance de frottement augmente, des microfissures longitudinales sont initiées à cause de la concentration des contraintes cycliques et des défauts de croissance. Ainsi, des débris de la couche supérieure sont produits. Dans les revêtements multicouches, les interfaces induisent une déformation des fissures et une relaxation des contraintes [215] interdisant ainsi la propagation des microfissures et permettant le contrôle de l'écaillage dans les couches supérieures. Néanmoins, lorsque les couches superficielles sont éliminées, la solution pénètre à travers les fissures. De même, ces débris peuvent provoquer une dissipation d'énergie en traversant les zones d'interface sans créer la délamination du film. Ce phénomène se reproduit avec les autres couches. Ainsi, les multicouches présentent une délamination couche par couche. La description de ce phénomène est représentée sur la figure V.16.

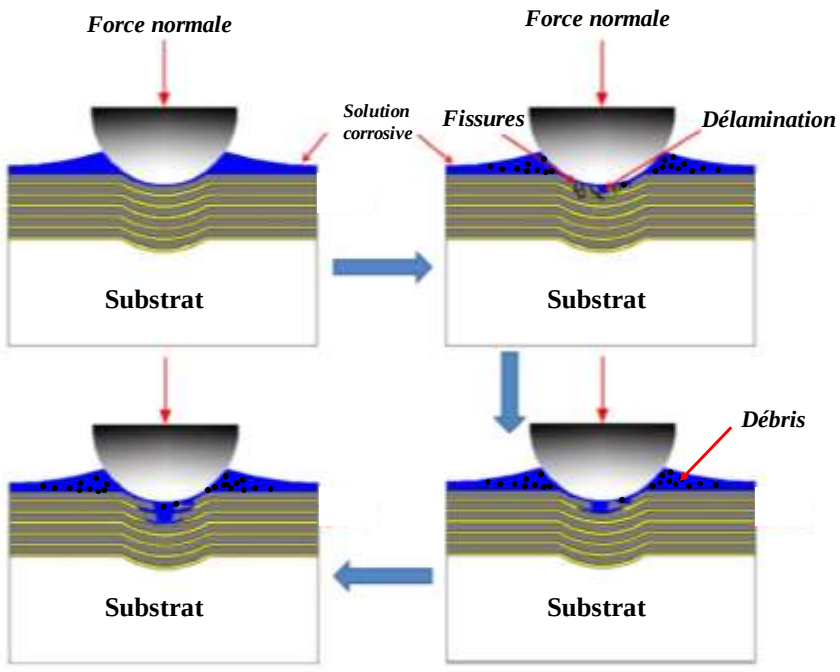


Figure V. 16. Schéma explicatif du mécanisme d'usure possible pour les multicouches lors de tests en tribocorrosion [205].

La courbe de polarisation permet de caractériser le comportement électrochimique des revêtements multicouches. Nous avons choisi de présenter les courbes de polarisation des revêtements multicouches avec 2, 3 et 4' périodes. Les essais sont réalisés à température

ambiante et l'acquisition est effectuée entre -1.5 et 1.5 mV. s^{-1}. Les potentiels de corrosion et les densités de courant des différents dépôts sont présentés sur la figure V.17 et dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : *Paramètres électrochimiques des revêtements multicouches dans une solution aqueuse de 3% de NaCl*

Nombre de périodes	***2***	***3***	***4'***
E (V)	*-0.36*	*-0.33*	*-0.18*
J (A/cm²)	*1.94 10^{-5}*	*3.8 10^{-6}*	*3.32 10^{-7}*

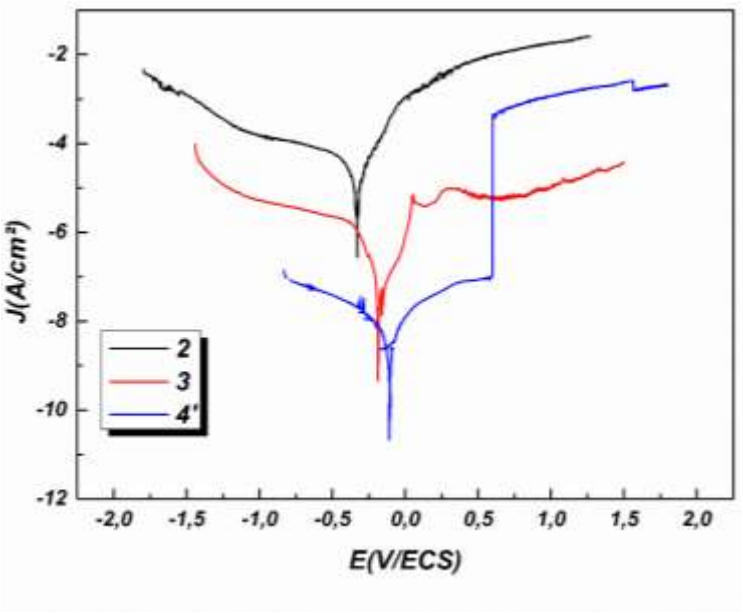


Figure V. 17. Courbe de polarisation des revêtements multicouches pour un nombre de périodes de 2,3 et 4'

Les revêtements multicouches présentent des valeurs de potentiel de corrosion et des densités de courant faibles ce qui indique la bonne résistance à la corrosion de ses films. Les résultats obtenus ont montré que les densités de courant de corrosion diminuent progressivement à mesure que le nombre d'interfaces augmentent. Ceci indique que la résistance à la corrosion est améliorée. En effet, la multicouches avec un nombre de périodes 4' présente la densité de courant la plus faible (3.32 10^{-7} A.cm^2). Généralement, la

microstructure, les propriétés mécaniques, la porosité ainsi que les propriétés d'interface jouent un rôle important dans les performances en corrosion. Tous les revêtements présentent des microstructures denses (figure V.2). Ainsi, le comportement à la corrosion des revêtements multicouches dépend principalement de leur porosité et des caractéristiques de leurs interfaces [214]. La résistance à la corrosion est inversement proportionnelle à la porosité d'un revêtement. Le nombre élevé d'interfaces réduit efficacement la porosité et améliore significativement la densité des revêtements. Donc, plus le nombre d'interfaces est élevé, plus la résistance à la corrosion l'est également. En effet, le nombre élevé d'interfaces empêche la propagation des fissures et bloque les micropores. Ainsi, les canaux de passage de la solution corrosive de NaCl vers le substrat sont réduits ce qui conduit à une forte résistance à la corrosion. Ceci peut expliquer la meilleure résistance à la corrosion de la multicouche avec 4 bicouches.

II.3 Conclusion partielle

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet du nombre de périodes dans les multicouches Cr/CrN/CrAlN sur leurs propriétés structurales, morphologiques, mécaniques et tribologiques. L'étude des propriétés structurales a montré que tous les revêtements multicouches présentent une structure colonnaire et dense. De plus, nous avons constaté que la taille des grains diminue avec l'augmentation du nombre d'interfaces. Les propriétés mécaniques ont montré que la multicouche ayant 4 périodes et différentes épaisseurs possède la meilleure dureté, le plus faible volume d'usure et la meilleure résistance à la tribocorrosion, résultats plus que prometteurs mais encore perfectibles pour des applications en usinage de bois humide.

En effet, comme il a été mentionné dans le chapitre I, l'ajout d'une faible couche d'oxyde au-dessus d'un revêtement multicouche (top layer) améliore fortement ses propriétés. Puisque le revêtement multicouche avec une période de 4 et différentes épaisseurs semble être le dépôt optimal, nous avons choisi dans la suite de déposer une couche d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) à la surface de celui-ci. L'objectif est d'étudier l'influence de cette surcouche sur les propriétés structurales, mécaniques et tribologiques de la multicouche optimale. Ce travail est présenté dans ce qui suit.

III. Elaboration des multicouches avec une couche d'oxyde comme top layer

III.1 Conditions d'élaboration

Avant de déposer la couche d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) sur la multicouche, nous avons élaboré des monocouches de cet oxyde. Pour sélectionner les conditions d'élaboration des oxydes, une expérience dite d'hystérésis a été effectuée. Cette expérience consiste à augmenter par étape le débit d'oxygène dans une chambre sous vide. Nous avons choisi une puissance de 1500 W sur la cible de Cr et un débit d'argon constant à 100 sccm. Après avoir atteint le débit d'oxygène maximal (100 sccm dans notre cas), le débit diminue graduellement jusqu'aux conditions initiales. Avant de modifier le débit d'oxygène, un temps de stabilisation de 5 minutes est appliqué pour chaque valeur du débit. Pendant l'expérience, la tension de décharge et la pression totale sont mesurées. Cette dernière nous permet de calculer la pression partielle d'oxygène par soustraction de la pression constante d'argon. La figure V.18 montre la variation de la tension de décharge lorsque le débit d'oxygène augmente et diminue.

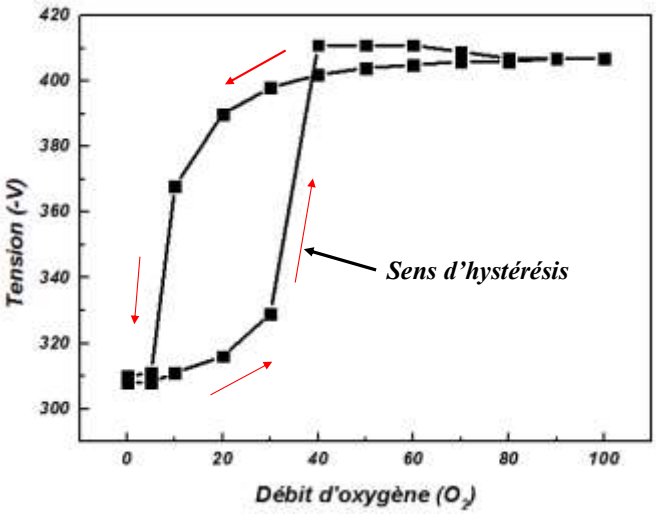


Figure V. 18. Évolution de la tension de décharge en fonction du débit d'oxygène

Quand l'alimentation en oxygène augmente de 0 à 30 sccm, la tension de décharge varie légèrement entre 310 et 330 V. Au-dessus de ce flux d'oxygène, la tension de décharge augmente brusquement jusqu'à environ 410 V. Lorsque le débit d'oxygène diminue, la tension reste stable jusqu'à un flux d'oxygène de 30 sccm, puis elle diminue brusquement pour atteindre 310 V pour un débit de 5 sccm. De même, pour la variation de la pression partielle (figure V.19), au début, elle reste stable à 5.10^{-3} mbar avec la variation du débit d'oxygène de 0 à 30 sccm. Ensuite, elle subit une augmentation brutale et atteint 8.5 10^{-}

^{3} mbar pour un débit d'oxygène de 100 sccm. En diminuant le débit d'oxygène, la pression diminue et à 3 sccm d'oxygène elle revient à 5.10^{-3} mbar. Ce comportement de la tension de décharge et de la pression partielle est bien connu pendant la pulvérisation réactive à partir d'une cible métallique.

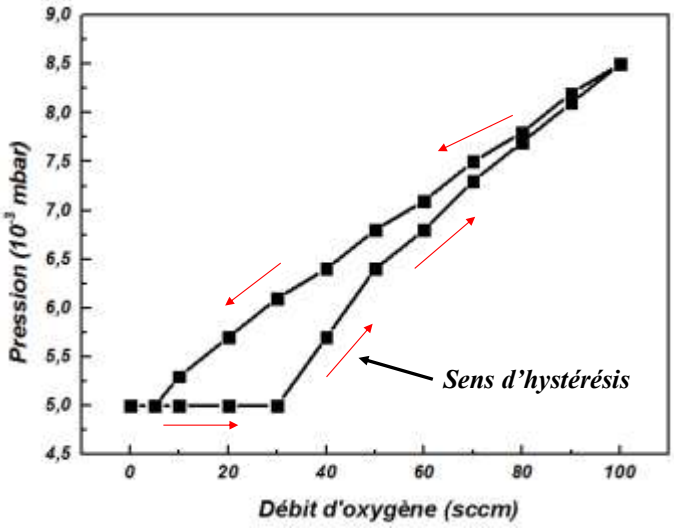


Figure V. 19. Évolution de la pression partielle en fonction du débit d'oxygène

Le régime durant lequel la pression partielle d'oxygène est nulle (figure V.20) correspond au mode dit métallique (dit aussi régime élémentaire). Pendant ce régime, la petite quantité d'oxygène injectée dans la chambre est consommée par la vapeur métallique sur les parois de l'enceinte par effet Getter. En augmentant le débit d'oxygène au-dessus d'une valeur critique (30 sccm dans notre cas), la surface de la cible métallique se recouvre avec une couche d'oxyde. Nous remarquons une augmentation brutale de la pression partielle et une évolution importante de la tension de décharge. A partir de ce point, le système passe en régime de pulvérisation composée. La pression partielle d'oxygène augmente brusquement. Un composé isolant apparaît sur toute la surface de la cible. La diminution du débit d'oxygène ne conduit pas au retour au régime métallique. Cette différence de point de basculement entre les deux régimes est due au fait que la cible de Cr est encore recouverte par le composé isolant. Dans le cadre de ce travail, nous avons décidé de nous intéresser au régime métallique. Nous avons choisi d'élaborer deux dépôts d'oxyde de chrome avec deux débits d'oxygène : 10 et 20 sccm.

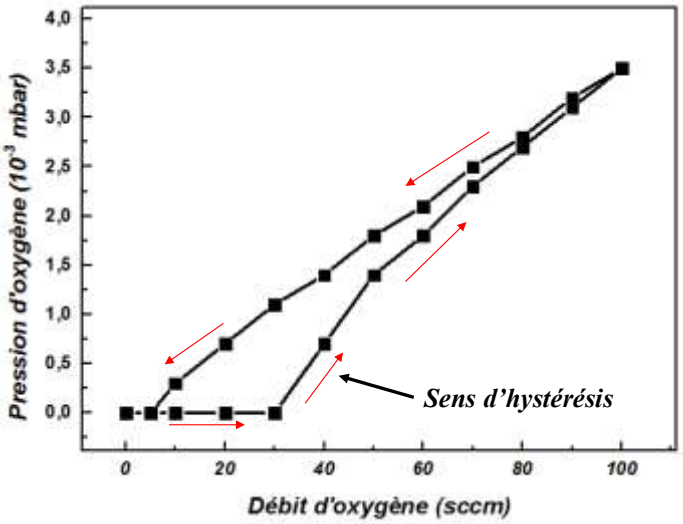


Figure V. 20. Évolution de la pression partielle d'oxygène en fonction du débit d'oxygène

Le film d'oxyde sera déposé sur la multicouches de Cr/CrN/CrAlN avec 4 périodes d'épaisseurs différentes (4'). Dans le tableau V.4 nous présentons les conditions d'élaboration du film de Cr_2O_3.

Tableau V.4 : *Conditions d'élaboration des films de Cr_2O_3*

Débit d'argon (sccm)	*100*
Débit d'oxygène (sccm)	*10, 20*
Pression de travail (Pa)	*0.5*
Temps de dépôt (min)	*15*
Température (°C)	*300*
Tension de polarisation du substrat (V)	*-500 V*
Puissance de la cible de Cr (W)	*1500*
Vitesse de rotation du carrousel (rpm)	*1.5*

Avant d'élaborer les multicouches, nous avons élaborer des monocouches d'oxydes de chrome (Cr_2O_3). Le tableau V.5 présente la composition chimique des films présenté.

Tableau V.5 : *Composition chimique des couches de Cr_2O_3 obtenue par EDS*

Débit d'oxygène (sccm)	***Cr***	***O***
10	*79.85*	*20.15*
20	*72.85*	*27.15*

III.2. Propriétés des couches élaborées

III.2.1 Propriétés physico-chimiques

Avec le logiciel Gwyddion, nous avons calculé la taille des grains des multicouches réalisées avec une sur-couche de Cr_2O_3. La figure V.21 représente l'évolution de la taille des grains en fonction du débit d'oxygène.

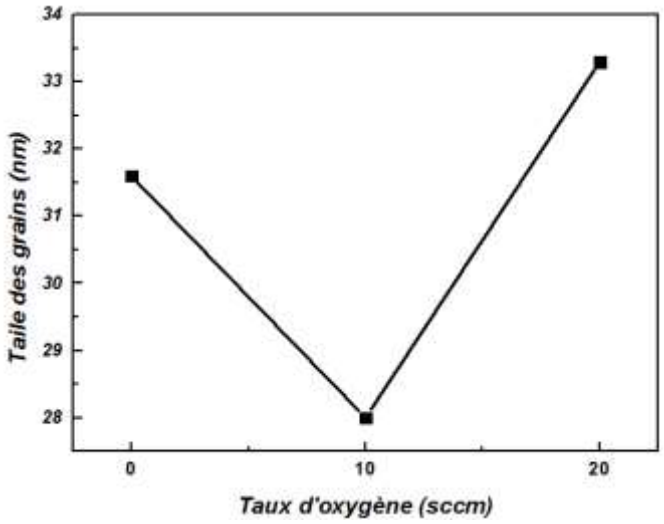


Figure V. 21. Taille des grains en fonction du débit d'oxygène

Pour le revêtement sans couche d'oxyde, la taille des grains est de 31.6 nm. En ajoutant une couche de Cr_2O_3 avec un débit de 10 sccm d'oxygène, elle diminue à 28 nm. Puis, elle augmente à nouveau quand le débit d'oxygène est de 20 sccm. La diminution de la taille des grains lorsqu'une couche d'oxyde (débit d'oxygène égale à 10 sccm) est présente, peut-être expliquée par la faible quantité d'oxygène. En effet, la puissance appliquée à la cible de Cr est la même pour les trois films (1500 W). Donc, pour le film Cr_2O_3 avec un débit de 10 sccm, le nombre des particules dans le plasma est le plus faible. Ainsi, sa taille de grain sera la plus faible. En augmentant le débit d'oxygène de la couche d'oxyde de chrome à 20 sccm, la taille des grains augmente. Ceci est en corrélation avec les travaux de Hones et al

[92]. Par ailleurs, l'augmentation du débit d'oxygène conduit à une augmentation des particules dans le plasma. Ainsi, les probabilités de collisions entre les particules augmentent. Donc, l'énergie des ions augmente avec le débit d'oxygène conduisant à une augmentation de la taille des grains. De même, l'épaisseur des films joue un rôle très important sur la taille des grains. En effet, plus l'épaisseur est importante plus la taille des grains l'est également [197]. Ceci peut être aussi une explication de l'augmentation de la taille des grains pour nos multicouches.

L'observation des images MEB de la section transverse et de la morphologie de surface des multicouches Cr/CrN/CrAlN/Cr_2O_3 a été réalisée à l'aide d'un MEB FEG à haute résolution sur des échantillons de Si revêtus puis clivés à l'aide d'une pointe en diamant. La figure V.22 représente les structures obtenues pour les films sans et avec une couche d'oxyde.

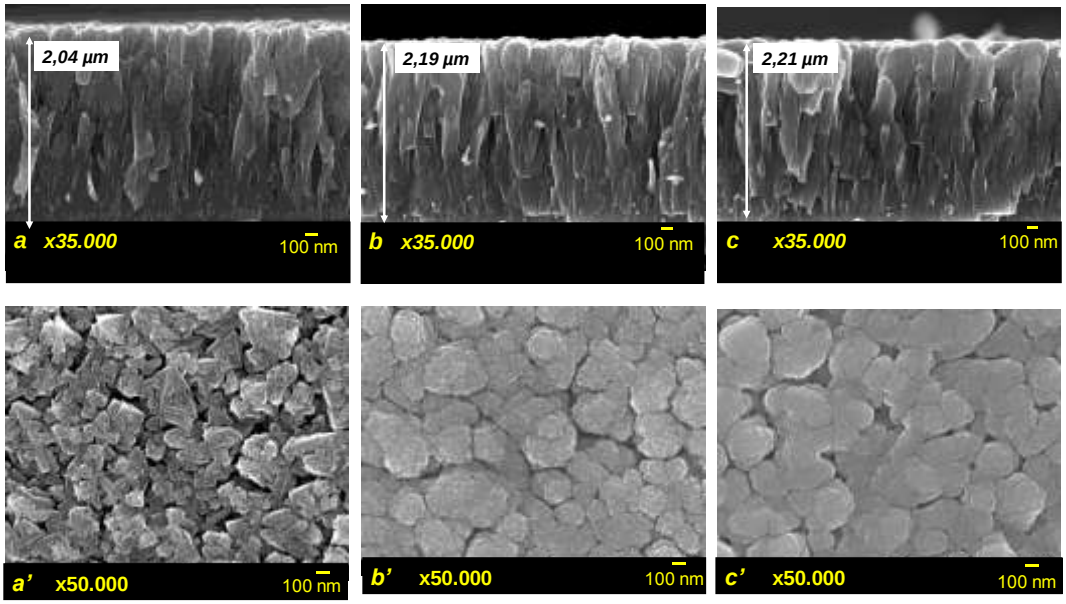


Figure V. 22. Images MEB des sections transverses et des morphologies de surfaces des multicouches avec une sur-couche d'oxyde obtenue avec : (a, a') 0 sccm, (b, b') 10 sccm et (c, c') 20 sccm d'oxygène.

La couche d'oxyde est déposée sur la multicouche Cr/CrN/CrAlN avec 4 séquences CrN/CrAlN de différentes épaisseurs, et fait environ 150 nm d'épais. Tous les films présentent la même structure colonnaire et dense. La figure V.23 présente les images MEB des interfaces entre la multicouches Cr/CrN/CrAlN et l'oxyde Cr_2O_3. Les observations des images de la morphologie de surfaces des différents revêtements multicouches montrent que l'application d'une couche supérieure d'oxyde apporte une variation de la forme des colonnes.

Tous les films présentent des morphologies de surface homogènes. Par ailleurs, la multicouche sans couche d'oxyde présente des sommets colonnaires sous forme pyramidale. La présence des nanopores entre les colonnes est très visible pour cette multicouche. Selon le modèle des zones de structures de Mahieu [136], cette structure correspond à la zone I_c. En ajoutant une couche d'oxyde avec une faible quantité d'O_2 (débit d'oxygène de 10 sccm), la surface présente toujours une structure colonnaire mais elle ne présente pas des sommets pyramidaux mais des colonnes arrondies et rassemblés qui forment une structure de type « chou-fleur ». Toujours, selon le modèle des zones de structures de Mahieu, cette structure ressemble à la zone II. Cette zone est plus dense et plus homogène que la zone I_c. Nous remarquons que le nombre de nanopores diminue par rapport au revêtement multicouches sans couche d'oxyde. En augmentant le débit d'oxygène à 20 sccm, la surface est toujours lisse avec des toutes petites colonnes qui semblent moins granuleuses que celles obtenues avec un débit d'oxygène de 10 sccm. Cependant, la taille de ces colonnes est plus importante que celle des multicouches obtenues avec un débit de 10 sccm, ce qui est en bonne corrélation avec la figure V.21.

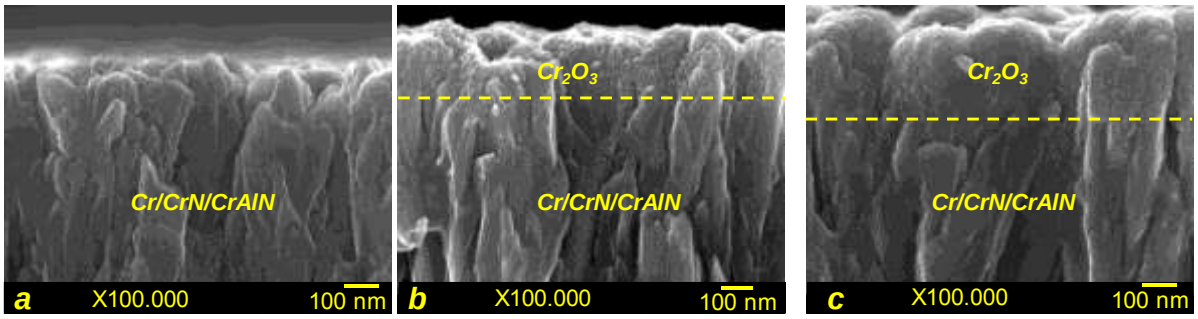


Figure V. 23. Images MEB de l'interface entre la multicouches Cr/CrN/CrAlN et Cr_2O_3 obtenue avec : (a) 0 sccm, (b) 10 sccm et (c) 20 sccm d'oxygène

Des analyses AFM des films multicouches ont été réalisées dans le but de déterminer la rugosité et la taille des grains des sur-couches d'oxyde. La figure V.24 montre les images AFM d'une surface de (5x5) μm^2 déposée sur des substrats en silicium.

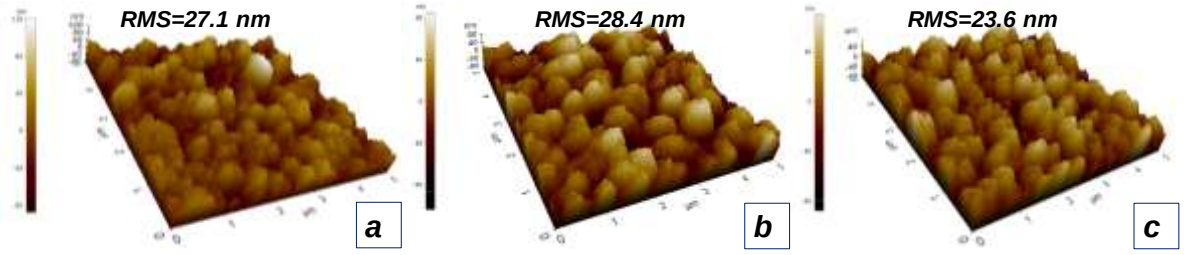


Figure V. 24. Images AFM des multicouches avec couche d'oxyde obtenue avec : (a) 0 sccm, (b) 10 sccm et (c) 20 sccm d'oxygène

Les images AFM montrent que toutes les multicouches sont homogènes, denses et faiblement poreuses. Comme dans le cas des monocouches de CrN et CrAlN, la morphologie de ces multicouches semble être un ensemble de monticules continus. On vérifie ici que les colonnes des couches d'oxyde sont constituées de colonnes principales formées par de multiples petites colonnes. La rugosité des multicouches est aussi présentée sur la figure V.24. Seule la couche d'oxyde obtenue avec un débit d'oxygène de 20 sccm, qui semblait plus lisse sur les images MEB de morphologie de surface (figure V.22.c et c') présente en effet la plus faible rugosité (23.6 nm). Généralement, la croissance des films de Cr_2O_3 est déterminée par le courant de diffusion des ions Cr^{3+} et le débit d'adsorption d'oxygène. Aussi, avec l'augmentation du débit d'oxygène, le débit d'adsorption d'O_2 à la surface du film équilibre le courant de diffusion de Cr et conduit à la formation d'une couche de Cr_2O_3 plus dense et plus lisse [94].

III.2.2 Propriétés mécaniques

La figure V.25 présente l'évolution des contraintes résiduelles en fonction du débit d'oxygène de la couche d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) déposée au-dessus de la multicouche Cr/CrN/CrAlN avec 4 bicouches.

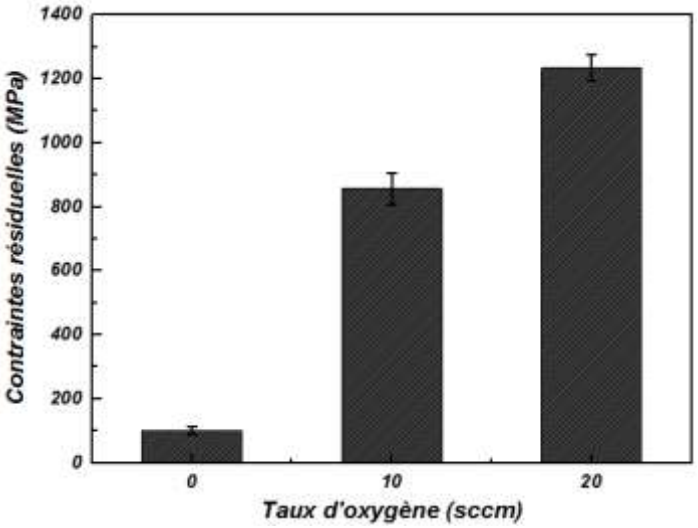


Figure V. 25. Évolution des contraintes résiduelles des multicouches avec une couche supérieure d'oxyde

Les contraintes résiduelles des multicouches quelles qu'elles soient sont en tension. Le rajout d'une couche supérieure d'oxyde sur la multicouche engendre une augmentation de ses contraintes internes en tension. Les contraintes résiduelles sont liées directement au procédé d'élaboration des couches minces. Elles varient en fonction des défauts de la structure de la couche, de la densité des impuretés et du régime thermique suivi pendant la croissance de celle-ci [178]. La présence de contraintes thermiques favorise la formation des contraintes en tension. Hones et al [92] ont montré que l'augmentation du débit d'oxygène dans une couche de Cr_2O_3 déposée sur une couche de CrN provoque une augmentation des contraintes thermiques. Ainsi, la croissance des contraintes en tension des films multicouches avec une couche supérieure d'oxyde est attribuée à la dominance des contraintes thermiques.

La dureté et le module d'Young des multicouches avec une couche supérieure d'oxyde ont été déterminés par nano-indentation. Les essais ont été effectués en utilisant un indenteur diamant. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.26.

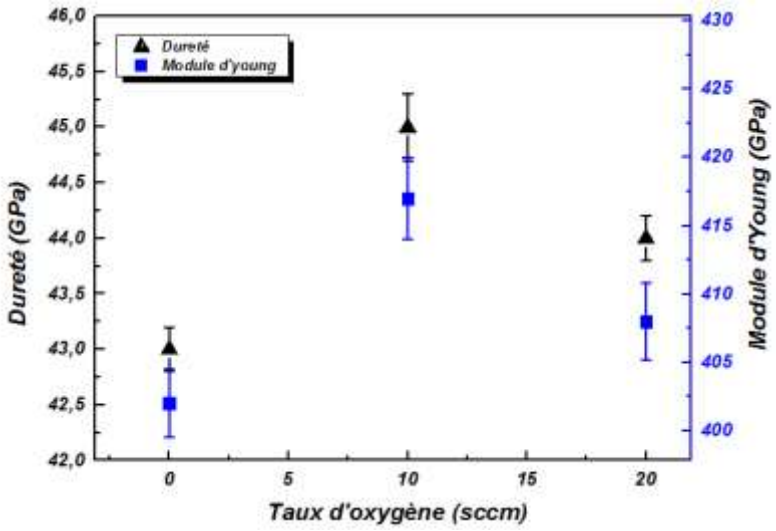


Figure V. 26. Évolution de la dureté et du module d'Young des multicouches avec une couche supérieure d'oxyde

L'ajout d'une couche de Cr_2O_3 obtenue avec 10 sccm d'oxygène a permis une augmentation de la dureté et du module d'Young respectivement de 43 et 402 GPa à 45 et 417 GPa. Cette amélioration de la dureté peut être attribuée à l'augmentation du nombre d'interfaces entre la multicouche classique et la multicouche + oxyde. En effet, en ajoutant une couche de Cr_2O_3, le nombre d'interfaces augmente de 8 à 9. Or, les interfaces sont considérées comme des barrières au glissement des dislocations interdisant la croissance des grains en colonne à travers les couches. Le blocage des dislocations en raison de la discontinuité d'une colonne à une autre, contribue à l'amélioration de la dureté [209]. L'élévation du débit d'oxygène à 20 sccm, engendre une faible diminution de la dureté et du module d'Young du système multicouches (de 45 et 417 GPa à 44 et 408 GPa respectivement). Des résultats similaires ont été montrés par Barshilia at al [15]. Cette diminution de la dureté et du module d'Young a été attribuée à la diminution de la dureté de la couche de Cr_2O_3. En effet, Luo et al [216] ont élaboré des films de Cr_2O_3 par pulvérisation magnétron. Ils ont fait varier le débit d'oxygène de 2 à 2.3 sccm et ont montré que la dureté d'oxyde de chrome diminue avec cette augmentation de 14 GPa jusqu'à 7 GPa.

La figure V.27 représente l'évolution des charge critiques Lc_1 et Lc_2 en fonction du débit d'oxygène.

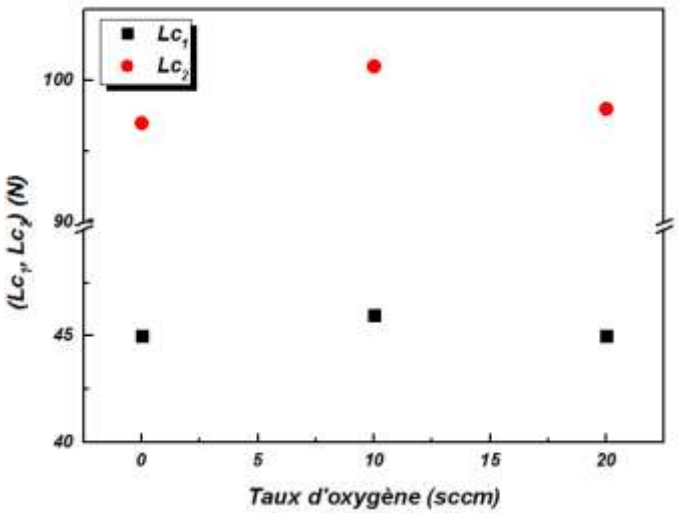


Figure V. 27. Variation de Lc_1 et Lc_2 en fonction du débit d'oxygène de la couche supérieure d'oxyde

Nous avons remarqué que l'ajout d'une couche supérieure d'oxyde aux multicouches Cr/CrN/CrAlN n'a quasiment pas d'influence sur l'effort correspond au développement des fissures (Lc_1). Pour l'effort correspondant à l'arrachement de la matière du substrat (Lc_2), il augmente quand une couche de Cr_2O_3 est déposée sur la multicouche et atteint 102 N, ce qui est un résultat plus qu'honorable pour des couches qui devraient être utilisées dans des applications mécaniques. Cette amélioration de l'adhérence est vraisemblablement attribuée à l'augmentation du nombre d'interfaces [199]. En effet, comme dit précédemment, les interfaces peuvent retarder la propagation des fissures. La multicouche Cr/CrN/CrAlN/Cr_2O_3 obtenue avec un débit de 20 sccm d'oxygène présente une diminution légère de l'effort correspondant au développement de la fissure et de celui correspondant à l'arrachement de la matière du substrat tout en restant plus adhérente mais aussi plus dure (figure V.26 et 27) que la multicouche classique Cr/CrN/CrAlN. L'adhérence dépend de la dureté des couches. En effet, nombreux chercheurs ont signalé que la charge critique augmente linéairement avec la dureté des revêtements [132, 217], ce qui corrobore nos résultats (figure V.26).

III.2.3 Propriétés tribologiques

Les tests tribologiques des multicouches avec une couche supérieure de Cr_2O_3 ont été réalisés dans les mêmes conditions que les tests des multicouches sans sur-couche d'oxyde. L'évolution du coefficient de frottement en fonction du débit d'oxygène lors du dépôt de la couche d'oxyde est présentée sur la figure V.28.

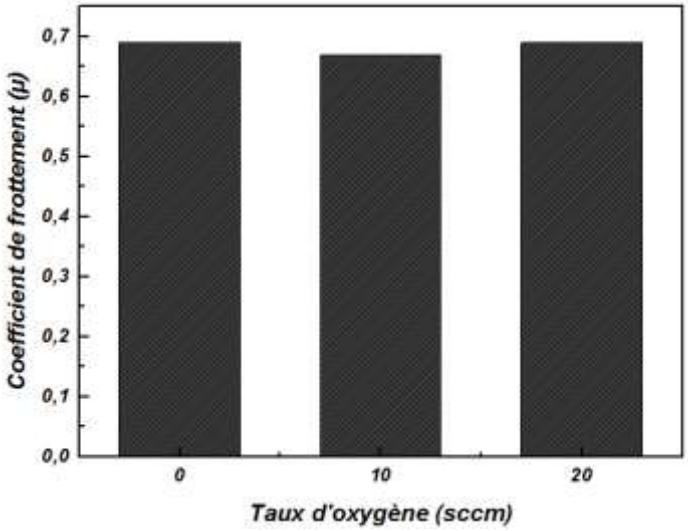


Figure V. 28. Coefficient de frottement en fonction du débit d'oxygène de la couche de Cr_2O_3

L'ajout d'une couche supérieure de Cr_2O_3 n'a pas une influence remarquable sur le comportement face au frottement des multicouches. Le coefficient de frottement des différentes multicouches est d'environ 0.69. Ho et al [218] ont montré que le dépôt d'une couche de Cr_2O_3 sur une couche de CrN, a fait diminuer son coefficient de frottement de 0.4 à 0.26. Ce qui n'est pas le cas pour nos films. Ceci peut être dû à la faible épaisseur de nos couches d'oxyde. De plus, le frottement de la bille sur la surface du film peut accroître la quantité d'oxyde à cause de l'augmentation locale de la température. Ce nouvel oxyde peut affaiblir la force de liaison entre la couche supérieure de Cr_2O_3 et les couches qui sont en-dessous. En effet, si les atomes d'oxygène (O) sont suffisamment incorporés dans la couche supérieure, cette dernière devient plus fragile et présente des fissures pour une quantité critique d'oxygène [197].

Après les tests de frottement, nous avons mesuré le volume d'usure des films étudiés. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.29.

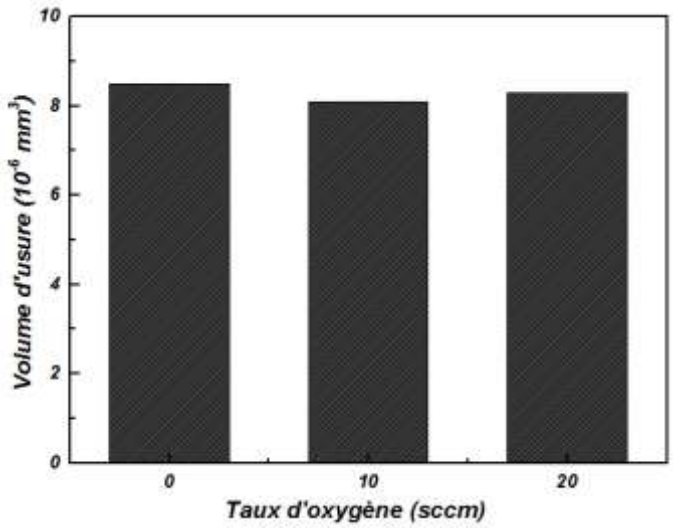


Figure V. 29. Volume d'usure des multicouches en fonction du débit d'oxygène de la couche supérieure d'oxyde

L'ajout d'une couche d'oxyde de chrome au-dessus de la multicouche n'a pas une influence significative sur l'usure. Ceci est peut-être dû à la faible épaisseur de la couche de Cr_2O_3 (environ 150 nm) qui peut être enlevée rapidement sous l'effet du frottement à la charge normale appliquée. Cependant, il y a une légère diminution du volume d'usure en appliquant une couche supérieure d'oxyde de chrome. Cette amélioration du comportement à l'usure des revêtements avec une couche supérieure d'oxyde est attribuée à l'augmentation légère de la dureté et de l'adhérence. En augmentant le débit d'oxygène à 20 sccm dans la couche d'oxyde de chrome, la résistance à l'usure diminue légèrement. Ceci peut être expliqué par la réduction de la dureté même si celle-ci est très faible.

IV. Conclusion

Dans cette partie, nous avons synthétisé des multicouches avec différents nombres de périodes. L'objectif est d'étudier l'effet de ce paramètre sur les propriétés structurales, morphologiques, mécaniques et tribologiques de nos multicouches. Nous avons étudié des multicouches avec cinq périodes différentes : 1, 2, 3, 4 et 4' (4' est le film avec 4 périodes mais de différentes épaisseurs). Tous les films ont montré une structure dense et colonnaire. Cependant, la taille des colonnes diminue avec l'accroissement du nombre de périodes. Les images des morphologies de surface ont montré que tous les films possèdent des sommets pyramidaux. Néanmoins, les films avec 4 périodes ont des morphologies de surfaces

différentes : la multicouche (4) a des sommets aplatis sans porosité apparente alors que la multicouche (4') a des sommets aplatis avec des nanopores. Tous les films ont montré des valeurs de dureté importantes et la multicouche (4') est la plus dure. De même, toutes les multicouches ont montré un bon comportement à l'adhérence due à l'existence de la sous-couche d'accrochage de chrome (Cr). Cependant, toutes les couches présentent des contraintes résiduelles de tension. L'étude des propriétés tribologiques a montré que le système multicouche a amélioré considérablement la résistance à l'usure par rapport à celle des monocouches. La multicouche (4') a montré la meilleure résistance à l'usure et à la corrosion.

Par ailleurs, afin d'améliorer les propriétés des multicouches, nous avons déposé une couche d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) au-dessus de la multicouche (4'). Les oxydes ont été obtenus avec un débit d'oxygène de 10 ou 20 sccm. La morphologie de surfaces de revêtements a montré que les couches d'oxyde se présentent sous forme de colonnes principales constituées de multiples petites colonnes rendant ainsi les multicouches plus denses que celles sans couche d'oxyde. Par ailleurs, l'ajout d'une couche d'oxyde améliore légèrement les propriétés mécaniques des multicouches. En effet, les multicouches + oxydes ont une meilleure dureté et adhérence que les multicouches classiques Enfin, les systèmes multicouches + oxyde ont montré une meilleure résistance à l'usure que les multicouches classiques ce qui fait de ces systèmes des candidats plus que prometteurs en vue d'applications en usinage de bois sec, durs voire humides.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était l'élaboration et la caractérisation de revêtements multicouches réalisés par pulvérisation magnétron réactive en vue de les appliquer sur des outils de coupe du bois. L'étude bibliographique que nous avons réalisée nous a amenés à choisir les dépôts Cr, CrN, CrAlN et Cr_2O_3 comme objets d'étude.

Dans un premier temps, les revêtements monocouches à base de nitrure de chrome et dont les performances sont prometteuses ont été élaborés sur substrat acier (90CrMoV8) et de silicium (100).

Afin d'optimiser la sous-couche d'accrochage de Cr, l'influence de la température sur l'adhérence de ce film a été étudiée. Ainsi, nous avons montré que l'augmentation de la température conduit à l'amélioration de l'adhérence du film de Chrome sur le substrat. Par ailleurs, le film réalisé sous une température de 300°C ne présente aucun écaillage sur les côtés de l'empreinte d''indentation effectuée sous une charge de 1000 g contrairement aux films réalisés à 100 et 200°C. Pour améliorer davantage l'adhérence des films de Cr, nous avons choisi d'étudier l'influence de la polarisation du substrat. Nous avons ainsi prouvé que polariser le substrat à -500V conduit à une meilleure adhérence des films de Cr.

Nous nous sommes par la suite intéressés à étudier le système Cr-N, et plus particulièrement, nous avons étudié l'effet du taux d'azote dans le plasma sur la stœchiométrie de ce film. Les résultats ont montré que des couches de CrN présentant un rapport N/Cr proche de 1 sont obtenues pour 35% d'azote dans le plasma. Des analyses par DRX ont montré que ces couches sont constituées de la phase cubique CrN alors que pour des taux d'azote de 10 et 15% d'azote dans le plasma, les films obtenus sont amorphes. L'influence de la polarisation du substrat lors du dépôt d'un film de CrN avec 35% d'azote dans le plasma et sous une température de 300°C a ensuite été étudiée. Nous avons notamment montré que la structure des différents films élaborés est dense et colonnaire. Nous avons ainsi constaté que la taille des grains diminue lorsque l'on applique une tension de polarisation au substrat de -500 V. Par ailleurs, la dureté, le module d'Young et la résistance à l'usure de ces couches de CrN sont améliorés. En effet, le taux d'usure par frottement à sec du film réalisé sous une tension de -500 V est 8 fois plus faible que celle de CrN réalisé sans polarisation du substrat. De même, ce film présente une bonne adhérence, le plus faible coefficient de frottement et la meilleure résistance à la corrosion. En conclusion, nous

pouvons dire que l'application d'une tension de polarisation de -500 V au substrat lors de l'élaboration de revêtements de CrN a conduit à de réelles améliorations de leurs propriétés.

La dernière monocouche que nous avons étudiée est celle de CrAlN. Lors du développement des couches de CrAlN, nous avons remarqué que l'ajout d'Al au système binaire Cr-N améliore ses propriétés. En effet, toutes les couches présentent une structure colonnaire et dense. Les analyses par DRX des films de CrAlN montrent qu'ils sont multi-phasés et qu'ils sont constitués de CrN et d'AlN ce qui peut expliquer leur grande dureté par rapport à celle de CrN. De plus, la couche de CrAlN contenant 3.5% at. d'Al présente une très bonne adhérence avec un Lc_2 de 64 N. Cependant, l'addition d'Al dans la couche augmente le coefficient de frottement par rapport à celui des couches de CrN. L'étude du comportement à la corrosion des films de CrAlN, a montré que tous les films présentent une bonne résistance à la corrosion, plus particulièrement celui contenant 7% at. d'Al. Nous avons donc terminé l'optimisation de nos couches de CrAlN en étudiant l'influence de la vitesse de rotation du porte-substrats (carrousel) sur leurs propriétés microstructurales, mécaniques et tribologiques. Les résultats obtenus montrent que ce paramètre a une influence considérable sur les propriétés de la couche de CrAlN contenant 7% at. d'Al. En effet, la variation de vitesse de rotation affecte les contraintes résiduelles de cette couche qui sont de tension pour des vitesses inférieures à 2 rpm puis qui deviennent en compression pour des vitesses supérieures. Enfin, la dureté et la résistance à l'usure sont améliorées lorsque le carrousel tourne avec une vitesse de 1,5 rpm. Seul le coefficient de frottement des couches reste inchangé que le carrousel tourne ou pas.

Après avoir optimisé les dépôts monocouches de Cr, CrN et CrAlN, les caractéristiques d'architectures alternées en associant les films de CrN et CrAlN et en déposant une sous-couche d'accrochage de Cr ont été comparées. Ainsi, l'effet du nombre de périodes, ou de séquences CrN/CrAlN, a été étudié. La morphologie de surface des multicouches ainsi synthétisées est influencée par le nombre de périodes (ou séquences CrN/CrAlN). La taille des grains diminue avec l'augmentation du nombre de périodes. En termes de propriétés mécaniques, nous avons constaté que la dureté des multicouches est plus importante que celle des monocouches qui les constituent et qu'elle atteint 43 GPa. De plus, les multicouches possèdent une très bonne adhérence avec un Lc_2 de 97 N, ce qui est plus que satisfaisant pour de futures applications mécaniques. L'architecture multicouches est également bénéfique à la résistance à l'usure qui s'améliore lorsque le nombre de périodes

augmente. Enfin, ces multicouches présentent des contraintes résiduelles de tension et grâce à la présence de nombreuses interfaces, elles montrent un bon comportement à la corrosion. Afin de parfaire les dépôts multicouches de Cr/CrN/CrAlN que nous avons étudiés, nous avons souhaité vérifier pour achever nos travaux de recherche l'influence d'une couche supérieure (top layer) d'oxyde de chrome à leur surface. Une couche de Cr_2O_3 a donc été déposée sur la multicouche Cr/CrN/CrAlN optimale (ie. Celle qui a montré la meilleure résistance à la corrosion et à l'usure). Nous avons étudié l'effet du débit d'oxygène dans la couche de Cr_2O_3 (10 et 20 sccm). Les observations de la morphologie de surface des systèmes multicouches + oxydes ainsi élaborés montrent que l'application d'une couche d'oxyde de chrome provoque un changement de l'état de surface. Par ailleurs, une amélioration des propriétés mécaniques a été observée (45 GPa de dureté et 417 GPa de module d'Young). Toutefois, la résistance à l'usure et le coefficient de frottement n'ont pas été affectés par l'ajout d'une couche d'oxyde.

En conclusion, par le biais de ces travaux de thèse, nous avons montré que l'assemblage selon différents types de séquences et périodes de couches de Cr, CrN, CrAlN et Cr_2O_3 a des propriétés qui permettraient d'améliorer considérablement la résistance à l'usure et à la corrosion des outils de coupe du bois. Bien que ces travaux soient prometteurs, ils doivent être poursuivis. En effet, l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail nous permet de proposer les suggestions suivantes :

- Nous avons observé que l'ajout d'une faible quantité d'Al au système binaire Cr-N améliore ses propriétés. Cependant, d'autres paramètres de dépôts (tels que la tension de polarisation du substrat, la pression, la température ; …) sont susceptibles d'apporter des améliorations à la résistance à l'usure et à la corrosion des films de CrAlN et les multicouche.
- Les systèmes multicouches ont montré des résultats intéressants et de meilleures propriétés que les systèmes monocouches de CrN et CrAlN. Toutefois, ils ont été réalisés en fixant certains paramètres de dépôt. L'étude de ces paramètres pourrait permettre d'améliorer davantage les propriétés des multicouches.
- Le dépôt d'une sur-couche d'oxyde de chrome à la surface du revêtement multicouches a montré des résultats intéressant du point de vu usure mais il faudrait compléter cette étude en testant les systèmes multicouches + oxydes en tribocorrosion. Par ailleurs, il serait important de refaire des sur-couches d'oxyde beaucoup plus

épaisses afin de s'assurer de pas altérer son effet sur les propriétés globales du système multicouches. Une meilleure optimisation de la couche d'oxyde appliquée comme « top layer » nous semble donc nécessaire.

- L'objectif de la réalisation des revêtements multicouches dans ce travail est d'améliorer la durée de vie des outils de coupe de bois. Il sera important de déposer le revêtement optimal sur un outil de coupe de bois en acier 90CrMoV8 et réaliser des opérations d'usinage afin de déterminer l'efficacité de ce film.

.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

[1] G. Sutter, N. Ranc, Wear, 268 (2010) 1237-1242.
[2] C. Nouveau, E. Jorand, C. Decès-Petit, C. Labidi, M. A. Djouadi, Wear, 258 (2005) 157-165.
[3] L. Pawlowski, Dépôts physiques techniques, microstructures et propriétés, Edition 2003, ISBN 2-88074-529-2, pp 2.
[4] O. Auciello, J. Engemam, Multicomponent and multilayer thin film for advanced microtechnology techniques, fundamental and devices, Edition 1989, ISBN 978-94-011-1727-2, pp 41.
[5] T. Schmitt, « Mécanismes de dégradation de revêtements base CrN élaborés par arc-PVD : intérêt d'une nano-architecture », thèse de doctorat n° 2010-39, Ecole Centrale de Lyon.
[6] K. Holmberg, A. Matthews, Coating tribology properties mechanisms, techniques and applications in surface engineering, Edition 2009, ISBN 978-0-444-52750-9, pp 8.
[7] S. J. Bull, D. S. Rickerby, Surface and Coatings Technology, 44 (1990) 732-744.
[8] H. Chen, F. Lu, Thin Solid Films, 515 (2006) 2179-2184.
[9] S. Konstantinidis, C. Nouvellon, J. Dauchot, M. Wautelet, M. Hecq, Surface and Coatings Technology, 175 (2003) 100-106.
[10] J. Schneider, W. Sproul, A. Voevodin, A. Matthews, Journal of Vacuum Science and Technology (A), Vacuum Surfaces and Films, 2101 (1997) 2-7.
[11] M. Berger, U. Wiklund, M. Eriksson, H. Engqvist, S. Jacobson, Surface and Coatings Technology, 116 (1999) 1138-1144.
[12] Y. J. Kim, T. J. Byun, J. G. Han, Superlattices Microstructure, 45 (2009) 73-79.
[13] H. O. Pierson, Handbook of chemical vapor deposition (CVD) principals, technology and application, Edition 1999, ISBN 0-8155-1432-8, pp 8.
[14] H. C. Barshilia, B. Deepthi, N. Selvakumar, A. Jain, K. S. Rajam, Applied Surface Science, 253 (2007) 5076-5083.
[15] H. C. Barshilia, M. Surya Prakash, A. Poojari, K. S. Rajam, Thin Solid Films, 460 (2004) 133-142.
[16] J. Musil, Surface and Coatings Technology, 125 (2000) 322-330.
[17] P. E. Hovsepian, D. B. Lewis, W. D. Munz, Surface and Coatings Technology, 133-134 (2000) 166-175.
[18] G. Kim, S. Lee, J. H. Lee, Surface and Coatings Technology, 171 (2003) 91-95.
[19] U. Helmersson, S. Todorova, S. A. Barnett, J. E. Sundgren, L. Co Markert, J. E. Greene, Journal of Applied Physics, 62 (1987) 481-484.
[20] X. Chu, S. A. Barnett, M. S. Wong, W. D. Sproul, Surface and Coatings Technology, 57 (1993) 13-18.
[21] Q. Yang, L. R. Zhao, Surface and Coatings Technology, 173 (2003) 58-66.
[22] S. Labdi, P. Houdy, P. Psyllaki, M. Jeandin, Thin Solid Films, 275 (1996) 213-215.
[23] J. Park, Y. Baik, Surface and Coatings Technology, 200 (2005) 1519-1523.
[24] J. Musil, I. Leipner, M. Kolega, Surface and Coatings Technology, 115 (1999) 32-37.
[25] J. Musil, P. Karvankova, Surface and Coatings Technology, 139 (2001) 101-109.
[26] Q. Wang, K. Kim, Acta Materialia, 57 (2009) 4974-4987.
[27] E. Martinez, R. Sanjines, A. Karimi, J. Esteveb, F. Lévy, Surface and Coatings Technology, 180 -181 (2004) 570-574.
[28] P. Beer, M. A. Djouadi, R. Marchal, A. Sokolowska, M. Lambertin, S. Miklaszewski, Journal of Materials Processing Technology, 92-93 (1999) 264-268.

[29] M. Diserens, J. Patscheider, F. Lévy, Surface and Coatings Technology, 120-121 (1999) 158-165.
[30] N. Jiang, Y. G. Shen, Y. Mai, T. Chan, S. C. Tung, Materials Science and Engineering, 106 (2004) 163-171.
[31] H. Cheng, T. Browne, B. Heckerman, E. Meletis, Surface and Coatings Technology, 204 (2010) 2123-2129.
[32] T. Kacsich, S. M. Gasser, C. Garland, M. Nicolet, Surface and Coatings Technology, 124 (2000) 162-168.
[33] H. Chen, Y. Chan, J. Lee, J. Duh, Surface and Coatings Technology, 206 (2011) 1571-1576.
[34] G. List, « Etude des mécanismes d'endommagements des outils carbure WC-Co par la caractérisation de l'interface outil-copeau - application à l'usinage à sec de l'alliage d'aluminium aéronautique AA2024 T351 », thèse de doctorat n° 2004-41, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers - Centre de Bordeaux.
[35] J. Y. Sheikh-Ahmad, J. A. Bailey, Wear, 225 (1999) 256-266.
[36] F. Eblagon, B. Ehrle, T. Graule, J. Kuebler, Journal of the European Ceramic Society, 27 (2007) 419-428.
[37] B. E. Klamecki, Holz als Rob-und Werksioff, 37 (1979) 265-276.
[38] G. Blugan, C. Strehler, M. Vetterli, B. Ehrle, R. Duttlinger, P. Blösch, J. Kuebler, Ceramics International 43 (2017) 8735-8742.
[39] H. A. Stewart, S. Srinivasan, A. K. Stiffler, D. B. Miller, Tribology International, 27 (1994) 343-348.
[40] J. Bailey, A. Bayoumi, J. Stewart, Wear, 85 (1983) 69-79.
[41] J. Kaminski, J. Rudnicki, C. Nouveau, A. Savan, P. Beer, Surface and Coatings Technology, 200 (2005) 83-86.
[42] M. Gauvent, E. Rocca, P. J. Meausoone, P. Brenot, Wear, 261 (2006) 1051-1055.
[43] X. Ding, A. Tan, X. T. Zeng, C. Wang, T. Yue, C. Q. Sun, Thin Solid Films, 516 (2008) 5716-5720.
[44] C. Labidi, R. Collet, C. Nouveau, P. Beer, S. Nicosia, M. A. Djouadi, Surface and Coatings Technology, 200 (2005) 118-122.
[45] Alexandre Mege, « Comportement à l'oxydation haute température de films nano-composites du système Me-Si-N (Me = Ti, Cr) déposés par procédés sous vide sur acier », thèse de doctorat n°2008-ISAL-0079, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
[46] Y. Benlatreche, « Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium Density Fiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l'arête de coupe », thèse de doctorat n° 2011-ENAM-00432, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers – Campus de Cluny.
[47] I. Rahil, « Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de Chrome, carbonitrure et carbure de Titane élaborés par pulvérisation magnétron », thèse de doctorat n° 2013-ENAM-0051, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers – Campus de Cluny.
[48] Y. C. Chim, X. Z. Ding, X. T. Zeng, S. Zhang, Thin Solid Films, 517 (2009) 4845-4849.
[49] H. Aknouche, A. Zerizer, S. Kennouche, M. Bouamerene, H. Boulahia, CNMI, UMAB, 09-10 Décembre, 2014, Proceeding.
[50] Y. Chang, H. Lai, Surface and Coatings Technology, 259 (2014) 152-158.
[51 Y. Yoo, D. Le, J. Kim, S. Kim, P. Vinh, Thin Solid Films, 516 (2008) 3544-3548.
[52] K. Lukaszkowicz, J. Sondor, A. Kriz, M. Pancielejko, Journal of Material Science, 45 (2010) 1629-1637.
[53] C. H. Lin, J. G. Duh, Surface and Coatings Technology, 204 (2009) 784-787.
[54] B. Warcholinski, A. Gilewicz, Wear, 271 (2011) 2812-2820.

[55] B. Tlili, « Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés », thèse de doctorat n°2010-ENAM-0059, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers – Campus de Cluny/ENIT de Tunis.
[56] M. Herranen, U. Wiklund, J. Carlsson, S. Hogmark, Surface and Coatings Technology, 99 (1998) 191-196.
[57] K. Singh, A. Bidaye, A. K. Suri, Vacuum, 86 (2011) 267-274.
[58] D. Li, S. Guruvenket, S. Hassani, E. Bousser, M. Azzi, J. A. Szpunar, J. E. Klemberg-sapieha, Thin Solid Films, 519 (2011) 3128-3134.
[59] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, Thin Solid Films, 447-448 (2004) 462-467.
[60] K. Bouzakis, G. Skordaris, S. Gerardis, G. Katirtzoglou, CIRP Annals Manufacturing Technology, 59 (2010) 73-76.
[61] J. Tang, L. Feng, J. S. Zabinski, Surface and Coatings Technology, 99 (1998) 242-247.
[62] Y. S. Hong, S. H. Kwon, T. Wang, D. Kim, J. Choi, K. H. Kim, Transactions. Nonferrous Metals Society of China, 21 (2011) 62-67.
[63] C. Rebholz, H. Ziegele, A. Leyland, A. Matthews, Surface and Coatings Technology, 115 (1999) 222-229.
[64] F. Cosset, G. Contoux, A. Celerier, J. Machet, Surface and Coatings Technology, 79 (1996) 25-34.
[65] A. Aubert, J. Danroc, A. Gaucher, J. P. Terrat, Thin Solid Films, 126 (1985) 61-67.
[66] G. Fuentes, R. Rodriguez, J. C. Avelar-batista, J. Housden, F. Montal, J. Damborenea, T. Tate, Journal of Materials Processing Technology, 167 (2005) 415-421.
[67] S. Goulart-Santos, C. Godoy, M. M. R. Castro, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 26 (2008) 555-562.
[68] I. Milosev, H. Strehblow, B. Navinsek, Surface and Coatings Technology, 74-75 (1995) 897-902.
[69] F. D. Lai, J. K. Wu, Surface and Coatings Technology, 64 (1994) 53-57.
[70] L. Wang, G. Zhang, R. Wood, S. Wang, Q. Xue, Surface and Coatings Technology, 204 (2010) 3517-3524.
[71] X. Ding, X. T. Zeng, Surface and Coatings Technology, 200 (2005) 1372-1376.
[72] J. Lin, B. Mishra, J. Moore, W. Sproul, Surface and Coatings Technology, 202 (2008) 3272-3283.
[73] J. Mo, M. Zhu, B. Lei, Y. Leng, N. Huang, Wear, 263 (2007) 1423-1429.
[74] E. Spain, J. Avelar-Batista, M. Letch, J. Housden, B. Lerga, Surface and Coatings Technology, 200 (2005) 1507-1513.
[75] H. C. Barshilia, N. Selvakumar, B. Deepthi, K. S. Rajam, Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 2193-2201.
[76] M. Pakala, R. Y. Lin, Surface and Coatings Technology, 81 (1996) 233-239.
[77] H. Prengel, W. R. Pfouts, A. T. Santhanam, Surface and Coatings Technology, 102 (1998) 183-190.
[78] A. A. Layyous, D. M. Freinkel, R. Israel, Surface and Coatings Technology, 56 (1992) 89-95.
[79] W. D. Sproul, Surface and Coatings Technology, 86-87 (1996) 170-176.
[80] C. C. Chang, S. K. Yen, Surface and Coatings Technology, 182 (2004) 242-250.
[81] J. Yue, W. Zhao, G. Li, W. Gao, Materials Letters, 62 (2008) 1621-1623.
[82] W. Li, P. Liu, J. Wang, F. Ma, X. Liu, X. Chen, L. Yang, Materials Letters, 65 (2011) 636-638.
[83] J. Yue, Y. Liu, G. Li, Scripta Materialia, 60 (2009) 46-49.
[84] H. Schulz, J. Dorr, I. J. Rass, M. Schulze, T. Leyendecker, G. Erkens, Surface and Coatings Technology, 146-147 (2001) 480-485.

[85] B. Kubota, Journal of The American Ceramic Society, 44 (1961) 239-247.
[86] E. Celik, C. Tekmen, I. Ozdemir, H. Cetinel, Y. Karakas, S. C. Okumus, Surface and Coatings Technology, 175 (2003) 1074-1081.
[87] B. X. Pang, K. Gao, H. Yang, L. Qiao, Y. Wang, A. Volinsky, Advanced. Engineering Materials, 10 (2007) 594-599.
[88] M. A. Henderson, S. A. Chambers, Surface Science, 449 (2000) 135-150.
[89] B. Bhushan, G. M. Theunissen, X. Li, Thin Solid Films, 311 (1997) 67-80.
[90] D. Wang, J. Lin, W. Ho, Thin Solid Films, 332 (1998) 295-299.
[91] F. Luo, X. Pang, K. Gao, H. Yang, Y. Wang, Surface and Coatings Technology, 202 (2007) 58-62.
[92] P. Hones, M. Diserens, F. Le, Surface and Coatings Technology, 21 (1999) 277-283.
[93] H. C. Barshilia, K. S. Rajam, Applied Surface Science, 255 (2008) 2925-2931.
[94] H. Liu, J. Tao, J. Xu, Z. Chen, Q. Gao, Surface and Coatings Technology, 204 (2009) 28-36.
[95] W. Ho, D. Huang, L. Huang, C. Hsu, D. Wang, Surface and Coatings Technology, 178 (2004) 172-177.
[96] Y. Pauleau, Vacuum 61 (2001) 175-181.
[97] S. Han, H. Chen, Z. Chang, J. Lin, C. Yang, F. Lu, F. Shieu, H. Shih, Thin Solid Films, 436 (2003) 238-243.
[98] T. Bigault, « Etude des contraintes et des déformations au cours de la croissance de couches métalliques ; analyse de la structure et du profil de composition aux interfaces par diffusion des rayons X », thèse de doctorat, n° 01AIX30010, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme.
[99] L. Cunha, M. Andritschky, Surface and Coatings Technology, 111 (1999) 158-162.
[100] O. Knotek, R. Elsing, G. Kramer, F. Jungblutt, Surface and Coatings Technology, 46 (1991) 265-274.
[101] S. Lamri, « Mécanismes d'endommagement des dépôts minces sous impact répété », thèse de doctorat, 2010BELF0139, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard.
[102] R. W. Hoffman, Thin Solid Films, 34 (1976) 185-190.
[103] W. D. Nix, B. M. Clemens, Materials Research, 14 (1999) 3467-3473.
[104] G. Abadias, Surface and Coatings Technology, 202 (2008) 2223–2235.
[105] F. R. Lamastra, F. Leonardi, R. Montanari, F. Casadei, T. Valente, G. Gusmano, Surface and Coatings Technology, 200 (2006) 6172-6175.
[106] J. M. Pureza, M. M. Lacerda, A. L. De Oliveira, J. F. Fragalli, R. A. S. Zanon, Applied Surface Science, 255 (2009) 6426-6428.
[107] A. Leyland, A. Matthews, Wear, 246 (2000) 1-11.
[108] M. R. Ardigo, M. Ahmed, A. Besnard, Advanced in Material Research, 966 (2014) 361-366.
[109] E. Bernard, « Adhérence mécanique et tribologie des revêtements composites NiP – Talc multifonctionnels à empreinte écologique réduite. », thèse de doctorat, n°2006- 2419, Institut National Polytechnique de Toulouse.
[110] M. S. Kabir, P. Munroe, Z. Zhou, Z. Xie, Wear, 380-381 (2017) 163-175.
[111] A. Zairi, « Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : Propriétés mécaniques et tribologiques », thèse de doctorat n° 2013-ENAM-0052 Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers – Campus de Cluny / ESSTT de Tunis.
[112] D. A. Noren, M. A. Hoffman, Journal of Power Sources, 152 (2005) 175-181.
[113] M. Faustin, « Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à Aspidosperma album et Geissospermum laeve

(Apocynacées) », thèse de doctorat, n° 2013AGUY0578, Institut de l'Enseignement Supérieur de Guyane.
[114] S. Mischler, Tribology International, 41 (2008) 573-583.
[115] S. Mischler, P. Ponthiaux, Wear, 248 (2001) 211-225.
[116] M. T. Mathew, P. S. Pai, R. Pourzal, A. Fischer, M. A. Wimmer, Advances in Tribology, 12 (2009) 1-12.
[117] D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp, Electrochimica Acta, 46 (2001) 3913-3929.
[118] J. Perret, « Modélisation de la tribocorrosion d'aciers inoxydables dans l'eau à haute pression et haute température », thèse de doctorat, n° 2010- 4727, École Polytechnique de Lausanne.
[119] C. C. Ionescu, « Caractérisation des mécanismes d'usure par tribocorrosion d'alliages modèles Ni – Cr », thèse de doctorat, 2012 ECAP0044, Ecole Centrale de Paris.
[120] E. Broszeit, C. Friedrich, G. Berg, Surface and Coatings Technology, 115 (1999) 9-16.
[121] W. Herr, E. Broszeit, Surface and Coatings Technology, 97 (1997) 335-340.
[122] C. Hsu, K. Chen, Z. Lin, C. Su, C. Lin, Thin Solid Films, 518 (2010) 3825-3829.
[123] Z. L. Wu, J. Lin, J. J. Moore, M. K. Lei, Surface and Coatings Technology, 204 (2009) 931-935.
[124] W. Heinke, A. Leyland, A. Matthews, G. Berg, C. Friedrich, E. Broszeit, Thin Solid Films, 270 (1995) 431-438.
[125] V. Pershin, M. Lufitha, S. Chandra, J. Mostaghimi, ASM International, 12 (2003) 370-376.
[126] M. Mellali, P. Fauchais, A. Grimaud, Surface and Coatings Technology, 81 (1996) 275-286.
[127] H. Ichimura, Y. Ishii, Surface and Coatings Technology, 165 (2003) 1-7.
[128] N. Liu, L. Dong, X. Li, D. Li, R. Wan, H. Gu, Journal of Alloys and Compounds, 636 (2015) 363-367.
[129] G. P. Zhang, G. J. Gao, X. Q. Wang, G. H. Lv, L. Zhou, H. Chen, H. Pang, S. Z. Yang, Applied Surface Science, 258 (2012) 7274-7279.
[130] Y. Ye, Y. Wang, H. Chen, J. Li, S. Zhou, Q. Xue, Surface and Coatings Technology, 270 (2015) 305-313.
[131] Z. K. Chang, X. S. Wan, Z. L. Pei, J. Gong, C. Sun, Surface and Coatings Technology, 205 (2011) 4690-4696.
[132] Z. Wang, D. Zhang, P. Ke, X. Liu, A. Wang, Journal of Materials Science Technolology, 31 (2015) 37-42.
[133] Q. Kong, L. Ji, H. Li, X. Liu, Y. Wang, J. Chen, H. Zhou, Applied Surface Science, 257 (2011) 2269-2274.
[134] G. Bertrand, C. Savall, C. Meunier, Surface and Coatings Technology, 96 (1997) 323-329.
[135] Z. Han, J. Tian, Q. Lai, X. Yu, G. Li, Surface and Coatings Technology, 162 (2003) 189-193.
[136] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Thin Solid Films, 515 (2006) 1229-1249.
[137] S. Mahieu, D. Depla, Journal of Physics D: Applied Physics, 42 (2009) 1-16.
[138] G. A. Zhang, P. X. Yan, P. Wang, Y. M. Chen, J. Y. Zhang, Materials Science and Engineering, 460-461 (2007) 301-305.
[139] P. Hones, R. Sanjines, Surface and Coatings Technology, 95 (1997) 398-402.
[140] A. Raveh, M. Weiss, M. Pinkas, D. Z. Rosen, G. Kimmel, Surface and Coatings Technology, 114 (1999) 269-277.
[141] H. Ma, X. Hao, J. Ma, Y. Yang, S. Huang, F. Chen, Q. Wang, Surface and Coatings Technology, 161 (2002) 58-61.

[142] E. Forniés, R. E. Galindo, O. Sánchez, J. M. Albella, Surface and Coatings Technology, 200 (2006) 6047-6053.
[143] V. D. Ovcharenko, A. S. Kuprin, G. N. Tolmachova, I. V Kolodiy, A. Gilewicz, O. Lupicka, J. Rochowicz, B. Warcholinski, Vacuum, 117 (2015) 27-34.
[144] D. Tsai, S. Liang, Z. Chang, T. Lin, M. Shiao, F. Shieu, Surface and Coatings Technology, 207 (2012) 293-299.
[145] Y. Xi, S. Zhang, J. Lee, W. Siang, B. Li, Surface and Coatings Technology, 206 (2012) 5103-5107.
[146] T. Fei, B. Gan, S. Park, Q. Min, K. Ho, Surface and Coatings Technology, 253 (2014) 115-122.
[147] B. Warcholinski, A. Gilewicz, J. Ratajski, Z. Kuklinski, J. Rochowicz, Vacuum, 86 (2012) 1235-1239.
[148] H. Ljungcrantz, C. Ericsson, G. Ha, M. Ode, Surface and Coatings Technology, 114 (1999) 39-51.
[149] J. Lee, S. Tien, Y. Kuo, C. Chen, Surface and Coatings Technology, 200 (2006) 3330-3335.
[150] J. E. Sundgren, Thin Solid Films, 128 (1985) 21-44.
[151] M. Oden, C. Ericsson, G. Hakansson, H. Ljungcrantz, Surface and Coatings Technology, 114 (1999) 39-51.
[152] J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo, Thin Solid Films, 197 (1991) 117-128.
[153] S. G. Wang, E. K. Tian, C. W. Lung, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 61 (2000) 1295-1300.
[154] F. Zhou, K. Chen, M. Wang, X. Xu, H. Meng, M. Yu, Z. Dai, Wear, 265 (2008) 1029-1037.
[155] J. Romero, M. A. Gómez, J. Esteve, F. Montalà, L. Carreras, M. Grifol, A. Lousa, Thin Solid Films, 515 (2006) 113-117.
[156] Y. D. Su, C. Q. Hu, M. Wen, C. Wang, D. S. Liu, W. T. Zheng, Journal of Alloys and Compounds, 486 (2009) 357-364.
[157] Y. N. Kok, P. E. Hovsepian, Q. Luo, D. B. Lewis, J. G. Wen, I. Petrov, Thin Solid Films, 475 (2005) 219-226.
[158] M. Hua, H. Y. Ma, J. Li, C. K. Mok, Surface and Coatings Technology, 200 (2006) 3612-3625.
[159] B. Warcholinski, A. Gilewicz, Vacuum, 90 (2013) 145-150.
[160] Q. Wang, S. Kwon, K. Kim, Surface and Coatings Technology, 204 (2010) 1800-1810.
[161] K. Rahmoun, A. Iost, V. Keryvin, G. Guillemot, N. E. C. Sari, Thin Solid Films, 518 (2009) 213-221.
[162] Y. Lv, L. Ji, X. Liu, H. Li, H. Zhou, J. Chen, Applied Surface Science, 258 (2012) 3864-3870.
[163] M. Flores, L. Huerta, R. Escamilla, E. Andrade, S. Muhl, Applied Surface Science, 253 (2007) 7192-7196.
[164] V. K. W. Grips, H. C. Barshilia, V. E. Selvi, K. S. Rajam, Thin Solid Films, 514 (2006) 204-211.
[165] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, Corrosion Science, 45 (2003) 1257-1273.
[166] S. H. Ahn, J. H. Hong, J. G. Kim, J. G. Han, Thin Solid Films, 515 (2007) 6878-6883.
[167] A. Siad, « Etude numérique et expérimentale de la croissance de couches minces déposées par pulvérisation réactive », thèse de doctorat n° 2016-ENAM-0024, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers – Campus de Cluny.
[168] J. Lin, J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, W. Sproul, J.A. Rees, Surface and Coatings

Technology, 202 (2008) 1418-1436.
[169] J. C. Sánchez-López, A. Contreras, S. Domínguez-Meister, A. García-Luis, M. Brizuela, Thin Solid Films, 550 (2014) 413-420.
[170] L. Wang, S. Zhang, Z. Chen, J. Li, M. Li, Applied Surface Science, 258 (2012) 3629-3636.
[171] J. J. Olaya, S. E. Rodil, S. Muhl, E. Sanchez, Thin Solid Films, 474 (2005) 119-126.
[172] R. Banerjee, R. Chandra, P. Ayyub, Thin Solid Films, 405 (2002) 64-72.
[173] C. Yu, S. Wang, L. Tian, T. Li, B. Xu, Journal of Materials Science, 44 (2009) 300-305.
[174] G. Kim, S. Y. Lee, Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 4361-4366.
[175] J. Lin, B. Mishra, J. J. Moore, W. D. Sproul, Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 4329-4334.
[176] S. G. Hong, S. Kwon, S. Kang, K. H. Kim, Surface and Coatings Technology, 203 (2008) 624-627.
[177] C. Nouveau, B. Tlili, H. Aknouche, Y. Benlatreche, B. Patel, Thin Solid Films, 520 (2012) 2932-2937.
[178] H. W. Chang, P. K. Huang, J. Yeh, A. Davison, C. Tsau, C. Yan, Surface and Coatings Technology, 202 (2008) 3360-3366.
[179] T. Li, M. Li, Y. Zhou, Surface and Coatings Technology, 201 (2007) 7692-7698.
[180] L. He, L. Chen, Y. Xu, Materials Characterization, 125 (2017) 1-6.
[181] K. Bobzin, E. Lugscheider, R. Nickel, N. Bagcivan, A. Kramer, Wear 263 (2007) 1274-1280.
[182] L. Wang, G. Zhang, R. J. K. Wood, S. C. Wang, Q. Xue, Surface and Coatings Technology, 204 (2010) 3517-3524.
[183] L. Aihua, D. Jianxin, C. Haibing, C. Yangyang, Z. Jun, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 31 (2012) 82-88.
[184] B. Y. Shew, J. L. Huang, Surface and Coatings Technology, 71 (1995) 30-36.
[185] C. Liu, A. Leyland, Q. Bi, A. Matthews, Surface and Coatings Technology, 141 (2001) 164-173.
[186] D. D. Hass, Y. Marciano, H. N. G. Wadley, Surface and Coatings Technology 185 (2004) 283-291.
[187] S. Tang, U. Schulz, Surface and Coatings Technology, 204 (2009) 1087-1091.
[188] V. K. Jayaraman, Y. M. Kuwabara, A. M. Álvarez, M. Amador, Materials Letters, 169 (2016) 1-4.
[189] K. W. Lee, Y. Chen, Y. Chung, L. M. Keer, Surface and Coatings Technology, 177 178 (2004) 591-596.
[190] S. Y. Lee, B. Kim, S. D. Kim, G. Kim, Y. Hong, Thin Solid Films, 506-507 (2006) 192-196.
[191] H. Savaloni, F. Babaei, S. Song, F. Placido, Vacuum 85 (2011) 776-781.
[192] B. Gu, J. P. Tu, X. H. Zheng, Y. Z. Yang, S. M. Peng, Surface and Coatings Technology, 202 (2008) 2189-2193.
[193] C. H. Ma, J. H. Huang, Haydn Chen, Surface and Coatings Technology, 200 (2006) 3868-3875.
[194] H. V. Swygenhoven, M. Spaczer, A. Caro, NanoStructured Materials, 10 (1998) 819-828.
[195] M. Okumiya, M. Griepentrog, Surface and Coatings Technology, 112 (1999) 123-128.
[196] P. Wiecinski, J. Smolik, H. Garbacz, J. Bonarski, A. Mazurkiewicz, K. Kurzydlowski, Surface and Coatings Technology, 309 (2017) 709-718.
[197] C. Lin, Y. Tsai, J. Duh, Thin Solid Films, 518 (2010) 7312-7315.
[198] M. Yousaf, V. Pelenovich, B. Yang, C. Liu, D. Fu, Surface and Coatings Technology,

282 (2015) 94-102.
[199] S. Huang, S. Chen, Y. Kuo, C. Wang, J. Lee, Y. Chan, H. Chen, J. Duh, T. Hsieh, Surface and Coatings Technology, 206 (2011) 1744-1752.
[200] D. Tsai, Y. Huang, S. Lin, D. Jung, S. Chang, F. Shieu, Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011) 3141-3147.
[201] H. Bhadeshia, Materials Science and Engineering A, 378 (2004) 34-39.
[202] M. Diserens, J. Patscheider, F. Lévy, Surface and Coatings Technology, 108-109 (1998) 241-246.
[203] T. Hanabusa, K. Kusaka, T. Matsue, M. Nashida, O. Sakata, T. Sato, JSME International Journal, 47 (2003) 312-317.
[204] X. Guana, Y. Wang, G. Zhang, X. Jiang, L. Wang, Q. Xue, Tribology International 106 (2017) 78-87.
[205] C. X. Tian, B. Yang, S. Yan, Z. Lu, Z. Huang, D. Fu, Surface and Coatings Technology, 228 (2013) 228-232.
[206] C. J. Tavares, T. C. Vidrago, L. Rebouta, J. P. Rivière, E. Bourhis, M. F. Denanot, Surface and Coatings Technology, 200 (2005) 288-292.
[207] J. Zhang, M. Wang, J. Yang, Q. X. Liu, D. J. Li, Surface and Coatings Technology, 201 (2007) 5186-5189.
[208] Y. Wang, J. Lee, J. Duh, Surface and Coatings Technology, 303 (2016) 12-17.
[209] T. Mori, S. Fukuda, Y. Takemura, Surface and Coatings Technology 140 (2001) 122-127.
[210] M. Wu, J. Lee, Y. Chan, H. Chen, J. Duh, Surface and Coatings Technology, 206 (2011) 1886-1892.
[211] E. Martinez, J. Romero, A. Lousa, J. Esteve, Surface and Coatings Technology, 163-164 (2003) 571-577.
[212] Y. Sun, V. Rana, Materials Chemistry and Physics, 129 (2011) 138-147.
[213] Y. Sun, R. Bailey, Surface and Coatings Technology, 253 (2014) 284-291.
[214] X. Guan, Y. Wang, Q. Xue, L. Wang, Surface and Coatings Technology, 282 (2015) 78-85.
[215] H. Holleck, V. Schier, Surface and Coatings Technology, 76-77 (1995) 328-336.
[216] F. Luo, K. Gao, X. Pang, H. Yang, L. Qiao, Y. Wang, Surface and Coatings Technology, 202 (2008) 3354-3359.
[217] H. Ichimura, A. Rodrigo, Surface and Coatings Technology, 126 (2000) 152-158.
[218] W. Ho, D. Huang, L. Huang, C. Hsu, D. Wang, Surface and Coatings Technology, 177 -178 (2004) 172-177.

.

Développement d'une nouvelle génération de revêtements ultra-durs. Etude de leur comportement tribologique et anticorrosif

RESUME

Le but de ce travail est de développer et de caractériser une nouvelle génération de revêtements multicouches anti-usure et anticorrosif à base de nitrure de chrome. A cause des conditions de sollicitations sévères auxquelles les outils de coupe sont soumis en plus des enjeux environnementaux liés à l'utilisation des fluides de coupe lors de l'usinage du bois, les monocouches qui constituent notre système multicouches doivent présenter des caractéristiques spécifiques. De ce fait, des couches minces de Cr, CrN et CrAlN ont été déposées sur un acier à outils de coupe du bois et sur des substrats de siliciums par pulvérisation magnétron réactive DC. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à optimiser les monocouches. Ensuite, ces revêtements ont été associés pour élaborer des multicouches Cr/CrN/CrAlN qui ont alors été caractérisées. Nous avons étudié les propriétés physico-chimiques, mécaniques, tribologiques et le comportement à la corrosion de différents revêtements multicouches. Les résultats obtenus indiquent que l'application d'un revêtement multicouches pouvait apporter des améliorations considérables à la résistance à l'usure et à la corrosion des outils de coupe du bois.

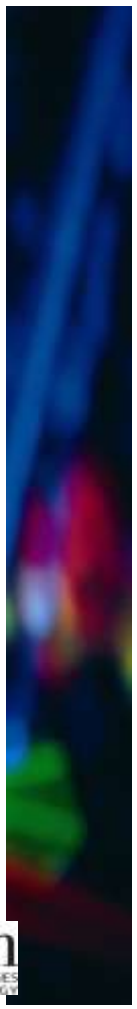
Mots clé : pulvérisation magnétron réactive, usure, corrosion, Cr, CrN, CrAlN, multicouches

Development of a new generation of ultra-hard coatings. Study of their tribological and corrosion behavior.

ABSTRACT

The aim of this study was to develop and characterize a new generation of wear and corrosion resistant multilayers Cr-N based coatings. Due to the severe conditions that wood cutting tools are subjected in addition to the environmental issue associated with the use of cutting fluids during wood machining, the monolayers that constitute our multilayers system must have specific characteristics. As a result, thin layers of Cr, CrN and CrAlN have been deposited on wood cutting tools steel and silicon substrates by DC reactive magnetron sputtering to be optimized. Then, the optimal monolayers coatings were combined to develop the Cr/CrN/CrAlN multilayers. that were characterized to determine their physicochemical, mechanical, tribological properties and their corrosion behavior. The results obtained indicated that the application of a multilayer coating can greatly improve the wear and corrosion resistance of a wood cutting tools steel.

Keywords: DC magnetron sputtering, wear, corrosion, Cr, CrN, CrAlN, multilayers.



ARTS ET MÉTIERS ParisTech LASMAP EPT RÉGION BOURGOGNE FRANCHE COMTE ParisTech INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY