



HAL
open science

Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés.

Brahim Tlili

► **To cite this version:**

Brahim Tlili. Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés.. Matériaux. Arts et Métiers ParisTech, 2010. Français. NNT : 2010ENAM0059 . pastel-00573968

HAL Id: pastel-00573968

<https://pastel.hal.science/pastel-00573968>

Submitted on 6 Mar 2011

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.

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

en cotutelle internationale avec

l'École Nationale d'Ingénieurs de Tunis

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité "Mécanique et Matériaux"

présentée et soutenue publiquement par

Brahim TLILI

le 9 décembre 2010

Caractérisation de films durs multicouches

élaborés par pulvérisation magnétron.

Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés.

Directeurs de thèse : **Michel LAMBERTIN / Mustapha NASRI**

Co-encadrement de la thèse : **Corinne NOUVEAU**

Jury

M. Alain IOST, Professeur, LML, Arts et Métiers ParisTech Lille
M. Ahmed BEN CHEIKH LARBI, Maître de Conférences, LMMP, ESSTT Tunis
M. Nicolas MARTIN, Professeur, FEMTO-ST, ENSMM Besançon
M. Mahmoud BOUHAFS, Maître de Conférences, MA2I, ENIT Tunis
M. Michel LAMBERTIN, Professeur, LaBoMaP, Arts et Métiers ParisTech Cluny
M. Mustapha NASRI, Maître de Conférences, MA2I, IPEIT Tunis
Mme Corinne NOUVEAU, Maître de Conférences, LaBoMaP, Arts et Métiers ParisTech Cluny

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Invitée

**T
H
È
S
E**

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

THÈSE

en cotutelle internationale avec

l'École Nationale d'Ingénieurs de Tunis

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité "Mécanique et Matériaux"

présentée et soutenue publiquement par

Brahim TLILI

le 9 décembre 2010

Caractérisation de films durs multicouches

élaborés par pulvérisation magnétron.

Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés.

Directeurs de thèse : Michel LAMBERTIN / Mustapha NASRI

Co-encadrement de la thèse : Corinne NOUVEAU

Jury

M. Alain IOST, Professeur, LML, Arts et Métiers ParisTech Lille
M. Ahmed BEN CHEIKH LARBI, Maître de Conférences, LMMP, ESSTT Tunis
M. Nicolas MARTIN, Professeur, FEMTO-ST, ENSMM Besançon
M. Mahmoud BOUHAFS, Maître de Conférences, MA2I, ENIT Tunis
M. Michel LAMBERTIN, Professeur, LaBoMaP, Arts et Métiers ParisTech Cluny
M. Mustapha NASRI, Maître de Conférences, MA2I, IPEIT Tunis
Mme Corinne NOUVEAU, Maître de Conférences, LaBoMaP, Arts et Métiers ParisTech Cluny

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Invitée

**T
H
È
S
E**

A mes parents

A mes frères

A toute ma famille et mes amis (es)

Je dédie ce mémoire

Mon séjour d'une année au Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés (Centre Arts et Métiers ParisTech de Cluny) n'aurait pu avoir lieu sans l'appui financier attribué sous la forme d'une bourse par le Conseil Régional de Bourgogne dont je tiens à remercier très sincèrement les responsables.



Cette thèse, réalisée en cotutelle entre l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis et Arts et Métiers ParisTech a été encadrée par :

Le Docteur Mustapha NASRI qui a initié ce travail de recherche, en a assuré la codirection et m'a accordé sa confiance pour le mener à bien.

- *Le Professeur Michel LAMBERTIN qui m'a accueilli en stage à diverses reprises au sein de son laboratoire et a permis la réalisation de ces recherches dont il a également assuré la codirection*
- *Le Docteur Corinne NOUVEAU qui a assuré l'encadrement au quotidien tout au long des divers stages et durant ma dernière année à Cluny, me permettant de bénéficier de ses connaissances et de son expérience*

A tous trois, je voudrais dire ma reconnaissance pour m'avoir accompagné tout au long de ces années et m'avoir permis d'atteindre mon but malgré toutes les difficultés.

Mes remerciements vont également à ceux qui ont accepté de consacrer une partie de leur temps afin d'examiner et de juger ce travail :

- *le Professeur Alain IOST qui m'a fait l'honneur de présider mon jury,*
- *le Professeur Nicolas MARTIN et le Docteur Ahmed BEN CHEIKH LARBI qui ont accepté le rôle souvent ingrat de rapporteur. Je n'oublie pas que c'est ce dernier qui m'a initié à la recherche*
- *et enfin le Docteur Mahmoud BOUHAFS,*

A tous, je voudrais dire combien j'ai apprécié leur présence à Cluny en ce jour qui fut l'aboutissement d'un long cheminement.

De nombreuses personnes ont contribué à mener à bien ce travail en m'apportant leur appui dans la réalisation des essais, en m'aidant de leurs conseils ou tout simplement en m'apportant le soutien de leur amitiés :

- *Le Professeur Alain IOST (que j'ai déjà cité) du Centre Arts et Métiers ParisTech de Lille et le Docteur Gildas GUILLEMOT*
- *Le Professeur Jean-Jacques HANTZPERGUE du Centre Arts et Métiers ParisTech d'Angers*
- *Le Professeur Luc IMHOFF de l'Université de Bourgogne*
- *Le Professeur Nouredine EL YAKOUBI et le Docteur Taher GHRIB de l'Institut Supérieur des Etudes Technologiques de Nabeul*
- *Les techniciens du LaBoMaP, Denis BONSEMBIANTE, Denis LAGADRILLERE et Romaric MASSET*
- *Ceux que j'ai côtoyés au quotidien, Alexis VAUCHERET, A. BASSEL et Jurek CIESLIK*
- *...et tous ceux enfin dont je ne citerai pas le nom car ils sont nombreux mais qui se reconnaîtront.*

Mes derniers mots vont vers ma famille et vers mes amis en Tunisie, qui m'ont apporté leur soutien même à des milliers de kilomètres de Cluny.

Abréviations utilisées

1) Etude des propriétés thermiques

T (K) : température
 Φ ($W \cdot m^{-2}$) : flux de chaleur
 D ($m^2 \cdot s^{-1}$) : diffusivité thermique.
 K ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) : conductivité thermique.
 μ (mm) : longueur de diffusion thermique.
 ρ ($Kg \cdot m^{-3}$) : masse volumique.
 c ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$) : capacité calorifique massique.
 η : taux de conversion intensité lumineuse-chaleur.
 f (Hz) : fréquence de modulation.
 n : indice de réfraction du milieu.
 α (m^{-1}) : coefficient d'absorption optique.
 Ψ (rd) : déflexion.

2) Diffraction des rayons X

d_{hkl} (nm) : distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller h, k, l consécutifs.
 θ ($^\circ$) : angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire,
 n : nombre entier appelé ordre de la réflexion.
 λ (nm) : longueur d'onde du faisceau de rayons X incidents

3) Etude du comportement à l'usure

δ (μm) : amplitude de glissement
 F_n (N) : force normale appliquée
 F_t (N) : force tangentielle mesurée
 N : nombre de cycles

4) Contraintes résiduelles

E_s (GPa) : module d'Young du substrat.
 ν_s : coefficient de Poisson du substrat.
 e_s (mm) : épaisseur du substrat.
 e_f (μm) : épaisseur du film.
 R_0 (mm) : rayon de courbure avant dépôt.
 R (mm) : rayon de courbure après dépôt.
 $\sigma_{rés}$ (GPa) : contraintes résiduelles
 P_t (GPa) : valeur des contraintes au plateau (contraintes maximales)
 P_c (GPa) : valeur des contraintes au pic (contraintes minimales)

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIORAPHIQUES	5
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	25
CHAPITRE III : ELABORATION ET CARACTERISATION DES REVETEMENTS MONOCOUCHE	57
CHAPITRE IV : ETUDE ET CARACTERISATION DES REVETEMENTS MULTICOUCHE	91
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	
127	
REFERENCES BIBLIORAPHIQUES	131
ANNEXE	139

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1231
CHAP.I	
I.1. LES DEPÔTS.....	6
I.1.1. Les traitements superficiels : généralités.....	7
I.1.1.1. Techniques de dépôt de couches minces	8
I.1.1.2. Définition d'un plasma.....	9
I.1.1.3. Evaporation.....	10
I.1.1.4. Pulvérisation cathodique	11
I.1.1.5. Pulvérisation magnétron	12
I.1.2. Cas particuliers des dépôts : les différents types	13
I.1.2.1. Rappels	13
I.1.2.2. Les revêtements durs à plusieurs composés	14
I.2. DEPÔTS DURS	16
I.2.1. Revêtements monocouches	17
I.2.2. Revêtements multicouches	19
CONCLUSIONS	24
CHAP.II	
II.1. PROCÉDES D'ELABORATION DES COUCHES MINCES	26
II.1.1. Système de pulvérisation dual magnétron RF.....	26
II.1.2. Préparation de la surface	29
II.1.2.1. Polissage	29
II.1.2.2. Nettoyage des échantillons	29
II.1.2.3. Nettoyage ionique	30
II.1.3. Nettoyage de la cible.....	30
II.1.4. Pré-pulvérisation de la cible	30
II.1.5. Procédé magnétron.....	30
II.2. CARACTERISATIONS PHYSICOCHIMIQUES.....	32
II.2.1. Analyse structurale : Diffraction des rayons X	32
II.2.1.1. Introduction	32
II.2.1.2. Configuration Bragg-Brentano.....	32
II.2.1.3. Détermination de la structure d'un matériau	33
II.2.2. Caractérisations morphologique et chimique.....	34
II.2.2.1. Microscopie électronique à balayage (M.E.B)	34
II.2.2.2. Spectrométrie X à dispersion d'énergie (EDS) et de longueur d'onde (WDS)	35

II.2.2.3. Profilométrie optique (Wyko).....	36
II.2.2.4. Microscopie à force atomique (AFM)	38
II.2.2.5. Microscopie électronique en transmission (MET)	39
II.2.2.6. Caractérisation chimique fine de la surface : analyse XPS.....	40
II.2.3. Caractérisation thermique « Effet Mirage ».....	42
II.2.3.1. Principe	42
II.2.3.2. Dispositif expérimental.....	42
II.2.3.3. Milieu défecteur	43
II.3. CARACTERISATIONS MECANIQUES	44
II.3.1. Détermination des contraintes résiduelles dans les couches.....	42
II.3.2. Détermination de l'adhérence des couches : essai de scratch-test	47
II.3.3. Mesure de la dureté des couches : les différentes techniques.....	49
II.4. CARACTERISATIONS TRIBOLOGIQUES	53
II.5. RECAPITULATIF	55
CHAP.III	
INTRODUCTION	58
III.1. ETUDE DES MONOCOUCHEs DE CrAIN A DIFFERENTS POURCENTAGES D'ALUMINIUM	58
III. 1.1. Caractérisations physicochimique et topographique	59
III.1.1.1. Caractérisation structurale, microstructurale et morphologique.....	59
III.1.1.2. Détermination des propriétés thermiques	64
III.1.2. Caractérisations mécaniques.....	69
III.1.2.1. Contraintes résiduelles	70
III.1.2.2. Dureté et adhérence.....	70
III.2. ETUDE ET CARACTERISATION DES MONOCOUCHEs DE Cr, CrN ET CrAIN ELABOREES AVEC DES CONDITIONS OPTIMALES	72
III.2.1. Détermination des vitesses de dépôt	73
III.2.2. Etude de la composition et de la structure	74
III.2.3. Caractérisations mécaniques.....	76
III.2.3.1. Dureté et contraintes résiduelles	76
III.2.3.2. Ténacité	84
III.2.3.3. Adhérence.....	85
CONCLUSIONS	87
PUBLICATIONS.....	89
CHAP.IV	
IV.1. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET MORPHOLOGIQUES.....	92

IV.1.1. Caractérisations structurale, microstructurale et morphologique	92
IV.1.2. Propriétés thermiques	100
IV.2. ETUDE DES CARACTERISTIQUES MECANIQUES.....	103
IV.2.1. Contraintes résiduelles.....	101
IV.2.2. Adhérence.....	102
IV.2.3. Dureté.....	104
IV.3. ETUDE DU COMPORTEMENT A L'USURE	106
IV.3.1. Essai de frottement	109
IV.3.2. Etude qualitative	109
IV.3.3. Etude quantitative	113
IV.3.3.1 Profondeur d'usure	112
IV.3.3.2. Volume usé.....	113
IV.3.3.3. Analyses des débris et discussions	114
CONCLUSIONS	123
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	125
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	129
ANNEXE.....	129

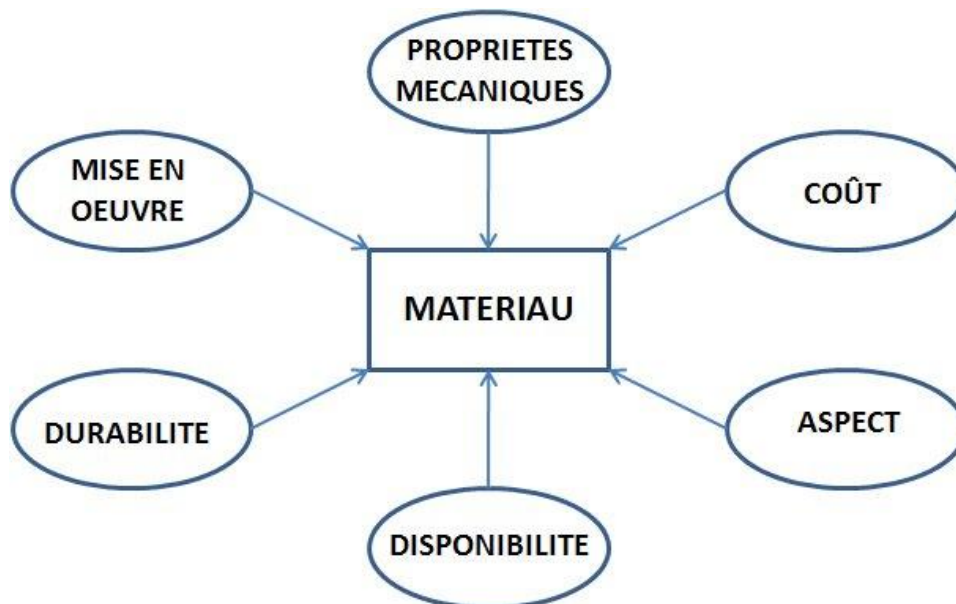
INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La dégradation des surfaces par usure est l'un des phénomènes industriels les plus courant, en dehors de la fatigue et de la corrosion, qui entraînent le remplacement des pièces dans l'industrie mécanique. Ce phénomène est rarement catastrophique, mais il se traduit par une augmentation des pertes par une dégradation de la surface des pièces antagonistes.

Le choix d'un matériau pour la réalisation des pièces est souvent un problème complexe car il doit répondre à de nombreuses exigences qui sont parfois contradictoires. Parmi les diverses propriétés auxquelles le concepteur devra prêter attention, on trouve (sans être exhaustif) :

- les propriétés mécaniques : il s'agit de propriétés massiques (dureté, résilience, limite élastique, résistance à la fatigue, ...) qui vont conditionner le dimensionnement des pièces
- le coût du matériau brut est bien évidemment un critère de première importance
- la facilité de mise en œuvre (mise en forme, usinage, ...) est également un critère important sur le plan économique
- la disponibilité du matériau (ou de ses composants) conditionne l'approvisionnement et peut avoir d'importantes répercussions sur le coût
- la durabilité (résistance à la corrosion, à l'usure, ...) est également un argument économique non négligeable
- l'aspect est probablement le critère le moins important sauf dans quelques cas particuliers (joaillerie, ...)



Dans la très grande majorité des cas, en particulier en construction mécanique, ce sont les propriétés mécaniques massiques qui sont l'argument essentiel pour le choix qui est effectué. Cependant, un même matériau ne peut répondre à toutes les spécificités requises. En ce qui concerne l'aspect et la durabilité, il est alors nécessaire d'avoir recours à des traitements de surface spécifiques. C'est pour répondre aux exigences de fiabilité dans ces domaines qu'ont été développés des traitements ou revêtements susceptibles d'accroître la longévité des pièces.

Le terme « traitement de surface » recouvre en fait un nombre très important de traitements mécaniques, physiques, chimiques ou électrochimiques qui ont pour but d'adapter la surface à

l'utilisation envisagée. On peut faire une synthèse des divers traitements de surface destinés à des applications mécaniques ; ils se classent en quatre grandes catégories :

- Traitements d'origine mécanique ou thermique (galetage, grenailage, trempe superficielle, ...)
- Traitements thermochimiques avec diffusion (traitements haute énergie : induction, faisceau laser, faisceau d'électrons), cémentation, nitruration, carbonitruration, cémentation en caisson, ...)
- Traitements par conversion de la surface (oxydation anodique, phosphatation, chromatisation, ...)
- Traitements par voie humide ou voie sèche (dépôts chalumeau ou plasma, dépôts **PVD** ou **CVD**).

Le travail effectué dans cette thèse a été mené dans le cadre d'une collaboration entre l'Unité de recherche Mécanique Appliquée, Ingénierie et Industrialisation (MA2I) – Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis et le Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés (LaBoMaP) – Arts et Métiers ParisTech Cluny. D'autres laboratoires ont également été impliqués de manière plus ou moins étroite : des équipes du réseau Arts et Métiers ParisTech (LML - Lille, LAMPA - Angers), le LICB - Université de Bourgogne, l'unité Photo-thermique - IPEI Nabeul et le LPVSn – Tunis.

L'objectif de cette recherche est, au travers de l'étude de deux systèmes de revêtements monocouches et multicouches, de mieux comprendre l'effet des conditions opératoires imposées (on compare des systèmes élaborés dans des conditions variables) et de la composition qui en découle.

Après la présente introduction, le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique dans laquelle nous ferons un rappel de certaines notions essentielles en traitement de surface dans le cas général et notamment en traitement PVD (**Physical Vapor Deposition**). Nous détaillerons les différents traitements employés en outre, en traitant les parties relatives aux différents types de revêtements étudiés dans la littérature (monocouches, multicouches et nanocomposites) et qui seront déclinés sous leur aspect : propriétés mécaniques, résistance à l'usure....

Le deuxième chapitre nous permettra de décrire les différentes techniques employées pour réaliser notre travail expérimental : les techniques d'élaboration tout d'abord, puis les méthodes de caractérisation. Les conditions appliquées pour effectuer les dépôts seront précisées. Quant aux techniques de caractérisation, elles permettront de qualifier les dépôts dans des domaines très variés : structure et microstructure, composition, thermique, caractéristiques mécaniques (dureté, adhérence au substrat, résistance à l'usure).

Dans le troisième chapitre, nous aborderons la caractérisation de revêtements monocouches basés sur l'élément chrome (Cr, CrN, CrAlN). Nous nous intéresserons à l'influence des conditions d'élaboration sur les caractéristiques des monocouches. Nous verrons en particulier leur effet sur la composition et les performances de la couche CrAlN. L'ensemble des résultats obtenus, complétés par les données déjà acquises au LaBoMaP, vont nous permettre de choisir les conditions « optimales » que nous retiendrons par la suite afin d'élaborer les multicouches présentant les meilleures performances.

Le quatrième et dernier chapitre sera consacré à l'étude des revêtements multicouches élaborés à partir des monocouches caractérisées précédemment. Nous verrons qu'en fait, pour

chacune des monocouches, la détermination des contraintes internes en fonction de l'épaisseur met en évidence deux états « critiques » qui correspondent respectivement à un maximum et un minimum de contraintes, chacun d'eux pouvant présenter des avantages et des inconvénients pour les performances des multicouches. A la lumière de différentes investigations expérimentales, l'étude des mécanismes d'usure des différents films a été réalisée.

Nous concluons enfin ce mémoire par une synthèse des divers résultats et nous présenterons également quelques perspectives.

CHAPITRE I :
RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Les couches minces sont actuellement utilisées dans de nombreux domaines tels que l'optique (couches antireflets...), l'électronique (transistors, capteurs solaires...), la mécanique (couches résistant à l'érosion ou à l'usure...), la chimie (couches anticorrosion...) et la décoration (bijouterie, lunetterie...).

Cependant, les besoins de l'industrie telle que celle de la coupe par exemple, demandeuse d'outils dotés d'une excellente résistance à l'usure, ont conduit, depuis plusieurs décennies, au développement de couches minces de nitrures de métaux de transition (TiN, CrN...) déposées par procédés physiques en phase vapeur (PVD). Compte tenu des conditions extrêmes auxquelles ils sont soumis, ces dépôts doivent présenter généralement plusieurs caractéristiques bien définies. Dureté et propriétés tribologiques optimisées sont la plupart du temps les premières à considérer en raison de l'application potentielle de ces couches dans le domaine de l'usinage. En outre, ils doivent présenter une bonne tenue à l'oxydation à chaud en raison de l'élévation de température résultant du frottement. Enfin, ils doivent constituer un moyen efficace pour lutter contre la corrosion du substrat, afin de limiter par exemple l'agression d'un éventuel lubrifiant ou la contamination lors d'un stockage en atmosphère industrielle.

Ce chapitre présente tout d'abord des généralités dans le domaine des traitements superficiels. Par la suite, on abordera des parties relatives aux différents types de revêtements étudiés (monocouches et multicouches) et l'on s'intéressera aux propriétés mécaniques, résistance à l'usure, tenue à haute température ; un éclairage particulier sera également donné sur les contraintes internes. Ces thèmes qui apparaissent de manière récurrente dans les publications seront de première importance dans l'interprétation ultérieure de nos résultats.

I.1. LES DEPÔTS

Les traitements de surface ont pour objet de modifier l'apparence d'une surface (décoration, amélioration de l'aspect) ainsi que ses propriétés physiques et/ou chimiques, afin d'apporter une tenue à la corrosion et/ou à l'usure, une amélioration du frottement, une résistance à l'oxydation à chaud ; ils peuvent également favoriser la soudabilité, la conductibilité électrique, modifier les propriétés optiques, assurer un effet de barrière thermique ou d'isolation aux rayonnements ou encore préparer et favoriser l'application d'un autre traitement de surface ultérieur. Ils présentent souvent un apport d'épaisseur relativement faible dépassant rarement le millimètre et pouvant être limité à quelques nanomètres. Ces traitements incluent les préparations de surface par voie chimique (dégraissage, lavage) et par voie mécanique (grenailage, sablage), les dépôts, revêtements et parachèvements. La famille constituée par les divers revêtements est très importante. Elle comprend :

a- Les dépôts par voie humide

- Traitements de conversion (anodisation, phosphatation, chromatisation, ...)
- Dépôts électrolytiques (minces et épais-décoratifs et fonctionnels). La plupart des métaux et alliages peuvent être déposés avec d'éventuelles inclusions de particules
- Dépôts chimiques (nickel-phosphore, cuivre)
- Peintures et vernis (l'importance de ce domaine est toutefois telle qu'il constitue une spécialité à part)
- Procédé sol-gel (élaboration de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution).

b- Les dépôts par voie sèche

- Dépôts par immersion dans les métaux fondus : zinc (galvanisation), étain (étamage), plomb (plombage), ...
- Dépôts par projection thermique de métaux, alliages et céramiques
- Rechargements par soudage
- Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD ; PACVD...)
- Dépôts physiques en phase vapeur (PVD ; EBPVD...)
- L'implantation d'ions
- Application de peintures ou vernis spéciaux.

I.1.1. Les traitements superficiels : généralités

Durant les dernières décennies, les revêtements durs en couches minces (< 10 µm) déposés par méthodes CVD (dépôt chimique en phase vapeur) puis un peu plus tard par méthodes PVD (dépôt physique en phase vapeur) n'ont cessé d'être introduits dans de nombreux secteurs industriels. Les principales étapes de la formation des dépôts sous vide sont bien connues. On compte trois étapes principales dans la formation d'un dépôt en couche mince à partir d'une phase vapeur [1] :

- **Etape n°1** : synthèse ou création de la (ou des) espèce(s) à déposer : afin de mettre un matériau en phase vapeur on peut utiliser des techniques comme l'évaporation, la pulvérisation ou la dissociation des espèces dans un plasma.
- **Etape n°2** : transport de ces espèces de la source vers le substrat : il peut se dérouler sans collision entre atomes et molécules si on est en régime de flux moléculaire (libre parcours moyen important). En revanche, si la pression partielle du matériau et/ou des gaz environnants est assez élevée, il y aura de nombreuses collisions dans la phase vapeur pendant le transport vers le substrat.
- **Etape n°3** : dépôt sur le substrat et croissance de la couche : cette étape prend en compte le dépôt de la couche avec les processus de nucléation et de croissance. Lorsque des atomes arrivent sur une surface, ils perdent leur énergie au profit de cette dernière et se condensent pour former des îlots de nucléation stables. Pendant la condensation, les adatoms ont un degré de mobilité sur la surface qui dépend de leur énergie cinétique et de la force (ainsi que du type d'interaction) entre l'adatom et la surface. Les îlots vont se développer et se rejoindre pour former une couche continue (c'est la coalescence). Les liaisons entre des atomes et des matériaux dissemblables (ceux de la couche et du substrat) peuvent être de différentes natures.

Une fois la coalescence effectuée, on a formation d'une interface. Le type de zone interfaciale dépend de la morphologie de surface du substrat, de la contamination du substrat, des interactions chimiques atomes/surface, de l'énergie des atomes déposés et du comportement de nucléation des atomes déposés.

Cette interface peut être :

- **Mécanique** : accrochage simplement mécanique du matériau de la couche sur une surface rugueuse. Une rugosité importante peut favoriser généralement l'adhérence de la couche,
- **Abrupte** : elle correspond à un changement brutal de composition chimique entre le dépôt et le substrat sur une distance de 2 à 5 Å. Ce type d'interface présente une très faible adhérence car due uniquement aux forces de Van der Waals.
- **Composée** : couche de composition constante, épaisse de plusieurs paramètres de maille et créée par une interaction chimique des matériaux de la couche et du substrat. La formation

d'un nouveau composé peut provoquer des contraintes résiduelles et éventuellement favoriser une formation de fissures à l'interface. Généralement, ce type d'interface présente une bonne adhérence.

- **Diffusée** : diffusion des éléments de la couche dans le substrat et inversement d'où un changement graduel de composition avec formation d'un composé à l'interface
- **De pseudo-diffusion** : interface diffusée entre deux matériaux insolubles.

Quand les îlots se sont rejoints et que la zone inter-faciale prend corps, la couche commence à épaissir, c'est la **croissance**. La façon dont la couche se forme et croît détermine les propriétés de la couche mince finale. Elle est bien souvent influencée par l'état de surface (géométrique et chimique) du substrat.

I.1.1.1. Techniques de dépôt de couches minces

Les techniques de dépôt peuvent être décrites en fonction des trois étapes citées précédemment. On peut donc les classer de la manière suivante :

Dépôt sous vide

Par ailleurs, les principales caractéristiques sont prises en compte pour le choix d'une technique de dépôt sont résumées dans le tableau I.1.1.1, ci dessous :

Tableau I.1.1.1. Caractéristiques principales des méthodes de dépôt sous vide [2]

Caractéristiques	Evaporation	Ion Plating	Pulvérisation	C.V.D.
Production de l'espèce à déposer	Energie thermique	Energie thermique	Transfert de moment	Réaction chimique
Vitesse de dépôt	Jusqu'à 75 µm/mn	Jusqu'à 25 µm/mn	Faible (sauf pour métaux purs)	Moyenne (200 à 2500 Å/mn)
Espèce déposée sous forme de	Atomes et ions	Atomes et ions	Atomes et ions	Atomes
Dépôt sur : <ul style="list-style-type: none"> ▪ Des substrats de formes complexes ▪ dans des trous borgnes de petit diamètre 	Peu recommandée Résultats médiocres	Bons résultats mais épaisseur non uniforme Résultats médiocres	Assez bons résultats mais épaisseur non uniforme Résultats médiocres	Bons résultats Résultats moyens et limités
Dépôt de métaux, alliages, composés réfractaires	oui	oui	oui	oui
Energie des atomes de l'espèce déposée	Faible 0,1 à 0,5 eV	Peut être élevée 1 à 1000 eV (et plus)	Peut être élevée 1 à 100 eV	Peut être élevée en PACVD
Bombardement du substrat puis de la couche par des ions de gaz	Non (sauf assistance par un canon à ions externe)	oui	oui	Possible en PACVD

inerte				
Perturbations introduites à l'interface de croissance	non	oui	oui	oui
Chauffage du substrat par moyens externes	oui	oui ou non	oui ou non	oui en CVD oui ou non en PACVD

Dans un premier temps, il faut vérifier quelle technique pourra synthétiser le matériau que l'on veut déposer. Le chauffage du substrat constitue également un critère important dans le choix de la technique de dépôt. Par ailleurs, connaissant l'état de surface du substrat à revêtir, on ne choisira pas une technique pouvant perturber l'interface de croissance si ce substrat est très rugueux. L'évaporation induisant des perturbations à l'interface de croissance est à proscrire lorsque des substrats rugueux sont à revêtir.

Généralement, le choix d'une technique de dépôt n'est donc pas facile et doit être bien étudié. Outre les paramètres précités, on doit également tenir compte de :

- La vitesse de dépôt désirée,
- Les limites imposées par le substrat (température...),
- L'adhérence du dépôt sur le substrat,
- La géométrie des substrats (de forme complexe ou non),
- La pureté du matériau choisi,
- La préservation de l'environnement,
- La facilité d'approvisionnement du matériau à déposer.

Comme nous l'avons vu précédemment, de nombreuses techniques de dépôts utilisent des plasmas soit pour créer des espèces énergétiques (ions), soit pour dissocier des molécules. Nous allons donc dans ce qui suit décrire de manière succincte ce qu'est un plasma.

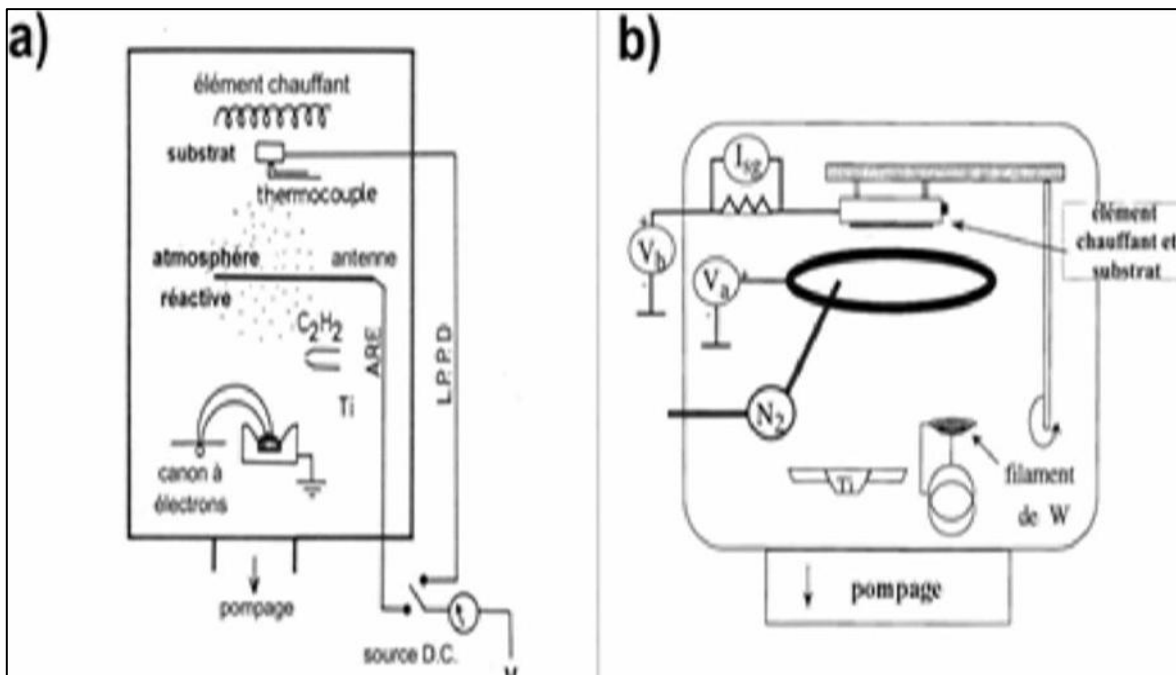
I.1.1.2. Définition d'un plasma

Si l'on fournit une énergie suffisante à un gaz moléculaire, celui-ci va progressivement se dissocier en un gaz atomique à cause des collisions entre particules dont l'énergie cinétique est supérieure à l'énergie de liaison de la molécule [3-5]. A des températures suffisamment élevées, une fraction croissante des atomes aura assez d'énergie cinétique pour dépasser, par collisions, l'énergie de liaison des électrons des couches supérieures et obtenir ainsi un gaz ionisé ou plasma.

Dans le cas de la pulvérisation magnétron, le plasma est obtenu par une décharge électrique dans un gaz entre la cible et un second élément. Le champ électrique accélère les électrons libres à des énergies suffisamment élevées pour ioniser les atomes par collisions. Le champ électrique appliqué transfère plus efficacement de l'énergie aux électrons (légers) qu'aux ions (relativement lourds). La température des électrons est de ce fait plus élevée que celle des ions car le transfert d'énergie thermique des électrons aux particules plus lourdes est lent. Toutefois, pour que le gaz soumis au champ électrique s'ionise, il est nécessaire qu'un certain nombre de conditions (pression, tension de polarisation, distance inter-électrodes,...) soit rempli : ce sont les conditions de Paschen [6].

I.1.1.3. Evaporation

L'évaporation est une technique d'obtention des films qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau. Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. L'évaporation permet l'obtention de films à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de films souvent non stœchiométriques (mais cela dépend toutefois du matériau) et présentant une faible adhésion sur le substrat et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé. Le développement de l'évaporation réactive assistée par plasma (Activated Reactive Evaporation) a permis de pallier ces inconvénients. Dans cette technique la phase vapeur est produite grâce à un faisceau d'électrons et la réactivité est augmentée par la présence d'un plasma réactif. Diverses modifications de cette technique donnent lieu à d'autres procédés PVD, tels que le dépôt par plasma à très basse pression (Low-Pressure Plasma Deposition, LPPD), l'évaporation réactive avec polarisation du substrat (Biased Activated Reactive Evaporation, BARE), etc. La figure I.1.1.3 montre un diagramme schématisé de quelques techniques de dépôt. Les matériaux les plus souvent produits par ces techniques sont les oxydes, carbures et nitrures d'aluminium, de titane et de zirconium [7] avec une excellente pureté.



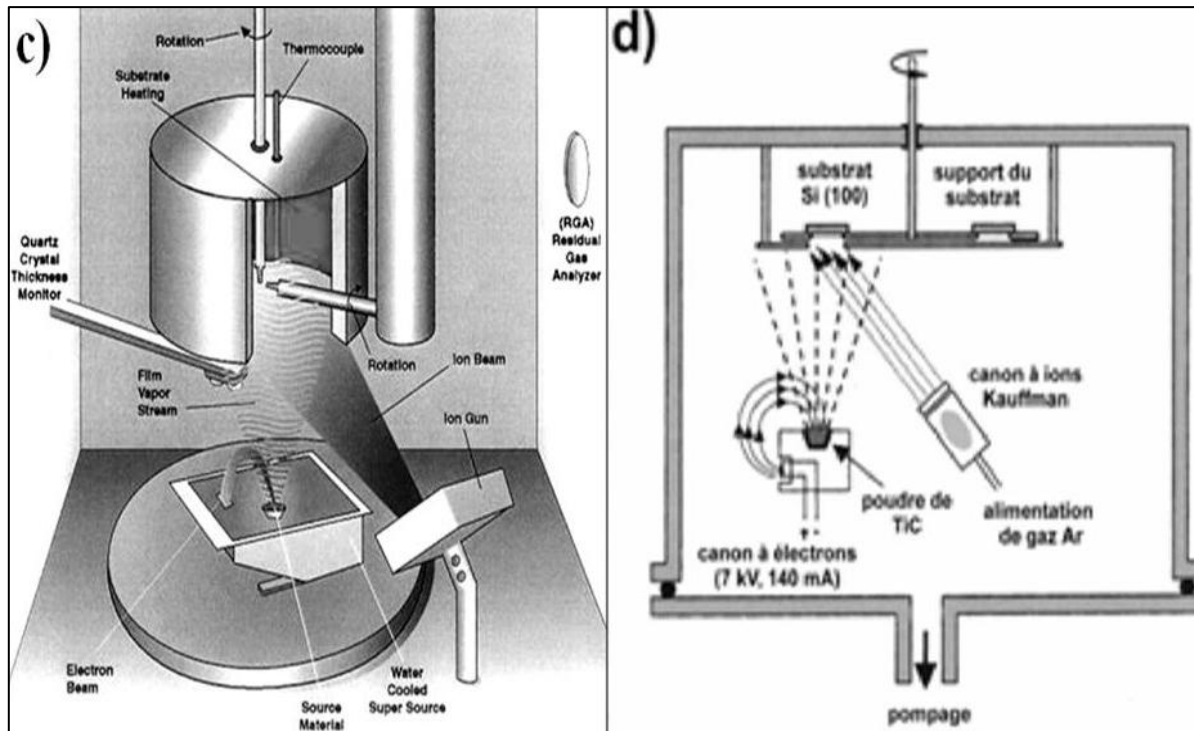


Figure I.1.1.3. Diagrammes schématiques des techniques d'évaporation, a) évaporation réactive (Low Pressure Plasma Deposition/LPPD.) [8], b) évaporation réactive assistée par une anode [9], c) évaporation assistée par un canon à ions [10] et d) évaporation assistée par un canon à ions Kauffman [11]

I.1.1.4. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique qui consiste à bombarder une cible avec des ions de manière à ce que les espèces éjectées de la cible viennent se déposer sur un substrat. Le bombardement a lieu sur la cible qui est placée sur la cathode attirant les ions positifs générés dans un plasma de gaz à basse pression. Pour les films de TiC et de TiN, le plasma est souvent produit avec un gaz neutre (Ar) et un gaz réactif (azote, méthane, propène, etc.). De la même façon que pour l'évaporation, diverses modifications apportées à la pulvérisation cathodique donnent lieu à divers procédés d'élaboration. Ainsi, les techniques de dépôt physique en phase vapeur sont devenues très nombreuses.

La caractéristique la plus intéressante du procédé de dépôt par pulvérisation est son universalité. Comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus physique (transfert moment de l'ion incident vers l'atome de surface lors de la collision), on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques.

La vitesse de dépôt dépend de nombreux facteurs comme la masse atomique du matériau cible ou celle des ions incidents, les liaisons atomiques des atomes constituant la cible, ou bien encore de l'énergie de ces mêmes ions. Pour un métal avec une puissance d'environ 5 W/cm^2 et une pression dans l'enceinte autour de $1,3 \text{ Pa}$, on peut espérer obtenir une vitesse de dépôt de 2 nm/s . La température du substrat dépend essentiellement de la vitesse de dépôt donc de la densité du plasma. Le substrat peut atteindre des températures de l'ordre de 300 à $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Toutefois, pour certains types de dépôts, on peut être amené à chauffer le substrat [1].

Les paramètres de dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

- Les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte,
- La composition des gaz résiduels,

- La puissance appliquée sur la cible,
- La tension de polarisation du porte-substrats,
- La densité de courant,
- La géométrie de l'ensemble,
- La présence ou non de champs magnétiques.

Les ions peuvent provenir soit d'un plasma, soit directement d'une source d'ions (Fig I 1.1.4).

Parmi les applications types de la pulvérisation aux dépôts de couches minces, on peut citer :

- Les métallisations pour la production de semi-conducteurs,
- Les couches transparentes conductrices pour les écrans électroluminescents,
- Les résistances à couches minces,
- Les couches optiques à longue durée de vie telles que les miroirs pour gyroscopes à lasers,
- Les couches dures pour les outils,
- Les dépôts en continu sur des rouleaux de films plastiques pour des applications architecturales (contrôles thermiques, maisons solaires, ...).

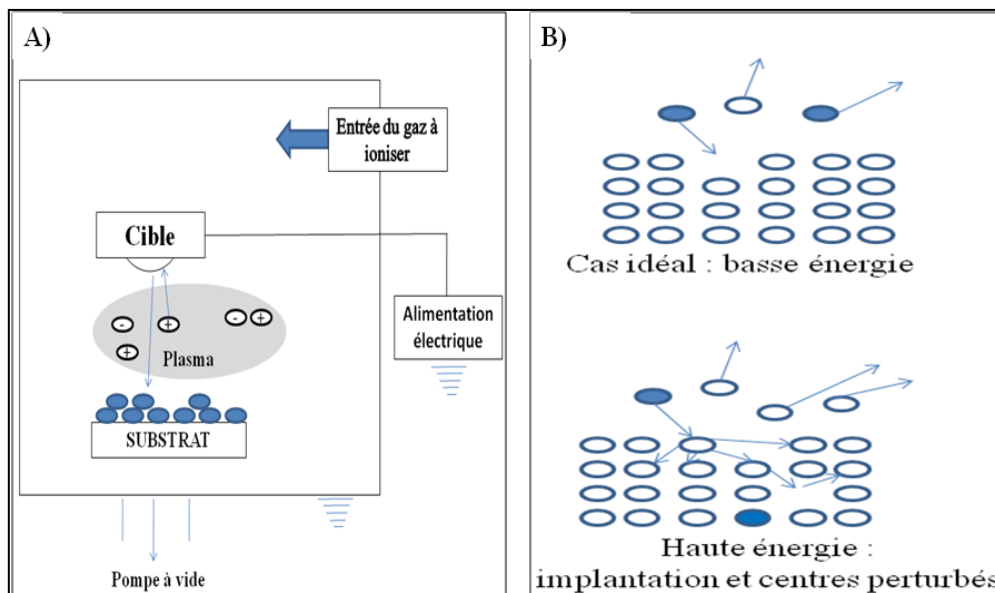


Figure I 1.1.4. A/ Principe de la pulvérisation cathodique -B/ Illustration des interactions ion/solide à basse et haute énergie [1]

I.1.1.5. Pulvérisation magnétron

Un cas particulier est la pulvérisation cathodique magnétron ; elle présente de très nombreux avantages décrits dans la littérature [1,12] parmi lesquels on peut retenir :

- La reproductibilité des dépôts, ce qui explique le très grand succès de cette technique dans le milieu industriel,
- L'obtention de couches très uniformes par leur aspect et leur adhérence, car cette technique évite les problèmes tels que les gouttelettes et les projections,
- Des rapports atomiques dans les couches voisins de ceux de la cible.

La cathode magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation triode classique qui permet notamment de s'affranchir du filament chaud de W. Ce perfectionnement résulte de la combinaison d'un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique créé par la cathode, c'est-à-dire parallèle à la cible [12].

L'effet magnétron consiste en une décharge DC ou RF entretenue par des électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Les nouvelles tendances en procédés magnétrons consistent en l'emploi de magnétrons déséquilibrés [13] et à cathode rotative [14]. Avec des magnétrons améliorés, des lignes de champ plus importantes et donc des champs magnétiques mieux répartis sur toute la surface de la cible ou en faisant bouger la cible/aux champs magnétiques, un gain économique est obtenu sur l'usure des cibles, car nos cathodes ne sont usées qu'à 20 % alors qu'aujourd'hui on peut user jusqu'à plus de 60% d'une cible, d'où un gain économique en consommable non négligeable.

Par ailleurs, pour un même volume de la chambre de pulvérisation, la pression de travail étant plus faible en pulvérisation magnétron, cela permet de consommer beaucoup moins de gaz. Ces dernières années des améliorations ont été réalisées sur ce procédé en incluant une source plasma par microondes.

I.1.2. Cas particuliers des dépôts : les différents types

I.1.2.1. Rappels

En général, les revêtements durs peuvent être subdivisés en deux groupes : les revêtements possédant une dureté < 40 GPa et les revêtements super durs avec des duretés > 40 GPa. Par comparaison au très grand nombre de revêtements existants, ils ne sont que quelques uns à présenter ces propriétés de « super dureté » : le nitrure de bore cubique (c-BN) (60 GPa), le carbone amorphe (DLC), le nitrure de carbone amorphe (a-CN_x) et le diamant polycristallin (PCD). Ces propriétés de dureté sont en étroite relation avec les conditions d'élaboration. Cependant ces revêtements super durs sont instables thermodynamiquement et connaissent une limitation d'utilisation dans plusieurs applications. Pour l'instant, du fait de la haute affinité que possède le carbone pour le fer, l'application des outils de coupe revêtus diamant est limitée à l'usinage de l'aluminium et de ses alliages ou à l'usinage du bois. L'application des revêtements c-BN trouve des problèmes similaires lors de l'usinage des aciers dus à la dissolution chimique du bore dans le fer [15].

Les revêtements à base de nitrures des métaux de transition (Ti, Cr, V, Nb...) élaborés par PVD sont renommés pour augmenter la durée de vie des outils de coupe et ont donc naturellement connu un rapide essor industriel. Leurs propriétés tribologiques ont fait l'objet de nombreuses études. La première raison du développement des dépôts à base de nitrures est le durcissement superficiel engendré par cette couche mince. Les auteurs s'accordent sur des valeurs de dureté de l'ordre de 25 GPa pour le TiN [16-22], valeur plus élevée que pour CrN qui est plus « tendre » avec une dureté variant entre 18 et 23 GPa selon les conditions de dépôts [22-26].

Directement reliée à la morphologie du dépôt, la dureté varie avec les conditions d'élaboration. Le nitrure de titane TiN est le premier des revêtements PVD industriels [27]. Il a fait l'objet de nombreuses études depuis le début des années 80. Ses propriétés particulières ont conduit à son application comme couche anti-usure sur les outils de coupe [27], comme barrière de diffusion dans la technologie des circuits intégrés [28] et comme substitut de l'or dans la joaillerie. En raison de son efficacité dans différentes applications industrielles, TiN reste à ce jour le revêtement le plus utilisé. Il présente 90 % du marché des revêtements durs [29]. Lors d'une étude comparative menée par Rodriguez *et al.* [29] il s'avère que le TiN déposé par méthode PVD (évaporation par arc) possède la valeur de dureté la plus élevée comparée au CrN et ZrN déposés par la même technique. De par sa haute dureté, le TiN est

un bon candidat à l'augmentation de la résistance à l'usure des outils de coupe et des composantes sollicitées en usure. Les résultats obtenus par un test de *pion sur plan*, qui consiste à faire tourner, sur une charge connue, une bille (généralement en alumine) en contact avec la surface revêtue, montrent que TiN permet d'améliorer la tenue à l'abrasion d'une pièce revêtue d'un facteur trois à quatre par rapport au substrat seul [16]. Cependant, la présence de contraintes compressives au voisinage de l'interface substrat/revêtement conduit souvent à une mauvaise adhérence du dépôt [16, 18, 30, 31], qui peut être significativement améliorée en intercalant une couche de titane métallique entre le substrat et TiN [18]. En outre, cette sous-couche métallique permet d'améliorer la tenue à la corrosion [32, 33].

En contrepartie, l'utilisation du nitrure de chrome CrN est répandue dans de nombreuses applications industrielles où il est nécessaire d'avoir un revêtement qui possède une bonne protection contre l'usure adhésive et corrosive. Généralement ce matériau est employé pour revêtir les moules pour injection plastique et les matrices pour le formage des métaux [34, 35]. De récentes études indiquent que le CrN possède une haute résistance à l'oxydation, un faible coefficient de frottement et une haute ténacité [36]. Bien que ce revêtement présente une dureté inférieure à la majorité des revêtements durs, Rodriguez *et al.* [29] ont montré que le CrN comparé à TiCN, TiN, ZrN et AlTiN possède la vitesse d'usure la plus faible lors de tests effectués par Calowear® avec une bille en acier 100Cr6. Par ailleurs, ces dernières années, CrN attire de plus en plus l'attention des chercheurs pour son application contre l'usure et la corrosion des outils de coupe. On trouve aujourd'hui sur le marché des outils revêtus de CrN [35].

Quand à TiC, il montre des propriétés similaires au TiN sauf en termes de coefficient tribologique [37]. Le BN a prouvé sa capacité à augmenter la durée de vie de certains composants exposés à des environnements corrosifs utilisés en industrie de polymères [38]. Le nitrure d'aluminium AlN a été développé vers la fin des années 1960 par CVD. Ce revêtement possède une bonne stabilité thermique et chimique, une grande résistivité électrique et un grand gap optique (6 eV). Les couches minces d'AlN sont des candidats pour des applications plus larges, comme la passivation des circuits électroniques ou la résistance à la corrosion. Inoue *et al.* [39] suggèrent qu'une couche de nitrure d'aluminium ($\approx 25\%$ at. d' N_2) possédant un gradient de composition (passant de l'Al à AlN) peut avoir une plus grande conductivité thermique comparée à une monocouche d'Al ou d'AlN pur et est sujette à de moindres contraintes thermiques [40].

Un autre dépôt dur, ZrN, est utilisé comme revêtement pour la coupe des matériaux non ferreux tels que les alliages d'aluminium et de nickel [29]. Enfin, le nitrure de bore cubique c-BN, cité précédemment, est un revêtement super dur. Une récente étude menée par Keuncke *et al.* [41] montre que la valeur de dureté de ce revêtement mesurée par nanoindentation est de 65 GPa et que sa vitesse d'usure abrasive est clairement inférieure à celle de TiN.

I.1.2.2. Les revêtements durs à plusieurs composés à base de nitrures

Dans un matériau polycristallin, la limite d'endurance augmente quand la taille des grains diminue (loi de Hall-Petch). Cependant, si le diamètre des grains franchit une valeur critique trop faible, cette loi n'est plus vérifiée. En effet, si la taille des grains devient très faible, le volume des joints de grains n'est plus négligeable et contient alors un nombre d'atomes de même ordre de grandeur que les grains eux-mêmes. Les phénomènes physiques qui se déroulent dans l'espace inter-granulaire deviennent prédominants et régissent le comportement tribologique macroscopique de la pièce [42]. Ainsi si la taille des grains est

inférieure à une valeur critique, la limite de rupture diminue par un phénomène de glissement des grains les uns par rapport aux autres. C'est ce concept qui a conduit à l'élaboration des nano-composites par dispersion d'une phase nanocristalline nanométrique dans une matrice amorphe. Ces dépôts sont obtenus avec des composés présentant une faible miscibilité à l'état solide [43], comme, par exemple, en utilisant deux composés de nature très différentes, l'un à caractère métallique, l'autre covalent. De nombreux travaux portent sur les systèmes TiAlN et TiCN [29,37] utilisés généralement en usinage à grande vitesse, Zr-BN, TiN-BN, TiN/TiAlN [44- 55] et TiN-Si₃N₄ ou TiN-SiN_x [55 - 59], ces derniers étant les plus souvent élaborés par CVD plutôt que par PVD. Les différents nano-composites trouvés dans la littérature sont en général des revêtements super durs. Ainsi, c'est le cas de dépôts nc-TiN/a-BN (nanocristaux de TiN dans une matrice amorphe de BN) le plus souvent d'une dureté de 50 ± 15 GPa [49- 51, 52, 53], cependant lorsque le revêtement est élaboré à partir de TiB₂, la dureté peut être inférieure à 30 GPa [54,55]. Une équipe allemande a récemment publié des valeurs de dureté de l'ordre de celles du diamant (100 GPa) [44,46, 56] et une autre équipe a trouvé des valeurs de dureté des multicouches (Ti,Al)N/(Ti,Si)N supérieure à 50 GPa [45]. Ces revêtements sont composés de TiN/Si₃N₄ ou TiN/SiN_x élaborés par CVD dont le durcissement ne se maintient cependant pas dans le temps.

Le TiCN est surtout approprié pour réduire l'usure abrasive des arêtes de coupe des outils [29]. TiAlN présente une dureté supérieure à celle de TiN et ceci améliore considérablement la résistance à l'usure abrasive. Les revêtements élaborés à partir du système Ti-B-N ont une tenue à l'usure par rapport au substrat seul qui peut être améliorée d'un facteur de 200 % [57] selon la dureté de la matrice. Ainsi, d'après Axen *et al.* [58] la dispersion de 30 % (en volume) de particules dures dans une matrice plus molle entraîne une augmentation de la résistance à l'usure de 130 % (par rapport à la matrice seule) si la matrice a une dureté de 380 HV₂₀ (≈ 3,8 GPa) et de 260 % si la matrice a une dureté de 1130 HV₂₀ (≈ 11,3 GPa). Les revêtements multicomposés ont pour vocation d'augmenter la durée de vie des outils de coupe notamment pour des applications d'usinage. Les températures au niveau des arêtes de l'outil peuvent atteindre plusieurs centaines de degrés et la stabilité thermique du revêtement est donc une caractéristique fondamentale à déterminer. Quel que soit le matériau considéré, il existe une température critique T_c au-delà de laquelle il devient instable et où les grains commencent à grossir. C'est le phénomène de *recristallisation*. Cette croissance des cristallites conduit à la perte du caractère nano-composite qui s'accompagne d'une baisse des propriétés initiales des revêtements (dureté, résistance à l'usure...). A ce phénomène de recristallisation s'ajoute de surcroît celui des dommages causés par l'oxydation à haute température. D'après Héau *et al.* [59], la recristallisation de TiN débute vers 477 °C, tandis que pour le nc-TiBN, elle se produit vers 927 °C. Cette dernière valeur de température, tout comme l'effet bénéfique du bore, sont confirmés par Mayrhofer *et al.* [60]. Une bonne stabilité thermique est aussi observée pour le bore associé à CrN dans le système (Cr, B) N [61]. Le TiAlN possède une température d'oxydation supérieure de 200 °C à celle de TiN grâce au fait qu'à haute température [29], TiN s'oxyde (formation de TiO₂ qui fragilise le revêtement) alors que dans la matrice de TiAlN se forme de l'alumine Al₂O₃ qui joue le rôle de barrière thermique et de diffusion [62]. Dans le processus de perçage, les forets revêtus TiAlN ont une durée de vie de 3 à 4 fois plus grande que celle des forets revêtus TiN. Ces avantages sont dus aux excellentes propriétés thermo-physiques, tribologiques et mécaniques que possède ce revêtement. Il a également été montré que l'addition d'une faible quantité de Cr et Y procure une amélioration de la résistance à l'usure spécialement à haute température de TiAlN [63]. En effet, Yamamoto *et al.* [64] ont observé que la température d'oxydation de (Ti, Cr, Al) N est de 1000 °C tandis que celle de TiAlN est de 850 °C. Une comparaison des deux revêtements sur outils carbures a été effectuée en fraisage grande vitesse d'acier moulé

(AISI H13) et il en a résulté que le (Ti, Cr, Al) N permet une usure plus faible de l'outil après 70 m d'usinage comparé au TiAlN après 50 m (seuil de fin de vie de l'outil). Merl *et al.* [65] ont étudié la corrosion électrochimique du carbonitride de chrome Cr-(C, N) et de CrN appliqués sur acier et ont montré que Cr-(C, N) permet d'améliorer la résistance à la corrosion de 2 à 6 fois alors que CrN permet une amélioration de 2 fois seulement. De plus, de la même façon, la résistance à l'oxydation de CrTiN est meilleure que celle des monocouches de TiN et CrN [62]. Une étude comparative entre le CrTiN, un super-réseau TiN/NbN et un super-réseau de carbone composite appliqués sur des poinçons en SKH51 et testés en estampage montre que le CrTiN augmente significativement la durée de vie des poinçons (de 3 à 4 fois) et qu'il se comporte dans cette application beaucoup mieux que les autres revêtements. Ceci est sans doute dû à sa haute dureté, une bonne adhérence et son faible coefficient de frottement [66] (Fig I.1.2.2).

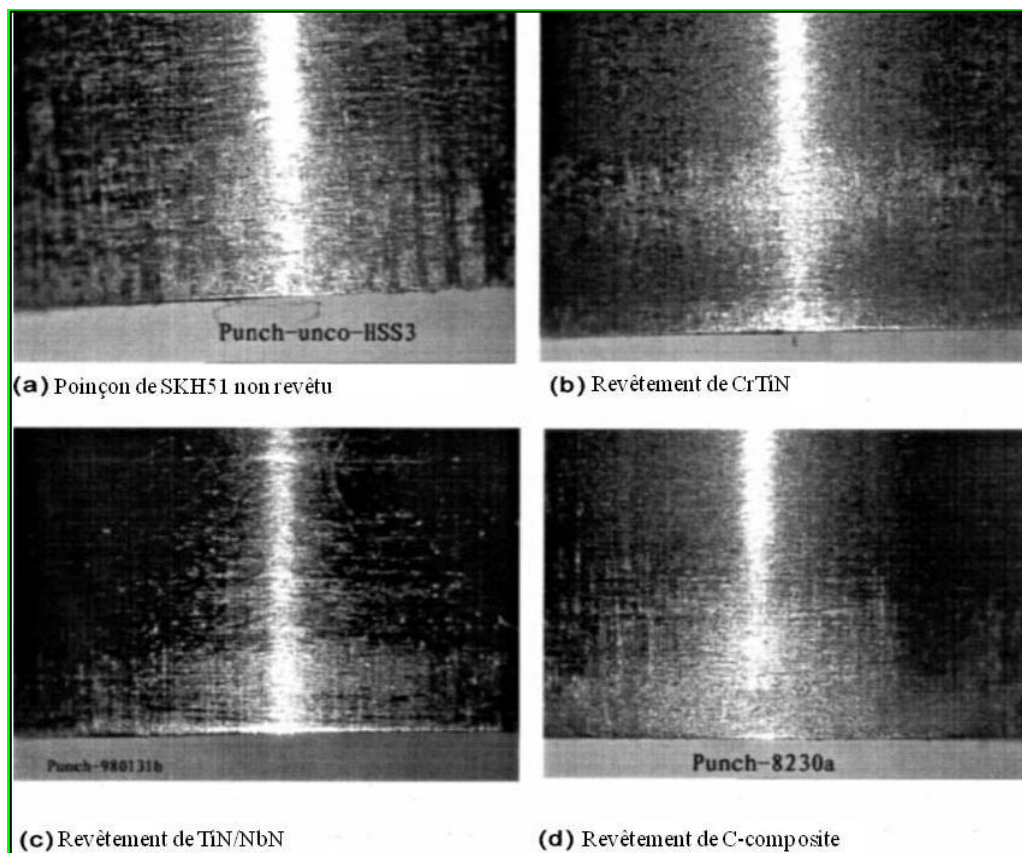


Figure I.1.2.2. Micrographies de flanc de poinçons de 1 mm de diamètre revêtus avec différents films après 5000 coups

Des mesures de nanoindentation montrent que le CrWN et le CrNbN possèdent des valeurs de dureté respectivement de 27 et 24,5 GPa [36]. Lors d'une autre étude, CrVN semble montrer le plus faible coefficient de frottement et le plus faible volume d'usure comparé à CrN et CrAlN [39].

I.2. DEPOTS DURS

Les revêtements monocouches à base de nitrures ont été appliqués avec succès comme revêtements résistants à l'usure au cours des trente dernières années et ont fait preuve de leur

efficacité notamment pour des applications telles que la protection des matériaux pour outils au cours de l'usinage à sec à grande vitesse [67-70].

Au cours de ces dernières années, des revêtements multicouches ont également été développés afin de compenser les lacunes des propriétés des couches minces individuelles pour des applications spécifiques. On peut citer comme exemple l'utilisation des multicouches fondées sur CrN, TiN et VN ; elle a conduit à des revêtements de surface « super-durs », très efficaces pour résister à l'abrasion de surface, mais qui présentent également des propriétés tribologiques leur permettant d'avoir un comportement très acceptable vis-à-vis du frottement [71-73]. Cette technologie a été appliquée aux substrats γ -TiAl dans un effort pour introduire l'alliage dans des environnements actuellement exclus en raison d'oxydation et de son comportement tribologique. Un nouveau système basé sur une structure multicouche CrAlYN/CrN a été développé et appliqué aux substrats γ -TiAl [74]. Ces revêtements ont été trouvés pour offrir une amélioration significative dans la protection de l'oxydation à des températures jusqu'à 750 C° [75].

Jusqu'à présent une large diversité de revêtements durs est disponible commercialement. La grande majorité des dépôts appliqués sont basés sur TiN, TiC, TiCN, TiAlN, CrAlN, CrN, Al₂O₃, etc. et leurs combinaisons ainsi que quelques revêtements avec des propriétés de lubrification comme des films de MoS₂ (Hauert *et al.* [76]). Indépendamment du caractère structural du revêtement, trois principales zones peuvent être mises en évidence (Burakowski *et al.* [77]) :

- Couche externe : responsable à l'intérieur de l'aire de contact de l'interaction avec l'environnement (matériau antagoniste, lubrifiant, atmosphère environnante)
- Couche intermédiaire : assure les propriétés comme la dureté, solidité et résistance à la fissuration
- Couche interne : elle est responsable de l'interaction à l'interface substrat/revêtement.

Les dépôts peuvent être classés de différentes façons en tenant compte: (a) du nombre de composés ou de phases, (b) de la composition (uniforme ou non) des composés et des phases, (c) du nombre de couches simples qui les constituent.

1.2.1. Revêtements monocouches

Parmi les différents types de revêtements monocouches qui peuvent être élaborés et qui sont cités dans la littérature, on trouve les revêtements suivants :

- *Simple*s : ils se composent d'une seule phase. Il peut s'agir d'un métal, d'un composé d'insertion (solution solide) ou d'un composé défini [78, 79].
- *Multiphasés* : mélange plus ou moins intime de deux phases distinctes (par exemple TiN/Ti₂N). Les composites constituent un cas particulier de ce type de revêtement.
- *Composites* : variante du revêtement multiphasés. Différents résultats seront obtenus en fonction de la distribution des phases qui n'est plus aléatoire mais plus ou moins régulière.
- *Superréseaux* : ce type de revêtement est composé de couches successives de deux matériaux, par exemple TiN et NbN. La période λ est définie comme étant l'épaisseur de chaque couche. Ces dépôts sont caractérisés par des périodes qui peuvent être inférieures à 5 nanomètres, ils doivent avoir des paramètres de maille proches mais des modules d'Young très différents et présentent généralement de très bonnes propriétés mécaniques et tribologiques [15].

- *A gradient de fonctionnalité* : dans ces revêtements un gradient de propriétés particulières du matériau est réalisé par un changement continu de composition chimique [76] (exemple TiN/Ti(C, N)/TiC).

Les bonnes propriétés mécaniques des revêtements exigent souvent une haute dureté, une ténacité élevée, un faible coefficient de frottement, une bonne adhésion et une bonne stabilité chimique et thermique. Parmi toutes ces propriétés, la dureté est considérée comme étant la plus importante dans les revêtements industriels et particulièrement pour des applications tribologiques.

Morphologie

La plupart des dépôts issus de la voie PVD, notamment TiN et CrN, sont connus pour développer une structure colonnaire et ainsi très texturés. Autrement dit, au cours de leur élaboration, les atomes qui les constituent s'empilent de manière à constituer un réseau cristallin orienté dans une direction donnée de l'espace. Dans le cas des dépôts monocouches, c'est l'orientation $\langle 111 \rangle$ qui est le plus souvent rencontrée [80-86], mais les orientations dans les directions préférentielles $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$ sont également rapportées [87-89]. En outre, la texture est fortement influencée par les conditions de dépôts (procédé d'élaboration, température, pression des gaz, tension de polarisation, ...) [89-92]. La cause d'une orientation privilégiée et du type de texture rencontré est restée inexplicite jusqu'aux travaux de Pelleg *et al.* [93] qui ont interprété l'orientation cristallographique des revêtements PVD sur la base d'une compétition entre l'énergie de surface et les contraintes résiduelles. Ces auteurs concluent que si les contraintes internes sont trop importantes, ce sont elles qui contrôlent l'organisation cristalline du dépôt en croissance et celui-ci s'orientera dans la direction $\langle 111 \rangle$ [94-96]. Dans le cas contraire, c'est l'énergie de surface qui la gouverne et le dépôt adopte alors une structure $\langle 100 \rangle$. Sur la base de ce concept, les textures $\langle 111 \rangle$, souvent rencontrées dans la littérature, traduisent la présence de contraintes résiduelles fortes au sein des dépôts [97-99].

Propriétés mécaniques et tribologiques

Les revêtements durs à base de nitrures de métaux de transition (Ti, Cr, V, Nb...) élaborés par PVD sont renommés pour augmenter la durée de vie des outils de coupe et ont donc naturellement connu un rapide essor industriel. Leurs propriétés tribologiques ont fait l'objet de nombreuses études. Les références citées dans ce paragraphe sont par conséquent loin d'être exhaustives.

a. Dureté

L'objectif principal du développement des dépôts à base de nitrures est le durcissement superficiel obtenu grâce à ces revêtements.

b. Résistance à l'usure

Suivant le type d'usure étudié, différents protocoles sont évoqués pour caractériser la résistance des revêtements ; on peut en particulier citer les tests :

- Pion sur plan,
- Fretting,
- Frottement alternatif.

Dans tout les cas, l'usure est quantifiée par la quantité de matière usée rapportée à la charge appliquée et à la distance parcourue ($\text{mm}^3/\text{N.m}$) : c'est le taux d'usure. Ces tests précédemment cités caractérisent donc la durée de vie des matériaux. Ils permettent

également, à travers une analyse des traces laissées sur l'échantillon, de déterminer les mécanismes d'usure.

A titre indicatif, des résultats obtenus sur le revêtement TiN, montrent une amélioration de la tenue à l'abrasion d'une pièce revêtue d'un facteur trois à quatre par rapport au substrat seul [80]. Plus récemment, Fouvry *et al.* [100] ainsi que Chen *et al.* [101], dans le cas du fretting, ont suivi l'évolution du volume de matériau usé avec l'énergie dissipée lors du contact par frottement afin de quantifier la résistance à l'usure des dépôts. Ils ont ainsi pu constater que cette méthode est plus discriminante que le simple calcul du taux d'usure et conduit à une moindre dispersion.

c. Coefficient de frottement

L'emploi de films ternaires (CrAlN, CrVN, ZrVN, CrMoN...) de type PVD offre de nouvelles perspectives pour des applications tribologiques. En effet, ce type de revêtements présente non seulement une résistance accrue à l'usure mais aussi un coefficient de frottement suffisamment faible qui permettra de travailler sans lubrification.

Beaucoup de revêtements PVD (TiN, TiAlN, CrAlN...) sont bien connus pour leur oxydation rapide dès que la température dépasse 500 C° [81, 82, 84]. Sous l'effet de l'augmentation de la température au cours du frottement, TiAlN et TiN s'oxydent respectivement en Al₂O₃ et TiO₂ moins résistants à l'abrasion et qui sont progressivement usés. Sous certaines conditions, pour une hygrométrie particulière, les oxydes de titane TiO₂ et d'aluminium Al₂O₃ formés peuvent agir comme des lubrifiants qui réduisent le coefficient de frottement [81, 83, 101, 102]. C'est le phénomène d'*autolubrification*. Les débris (troisième corps) formés restent piégés dans la rayure [83] et réduisent le coefficient de frottement. L'autolubrification (troisième corps) n'apparaît en général que dans des conditions d'usure suffisamment douces, permettant de régénérer continûment l'oxyde formé. Elle est ainsi surtout évoquée dans le cas de l'usure par fretting.

I.2.2. Revêtements multicouches

Depuis une dizaine d'années, différents systèmes stratifiés élaborés par PVD (TiN/CrN, TiN/NbN, TiN/AlN, TiN/TaN, TiN/VN, TiAlCN/VCN...) sont apparus dans la littérature [81-85]. Ces revêtements sont composés de couches successives de deux matériaux, par exemple de TiN et CrN. Le nombre de couches peut être restreint mais on peut également élaborer des films contenant un nombre élevé de couches successives. La période λ est définie comme étant l'épaisseur d'un type de revêtement. Plus récemment, une nouvelle génération de tels revêtements, nommés super-réseaux a vu le jour. Ces dépôts sont caractérisés par des périodes qui peuvent être inférieures à 5 nanomètres et qui présentent des propriétés améliorées par rapport à celles des couches individuelles. Les revêtements multicouches sont classés en deux catégories :

- *Ordinaires* : quelques (toujours 3 ou 4) monocouches simples déposées l'une sur l'autre avec une séquence bien définie. Dans les multicouches industrielles chaque sous-couche assure différentes propriétés ; en extrême surface: frottement réduit et éventuellement anti-corrosion ; une ou plusieurs couches intermédiaires : dureté, solidité ; couche interne : adhérence. Comme exemple on peut citer un revêtement Al₂O₃/TiN/ TiC.
- *Modulés* : composés d'un large nombre de couches minces. Le revêtement est composé de matériaux de structures différentes. Dans ce cas la dureté totale peut présenter une augmentation de 20 % par rapport à la phase la plus dure (exemple TiC/TiB₂) [103].

La nécessité d'élaborer de nouveaux matériaux susceptibles d'être soumis à de fortes sollicitations thermiques, mécaniques ou chimiques contraint à la recherche de nouvelles solutions efficaces. Désormais, dans cette perspective, les matériaux à gradient de fonctionnalité et les revêtements multicouches semblent présenter le potentiel le plus élevé pour satisfaire à des besoins multiples. Les mécanismes spécifiques d'usure des couches du revêtement sont liés uniquement à sa structure (Fig I.2.2a). Les microfissurations générées sur la partie de la couche en extrême surface changent de direction de propagation lorsque l'interface entre les différentes sous-couches est atteinte. Ce phénomène augmente significativement la résistance à l'usure du revêtement multicouche en comparaison avec un revêtement monocouche.

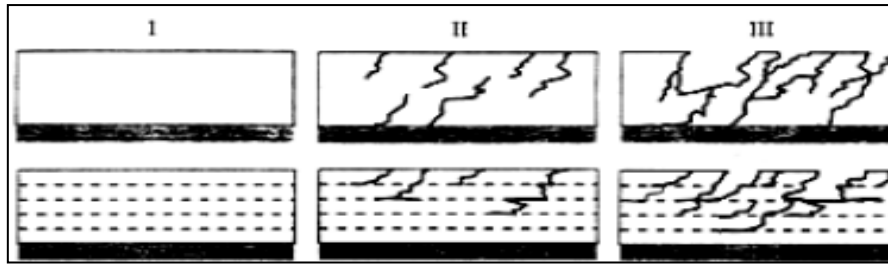


Figure I.2.2a. Etapes successives de la destruction mécanique du revêtement multicouche et monocouche :
 I) Etat initial, II) Propagation des fissures, III) Ecaillage [104]

D'une manière générale, le nombre conséquent de travaux publiés [104-107] met en évidence tout l'intérêt de l'emploi de revêtements multicouches pour remplacer les dépôts monocouches classiquement utilisés dans l'industrie mécanique. Cette nouvelle génération de revêtements possède des propriétés améliorées, en termes de dureté, de résistance à l'usure et à la corrosion.

Concernant ce type de revêtements, les avis des auteurs divergent toutefois sur les causes du durcissement engendré par l'emploi d'une structure stratifiée, ainsi que le rôle des interfaces présentes et de nombreuses justifications sont proposées. Certains soulignent l'influence de la texture des dépôts et son influence sur leur dureté [108, 109]. D'autres ont prouvé que l'adhérence est meilleure en cas de continuité dans la composition et dans les propriétés mécaniques du revêtement et du substrat. Autre aspect, les interfaces jouent également un rôle thermique important. L'interface est une couche de transition hétérogène, siège de défauts, dislocations, lacunes et composés d'inter-diffusion. Elle provoque la diminution des propriétés de conductivité. Il semble par ailleurs que la texture soit aussi la conséquence de la présence de contraintes résiduelles intenses au sein des dépôts [110, 111]. En terme de résistance à la corrosion, le caractère cathodique des dépôts PVD (monocouches ou multicouches) montre qu'il est nécessaire de diminuer leur porosité. Or, de par leur structure le plus souvent colonnaire, ils présentent un taux de défauts non négligeable. C'est pourquoi, les auteurs attribuent l'amélioration des propriétés anticorrosion des dépôts multicouches à une diminution de la porosité dans une direction transversale par la structure stratifiée [112].

Morphologie

Malgré le fait qu'aucune étude concrète de l'influence du procédé d'élaboration sur la texture des dépôts n'ait été trouvée dans la littérature, il paraît vraisemblable que la technologie utilisée soit intimement liée à l'orientation des revêtements. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, l'orientation préférentielle des couches est également liée à l'intensité des contraintes résiduelles [93], ces dernières étant variables avec le procédé et les paramètres d'élaboration imposés au système.

Propriétés mécaniques et tribologiques

a. Dureté

Dans la plupart des articles publiés dans les revues scientifiques, quel que soit le système considéré, les revêtements multicouches se distinguent généralement par une dureté bien supérieure à celle de chacun des matériaux qui les constituent. A titre d'exemple, pour un super-réseau TiN/NbN de période 10 nm, Musil [94] fait état d'une dureté de 50 GPa, très supérieure à celle de TiN (25 GPa) ou NbN (14 GPa). Plusieurs explications de ce changement de dureté ont été envisagées et sont résumées dans les paragraphes suivants.

Effet de Hall-Petch

Il est basé sur la loi classique de Hall-Petch :

$$\sigma_c = \sigma_0 + K \sqrt{d} \quad (1)$$

qui indique la contrainte critique à partir de laquelle la déformation quitte le domaine élastique ; σ_0 et K sont des constantes dépendant pour un matériau de la température [113]. La dureté H d'un matériau est usuellement approximée par $H \approx 3 \sigma_c$, elle augmente donc si la taille des grains diminue. Cette formule a initialement été établie sur le principe d'un mécanisme d'empilement de dislocations aux joints de grains et l'a été à partir d'autres mécanismes lorsque la taille des cristallites diminue.

Par ailleurs, pour une valeur limite de la période λ de l'ordre de 7 nm, une diminution de la dureté est constatée [114]. Ce phénomène, s'appelle effet de *Hall-Petch inverse* et est observé pour tous types de matériaux, notamment métalliques, qui ont une taille de grains inférieure à 10 ou 20 nm [115]. Ce phénomène s'explique par le fait que la création de dislocations dans les monocristaux est difficile et si certaines arrivent à se former, leur propagation est gênée par une trop grande densité de joints de grains (ou interfaces dans le cas d'un super réseau). De ce fait, la déformation-rupture est gouvernée par un glissement des cristaux les uns par rapport aux autres.

Effet des variations du module d'élasticité

Cette théorie a été développée, sous forme d'une équation dans le cas d'un revêtement super-réseau pour la première fois en 1994 par Chu *et al.* [116], puis reprise par Yang *et al.* [117] dans le cas d'un système TiN/CrN. Ils ont démontré que le durcissement maximal d'un super-réseau est donné par l'équation suivante :

$$H_{max} - H_A = \frac{2 \mu_1 \mu_2 \sin^2 \theta}{\mu_1 + \mu_2} \quad (2)$$

où H_A est la dureté de la couche la plus tendre, θ l'angle entre le plan de glissement des dislocations et le plan des couches, μ_1 la différence entre les modules de cisaillement de chacune des couches et m le facteur de Taylor (coefficient déterminé à partir de l'orientation de la texture cristallographique du revêtement) [117].

Effet des contraintes internes

L'étude des contraintes internes des revêtements au niveau de l'interface substrat/revêtement est importante dans la mesure où les sollicitations imposées aux premières couches d'atomes du revêtement pendant l'élaboration affectent grandement la croissance des couches suivantes. Les contraintes internes totales se décomposent en plusieurs termes [118-121].

$$\sigma_{int} = \sigma_g + \sigma_t \quad (3)$$

Une contrainte σ_t due à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et le revêtement et une contrainte σ_g liée au processus de croissance dont la valeur est fortement dépendante du type de technologie PVD utilisée et des paramètres de dépôt (Fig I.2.2b) [122]. La contrainte thermique σ_t s'exprime principalement au voisinage de l'interface substrat/revêtement puis se relaxe progressivement au sein du dépôt.

Lorsque les couches sont épitaxiales, leur cohérence entraîne un champ de contraintes alternatif au sein du revêtement. En effet, une couche (celle de plus petit paramètre de maille) est soumise à une contrainte en tension imposée par les deux couches qui l'entourent, tandis que la couche de paramètre plus grand subit une compression. Ceci se traduit par un durcissement du revêtement. Ce phénomène est confirmé par Mirkarimi *et al.* [123] et Yashar *et al.* [124], mais les deux auteurs ont affirmé qu'il y a un effet beaucoup plus faible que les phénomènes présentés précédemment (effet de Hall-Petch, texture, module d'élasticité).

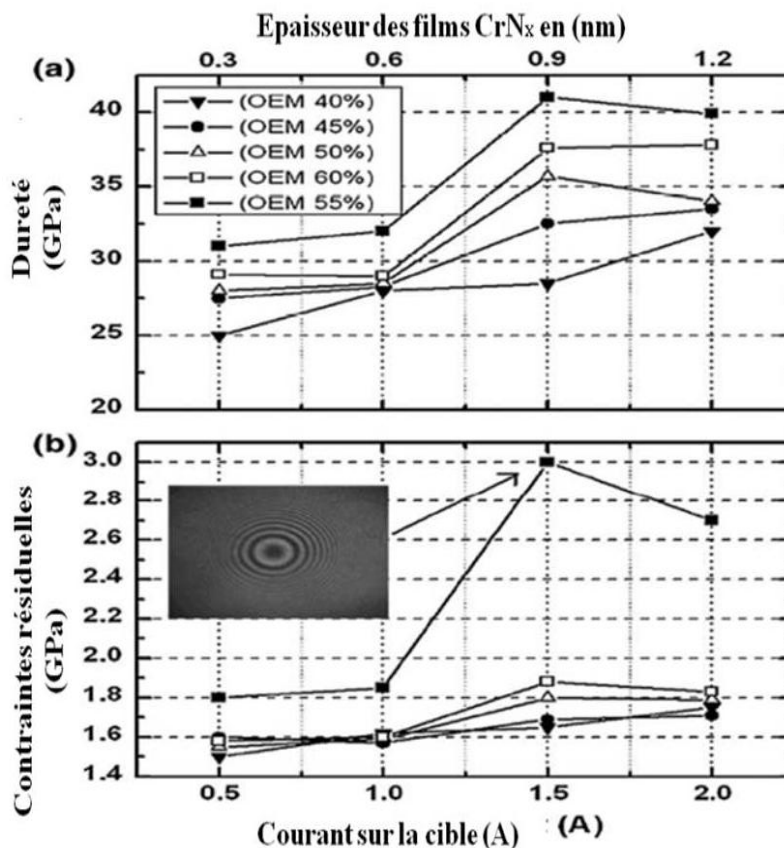


Figure I.2.2b. (a) Variation de la nano-dureté de la couche (b) Variation des contraintes résiduelles de films TiN/Cr_x en fonction de l'intensité du courant de cible déposés à différents % d'azote [122].

b. Résistance à l'usure et coefficient de frottement

La résistance à l'usure d'un super-réseau évolue comme la dureté. Elle est toujours supérieure à celle des dépôts monocouches correspondants. Dans ce genre d'étude, la résistance à l'usure suit généralement la loi d'Archard. La grandeur mesurée est la vitesse d'usure, c'est à dire le volume de matière usée rapporté à la charge appliquée et à la distance parcourue. A titre d'exemple, des tests tribologiques effectués sur un super-réseau TiN/CrN ont montré que la vitesse d'usure par abrasion est améliorée a priori d'un facteur supérieur à 40 par rapport à celle de TiN seul [80, 83, 84]. Ainsi, pour TiN seul et pour une vitesse d'usure de $7,2 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, cette vitesse décroît à $0,6 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ [83] pour un super-réseau TiN/CrN d'épaisseur équivalente. D'un autre coté, le coefficient de frottement de TiN/CrN est plus

faible que celui des monocouches de TiN. La figure I.2.2c montre ce phénomène et souligne encore une fois le rôle joué par la stratification.

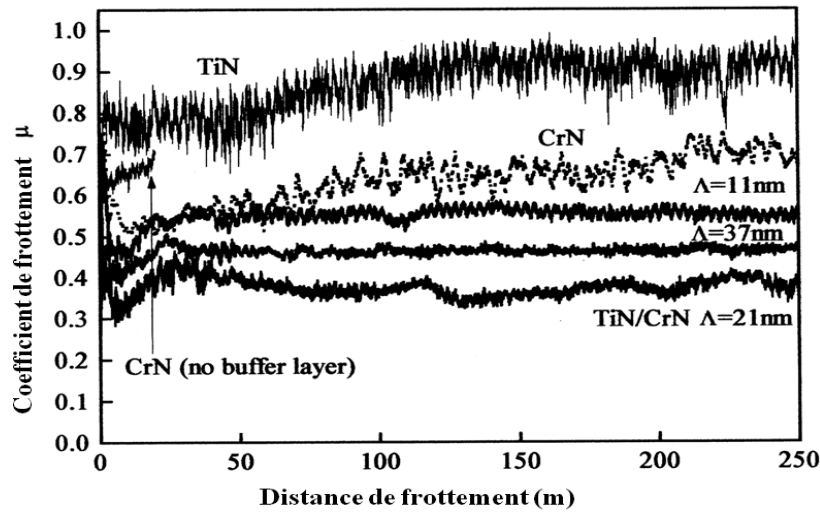


Figure I.2.2c. Evolution du coefficient de frottement de revêtements TiN, CrN et TiN/CrN durant les tests de fretting [83]

Plusieurs arguments ont été évoqués pour expliquer la meilleure résistance à l'usure des super-réseaux. Zhou *et al.* [83] s'appuient sur la formation d'un tribo-film (troisième corps) constitué de CrO_3 et Cr_2O_3 limitant l'usure. Par contre, Luo *et al.* [125] expliquent la résistance accrue de dépôts TiAlN/CrN par une meilleure résistance à la fissuration. Bien qu'un délaminage soit observé à petite échelle (8 mm) sur la surface du film, la fissuration ne se propage pas le long de la surface du super réseau TiAlN/CrN. Par contre, aucune fissuration n'a été observée à l'interface revêtement/substrat, ce qui explique que la structure stratifiée limiterait la propagation des fissures par décohésion des couches successives aux différentes interfaces, ce qui se traduit par une bonne résistance à l'usure de ce revêtement multicouche.

Une autre étude a montré que la dureté des couches individuelles TiN et TiAlN est similaire à celle de TiN/TiAlN, alors que de meilleures propriétés d'usure ont été observées pour les empilements de couches par rapport aux revêtements monocouches, ceci est expliqué par une forte réduction de l'usure adhésive [126].

Par ailleurs, Berger *et al.* [127] ont développé un modèle permettant d'interpréter la résistance à l'usure par abrasion des revêtements multicouches. Il a été établi dans le cas du système Cr/CrN, mais il est valable pour tout super-réseau composé d'une phase dure et d'une phase plus molle. Ce modèle est basé sur l'hypothèse que, compte tenu de l'épaisseur nanométrique de chacune des couches individuelles, les zones inter-faciales constituent une fraction importante du revêtement. La phase la plus molle accomode la pénétration de l'abrasif, alors qu'au niveau de l'interface, elle est limitée par la dureté élevée de la couche inférieure. Cette zone inter-faciale, appelée *zone de support*, combine la grande résistance à la déformation de la phase dure et la grande ductilité de la phase molle, d'où une résistance à l'abrasion importante.

Ainsi, si les manifestations d'un « effet multicouche » sur l'usure sont nombreuses, les explications de cette amélioration sont néanmoins assez rares.

CONCLUSIONS

Après un rappel sur les traitements de surface, nous avons mis l'accent sur quelques dépôts particuliers et décrit brièvement leurs procédés d'élaboration sous vide, ainsi que leurs caractéristiques. L'étude de ces dépôts apporte une contribution à la compréhension des mécanismes complexes d'endommagement des revêtements PVD, destinés aux applications mécaniques.

En particulier, cette synthèse bibliographique souligne la nécessité de contrôler soigneusement les conditions d'élaboration des revêtements (la concentration molaire, la polarisation des substrats, la proportion d'azote dans le mélange gazeux, etc.) qui semblent constituer les paramètres clés à étudier lors du procédé de dépôt, puisqu'ils vont conditionner les propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques de la pièce revêtue.

Par ailleurs, on a montré à partir des travaux publiés, l'intérêt de l'emploi de revêtements multicouches pour remplacer les monocouches classiques utilisées pour les applications mécaniques.

CHAPITRE II :
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressé à l'élaboration puis à la caractérisation de films minces. Nous allons donc décrire les méthodes de préparation que nous avons employées ainsi que les techniques de caractérisation que nous avons mises en œuvre.

II.1. PROCÉDES D'ELABORATION DES COUCHES MINCES

Les revêtements étudiés ont été préparés au LaBoMaP du CER Arts et Métiers ParisTech de Cluny, qui utilise la technique de dépôt sous vide par pulvérisation magnétron.

Les revêtements développés et étudiés dans ce travail de thèse sont réalisés sur deux substrats différents : du silicium (100) poli miroir et un acier faiblement allié de type 42CrMo4 trempé et revenu, de dureté 420HV_{10kg}. Cet acier est couramment utilisé pour des applications mécaniques sévères, comme par exemple la fabrication des organes de transmissions : les engrenages, vilebrequins, cames... Il présente un bon compromis entre cout/performance dicté par des bonnes propriétés mécaniques alliées à une ductilité satisfaisante.

II.1.1. Système de pulvérisation dual magnétron R.F.

Le dispositif expérimental (Fig II.1.1a) utilisé pour le développement des revêtements PVD (Cr, CrN, CrAlN, CrN/CrAlN et Cr/CrN/CrAlN) est un système dual magnétron RF modèle NORDIKO type 3500-13,56 MHz.



Figure II.1.1a. Bâti de pulvérisation magnétron : '1' système de pompage, '2' enceinte de dépôt, '3' débitmètres massiques, '4' lecteur de pression, '5' alimentation DC, '6' générateur RF 13,56 MHz, '7' adaptateur d'impédance, '8' cadran de contrôle, '9' moteur de rotation du porte-substrats (PS), '10' automate

Il est composé de quatre parties principales :

- Une chambre ou enceinte de dépôt,
- Un système de pompage connecté à la chambre de dépôt composé d'une pompe primaire à palettes permettant d'atteindre un vide de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{-2}$ mbar (1,3 Pa). Elle est reliée à une pompe secondaire cryogénique. Cette dernière assure un vide secondaire poussé, qui peut atteindre $2 \cdot 10^{-7}$ mbar,
- Deux générateurs RF avec leur boîtier d'impédance,
- Un système de commande.

A l'intérieur de l'enceinte, il y a deux porte-cibles (13), comme on peut le voir sur la figure II.1.1b. Le porte-substrats (14) est vertical, rotatif (vitesse de 0 à 30 tr/mn) et polarisable en DC. Les cibles utilisées ont une grande pureté (99,98 % de Cr et 99,99 % d'Al), un diamètre de 10,16 mm et elles sont placées à une distance de 80 mm par rapport au porte-substrats.

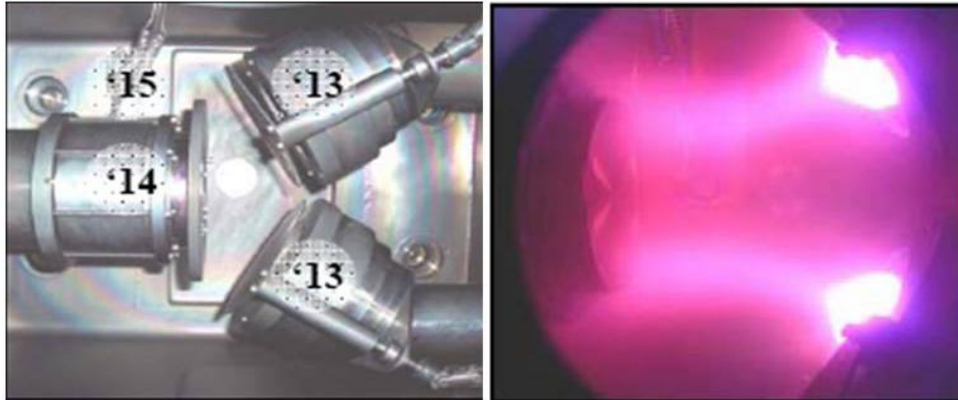


Figure II.1.1b. Photo du porte-substrats et des deux porte-cibles

Les revêtements à base de chrome et d'aluminium sont développés avec ce dual magnétron RF lors de deux campagnes successives :

- Revêtements simples et composés de : Cr, CrN et CrAlN, en cherchant à déterminer les conditions optimales de dépôt.
- Revêtements multicouches : CrN/CrAlN et Cr/CrN/CrAlN réalisés en tenant compte des conditions optimales d'élaboration des monocouches déterminées préalablement.

Pendant l'élaboration des films la puissance réfléchie a été maintenue en-dessous de 10 % de la puissance appliquée. La création d'un plasma autour de la cible magnétron suite à l'application de la puissance R.F induit une tension d'auto-polarisation. La mesure de cette dernière s'est avérée plus pertinente que la mesure de la puissance R.F, elle constitue un paramètre clé pour le contrôle et la reproductibilité des dépôts. Un cache en inox adjacent à la cible permet d'une part de l'isoler durant les phases de nettoyage et d'autre part de bien contrôler le temps de dépôt en l'ouvrant une fois que le régime permanent sur la cible est atteint.

Les films de CrAlN ont été réalisés en utilisant deux cibles, l'une de chrome pur et la seconde d'aluminium pur. Dans un premier temps, nous avons fixé la tension appliquée à la cible de chrome à -900 V et fait varier celle appliquée à la cible d'aluminium de 0 jusqu'à -900 V (tension maximale pouvant être atteinte). Dans un second temps, nous avons gardé la tension maximale d'aluminium et on a fait diminuer celle de chrome jusqu'à atteindre -500 V (Tableau II.1.1a).

Tous les films ont été obtenus sous une atmosphère constituée de 80 % d'argon et 20 % d'azote. Les conditions choisies sont les conditions optimales définies dans une étude précédente [2].

Cette première partie de l'étude nous a permis de confirmer les conditions d'élaboration des dépôts de Cr et CrN et de déterminer la composition et les conditions de dépôt de CrAlN qui seront retenues par la suite (Tableau II.1.1b).

Tableau II.1.1a. Conditions d'élaboration des revêtements monocouches contenant du chrome

Revêtements	Tension de cibles (-V)		Proportion des gaz		Pression de travail (μbar)	Puissance appliquée sur les cibles (w)		Temps de dépôts (min)
	Cr	Al	%Ar	%N ₂		Cr	Al	
CrN	900	0	80	20	4	500	0	90
	//	300	//	//	//	//	100	//
	//	500	//	//	//	//	250	//
	//	700	//	//	//	500	350	//
	//	900	//	//	//	525	450	//
CrAlN	500	900	//	//	//	450	//	//
	700	//	//	//	//	375	//	//

Comme nous le verrons ultérieurement, les contraintes résiduelles des monocouches évoluent en fonction de leur épaisseur en passant par un maximum (P_c) proche de l'interface film/substrat (temps de dépôt < 15 mn) puis diminuent et se stabilisent (P_r) tout le long de l'épaisseur (temps de dépôt \geq 20 mn). C'est en tenant compte de ces résultats que nous avons choisi les temps de dépôt pour développer des couches de Cr, CrN et CrAlN avec différentes épaisseurs et sous les conditions optimales de dépôts (Tableau II.1.1b).

Les revêtements multicouches sont alors constitués de monocouches avec des contraintes résiduelles maximales, minimales ou combinées (Tableau II.1.1c).

Tableau II.1.1b. Conditions d'élaboration des revêtements monocouches (Cr, CrN et CrAlN) à base de chrome avec différentes épaisseurs

Revêtements	Tension de cibles (-V)		Temps de dépôts (mn)	Proportion des gaz	
	Al	Cr		A _r (%)	N ₂ (%)
Cr	0	-900	3; 5; 7; 8,5;10; 30; 60	100	0
CrN	0	-900	7;10; 12,5;	80	20
CrAlN	-300	-900	15; 20; 30;60 7; 10;15; 20; 25; 30;35;60	//	//

Tableau II.1.1c. Conditions d'élaboration des revêtements multicouches à base de chrome

Revêtements	Tension de cibles (-V)		Temps de dépôts (mn)	Proportion des gaz	
	Al	Cr		A _r (%)	N ₂ (%)
Cr/CrN/CrAlN (P _t /P _t /P _t):PVD ₁	-300	-900	8,5/30,5/60	100/80/80	0/20/20
CrN/CrAlN (P _t /P _c):PVD ₂	//	//	18/10	80/80	20/20
Cr/CrN/CrAlN (P _t /P _c /P _c):PVD ₃	//	//	4/12,5/10	100/80/80	0/20/20
CrN/CrAlN (P _t /P _t):PVD ₄	//	//	45,5/60	80/80	20/20
CrN/CrAlN (P _c /P _c):PVD ₅	//	//	12,5/10	80/80	20/20
Cr/CrN/CrAlN (P _c /P _c /P _c):PVD ₆	//	//	7/12,5/10	100/80/80	0/20/20

II.1.2. Préparation de la surface

La préparation de surface est l'étape préalable à tout revêtement. Elle a pour but d'éviter les éventuels problèmes d'adhérence et de provoquer une activation de la surface.

II.1.2.1. Polissage

Le polissage du substrat est nécessaire pour les traitements sous vide. Il s'effectue à l'aide de papiers abrasifs de SiC de grades 800 à 1200. Ce traitement de surface préliminaire conduit à une rugosité de la surface des échantillons d'environ 0.9 μm (R_t). Il est important de noter que l'ordre de grandeur de cette rugosité de surface permet la caractérisation de la dureté par nano-indentation.

II.1.2.2. Nettoyage des échantillons

Le nettoyage pourrait être défini comme la réduction de contamination au niveau acceptable. Ces contaminations résultent le plus souvent de :

- La réaction avec l'atmosphère ambiante,
- Les traces des procédés précédents (huiles, traces de doigts),
- Les particules de poussière...

Avant le dépôt, tous les échantillons doivent donc être nettoyés pour qu'ils aient un minimum d'impuretés en surface et ne polluent pas l'enceinte de dépôts. La procédure suivante est donc adoptée :

- Bain à ultrasons de 5 mn dans du trichloréthylène,
- Bain à ultrasons de 5 mn dans de l'acétone,
- Bain à ultrasons de 5 mn dans de l'éthanol,
- Stockage dans de l'alcool pur avant dépôt.

Entre chacune de ces étapes, les échantillons sont rincés à l'eau distillée.

II.1.2.3. Nettoyage ionique

La figure II.1.2.3, décrit un dispositif de décharge à courant continu (décharge DC) dans lequel le substrat est placé au niveau de la cathode, dans le but d'attirer les ions positifs Ar^+ du plasma créé dans l'espace inter-électrodes.

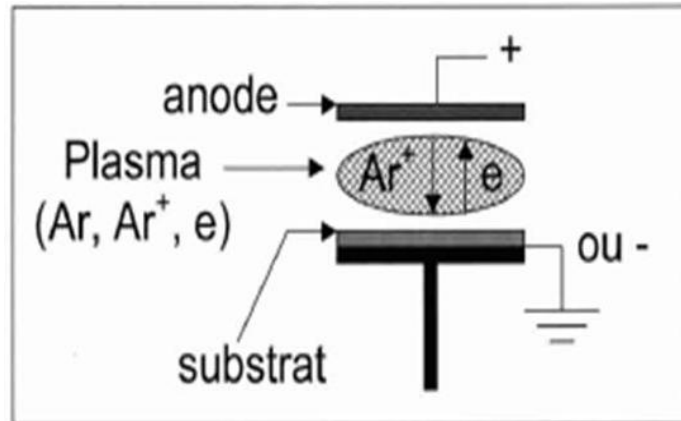


Figure II.1.2.3. Schéma de principe d'un nettoyage ionique

Le rôle de ces ions est non seulement le nettoyage de la surface par désorption d'impuretés et élimination d'oxydes, mais aussi son activation qui a pour effet d'accroître les sites de germination (« etching »).

II.1.3. Nettoyage de la cible

Le nettoyage de la cible par bombardement ionique (argon), permet d'enlever les couches de nitrures formées lors du dépôt précédent, ainsi que les oxydes formés lors de l'ouverture de l'enceinte.

II.1.4. Pré-pulvérisation de la cible

L'opération de pré-pulvérisation consiste à mettre la cible dans les conditions de dépôt pendant un temps de 5 à 10 minutes. La cible, après nettoyage ionique, n'est pas nitrurée. Il existe donc un état transitoire dans des conditions instables. Comme certains des dépôts ont des durées de l'ordre de 5 à 10 minutes, cet état transitoire introduit une erreur qui peut être non négligeable au niveau du calcul des vitesses de dépôt. Il est donc nécessaire de nitrurer la cible avant de commencer le dépôt.

II.1.5. Procédé magnétron

La pulvérisation magnétron est l'une des méthodes les plus utilisées au niveau industriel car elle permet d'obtenir des vitesses de pulvérisation importantes, une meilleure uniformité des dépôts et une bonne reproductibilité.

La cathode magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation triode classique, qui permet de s'affranchir du filament chaud (triode). Ce perfectionnement résulte de la combinaison d'un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique créé par la cathode, c'est-à-dire parallèle à la cible. L'effet magnétron consiste en une décharge diode DC ou RF, entretenue par des électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du

bombardement ionique. Dans ce cas, les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz, s'éloignent perpendiculairement de la cathode pour être capturés par l'anode.

Si on superpose au champ électrique un champ magnétique perpendiculaire à celui-ci, c'est-à-dire parallèle à la cathode et près de celle-ci (Fig II.1.5), les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes du champ magnétique, augmentant considérablement la probabilité d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode. Le pouvoir d'ionisation des électrons émis par la cathode, est augmenté du fait de l'allongement de leur trajectoire. Il s'ensuit une ionisation plus importante des gaz contenus dans l'enceinte. Il en résulte :

- Une augmentation de la vitesse de dépôts,
- Un abaissement de la pression de maintien du plasma.

Bien entendu, ce dispositif n'ajoute rien à l'énergie des ions arrivant sur la cible, il ne fait qu'augmenter leur nombre pour une tension de polarisation de la cible donnée. La pulvérisation magnétron peut être effectuée en utilisant une seule cathode ou bien plusieurs cathodes installées en vis-à-vis. Ainsi, un système magnétron constitué de deux cathodes (une cible de titane et de chrome, par exemple) permet de réaliser aisément des multicouches de composés biphasés (ex : TiN/CrN). Ce système est appelé « dual magnétron ». Actuellement ces techniques de pulvérisation à plusieurs cathodes permettent également la synthèse de super-réseaux avec une période de couche très faible (2 à 3 nm). L'emploi de composés ternaires, comme le TiAlN, que l'on retrouve dans les multicouches est également facilité grâce à ces techniques.

Par ailleurs, les nouvelles tendances en procédés magnétron consistent en l'emploi de magnétrons déséquilibrés. Ce procédé est caractérisé par une partie des lignes de champ issues d'un pôle ne convergeant pas directement vers l'autre pôle. Par exemple, contrairement à un magnétron équilibré, on a des lignes de champ qui arrivent jusqu'au porte-substrats d'où la formation d'ions près de celui-ci, grâce aux électrons présents. Ceci permet d'augmenter le flux d'ions mais aussi de modifier les caractéristiques des couches obtenues (densité différente sous l'effet d'un bombardement ionique par exemple).

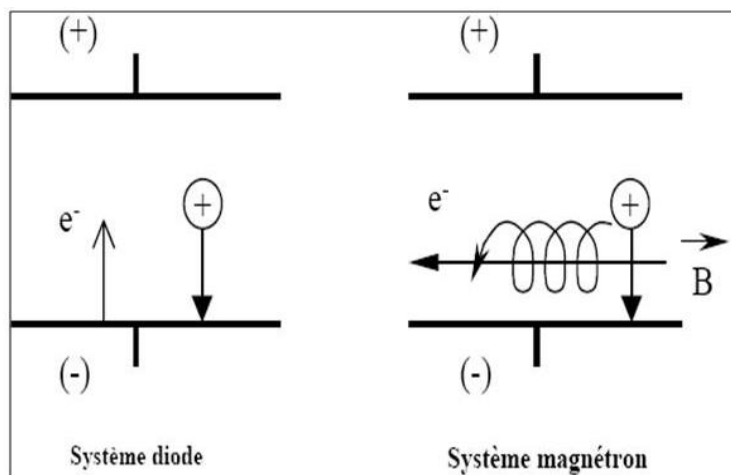


Figure II.1.5. Trajectoires électroniques dans les systèmes diode et magnétron

Les magnétrons à cathode rotative cylindrique ont une durée de vie considérable, et donc d'utilisation, supérieures à celles des cathodes planes. Des recherches ont également été faites afin d'améliorer ces cathodes planes et d'augmenter leur durée de vie [14]. Le procédé Cyclomag® [128] a été développé afin de permettre le mouvement des aimants d'une cathode

plane magnétron équilibré ou déséquilibré. Ainsi grâce à ce procédé, la durée de vie d'une cathode plane est doublée voir même triplée.

La pulvérisation magnétron permet d'obtenir des vitesses de dépôt plus élevées que la pulvérisation triode. Cette vitesse dépend de plusieurs paramètres :

- Le matériau pulvérisé, selon son rendement de pulvérisation,
- Le gaz de décharge utilisé : plus la masse moléculaire du gaz est élevée, plus l'effet de pulvérisation est grand,
- La distance cible/substrat,
- La pression : la vitesse de dépôt décroît lorsque la pression augmente (ceci est lié au libre parcours moyen des espèces),
- La densité de puissance électrique appliquée à la cible.

Par ailleurs, pour un même volume de la chambre de pulvérisation, la pression de travail étant plus faible en pulvérisation magnétron, cela permet de consommer beaucoup moins de gaz.

II.2. CARACTERISATIONS PHYSICOCHEMISTIQUES

II.2.1. Analyse structurale : Diffraction des rayons X

II.2.1.1. Introduction

La technique de diffraction des rayons X est bien connue et largement répandue. Nous ne la décrivons donc pas en détail mais nous rappellerons seulement qu'elle permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. Le tableau II.2.1.1 rassemble quelques applications de la diffraction. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et leur intensité, permet entre autres la détermination :

- des phases présentes,
- des contraintes résiduelles,
- du paramètre de maille ,
- de la taille des grains.

Tableau II.2.1.1. Récapitulatif des paramètres de diffraction X utilisés pour des applications métallurgiques

Position des pics de diffraction (2θ)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Nature et structure d'un métal, d'une phase ou d'un composé intermétallique. ▪ Composition d'une solution solide. ▪ Transformation ordre-désordre.
Variation de la position d'un pic de diffraction ($\Delta 2\theta$)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Contraintes résiduelles.
Variation de l'intensité d'un pic de diffraction (ΔI)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Texture cristallographique. ▪ Mesure d'épaisseur.
Forme d'un pic de diffraction	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Taille de grain (cristalline). ▪ Microdéformation (taux d'écroutissage).

II.2.1.2. Configuration Bragg-Brentano

En diffraction X, la configuration $\theta/2\theta$ (Fig II.2.1.2) est la plus utilisée. L'échantillon tourne autour de l'axe du goniomètre à une vitesse $\omega = d\theta/dt$ constante. Le détecteur placé sur le même cercle que la source X se déplace avec une vitesse double $\omega' = 2\omega$. Le montage est dit à focalisation approchée de Bragg-Brentano. Avec cette géométrie, la technique de

diffraction X est de moins en moins sensible quand l'épaisseur des couches minces devient de plus en plus faible, à cause de la pénétration des rayons X dans la matière qui augmente avec l'angle d'incidence.

C'est cette géométrie que nous avons utilisée dans cette étude. Nous avons employé un diffractomètre « SIEMENS type D 500/501 » avec deux anticathodes différentes : l'une de cuivre ($\lambda\text{-CuK}_\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$) et l'autre de cobalt ($\lambda\text{-CoK}_\alpha = 1,7890 \text{ \AA}$).

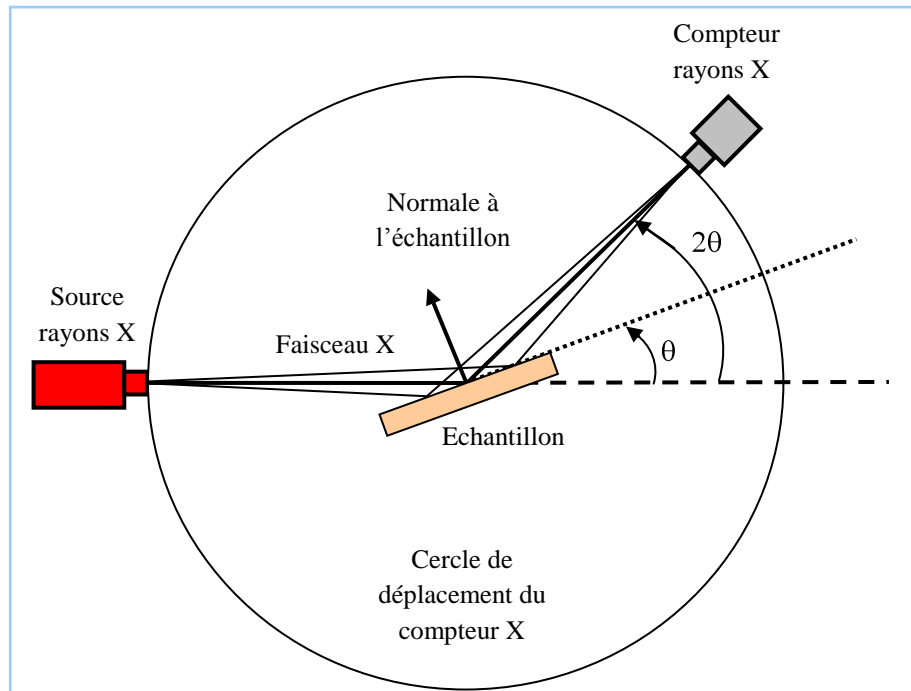


Figure II.2.1.2. Configuration Bragg-Brentano

II.2.1.3. Détermination de la structure d'un matériau

En métallurgie des poudres ou des monocristaux, on a coutume d'analyser la structure des matériaux par le biais de la diffraction X traversant le dit matériau. Avec les couches minces en égard à leur faible épaisseur, cette technique manque de sensibilité. De plus, la présence d'un substrat conduit généralement à des interférences complémentaires du type orientations préférentielles des grains, macro et micro-contraintes liées au processus de préparation. Il faudra donc prendre des précautions particulières si l'on veut, à l'aide de RX, obtenir des informations utiles sur la structure : choix du rayonnement, champ balayé, etc. Les effets des contraintes internes peuvent se traduire par des changements de position et/ou l'élargissement des raies du diffractogramme de RX. La dérive des raies est caractéristique d'un changement des paramètres du réseau, ou d'une présence de contraintes résiduelles.

L'étude de la forme des lignes de diffraction donne des indications sur la taille des cristallites mais les micro-contraintes ont aussi un effet sur cette forme. En fait, on peut faire la discrimination entre ces deux causes en raison du fait que seuls les effets de taille de grains s'appliquent sur tous les ordres de diffraction.

II.2.2. Caractérisations morphologique et chimique

II.2.2.1 Microscopie électronique à balayage (M.E.B)

Le principe général consiste à envoyer un faisceau d'électrons qui interagit avec l'échantillon. En réponse, l'échantillon renvoie plusieurs rayonnements spécifiques qui sont détectés et analysés selon la technique choisie. En microscope électronique à balayage (MEB) on travaille sous vide primaire de l'ordre de $1,3 \text{ Pa}$ avec toutes sortes d'échantillons sans préparation particulière. Le dépôt d'un film conducteur d'or ou de carbone est parfois nécessaire si l'on veut observer des échantillons isolants. Un faisceau d'électrons est produit au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons. Ce canon est placé dans une colonne maintenue sous vide et les électrons sont obtenus en chauffant un filament de tungstène. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines déflectrices. Lorsque le faisceau entre en interaction avec l'échantillon, les électrons secondaires sont recueillis par les détecteurs placés à cet effet et le signal obtenu est ensuite analysé et transformé en signal visuel. Dans tous les cas, le grandissement va de 10 à 10^5 au maximum. La microscopie électronique à balayage est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la morphologie des films minces (en coupe transverse obtenue après clivage du substrat) et pour mesurer leur épaisseur. Ces observations apportent également des compléments d'informations sur le mode de croissance des couches. On peut observer des images de surface pratiquement pour tous les matériaux avec une grande profondeur de champ. De plus la microanalyse X permet une analyse élémentaire à la fois qualitative et quantitative des éléments en présence dans l'échantillon. Lorsqu'un faisceau d'électrons arrive à l'échantillon, des électrons de niveaux de cœur sont éjectés. La désexcitation de l'atome ainsi ionisé peut alors se faire par une translation d'un électron d'un niveau plus externe vers la lacune située sur un niveau inférieur. L'énergie gagnée sert à l'émission soit d'un photon X soit d'un électron Auger. Dans le cas de la microanalyse X, ce sont les photons X qui sont récupérés et analysés car chaque atome possède une émission de photon caractéristique.

Le MEB « Jeol-JSM 5900LV » (Fig II.2.2.1) du CER Arts et Métiers ParisTech de Cluny nous a permis de réaliser des observations surfaciques ou en coupe transverse des couches obtenues par PVD. Des mesures d'épaisseur ont été réalisées en prenant des images de la coupe transverse des couches déposées sur les deux substrats suivants : silicium et acier 42CrMo4 ; les échantillons de silicium sont clivés en utilisant une pointe diamant. En effet ces images nous ont permis de visualiser la morphologie et la structure des films obtenus.



Figure II.2.2.1. Le MEB « Jeol-JSM 5900LV au CER Arts et Métiers ParisTech de Cluny :
(1) Boîtier de pilotage manuel, (2) Colonne électronique permettant de générer et piloter le faisceau d'électrons, (3) Chambre, (4) Détecteur EDS (X-add) à refroidissement par effet Peltier, (5) PC de pilotage du MEB et d'acquisition d'images, (6) Détecteur WDS, (7) Analyseur multicanal destiné à traiter et amplifier les informations en provenance des détecteurs, (8) Ecran de la caméra infrarouge, (9) Caméra infrarouge, (10) Boîtier d'acquisition (EDS), (11) Boîtier d'acquisition de l'image, (12) Boîtier d'acquisition (WDS)

II.2.2.2. Spectrométrie X à dispersion d'énergie (EDS) et de longueur d'onde (WDS)

Le spectre X émis par un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons peut être analysé grâce à deux techniques: la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) et la spectrométrie à dispersion d'énergie EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Couplés au MEB, les détecteurs EDS et WDS permettent de faire des analyses chimiques de surface, qualitatives et quantitatives avec une pénétration d'environ quelques micromètres variant selon l'énergie du faisceau d'électrons incidents et le matériau étudié.

Le détecteur EDS se présente sous forme d'un monocristal de silicium dopé partiellement au lithium. Son positionnement adéquat permet de récolter un maximum de photons X caractéristiques, émis lors du changement de niveau d'énergie des électrons (désexcitation).

Dans un spectromètre WDS, les rayons X provenant de l'échantillon sont recueillis sur un cristal (ou un réseau) monochromateur. En fonction de l'angle entre le cristal et l'échantillon, un rayonnement sera diffracté. La connaissance de l'angle de diffraction permet de calculer la longueur d'onde de ce rayonnement.

Pour les deux techniques WDS et EDS, chaque raie d'émission est une réponse de l'élément excité. Un logiciel permet de traiter le spectre obtenu et de déterminer les proportions massiques et atomiques des éléments détectés. Ainsi avec cette analyse, la composition des films peut être calculée. Nos travaux ont été réalisés avec une tension de 5 kV afin de localiser le volume d'interaction sur l'épaisseur du dépôt (environ 300 nm dans une couche de

nitride de chrome) ; ces conditions permettent d'avoir une bonne résolution mais nécessitent de travailler sur les raies de basse énergie.

Une analyse par EDS et WDS a été systématiquement réalisée après chaque dépôt. La figure II.2.2.2, présente un exemple de deux spectres EDS issus de l'analyse de couches de CrAlN. Compte tenu des profils obtenus, nous avons constaté la présence des trois éléments Cr, Al et N. Aucune trace d'impuretés en particulier d'oxygène, n'a été observée, ce qui indique la pureté des couches.

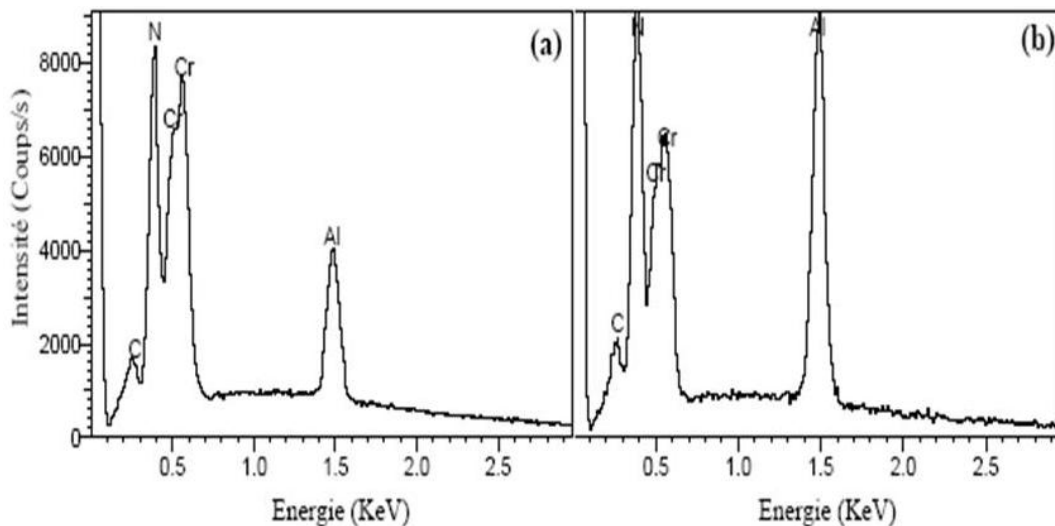


Figure II.2.2.2. Spectre EDS : Dépôts de CrAlN obtenus avec une tension appliquée à la cible d'Al de (a) -500V et (b) -700V

II.2.2.3. Profilométrie optique (Wyko)

Le profilomètre optique Wyko NT1100 de la société Veeco est un outil polyvalent qui permet de caractériser une grande variété de surfaces. Les mesures sont effectuées suivant deux processus, PSI « Phase Shift interférence » ($R_t < 150$ nm) et VSI « Vertical Shift Interférence » ($R_t \geq 150$ nm). Le mode PSI, basé sur les déphasages optiques, est consacré aux mesures de la rugosité R_t de 150 nm en maximum. Le système est capable de fonctionner en assemblage automatique pour saisir les plus larges champs. Le mode VSI, basé sur l'interférométrie en lumière blanche à balayage vertical, est relié à la mesure de l'appareil. La rugosité maximale mesurable est de 1 mm et il y a certaines restrictions pour mesurer les pentes en fonction de l'ouverture optique numérique et de la rugosité de surface.

La figure II.2.2.3a, présente l'appareil que nous avons utilisé. Il se compose d'une base, d'un porte-échantillons avec inclinaison possible et translation suivant les deux axes x et y motorisés, des objectifs et une tête de mesure montée sur un axe z manuel. L'équipement comprend également un ordinateur muni du logiciel Wyko Vision 32, un boîtier de commande d'éclairage, des étalons et une table anti-vibrations stabilisée à l'air comprimé.

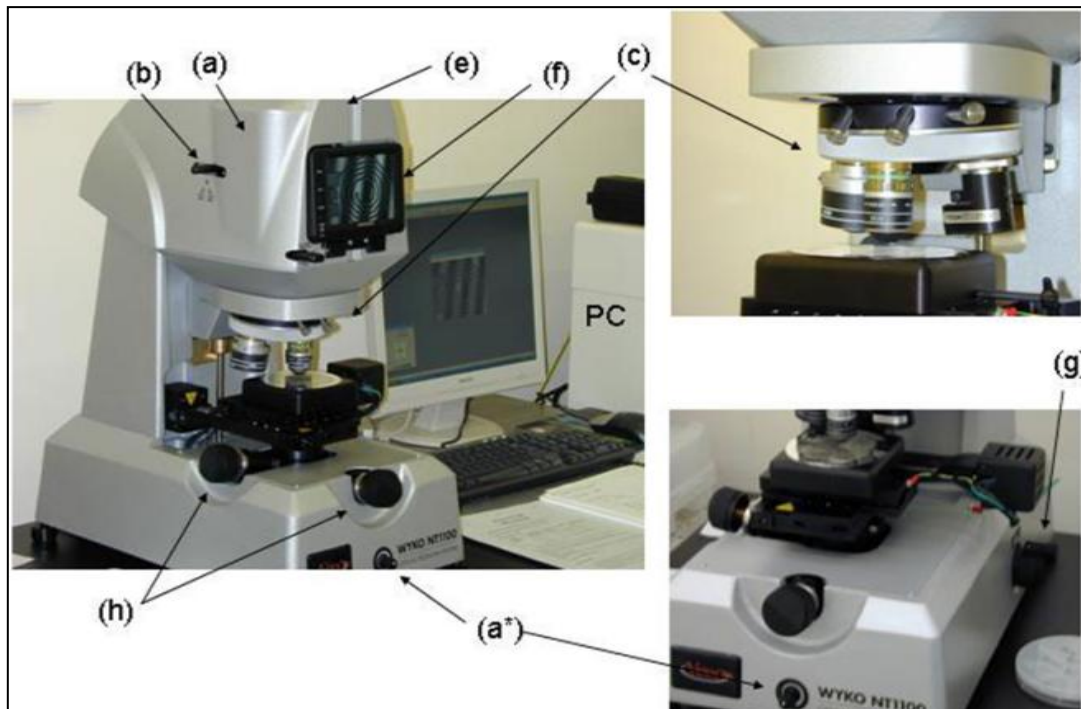


Figure II.2.2.3a. Profilomètre optique Wyko NT1100

- a) Lampe halogène fournissant la lumière blanche. Sa luminosité peut être réglée avec (a*)
- b) Filtres pour le mode PSI : Hig Mag Filtre (orange) et Low Mag (rouge).
- c) Objectifs.
- e) Caméra CCD.
- f) Ecran TFT.
- g) Un levier focal permet de lever ou de baisser la colonne optique

Pour illustrer les capacités de l'appareil, la figure II.2.2.3b montre le résultat obtenu sur une trace d'usure permettant de calculer le volume de la matière usé.

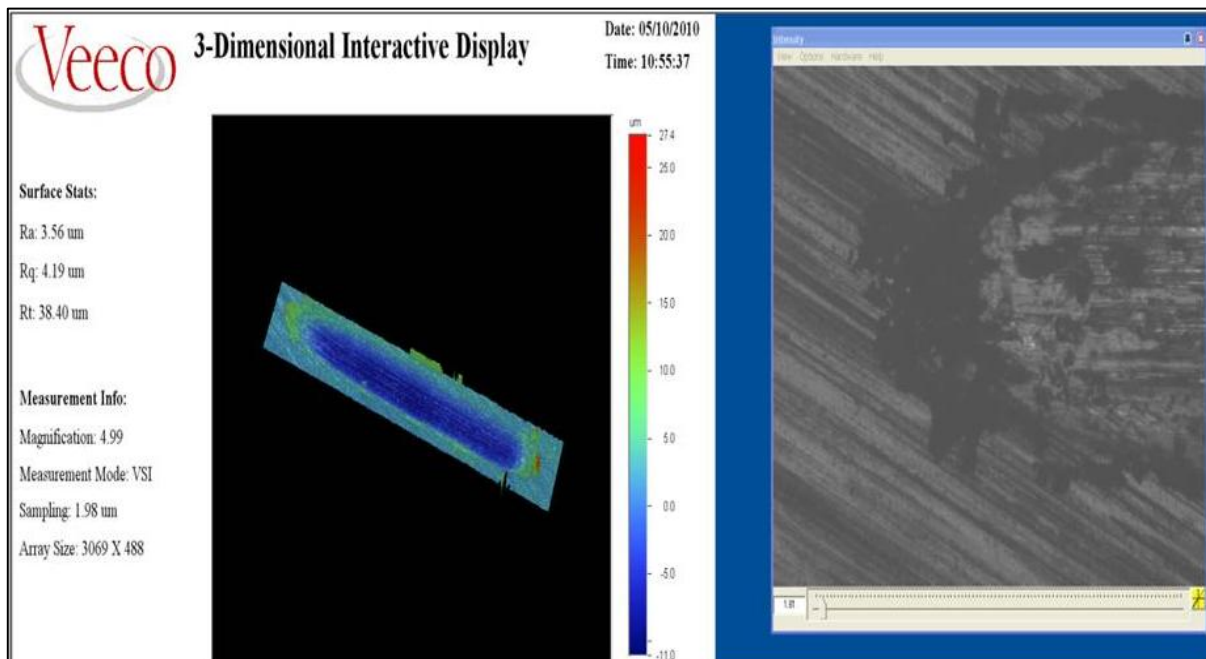


Figure II.2.2.3b. Trace d'usure en 3D obtenue sur le revêtement PVD 1

II.2.2.4. Microscopie à force atomique (AFM)

a) Principe

Le principe de fonctionnement de l'AFM, est de mesurer soigneusement les différentes forces d'interaction (attraction ou répulsion) entre une pointe très fine (idéalement un seul atome au sommet) et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de Van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). La sonde est fixée à l'extrémité d'un levier microscopique de très faible masse (Fig II.2.2.4). Le mouvement du levier est suivi à l'aide d'un détecteur à laser : un faisceau très fin arrive sur la face supérieure du levier et est ensuite réfléchi sur un miroir puis dans des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux. Les déplacements x , y , z se font grâce à une céramique piézo-électrique. L'un des avantages de l'AFM est qu'elle permet d'étudier des surfaces aussi bien conductrices qu'isolantes et de travailler dans l'air, en atmosphère contrôlée ou même en solution. De plus, elle permet d'enregistrer des rugosités extrêmement faibles ou au contraire importantes (quelques nm).

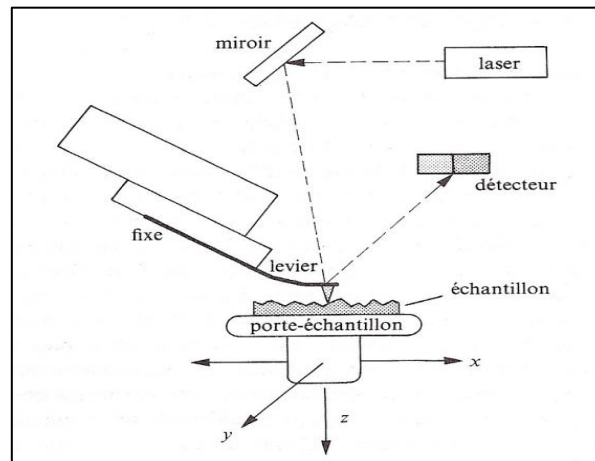


Figure II.2.2.4. Schéma de principe de l'AFM

b) Les différents modes de fonctionnement de l'AFM

Il existe principalement deux grands modes de fonctionnement en AFM :

Le mode contact

En mode contact, les forces principales d'interaction entre la pointe et la surface à étudier sont des forces répulsives de très courte portée (quelques nm au maximum). On peut soit mesurer les variations de tension pour maintenir constante la flexion du levier (mode à force constante) pour des surfaces très rugueuses ou au contraire mesurer les mouvements du levier (mode à force variable) dans le cas de surfaces plus planes.

Les modes résonants

Généralement, le mode contact associé au fonctionnement de l'AFM permet d'obtenir la meilleure résolution, mais les forces adhésives (forces de capillarité et électrostatiques surtout) et les forces de friction augmentent la force totale lorsque l'on travaille sur des matériaux fragiles, ce qui peut générer l'endommagement de la pointe et de l'échantillon. On peut éviter ces inconvénients en travaillant en milieu liquide, les forces de capillarité sont alors supprimées, mais il existe toujours l'effet des forces de friction. Dans ce cas pour pallier cet inconvénient, des modes résonants ont été développés : ceci consiste à faire osciller le levier près de sa fréquence de résonance au moyen d'un élément piézo-électrique.

c) L'appareil

L'appareil utilisé pour notre travail est un Digital Instrument Nano-scope V multi-modes. Ses caractéristiques sont :

- Balayage (x,y) de quelques nm jusqu'à 140 μm et jusqu'à 3 μm en z,
 - Résolution atomique et résolution en z de l'ordre de la fraction de nm,
 - Analyse multi-modes :
- Mode contact: morphologie, frottement, mesure de force d'adhésion, indentation...
- Mode résonant/tapping : morphologie, contraste de phase, module d'Young, adhésion.

II.2.2.5. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les observations par Microscopie Optique ou Microscopie Electronique à Balayage permettent dans la plupart des cas de mettre en évidence la microstructure des couches déposées. Dans quelques cas, toutefois, les informations recueillies sont insuffisantes en raison de la trop faible taille des cristallites. Il a alors été nécessaire de faire appel à la Microscopie Electronique en Transmission qui permet des observations à l'échelle atomique.

Sans vouloir décrire en détail cette technique maintenant bien connue, nous rappellerons que le MET est composé d'un canon à électrons, d'un ensemble d'optique électronique et d'un système d'enregistrement des informations. Il fonctionne sous une tension accélératrice usuelle de 100 à 300 kV (certains appareils peuvent fonctionner jusqu'à 3 MV). Le MET donne une image globale d'un objet traversé par les électrons incidents. De ce fait, les épaisseurs observables varient de 1 μm environ pour les éléments légers à 100 nm environ pour les éléments lourds.

Il est également possible, grâce à la diffraction électronique, de réaliser des analyses structurales à une échelle microscopique en corrélation avec l'image observée.

Pour notre travail, les essais de microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisés sur deux microscopes différents : un microscope Philips CM30/ST avec une résolution ponctuelle de 0,19 nm pour les observations à haute résolution, alors que l'analyse chimique locale a été réalisée sur un microscope Philips CM20 équipé d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons (DigiPEELS 766).

Préparation des échantillons

Comme nous l'avons déjà mentionné, les échantillons observés doivent être de très faible épaisseur afin de permettre la traversée des électrons incidents, d'où la nécessité d'une préparation spécifique. Cette phase est très importante, car c'est elle qui détermine en partie la qualité des résultats obtenus. Les étapes de préparation des échantillons sont les suivantes :

- Prélèvement de deux parties de faibles dimensions de l'échantillon,
- Collage en vis-à-vis,
- Polissage mécanique au papier abrasif des deux facettes afin d'obtenir une épaisseur de l'échantillon de l'ordre de 100 μm . Ensuite, afin de réduire la rugosité de surface, une finition est effectuée à la pâte diamantée,
- Amincissement ionique : la pulvérisation est effectuée à l'aide d'un amincisseur équipé de deux faisceaux d'ions et d'un système de rotation de l'échantillon. La pulvérisation est effectuée avec des ions argon de faible énergie (de 3 à 5 keV).

- Le silicium se pulvérisant plus vite que les autres matériaux, deux pointes diamétralement opposées se forment au bord du trou, les bords de ces pointes présentent les zones observables.

II.2.2.6. Caractérisation chimique fine de la surface : analyse XPS

La spectroscopie de photoélectrons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS ou Electron Spectroscopy for Chemical Analysis – ESCA) permet d'obtenir la composition chimique d'un matériau sur une très faible profondeur. Tous les éléments sont détectables sauf l'hélium et l'hydrogène. Dans le cas des solides, le faible parcours moyen des électrons dans la matière restreint la profondeur d'analyse à quelques angströms d'épaisseur (50 Å). La nature des liaisons chimiques et les pourcentages atomiques sont obtenus par traitement des données. Cette technique d'analyse est non destructive sauf dans le cas de la réalisation de profils. En effet, en abrasant la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau d'ions énergétiques, il est alors possible d'établir un profil de la composition du film en volume.

En absorbant un photon (dans ce cas un photon X), un atome reçoit une quantité d'énergie $h\nu$. Si cette énergie est suffisante, il émet alors un électron afin de retrouver son état de stabilité. La mesure de l'énergie cinétique E_C de l'électron éjecté permet d'établir un bilan énergétique (Fig II.2.2.6a) :

$$E_C = h\nu - E_L - \Phi \quad (1)$$

avec :

E_L : énergie de liaison du photoélectron

Φ : fonction d'extraction du spectromètre ; elle correspond à la différence d'énergie entre le niveau de Fermi de l'analyseur et le niveau de vide, c'est une constante de l'appareil déterminée à partir d'échantillons de référence.

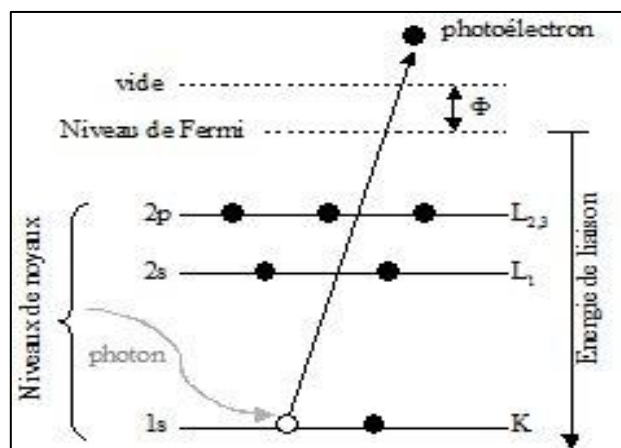


Figure II.2.2.6a. Bilan énergétique pour l'XPS [2]

Le spectre XPS (Fig II.2.2.6b) est obtenu en mesurant l'intensité du flux de photoélectrons durant un balayage des énergies cinétiques. Une analyse quantitative peut être réalisée à partir de la mesure des aires des différents pics.

Outre une simple analyse chimique élémentaire, l'analyse XPS fournit également une information sur la nature des phases analysées puisque les énergies de liaison des électrons diffèrent en fonction des composés dans lesquels ils sont engagés.

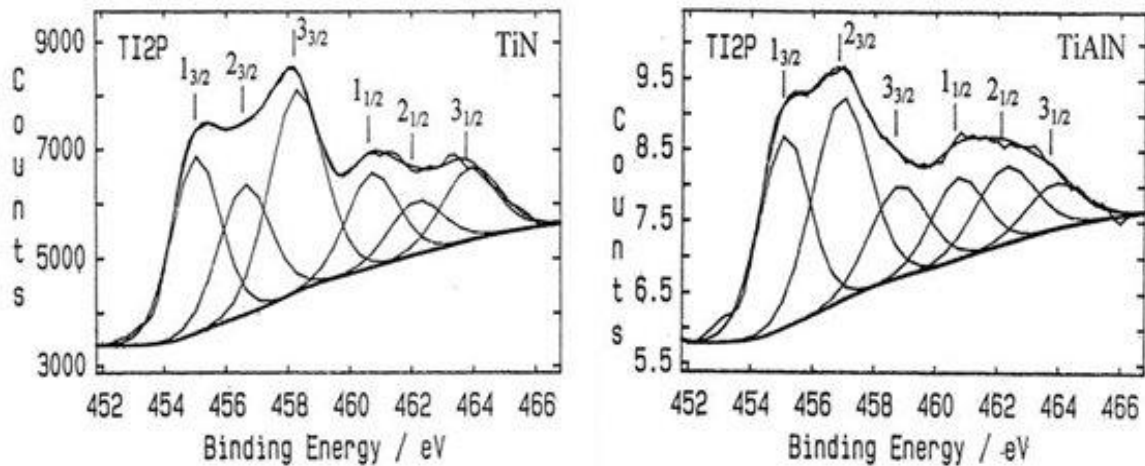


Figure II.2.2.6b. Exemples de spectres XPS pour Ti [129]

Comme nous l'avons mentionné, l'analyse XPS s'effectue sur une profondeur très faible (typiquement quelques couches atomiques) au voisinage de la surface. Si l'on désire réaliser des analyses à une profondeur plus importante (pour établir un profil de concentration par exemple), il est nécessaire de procéder à une abrasion *in situ* de l'échantillon.

Dans notre cas, il s'agit d'une abrasion ionique à l'aide d'ions Ar^+ accélérés sous une tension de 5 kV pour la plupart des expériences. En raison de la très faible vitesse d'érosion, la réalisation d'un profil complet pour une couche d'épaisseur voisine de 100 nm peut prendre jusqu'à 8 heures.

L'intensité d'un signal XPS est proportionnelle au nombre d'atomes présents dans le volume analysé. Les rapports de concentration des éléments présents à la surface peuvent donc être déterminés à partir des aires des pics XPS corrigées par les facteurs de sensibilité relative associés aux électrons des niveaux de cœur correspondants. La composition chimique peut être calculée à partir d'une base de données des sensibilités relatives aux photoélectrons de chaque atome. Ces valeurs sont établies sur la base d'échantillons de référence. La composition chimique des couches a été déterminée selon la relation ci dessous [2] :

$$\text{Aire corrigée} = \frac{\text{Aire} \cdot S_i}{Z_i} \quad (1)$$

Le pourcentage atomique de chaque élément présent étant déduit par :

$$\% \text{ at} = \frac{\text{Aire corrigée}_i}{\sum \text{Aire corrigée}_i} \quad (2)$$

avec a_i l'aire corrigée du pic de l'élément i .

Ces analyses nous ont permis principalement de vérifier le taux de contamination (O, C,...) des films et la nature des phases en présence.

II.2.3. Caractérisation thermique « Effet Mirage »

II.2.3.1. Principe

Les propriétés thermiques des couches constituent un paramètre important en raison de leur influence sur les phénomènes de dégradation. S'agissant de films minces, les méthodes classiques de détermination présentent trop d'incertitudes. Pour notre étude, la technique pour laquelle nous avons opté, plus performante, est celle de « l'effet mirage ». Nous décrivons dans cette partie le dispositif expérimental mis en œuvre au sein du laboratoire de l'Unité Photo-thermique (IPEI Nabeul) où ont été réalisés nos essais et permettant la mesure de l'amplitude et de la phase du faisceau de détection (laser) en fonction de la fréquence d'excitation thermique.

La technique de l'effet photo-thermique repose sur la mesure de l'élévation de la température occasionnée par l'absorption de l'échantillon d'un flux lumineux en régime non stationnaire (modulé ou pulsé). Les variations de certaines grandeurs physiques associées à cette absorption ont permis de mettre au point toute une panoplie de techniques qui ont pour but de détecter les ondes thermiques générées par cette variation de la température à la surface de l'échantillon. Si le fluide en contact avec la surface chauffée voit sa pression varier il génère une onde acoustique : c'est l'effet photo-acoustique. Par contre, si l'on considère la variation de son indice de réfraction qui peut provoquer la déflexion d'un faisceau laser sonde, dans ce cas (Fig II.2.3.1), c'est « l'effet mirage ».

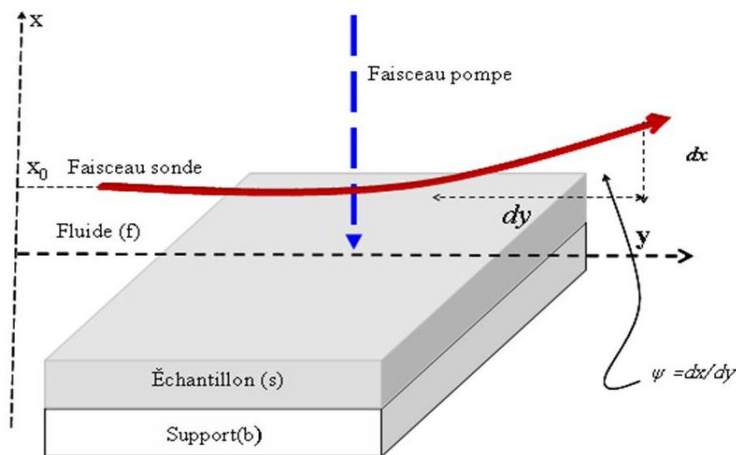


Figure II.2.3.1. Déflexion du faisceau dans le cas d'un échantillon massif.

II.2.3.2. Dispositif expérimental

Un faisceau de lumière modulée, projeté sous incidence normale sur la surface d'un solide absorbant, provoque un dégagement de chaleur qui diffuse dans le solide et le fluide environnant (air ou liquide). Un flux de chaleur s'établit des régions chaudes vers les régions froides. Ce flux est la superposition d'un régime permanent et d'une onde thermique sinusoïdale. Un gradient de température apparaît au voisinage de la surface chauffée de l'échantillon, il induit un gradient d'indice de réfraction. Un faisceau laser sonde rasant la surface de l'échantillon, traverse ce gradient d'indice et sera défléchi. Cette déflexion du faisceau sonde est fortement liée aux propriétés optiques et thermiques du solide.

Le dispositif expérimental, comme le montre la figure II.2.3.2, est composé de trois parties :

- Un système d'excitation qui englobe la lampe de chauffage, le hacheur mécanique et l'échantillon,
- Un système de détection qui est constitué d'un faisceau laser sonde, d'un photo-détecteur de position et d'une détection synchrone qui mesure la déflexion du faisceau laser sonde,
- Un système d'acquisition et de traitement des données composé d'un ordinateur avec des interfaces qui permettent de commander la fréquence du chopper mécanique, la lecture de l'amplitude et la phase du signal sur la détection synchrone.

La description expérimentale détaillée des différents éléments peut être consultée dans la thèse de Ghrib [130].

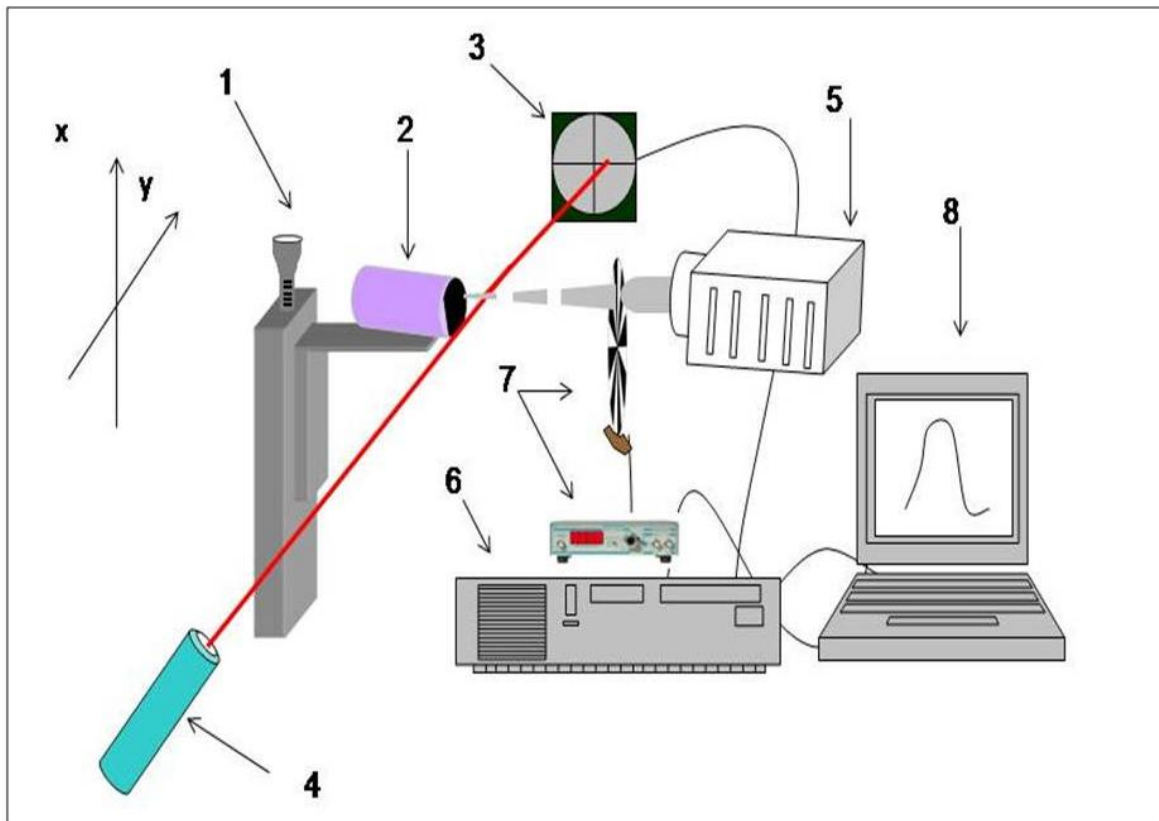


Figure II.2.3.2 : (1) Table micrométrique de déplacement horizontal et vertical, (2) échantillon, (3) Photo-détecteur de position, (4) Source laser sonde, (5) Lampe halogène, (6) détection synchrone, (7) Chopper mécanique, (8) PC.

II.2.3.3. Milieu défecteur

Le milieu défecteur peut être un liquide ou un gaz. Par rapport aux gaz, les liquides ont un fort pouvoir défecteur (dn/dT environ 500 fois plus grand que celui des gaz). En ce qui nous concerne, nous avons travaillé dans l'air ambiant caractérisé par une conductivité thermique $K_f = 0,022 \text{ W. m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et une diffusivité thermique $D_f = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Comme la longueur de diffusion thermique dans l'air dans la gamme de fréquences prospectée est nettement plus grande que le rayon du faisceau sonde, ceci nous dispense de tenir compte de sa taille et on peut le considérer comme un rayon unique ; chose qu'on ne peut pas faire si le milieu défecteur est un liquide où la longueur de diffusion thermique est du même ordre de grandeur que le faisceau sonde voire même plus petite. Dans ce cas on est obligé de tenir

compte de la taille du faisceau sonde en le subdivisant en une infinité de rayons dont chacun subira une déflexion différente.

II.3. CARACTERISATIONS MECANIQUES

II.3.1. Détermination des contraintes résiduelles dans les couches

a- Origine des contraintes résiduelles

La connaissance des contraintes mécaniques dans les couches minces est indispensable pour déterminer leurs applications possibles en tant que revêtements de protection ou bien en micro-électronique. En effet, les états de contraintes constituent souvent des paramètres limitatifs pour l'adhérence des couches sur les substrats [131]. Les contraintes résiduelles peuvent être générées lors de l'élaboration, durant la solidification, la mise en forme, l'usinage, l'assemblage ou par sollicitations mécaniques, thermiques ou chimiques [132].

Dans le cas des couches minces, le matériau déposé peut être soumis à des contraintes résiduelles de traction ou de compression. Ces contraintes sont parfois élevées et atteignent les limites de rupture du matériau. Dues à l'élaboration du dépôt lui-même, elles sont décomposées globalement en deux parties (Figure II.3.1a), les contraintes d'origine thermique et les contraintes intrinsèques. La contrainte totale est donnée par:

$$\sigma_m = \sigma_{int} + \sigma_{th} \quad (1)$$

où σ_m , σ_{int} , σ_{th} , sont respectivement la contrainte moyenne mesurée, la contrainte intrinsèque et la contrainte thermique. La contrainte intrinsèque résulte de la contrainte de croissance et de la contrainte de changement de phase. Par conséquent on peut écrire la contrainte résiduelle sous la forme suivante [133]:

$$\sigma_m = \sigma_c + \sigma_{th} + \sigma_{\phi} \quad (2)$$

où σ_c , σ_{ϕ} sont respectivement la contrainte de croissance et la contrainte de changement de phase.

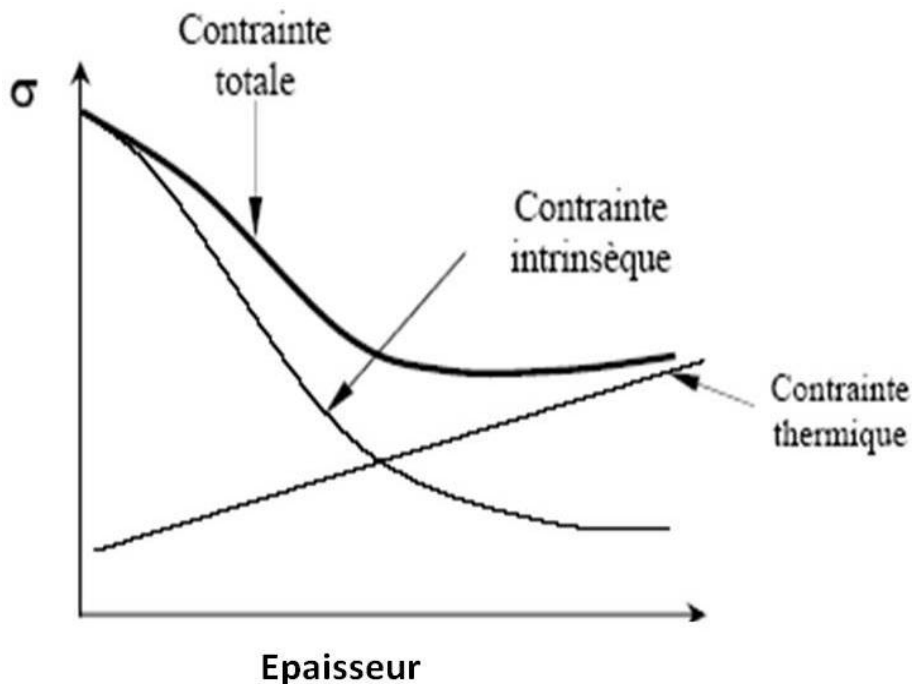


Figure II.3.1a. Schéma de la contribution des contraintes thermiques et intrinsèques

- **Contrainte de croissance** : on distingue les contraintes d'interface film/substrat où la formation des îlots et leur coalescence provoque une contrainte en tension et la contrainte en volume où la couche en croissance est bombardée par des espèces de pulvérisation cathodique (c'est le martèlement ionique). Les modèles de Windischman [134] et Davis [135] donnent une bonne approximation de la contrainte des couches obtenues sous bombardement.
- **Contrainte de changement de phase** : la précipitation ou le changement de phase dans un film provoque une variation de volume et une contrainte résiduelle [136].
- **Contrainte thermique** : elle provient de la différence entre les coefficients de dilatation thermique du film et du substrat lors du refroidissement du film [137]. La contrainte thermique est donnée par la relation suivante:

$$\sigma_{th} = \frac{\alpha_s - \alpha_f}{T_d - T_0} \frac{E_f}{1 - \nu_f} \quad (3)$$

avec α_s et α_f les coefficients de dilatation thermique du substrat et du film, T_d et T_0 la température de dépôt et la température ambiante, E_f et ν_f le module d'Young et le coefficient de Poisson du film.

b- Détermination des contraintes résiduelles par interférométrie, méthode des anneaux de Newton

Dans les ouvrages d'optique actuels, l'expérience des anneaux de Newton est souvent brièvement citée en raison de son caractère historique. Un schéma, quelques lignes de texte et de calculs suffisent pour décrire l'expérience. Isaac Newton (1642-1727) utilise une lentille plan-convexe posée sur une lame plane. Il observe les anneaux en lumière blanche, mais également en lumière monochromatique, isolée à l'aide d'un diaphragme placé dans un faisceau de lumière solaire dispersée par un prisme. Les anneaux sont plus nombreux, les rayons de ceux-ci croissent comme la racine carrée de leur numéro d'ordre. En lumière jaune, les anneaux sombres se situent dans des zones où l'épaisseur de lame d'air est un multiple d'une valeur donnée ($1/89000^{\text{ème}}$ de pouce ou 285 nm). Il remarque également que, lorsque les anneaux sont observés par réflexion, la tache centrale est sombre. Par transmission, les anneaux sont moins contrastés et la tache centrale est claire.

c- Dispositif d'observation des anneaux de Newton

La mesure de la contrainte résiduelle dans des films élaborés est basée sur le principe émis par Stoney [138]. Si l'on considère que les contraintes sont isotropes, que le rayon de courbure du film ainsi produit est celui d'une sphère de rayon R , que la composante σ_z du tenseur de contrainte vaut zéro et que l'épaisseur du film est négligeable devant l'épaisseur du substrat, alors la contrainte dans le film s'exprime par la formule suivante :

$$\sigma = \pm \frac{E_s \nu_s e_s}{R} \quad (4)$$

où

E_s : Module d'Young du substrat

ν_s : Coefficient de Poisson du substrat

e_s : Epaisseur du substrat

e_f : Epaisseur du film

R_0 : Rayon de courbure avant dépôt

R : Rayon de courbure après dépôt

Le dispositif des anneaux de Newton (Fig II.3.1b) est un simple appareil optique composé de :

- Une source à vapeur de sodium ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$),
- Une lame semi-transparente,
- Un porte-échantillons,
- Des lentilles de focalisation et de projection.

On forme entre la surface courbe de la lentille et le miroir plan, une lame d'air dont l'épaisseur augmente du centre vers la périphérie, c'est le coin d'air. L'image des anneaux est formée au niveau de la lame semi-transparente, un appareil photo numérique nous facilite la transmission de cette image à un ordinateur afin de mesurer les diamètres des différents anneaux en utilisant un logiciel d'acquisition « Analysis ».

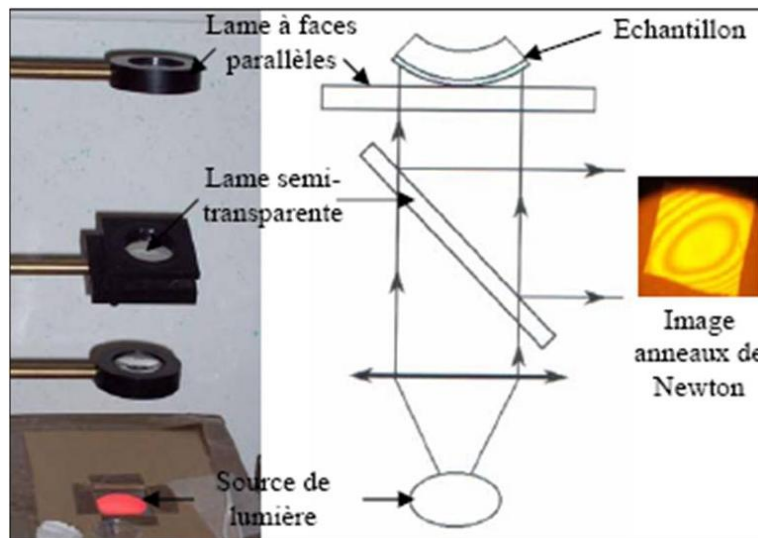


Figure II.3.b. Dispositif optique des anneaux de Newton

Les mesures des diamètres des anneaux nous permettent de calculer le rayon de courbure de l'échantillon en utilisant la relation suivante :

$$d^2 = 4R\lambda m \quad (5)$$

avec :

d : diamètre de l'anneau

R : rayon de courbure de l'échantillon

λ : longueur d'onde de la source à vapeur de sodium ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$)

m : numéro de l'anneau.

La fonction $d^2 = f(m)$ est linéaire. Le calcul de la pente de cette fonction nous permet de calculer le rayon de courbure de l'échantillon. On peut alors écrire :

$$R = \frac{d^2}{4\lambda m} \quad (6)$$

Le remplacement de la valeur du rayon de courbure dans la relation de Stoney permet de déterminer la contrainte résiduelle dans le film. Dans le cas où la courbure de la couche produite est de forme concave, elle traduit alors une contrainte en tension (fig II.3.1c). Par convention internationale, on lui attribuera un signe positif. Dans le cas opposé (forme convexe), elle traduit une contrainte en compression, la valeur sera négative.

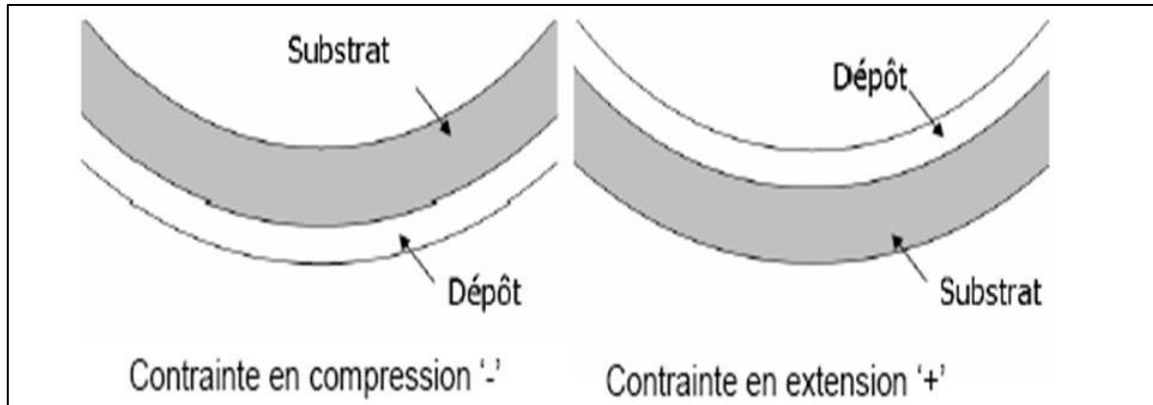


Figure II.3.1c. Déformation de l'ensemble film/substrat en fonction du type de contrainte

II.3.2. Détermination de l'adhérence des couches : essai de scratch-test

Après dépôt et selon leur structure, leurs propriétés mécaniques intrinsèques et l'état de la surface sur laquelle ils sont réalisés, les films obtenus n'auront pas le même accrochage mécanique sur les substrats. C'est là qu'intervient la notion d'adhérence du film. Cette notion est plus que capitale si l'on veut statuer sur le comportement à l'usure des pièces mécaniques. Si l'adhérence du film élaboré est faible, il est évident que le revêtement ne jouera pratiquement aucun rôle de protection contre les agressions mécaniques.



Fig. II.3.2a. Scratch- tester Millennium du CER Arts et Métiers ParisTech Lille
(1) Ordinateur – (2) Indenteur – (3) Objectif – (4) Porte-substrats

Afin d'obtenir cette information, nous avons réalisé des tests de rayage mono-passe à charge croissante, technique plus connue sous l'appellation 'Scratch-test' (Fig. II.3.2a). Cette méthode très largement utilisée consiste à faire glisser, à vitesse constante, un indenteur en diamant Rockwell chargé avec une force normale croissante F_N sur la surface du revêtement à

caractériser. Une force tangentielle F_T est mesurée durant l'essai et un capteur acoustique enregistre l'intensité du signal sonore émis par l'échantillon.

A partir d'un graphique (Fig II.3.2b) sur lequel est reportée l'évolution de la force tangentielle, de l'émission acoustique, et la force normale en fonction de l'enfoncement de l'indenteur on peut déduire la charge critique à l'écaillage (F_c) du revêtement.

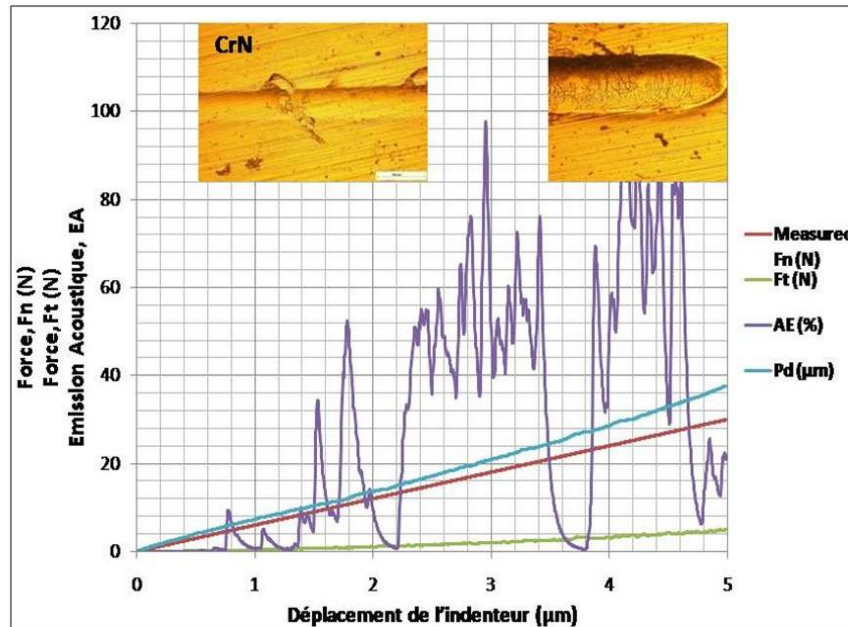


Figure. II.3.2b. Evolution de F_t , EA, F_n et P_d mesurée en fonction du déplacement de l'indenteur

La brusque augmentation de l'émission acoustique correspond à l'arrachement de la couche et correspond à une valeur limite de la force normale appliquée. Cette valeur notée F_c dépend de plusieurs facteurs tels que : les propriétés du substrat, les propriétés du film, le coefficient de frottement, l'état de surface et l'environnement, la vitesse de montée en charge et de déplacement de l'indenteur, le rayon et l'usure de l'indenteur ainsi que les facteurs instrumentaux. L'essai est répété au minimum trois fois pour s'assurer de sa reproductibilité de l'essai et des différents types d'endommagements sur une rayure (Fig II.3.2c).

Durant le chargement normal, l'échantillon a été déplacé horizontalement avec une vitesse constante (dx/dt) jusqu'à l'apparition de l'endommagement du film. L'indenteur est une pointe diamant Rockwell avec un angle au sommet du cône de 120° et un rayon R de 0,2 mm. Durant le test, la charge normale appliquée fut linéairement augmentée de 0 à 100 N avec une vitesse constante de chargement de 100 N/mn. La vitesse de rayage ainsi que la longueur de rayure sont respectivement de 10 mm/mn et 10 mm.

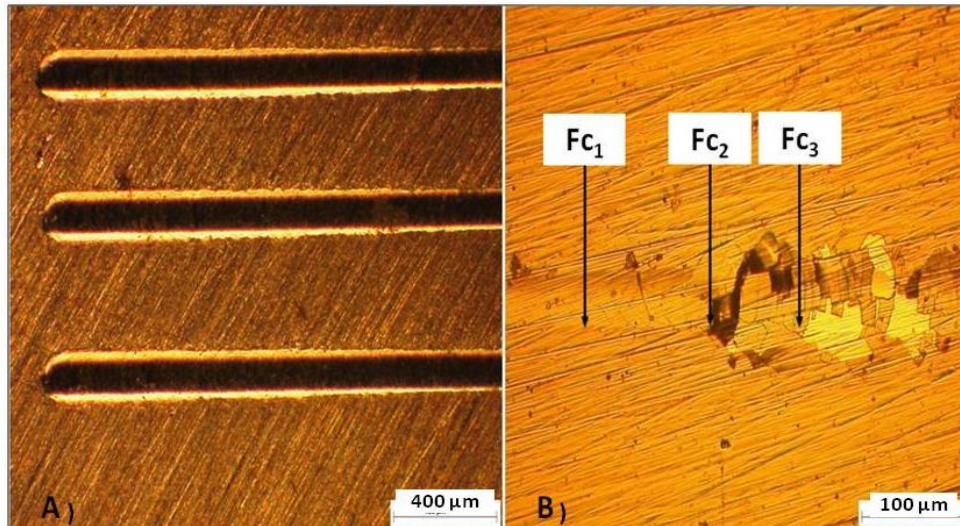


Figure II.3.2c. A) Traces du scratch pour s'assurer de la reproductibilité des essais, B) Différents niveaux d'endommagements observés sur un revêtement PVD
Fc₁ : fissuration du film - *Fc₂* : écaillage avec fissuration du film - *Fc₃* : Arrachement du revêtement

II.3.3. Mesure de la dureté des couches : les différentes techniques

La dureté que l'on cherche à déterminer étant celle des revêtements élaborés, il est indispensable de s'affranchir au maximum de la contribution du substrat. Ainsi, comme nous le verrons, on utilise la technique de nano-indentation qui permet de réaliser une mesure de dureté en ne sollicitant qu'une épaisseur de matériau d'une centaine de nanomètres.

a- Macro-dureté

La dureté est définie comme étant la résistance à la pénétration locale du matériau considéré. Elle dépend non seulement des caractéristiques de ce matériau, mais aussi de la forme du pénétrateur et du mode de pénétration. La dureté permet d'apprécier, dans une certaine mesure, la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion, la difficulté d'usinage.... La dureté H d'un matériau est définie comme sa résistance à la déformation plastique créée par un indenteur et elle s'exprime par la formule suivante :

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (7)$$

où :

P_{\max} : force maximale appliquée par l'indenteur.

A : surface calculée à partir de la mesure de la déformation résiduelle après pénétration.

Usuellement et selon la forme de l'indenteur, on trouve trois différents types d'essais : essai Rockwell 'HR', Brinell 'HB' et Vickers 'HV'. Chaque géométrie d'indenteur induit une déformation plastique différente du matériau et, de ce fait, les résultats de ces diverses méthodes peuvent difficilement être comparés. Il est donc important de noter que la dureté n'est pas une propriété intrinsèque du matériau mais exprime sa résistance à un test mécanique normalisé. Bien souvent, ces trois méthodes sont réalisées sur des matériaux massifs.

b- Micro-dureté

La mesure de la micro-dureté, à la différence de la mesure de dureté, intéresse un domaine très réduit de la matière (quelques micromètres) et sous des charges faibles. Elle permet donc d'obtenir des informations intéressantes en ce qui concerne en particulier :

- Les petits échantillons (aiguilles, fils, rubans minces),
- Les couches superficielles (couches cémentées, nitrurées, dépôts électrolytiques),
- Les matières dures et fragiles (carbures, verres) susceptibles de se fissurer, sauf sous très faible charge,
- Les divers constituants des alliages : on peut apprécier la variation de dureté dans les grains d'une solution solide non homogène, en fonction de la diffusion des éléments ou celle des différentes phases précipitées.

c- Nano-indentation

Cette troisième catégorie de mesure de dureté est la plus appropriée et la plus utilisée pour l'étude des revêtements minces. Au vu de la faible épaisseur des films, si l'effort de pénétration est trop important, l'influence du substrat sur la mesure sera non négligeable. Ainsi, la profondeur d'indentation ne doit pas dépasser 10 % de l'épaisseur de la couche. Les charges de pénétration s'échelonnent généralement entre 10^{-6} et 10^{-3} N. On parle ainsi de nano-dureté ou bien encore de nano-indentation.

De façon classique, il s'agit d'appliquer sur la surface du matériau un cycle charge/décharge (Fig. II.3.3a) localisé afin d'observer sa réponse à la fois plastique et élastique.

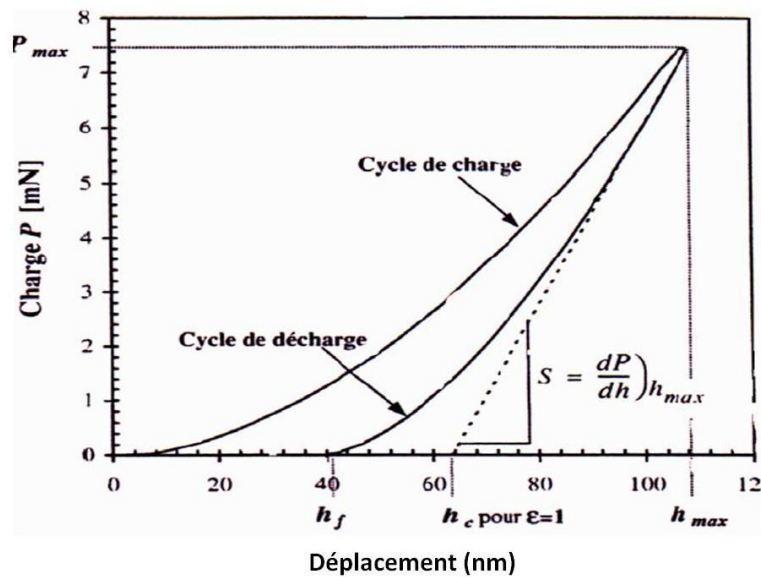


Figure II.3.3a. Courbe charge/décharge après nano-indentation

Cet essai à l'échelle nanométrique permet, grâce à une méthode développée par Oliver et Pharr [139], la mesure à l'échelle locale du module élastique réduit et de la dureté d'un matériau. Après un cycle charge/décharge, la déformation plastique résiduelle a une profondeur h_f . La pente de la tangente de la courbe de décharge représente la raideur S du matériau. Le module élastique réduit s'exprime alors par l'équation suivante :

$$E_r = -s \quad (8)$$

De plus, E_r est fonction des modules d'Young et des coefficients de Poisson E et ν de l'échantillon et de E_i et ν_i de l'indenteur selon la relation suivante :

$$\text{---} = \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad (9)$$

La surface de contact projetée A est déterminée à partir de la profondeur h_c et de la géométrie de l'indenteur. La profondeur réelle de pénétration h_c de l'indenteur à charge maximale est exprimée comme $h_c = h_{\max} - h_s$ où h_s est la contribution de la déformation élastique (Fig II.3.3b). La valeur de h_c varie en fonction de la géométrie de l'indenteur et peut être exprimée par :

$$h_c = \varepsilon \cdot \text{---} \quad (10)$$

où ε est une constante géométrique caractéristique de l'indenteur ; elle vaut 1 dans le cas d'un indenteur cylindrique et 0,72 dans le cas d'un indenteur conique. Toutes les autres géométries prennent des valeurs comprises entre 0,72 et 1. La dureté se calcule à partir de la profondeur de contact h_c déterminée à l'aide de la raideur S .

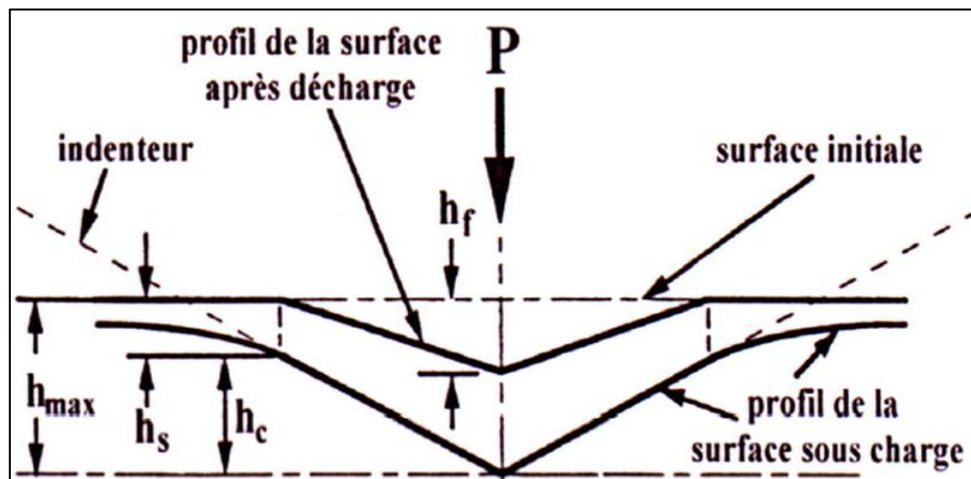


Figure II.3.3b. Section d'une indentation [139]

Pour réaliser nos essais, deux appareillages différents ont été utilisés.

▪ **Nanoindenteur NHT**

Le matériel que nous avons utilisé pour réaliser une partie des tests sur les revêtements monocouches CrAlN avec différentes proportions d'aluminium est un nanoindenteur NHT situé à l'ENSMM de Besançon. L'indenteur est de type Berkovich (pyramide à base triangulaire en diamant). En mode Sinus (Fig II.3.3c₁), l'indenteur pénètre dans la matière en suivant une progression sinusoïdale. Ce mode permet de sonder la couche jusqu'au substrat (ou jusqu'à ce que son influence se fasse sentir) (Fig II.3.3c₂). Nous obtenons alors la dureté et le module d'Young des couches en fonction de la profondeur d'indentation. Une moyenne est prise sur 5 à 10 indentations effectuées sur chaque échantillon. Les conditions d'analyses utilisées sont :

- Charge maximale 10 mN,
- Vitesses de charge et de décharge 5 mN/mn,
- Fréquence du sinus 1 Hz,
- Amplitude du sinus 1 mN.

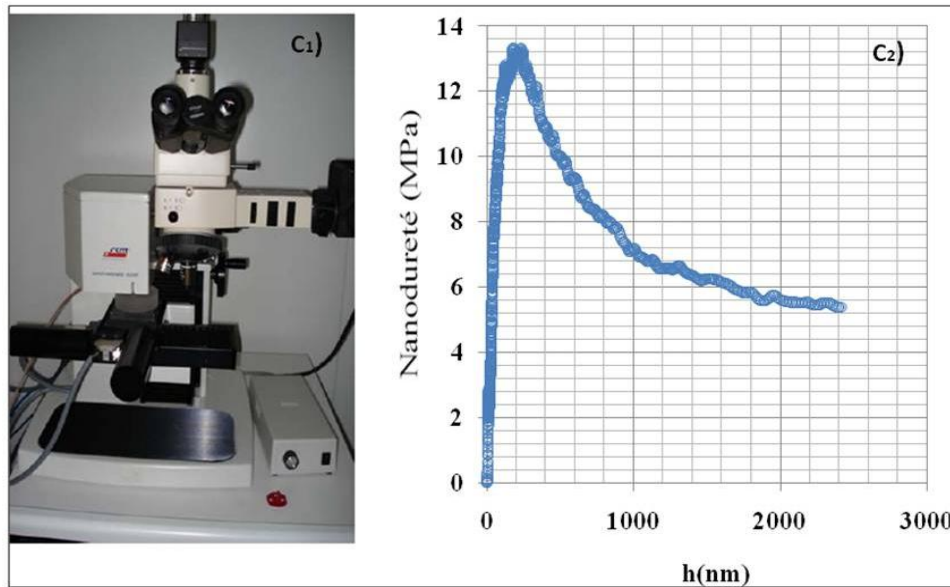


Figure II.3.3 : c₁) Nanoduromètre NHT et c₂) Courbe représentant la nano-dureté en fonction de la profondeur de pénétration

▪ Nanoindenteur MTS-XP

Le dispositif d'essais disponible au Laboratoire de Mécanique de Lille (LML, micro-indenteur MTS XP (Fig II.3.3.d)) du Centre Arts et Métiers ParisTech Lille, a été utilisé pour caractériser la dureté des revêtements contenant du chrome. Des petites charges de 1 nN peuvent être appliquées et des déplacements de l'ordre de 0,1 nm peuvent être mesurés. L'indenteur utilisé est de type Berkovich (pyramide à base triangulaire en diamant), les essais étant effectués sous le mode CSM (application d'une charge continue en fonction de la profondeur).

Les deux propriétés mécaniques mesurées en utilisant ce mode CSM sont le plus souvent la dureté (H) et le module d'élasticité (E). Ces propriétés peuvent être déterminées sur des matériaux isotropes ne présentant pas de fluage ou viscoélasticité. La mesure de ces propriétés mécaniques dans le cas des couches minces est plus délicate, parce que les données de charge-déplacement dépendront d'une façon complexe des propriétés du film et du substrat de base. Les principaux paramètres utilisés pour réaliser nos essais sont les suivants :

- Profondeur d'indentation 2000 nm,
- Nombre d'indentations par échantillon : 5 à 16,
- Charge : 350 à 400 mN,
- Vitesse d'approche à la surface : 10 nm/s,
- Fréquence : 45 Hz.

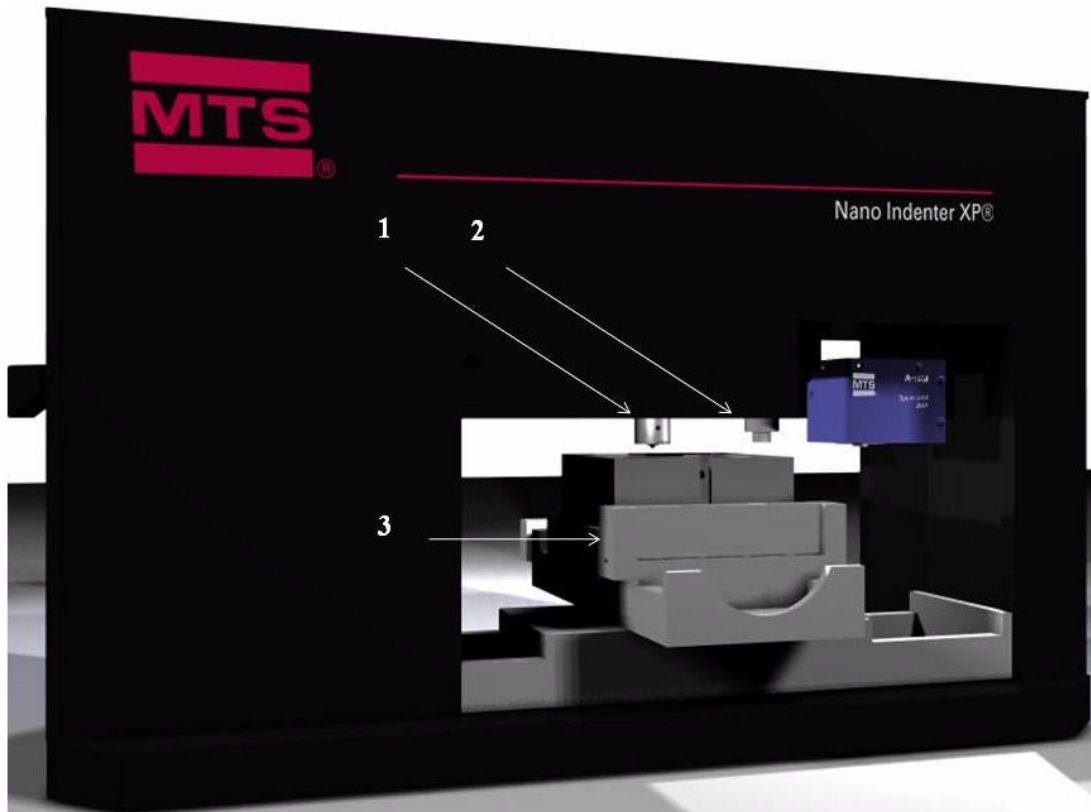


Figure II.3.3d. Nanoindenteur MTS- XP :

- (1) Indenteur
- (2) Objectif
- (3) Porte échantillons

II.4. CARACTERISATIONS TRIBOLOGIQUES

Il existe différentes méthodes menant à l'acquisition de résultats relatifs à la qualification et à la quantification de la résistance à l'usure. Parmi elles, la mesure des coefficients spécifiques d'usure ou la détermination du mécanisme dominant de la dégradation en usure.

Une autre méthode a connu un développement intéressant. Il s'agit de l'établissement de cartes d'usure pour un état de surface donné et une configuration de contact fixée [140]. Ces cartes peuvent être à deux ou trois dimensions et renseignent en général sur les mécanismes de dégradation pour de larges valeurs des paramètres.

De ce fait, pour étudier la résistance à l'usure des revêtements dont le métal constituant la base est le chrome, nous avons utilisé un tribomètre par essai de frottement alterné à grand débattement pour l'étude de l'usure des revêtements développés.

Tribométrie par essais de frottement alterné à grand débattement

Le tribomètre utilisé pour étudier la tenue à l'usure des revêtements est un dispositif de frottement « pion sur plan » oscillant (Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester) (Fig. II.4). Ce dispositif possède deux mouvements possibles, le mouvement de rotation classique et un mouvement alternatif employé pour notre étude. Le bras supérieur (porte-bille) peut être

motorisé par un système de positionnement vertical avec un capteur de position et un système de positionnement latéral avec un autre capteur de position.

Sur ce micro-tribomètre, la force de frottement dynamique et le coefficient de frottement instantanés ont été mesurés en fonction de la durée des tests. Les propriétés tribologiques d'usure par glissement (mouvement alternatif) pour les différents revêtements ont été évaluées sur le système TRIBOtester à l'air, avec une humidité relative de 31-32 %, à une température de 20-22 °C et un état non lubrifié. La bille d' Al_2O_3 de 10 mm de diamètre, de dureté 2300 $\text{HV}_{0.05}$ et de module d'Young 310 GPa a été choisie comme antagoniste pour éviter des réactions chimiques supplémentaires. Pour nos essais alternatifs coulissants, les paramètres expérimentaux sont les suivants: des charges F_n de 3, 5, 8, 10 et 12 N, l'amplitude du glissement est de 5 mm avec une vitesse constante de 8 mm/s et les temps totaux d'essai sont fixés de 15 et de 30 mn.

Après les essais, la morphologie de chaque trace d'usure a été observée par microscopie optique (MO) et microscopie électronique à balayage (MEB). En outre, les compositions chimiques des micro-zones à l'intérieur des cicatrices ainsi que des débris éjectés ont été déterminées par microanalyses X (EDS, WDS). Les profils des cicatrices d'usure ont été caractérisés par profilométrie optique (WYKO-NT 1100).

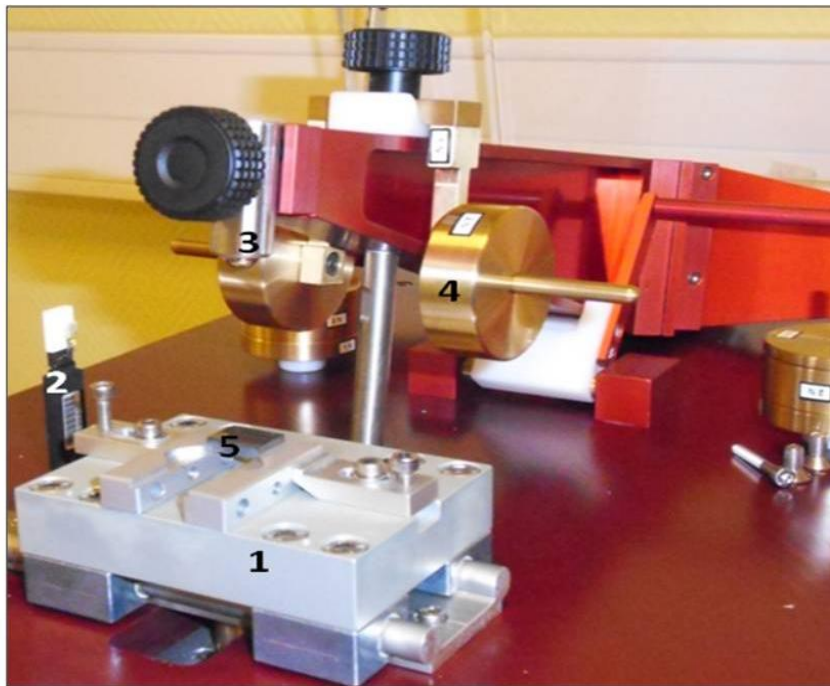


Figure II.4. Le système TRIBOtester au CER Arts et Métiers ParisTech de Lille

Les principaux composants du système TRIBOtester sont les suivants :

- (1) Table porte-échantillons en mouvement alternatif,
- (2) Capteur de température et d'humidité,
- (3) Bille d'alumine,
- (4) Masses correspondantes à la charge appliquée.

II.5. RECAPITULATIF

Les différentes techniques que nous avons utilisées lors de nos travaux ainsi que le type de caractérisation qu'elles nous ont permis de réaliser sont résumées dans le tableau II.5.

Tableau II.5. Techniques utilisées pour la caractérisation des couches réalisées lors de notre étude.

Caractérisations	Techniques
Elaboration	PVD magnétron
Epaisseurs des couches	Profilométrie, MEB
Morphologie des couches (microstructure)	MEB et MET
Phases en présence, orientation préférentielle	MET, XPS, DRX
Composition des couches et contamination	EDS, WDS, XPS
Propriétés thermiques	Effet mirage
Topographie de surface et rugosité	Profilométrie, AFM
Contraintes internes	Anneaux de Newton
Dureté et module d'Young	Nanoindenteur
Adhérence et mode d'arrachement des couches	Scratch-test
Coefficient de frottement	Test d'usure, contact en mouvement alternatif
Résistance à l'usure	

CHAPITRE III :

***ELABORATION ET CARACTERISATION DES
REJETEMENTS MONOCOUCHEs***

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressé à l'élaboration et à la caractérisation de revêtements multicouches CrN/CrAlN et Cr/CrN/CrAlN. Dans la première partie du chapitre, nous avons tout d'abord caractérisé et optimisé les revêtements monocouches Cr, CrN et CrAlN. A partir des résultats obtenus, nous avons alors fixé les conditions d'élaboration des revêtements multicouches que nous avons caractérisés à leur tour (cf Chapitre IV).

Introduction

L'application des couches monophasées ou polyphasées dans différents domaines, comme la mécanique, l'électronique, l'optique, la décoration etc. a donné des résultats importants. Toutefois, pour certaines applications, en particulier dans le domaine de la mécanique, les couches mises en œuvre à l'heure actuelle présentent des performances encore insuffisantes. Des études récentes ont montré que le développement d'un revêtement multicouche peut améliorer considérablement leurs diverses propriétés [141, 142].

En profitant du contexte dans lequel se déroule notre travail (en particulier les connaissances accumulées au LaBoMaP depuis plusieurs années), nous avons choisi de nous intéresser à une nouvelle série de revêtements de type nitrures dont le métal constituant la base est le chrome. Nous développerons ainsi des revêtements multicouches constitués d'une couche interne d'accrochage de chrome (qui augmente l'adhérence avec le substrat), d'une couche intermédiaire d'adaptation (qui permet la transition d'une couche unaire à une couche ternaire) de nitrure de chrome et d'une couche externe résistante à l'usure de nitrure de chrome et d'aluminium. En faisant varier les conditions de dépôt, nous avons déterminé les conditions optimales d'élaboration des films. Les revêtements développés sont décrits par leurs propriétés physico-chimiques, morphologiques et microstructurales. L'objectif, rappelons-le, est de relier les propriétés de ces dépôts à leur comportement macroscopique, en particulier leur résistance à l'usure.

Tous les revêtements étudiés dans cette partie de notre travail ont été élaborés en utilisant la technique de pulvérisation magnétron (R.F.) décrite précédemment.

III.1. ETUDE DES MONOCOUCHE DE CrAlN A DIFFERENTS POURCENTAGE D'ALUMINIUM

Deux campagnes ont été menées pour élaborer et caractériser des revêtements monocouches. En premier lieu, nous avons déterminé les conditions optimales (tensions de cibles : Al et Cr) permettant d'obtenir une couche ternaire CrAlN avec les meilleures propriétés possibles (les paramètres d'élaboration des revêtements Cr et CrN ont été optimisés lors de précédents travaux [2,136]). Par la suite, nous avons élaboré, dans les conditions jugées optimales, des couches de Cr, CrN et CrAlN, dont nous avons déterminé la vitesse de croissance, la variation des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur et l'adhérence sur le substrat acier. Ce travail a permis de trouver les conditions d'élaboration à imposer pour satisfaire au mieux aux exigences souvent contradictoires de dureté et d'adhérence au substrat.

III. 1.1. Caractérisations physicochimique et topographique

Comme nous l'avons indiqué, dans un premier temps, nous avons recherché les conditions optimales à fixer pour élaborer les couches de CrAlN en faisant varier les tensions imposées aux cibles de chrome et d'aluminium ; ce faisant, nous avons recherché la composition (en Cr et Al) permettant d'obtenir le meilleur compromis parmi les propriétés auxquelles nous nous sommes intéressé : conductivité thermique, dureté et module élastique, ténacité, adhérence, résistance à l'usure et coefficient de frottement.

Les différentes caractérisations sont effectuées en utilisant diverses méthodes telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la spectrométrie X dispersive en énergie (EDS) ou en longueur d'onde (WDS), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à force atomique, la technique de l'effet mirage, etc.

III.1.1. 1. Caractérisations structurale, microstructurale et morphologique

Les spectres obtenus par une analyse surfacique (EDS) des échantillons, quelle que soit leur teneur en aluminium, sont résumés sur la figure III.1.1.a. Ils montrent la présence des éléments constitutifs du revêtement CrAlN avec une faible contamination (traces de carbone). En effet, on observe la raie K_{α} de l'azote à 0,392 keV, les raies $L_{\alpha 1, 2}$ du chrome à 0,572 keV, L_1 à 0,500 keV et la raie $K_{\alpha 1}$ de l'aluminium à 1,486 keV. On remarque que si la tension appliquée à la cible d'aluminium augmente en valeur absolue (de - 500 à - 900 V), la raie de l'aluminium devient plus intense, ce qui s'explique par l'accroissement du taux de pulvérisation de la cible d'aluminium d'où une quantité d'Al plus importante dans la couche.

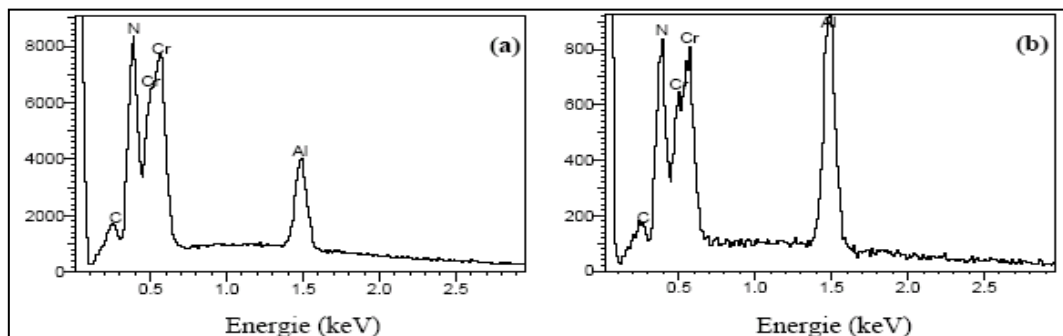


Figure III.1.1.a. Spectres EDS des films CrAlN déposés sous différentes tensions appliquées à la cible d'aluminium: (a) - 500V et (b) - 900V

Afin de bien mettre en évidence l'effet de la tension appliquée à la cible d'aluminium ou du chrome sur la composition des films de CrAlN, nous avons réalisé des analyses EDS sur toute une série d'échantillons élaborés dans des conditions variables (Fig III.1.1.b). Pour tous ces essais, on a fixé la tension d'une des cibles à - 900V (cible de chrome) et fait varier celle de la cible d'aluminium. Ces conditions de dépôts ont été fixées, comme nous l'avons déjà dit, en nous référant aux résultats des travaux réalisés par le passé au sein du LaBoMaP [2, 136,143].

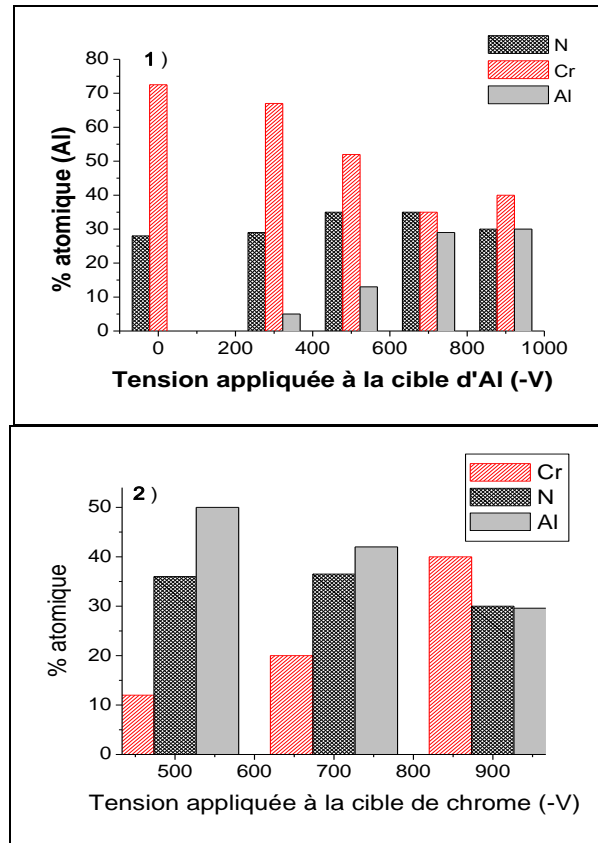


Figure III.1.1.1b. Pourcentage atomique des différents éléments en fonction de la tension appliquée à la : 1) cible d'aluminium (-900V Cr), 2) cible de chrome (-900V Al)

D'après la figure III.1.1.1b-1, l'analyse EDS de films CrN (tension nulle appliquée à la cible d'aluminium) donne un rapport atomique N/Cr approximativement de 0,4; ce qui indique sans ambiguïté que la couche déposée n'est pas du CrN seul mais un mélange CrN/Cr₂N [2], comme le montrent plus loin les diffractogrammes de rayons X. Par ailleurs, on constate que le pourcentage d'aluminium augmente en fonction de la puissance appliquée à la cible d'aluminium. En effet, on augmente alors le nombre et l'énergie des ions argon et azote arrivant sur celle-ci et par conséquent on augmente la vitesse de pulvérisation de la cible et la propagation d'aluminium dans le plasma ainsi que dans les couches déposées. La teneur en aluminium semble toutefois plus guère progresser entre -700 V et -900 V, puisque l'on passe seulement de 28 à 30 %. De plus on constate que pour des tensions élevées appliquées aux cibles (-700 et/ou -900 V), la teneur en aluminium demeure inférieure à celle en chrome, ce qui est conforme aux travaux de Ding *et al.* [144] : pour une même tension appliquée aux deux cibles, le chrome à un plus grand taux de pulvérisation que l'aluminium. On note aussi la légère augmentation en pourcentage d'azote dans les films de CrAlN (on passe de 28 à 36 %) ce qui semblerait montrer que l'ajout de l'aluminium favorise la stœchiométrie des films de CrN. Pour cette série de dépôts, le pourcentage maximal d'Al dans les films est de 30 % et correspond à la tension maximale (-900 V) atteinte par notre générateur R.F. Afin de compléter la série d'essais, nous avons décidé de maintenir la tension de la cible d'aluminium à -900 V et de faire varier la tension de la cible de chrome. Deux conditions de dépôts ont été imposées (à -500 V et -700 V).

La figure III.1.1.1b-2 montre la variation des pourcentages atomiques des éléments en fonction de la tension appliquée à la cible du chrome. On obtient des films avec un pourcentage d'aluminium supérieur à celui du chrome lorsque l'on applique -500 et -700 V à

la cible de chrome. En effet, on a atteint une valeur de 50 % en aluminium alors qu'avec -900 V sur les deux cibles, on atteint au maximum 30 %. On constate aussi que le pourcentage d'azote dans les films demeure du même ordre que celui dans les films déposés en faisant varier la tension appliquée à la cible d'aluminium.

Au début de notre étude, nous avons d'abord fait varier la tension sur la cible d'aluminium pensant qu'elle influencerait plus sur son pourcentage atomique dans les couches; mais suite aux résultats obtenus, il s'avère que c'est la variation de la tension sur la cible du chrome qui est le paramètre prépondérant. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à tensions appliquées identiques le taux de pulvérisation du chrome est supérieur à celui de l'aluminium [144]. Si l'on admet que la relation entre tension appliquée et vitesse de pulvérisation est approximativement linéaire, une variation de la tension appliquée à la cible de chrome entraîne donc une modification du taux relatif d'aluminium plus forte que la même variation appliquée à la cible d'aluminium.

L'observation des morphologies des couches a été réalisée au MEB sur des échantillons de Si revêtus puis clivés grâce à une pointe diamant. La figure III.1.1.c, montre les structures obtenues lorsque la teneur en aluminium augmente (la tension appliquée à la cible de chrome est maintenue constante tandis que celle appliquée à la cible d'aluminium varie).

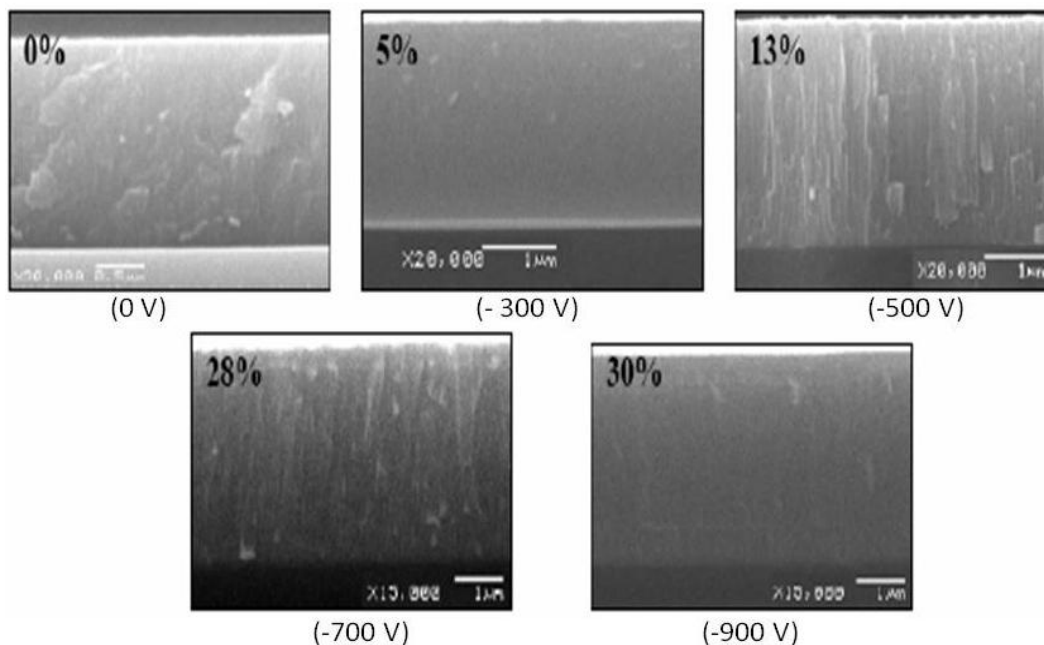


Figure III.1.1.c. Morphologie des films de CrAlN déposés en faisant varier la tension appliquée à la cible d'aluminium

En ajoutant suffisamment d'aluminium, la microstructure des films se modifie et devient colonnaire. Ceci est clairement visible pour un pourcentage de 13 et 28 % d'aluminium. Si on continue à augmenter la teneur en aluminium en diminuant (en valeur absolue) la tension appliquée à la cible du chrome alors que celle imposée à la cible d'aluminium demeure à son maximum (Fig III.1.1.d) on constate que la structure est colonnaire pour un pourcentage de 45 % en aluminium mais ne l'est plus toutefois pour des valeurs plus élevées (51 % d'aluminium). Ces résultats semblent montrer que le paramètre important pour déterminer la microstructure des films n'est pas leur composition, mais plutôt l'énergie globale apportée par les ions (qui est directement liée aux tensions appliquées aux cibles de Cr et Al).

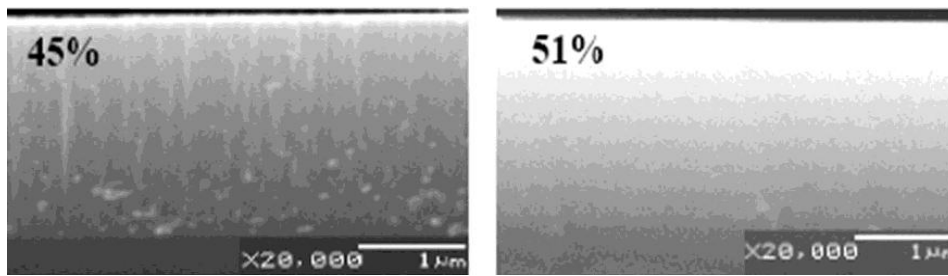


Figure III.1.1.1d. Morphologie des films de CrAlN déposés en faisant varier la tension appliquée à la cible de chrome

La topographie des couches de CrAlN observée par AFM est globalement uniforme avec la présence de dômes et de minuscules cratères répartis sur l'ensemble de la surface ; ceci devient de plus en plus flagrant si la proportion d'aluminium augmente dans le revêtement considéré (Fig III.1.1.1e), c'est-à-dire lorsque la microstructure colonnaire est favorisée. Les mesures dimensionnelles des dômes et cratères sous une tension de polarisation des cibles de (-900 V) montrent que le diamètre moyen des dômes est environ de 250 nm alors que la profondeur maximale des cratères n'excède pas 113 nm.

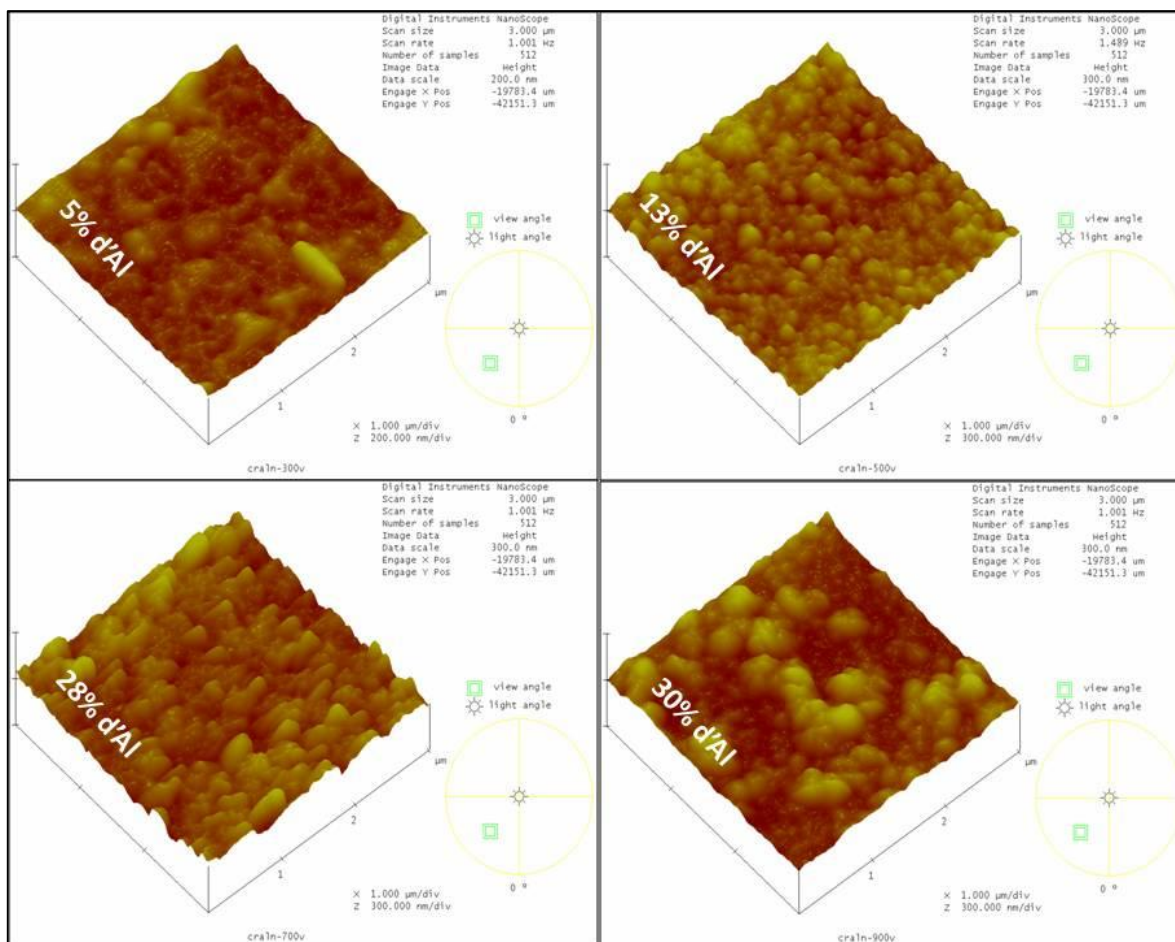


Figure III.1.1.1e. Topographie par AFM de couches de CrAlN à différentes proportions d'aluminium en 3D

Les analyses DRX ont été réalisées sur des substrats de silicium (100) en utilisant une anticathode de cobalt (λ_{Co}) en configuration Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$). La figure III.1.1.1f,

présente les diffractogrammes des films de CrAlN obtenus avec différents pourcentages d'aluminium.

En ce qui concerne le nitrure de chrome obtenu sans addition d'aluminium, il est extrêmement mal cristallisé et il est difficile d'identifier les pics caractéristiques. L'ajout d'aluminium (en modifiant la tension appliquée à la cible d'Al) améliore la cristallisation [144-146] puisque l'on constate tout d'abord l'apparition d'un pic c-CrN (200) pour 5 % Al puis d'un second pic que l'on peut identifier comme étant c-CrN (111). A 30 % Al, un second pic apparaît à côté de c-CrN (200) que l'on peut identifier comme étant c-AlN (200). Puis, lorsque l'on accroît la teneur en aluminium en modifiant cette fois la tension appliquée à la cible de Cr, les pics (200) disparaissent pour être remplacés tout d'abord par un pic c-CrN (111) (qui peut être également un pic c-AlN) pour 45 % Al puis par un pic h-AlN (002) (pour 51 % Al).

Bien qu'il soit difficile d'avoir des certitudes, on peut toutefois envisager le scénario suivant : l'addition en quantité faible ou modérée d'aluminium (< 30 %) provoque la formation d'une solution solide, d'où l'identification du seul nitrure de chrome. Le pic c-CrN (111) est lié à l'apparition de la structure colonnaire. A 30 % Al on observe une démixion des deux composés c-CrN et c-AlN. Ce comportement a déjà été rapporté dans la littérature mais pour des teneurs en aluminium plus importantes [147]. Si l'on poursuit l'addition d'aluminium, la structure cristalline de la couche se modifie et l'on se retrouve alors en présence de la forme hexagonale du nitrure d'aluminium. Remarquons que, là encore, cette transformation se manifeste pour des teneurs en Al plus faibles que celles citées dans la littérature [147-149].

En résumé, nous nous trouvons face à un système complexe dans lequel structure, microstructure, composition et conditions imposées pour l'élaboration sont intimement liées, la réponse aux sollicitations n'étant toutefois pas continue.

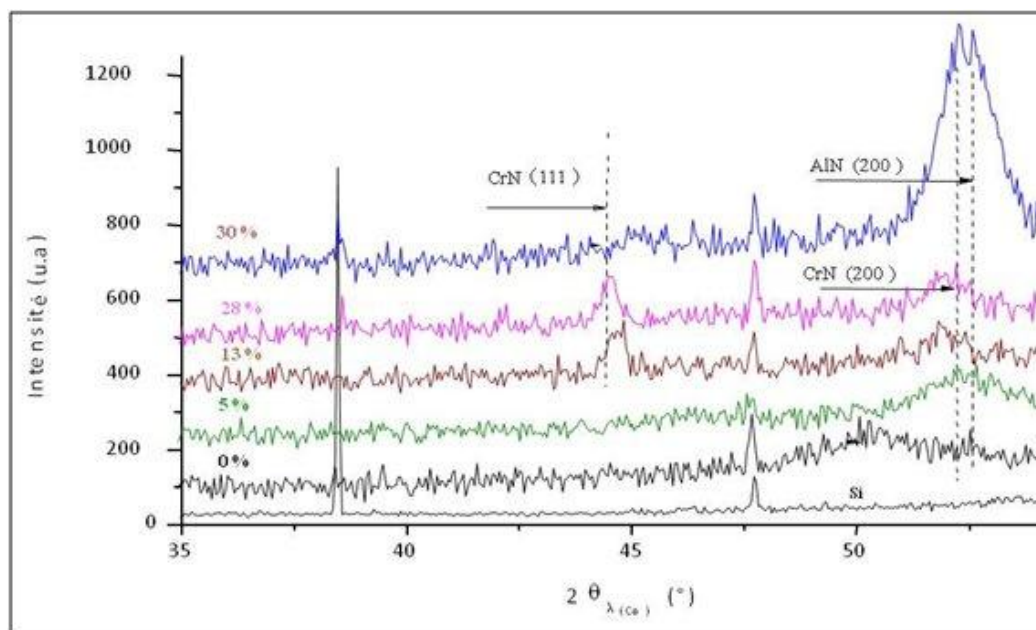


Figure III.1.1.f. Diffractogrammes des films de CrAlN obtenus avec différents pourcentages d'aluminium

Pour terminer, nous avons tracé l'évolution de la composition chimique de la couche de CrAlN en fonction de la tension de polarisation de la cible d'aluminium (Fig III.1.1.g) ; l'incertitude de mesure est de l'ordre de 0,1 % at. On remarque que, de façon logique, la teneur en chrome diminue tandis que la teneur en aluminium augmente. Par contre, la teneur

globale (Cr + Al) en éléments métalliques demeure sensiblement constante, de même que la teneur en azote des films. La stœchiométrie des films ne semble donc pas évoluer particulièrement avec la variation de la tension de polarisation de la cible d'aluminium. Les résultats ci-dessus confirment que la structure des films CrAlN synthétisés dans ce travail forme une solution solide permettant de substituer les atomes de Cr par des atomes d'Al car le rayon covalent d'Al (0,121 nm) est plus petit que celui du Cr (0,139 nm).

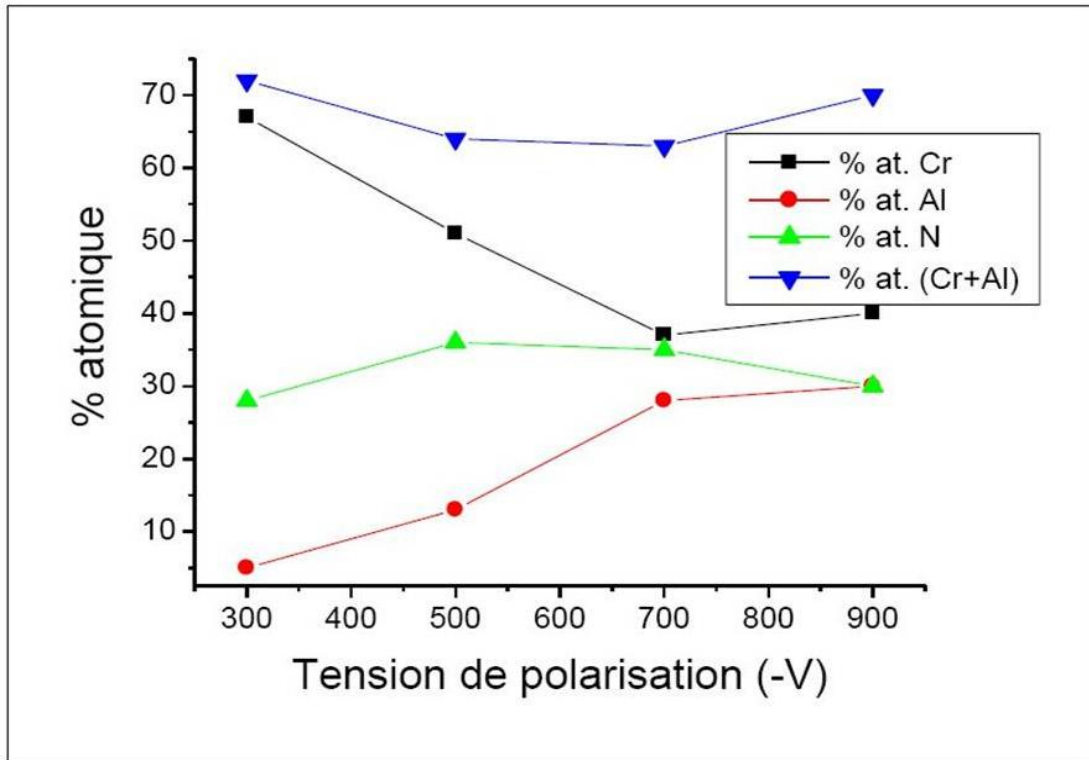


Figure III.1.1.1g. Evolution du pourcentage atomique de chaque élément en fonction de la tension appliquée à la cible d'Al

III.1.1.2. Détermination des propriétés thermiques

Dans cette partie, nous avons pu déterminer les propriétés thermiques (diffusivité et conductivité) des couches minces déposées par PVD en combinant les résultats expérimentaux obtenus par la technique de « l'effet mirage » et le modèle théorique développé par Ghrib *et al* [172,173]. L'échantillon sera soumis à un faisceau laser modulé à fréquence variable. Le traitement des valeurs obtenues permet de tracer les courbes qui donnent la variation expérimentale de l'amplitude du signal détecteur (faisceau laser) en fonction de la racine carrée de la fréquence (Fig III.1.1.2a). On remarque bien une différence sur ces courbes expérimentales due à la variation des propriétés thermiques de chaque couche. Cette variation est flagrante pour la variation de la phase du signal à faibles fréquences de rotation du chopper mécanique (durée de chauffage importante), puis les phases du signal deviennent proches et les courbes sont de plus en plus confondues. Au contraire, pour la variation de l'amplitude en fonction de la fréquence, les courbes sont confondues à faible fréquence, puis une séparation se produit et devient de plus en plus importante lorsque la fréquence augmente.

Les relations entre différents paramètres du signal photo-thermique sont les suivantes [172]:

$$|\psi| = \frac{\sqrt{2} L}{n \mu_f} \frac{dn}{dT_f} |T_0| e^{-\frac{x}{\mu_f}} : \text{amplitude} \quad (1)$$

$$\varphi = -\frac{x}{\mu_f} + \theta + \frac{5\pi}{4} : \text{phase} \quad (2)$$

Comme la $\mu_f = \sqrt{\frac{D}{\pi f}}$: longueur de diffusion thermique conductivité thermique
 et la diffusivité thermique sont liées par
 la relation :

$$\frac{K}{D} = \rho c \quad (4)$$

D : diffusivité thermique; K : conductivité thermique ; ρ : masse volumique ; c : capacité calorifique massique.

L'amplitude et la phase du signal sont toutes deux fonctions de ce rapport. Cependant, leur dépendance n'est pas identique. Par conséquent on peut déterminer le couple unique (K, D) solution du problème en faisant coïncider les courbes expérimentales et théoriques.

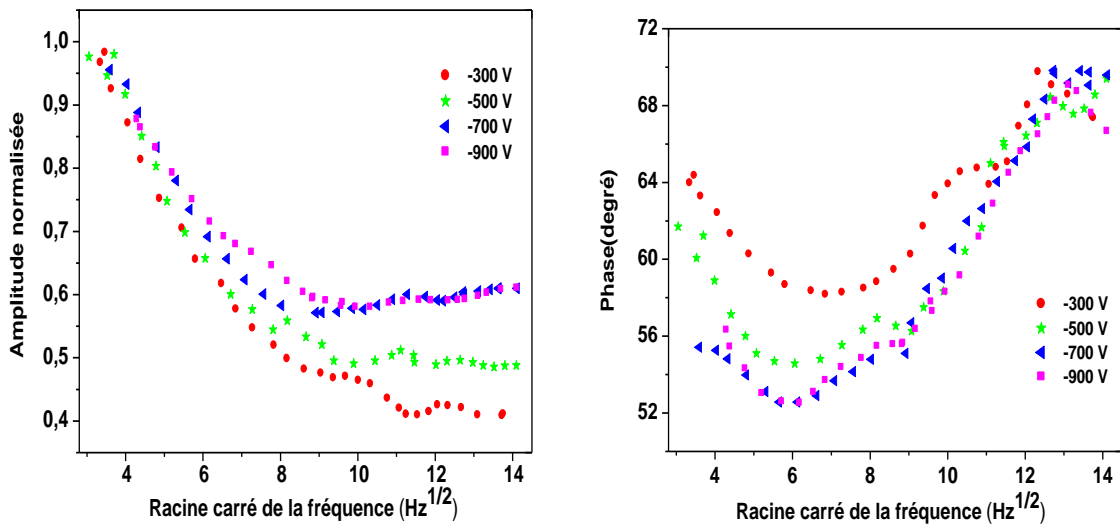


Figure III.1.1.2a. Variations expérimentales de l'amplitude et de la phase du signal photo-thermique en fonction de la racine carrée de la fréquence pour une couche de CrAlN déposée sur un substrat en silicium avec des tensions de polarisation de la cible en Al de - 300, - 500, - 700 et - 900 V [161]

Avant de nous intéresser aux propriétés thermiques des revêtements nous avons tout d'abord commencé par la détermination des propriétés thermiques de l'acier 42CrMo4 en utilisant la méthode photo-thermique précédemment citée ; l'absorption superficielle du faisceau thermique a été accrue en déposant sur l'échantillon métallique une couche de graphite d'une épaisseur de l'ordre de 2 μm .

Les courbes de la figure III.1.1.2b représentent les variations expérimentales et théoriques de l'amplitude et de la phase du signal lumineux dévié en fonction de la racine carrée de la fréquence de modulation du faisceau thermique. La coïncidence entre les courbes théoriques

et expérimentales permet d'en déduire le couple unique solution du problème et donnant les valeurs de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique de l'acier.

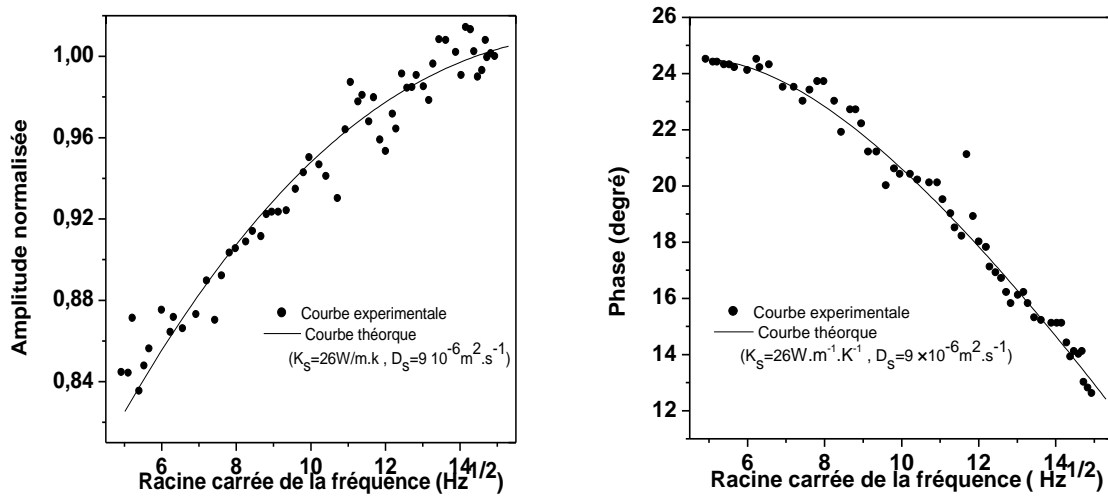


Figure III.1.1.2b. Amplitude et phase du signal pour un échantillon de 42CrMo4

On conclue que la conductivité thermique et la diffusivité thermique de l'acier 42CrMo4 à l'état brut sont respectivement données par

$$K_s = 26 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ et } D_s = 9.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$$

En ce qui concerne maintenant les différents dépôts de CrAlN, la superposition des courbes obtenues à partir du modèle théorique avec celles issues des mesures expérimentales est représentée sur les graphes des figures III.1.1.2c, d, e et f, ce qui permet dans chacun des cas de déterminer un couple unique (K_c , D_c) solution du problème.

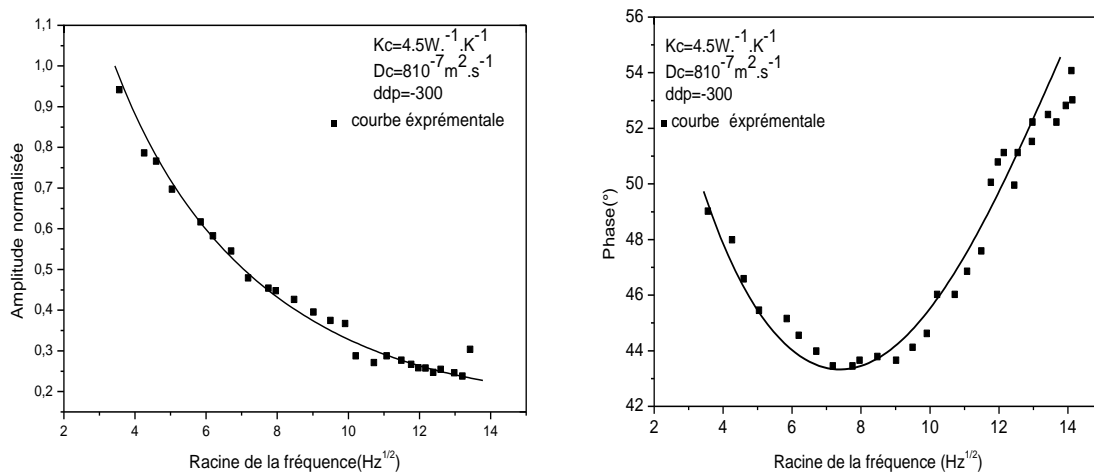


Figure III.1.1.2c. Variation expérimentale de l'amplitude et de la phase du signal photo-thermique en fonction de la racine carrée de la fréquence pour une couche de CrAlN obtenue sur un substrat en silicium pour une tension de cible sur l'Al de - 300V

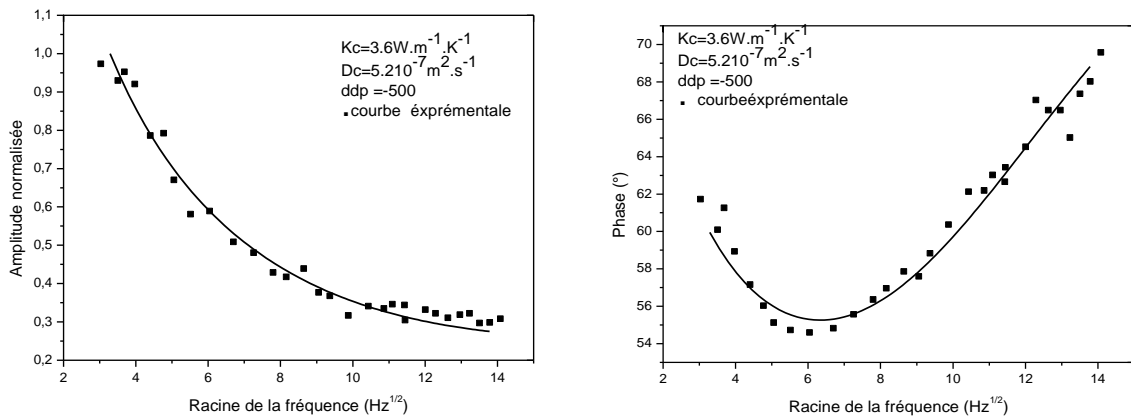


Figure III.1.1.2d. Variation expérimentale de l'amplitude et de la phase du signal photo-thermique en fonction de la racine carrée de la fréquence pour une couche de CrAlN obtenue sur un substrat en silicium pour une tension de cible sur l'Al de - 500V

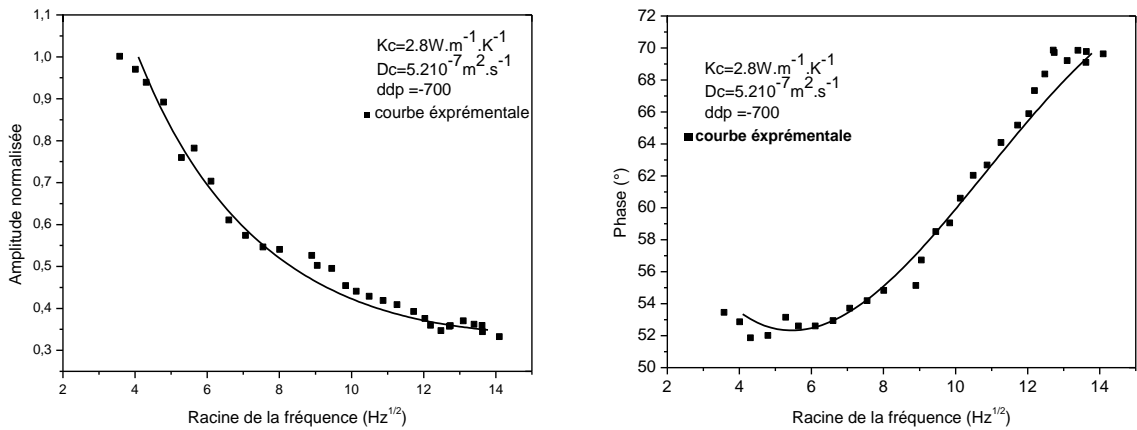


Figure III.1.1.2e. Variation expérimentale de l'amplitude et de la phase du signal photo-thermique en fonction de la racine carrée de la fréquence pour une couche de CrAlN obtenue sur un substrat en silicium pour une tension de cible sur l'Al de - 700V

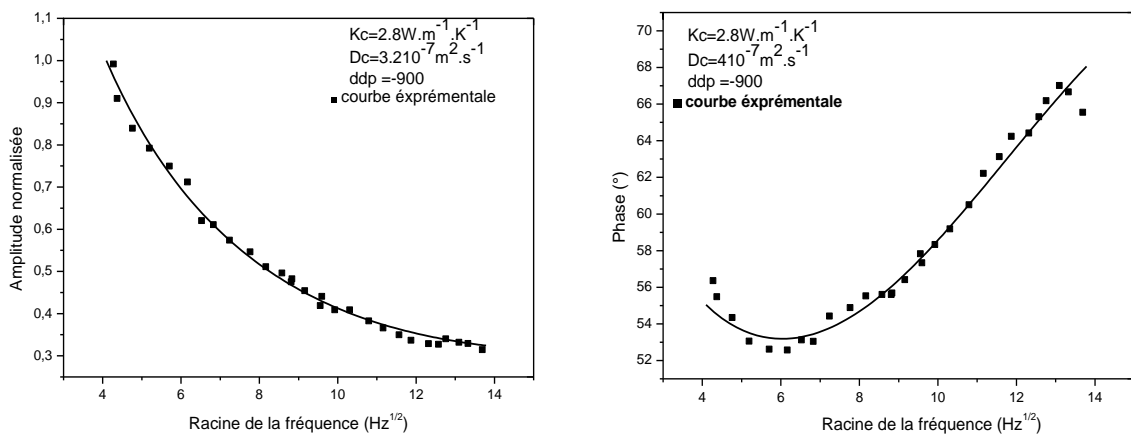


Figure III.1.1.2f. Variation expérimentale de l'amplitude et de la phase du signal photo-thermique en fonction de la racine carrée de la fréquence pour une couche de CrAlN obtenue sur un substrat en silicium pour une tension de cible sur l'Al de - 900V

Les valeurs des propriétés thermiques déterminées en fonction de la tension de polarisation de la cible d'aluminium sont reportées sur la figure III.1.1.2g. On constate que la conductivité et la diffusivité thermique des revêtements de CrAlN diminuent progressivement si la proportion d'aluminium dans les couches augmente (tension de polarisation augmentant en valeur absolue), pour tendre vers des valeurs de stabilisation de l'ordre de $2,8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour la conductivité thermique et de $4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la diffusivité thermique, ceci pour des teneurs en aluminium de 28 % (-700 V) et 30 % (-900 V).

De ce fait, l'ajout d'aluminium au système binaire Cr-N va diminuer l'endommagement des revêtements sous l'effet thermique pendant un contact frottant en limitant le transfert de chaleur dans ceux-ci.

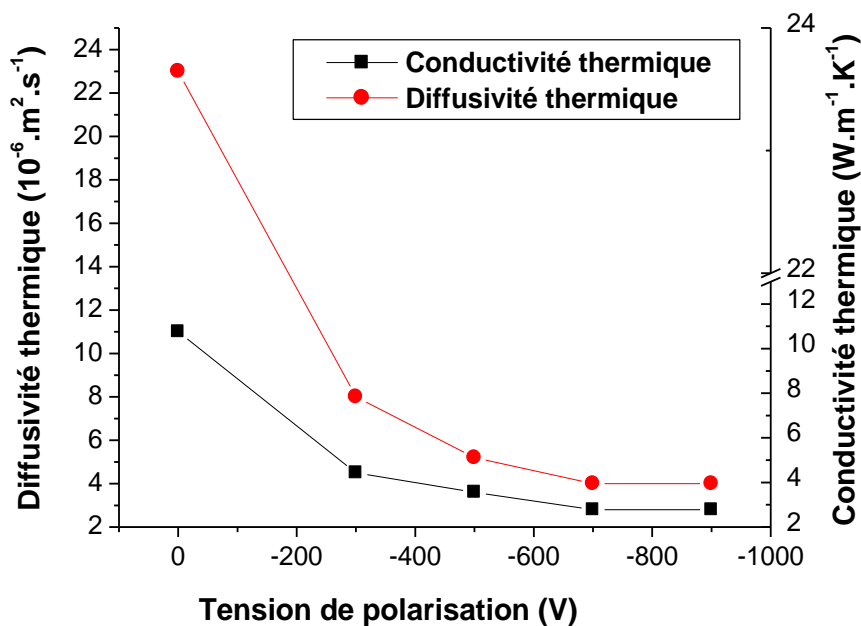


Figure III.1.1.2g. Evolution des propriétés thermiques des couches de CrAlN obtenues par PVD sur du silicium en fonction de la tension de polarisation appliquée à la cible d'Al [161]

On peut également noter pour ces mêmes échantillons que la capacité calorifique volumique ($\rho c = \frac{K}{D}$) croît lorsque la tension de polarisation de la cible d'aluminium passe de 0 à -500 V (Fig III.1.1.2h) puis reste constante.

On peut tout d'abord supposer que la capacité calorifique des couches de CrAlN demeure constante lorsque la teneur en aluminium évolue ce qui implique une augmentation de la masse volumique de la couche. Cette hypothèse semble toutefois difficilement envisageable puisque l'on forme une solution solide de substitution où l'aluminium remplace le chrome (masse atomique plus faible) et que la structure colonnaire se renforce (augmentation des défauts). Il est au contraire possible de supposer que la masse volumique « apparente » de la couche diminue (ou au mieux reste constante), ce qui implique un accroissement de la capacité calorifique de la couche. Ceci ne peut que renforcer le rôle de barrière thermique que peut jouer AlN.

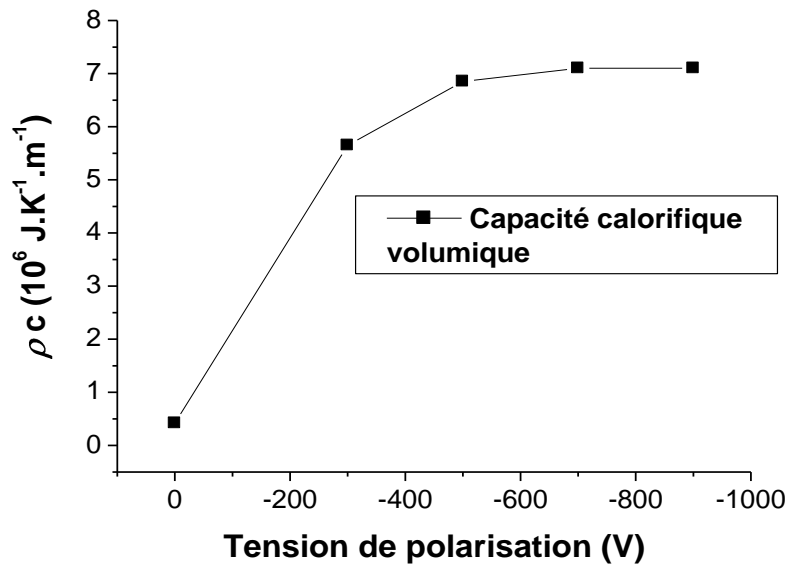


Figure III.1.1.2h Evolution de la capacité calorifique volumique en fonction de la tension de polarisation appliquée à la cible d'Al

III.1.2. Caractérisations mécaniques

Pour améliorer la résistance des surfaces à l'endommagement par des actions mécaniques, de nombreuses recherches ont été menées dans le but d'améliorer la dureté superficielle des pièces. Cela peut être réalisé, par exemple, en créant à la surface des matériaux des films de dureté élevée par divers procédés physico-chimiques. Généralement l'épaisseur de ces films est de l'ordre de quelques micromètres. Leur faible épaisseur ne permet pas la détermination directe de leur dureté conventionnelle pour une large gamme de charges d'indentation. En effet, pour ces niveaux de chargement, le substrat subit lui aussi une partie de la déformation plastique d'indentation [150]. Par conséquent, la dureté HV, calculée à partir de l'empreinte mesurée ou de la profondeur de pénétration, est le résultat des contributions des deux matériaux. L'emploi de modèles mathématiques est nécessaire pour séparer ces contributions afin de déterminer la dureté du film seul. De nombreux auteurs s'y sont intéressés en considérant différentes hypothèses. Pour les modèles publiés dans la littérature, on trouve ceux de Jönsson *et al.* [151], Burnett *et al.* [152,153], Bull *et al.* [154], Chicot *et al.* [155], Korsunsky *et al.* [156], Ichimura *et al.* [157] ou encore Puchi-Cabrera [158]. Tous ces modèles ont en commun de supposer une loi linéaire additive pour exprimer la dureté superficielle (ou composite) H_c , en fonction des duretés H_f et H_s du film et du substrat :

$$H_c = H_s + a (H_f - H_s) \quad (5)$$

où a est le coefficient d'influence du film.

L'application de ces modèles exige souvent l'introduction de données (comme le module d'élasticité du film par exemple) qui doivent être déduites d'autres expériences ou trouvées dans la bibliographie.

En ce qui concerne les contraintes internes, elles sont susceptibles d'avoir une influence sur la dureté des couches, mais également sur leur adhérence au substrat.

Dans cette partie de notre étude, l'objectif que nous nous sommes fixé est en premier lieu la détermination des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur pour toutes les monocouches, ensuite la caractérisation de la dureté des revêtements en appliquant le modèle développé par Jönsson *et al.* [151] puis par Rahmoun *et al.* [159]. L'accent est également mis sur la ténacité des films. Enfin, la caractérisation de l'adhérence des couches a été déterminée grâce à des essais de micro-rayage effectués par scratch-tests.

III.1.2.1. Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles dans les couches de CrAlN ont été déterminées en mesurant le rayon de courbure des échantillons après revêtement par la méthode des anneaux de Newton (Fig III.1.2.1). La durée de dépôt choisie est de 90 mn et correspond, comme nous le verrons ultérieurement, à un plateau dans la courbe $\sigma = f(\text{temps})$. Ce plateau peut être relié à la morphologie des couches, comme l'a montré Nouveau [2]. Nous avons choisi ces conditions (plateau de contraintes) car elles permettent de négliger les incertitudes sur la durée de pulvérisation lors de l'élaboration.

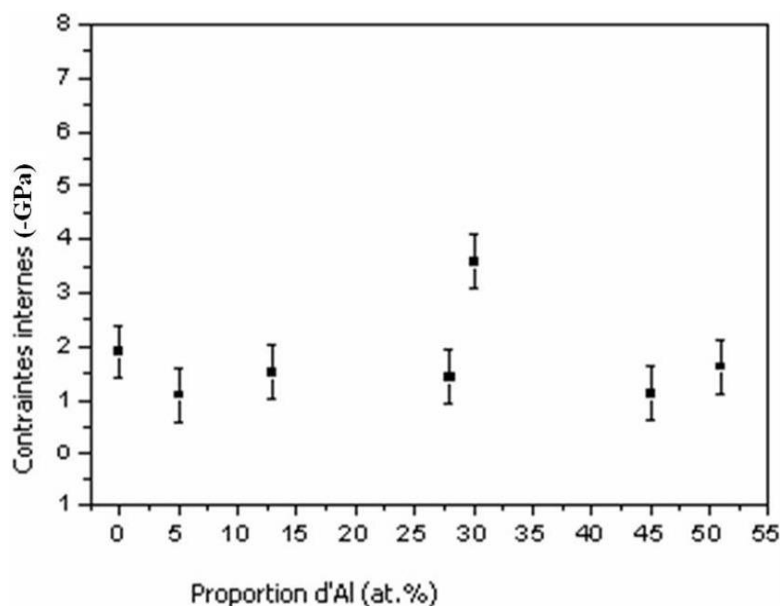


Figure III.1.2.1. Contraintes résiduelles en fonction de la proportion d'aluminium dans les films de CrAlN

On observe des contraintes compressives qui semblent peu dépendre des conditions imposées à la cible d'aluminium et qui varient entre -1,1 et -3,6 GPa, valeurs qui ont déjà été obtenues lors d'études antérieures [163].

III.1.2.2. Dureté et adhérence

Plusieurs essais de nano-indentation sont tout d'abord réalisés afin de chercher un enfoncement maximal de l'indenteur qui représente $\frac{1}{3}$ de l'épaisseur totale des couches de CrAlN. La figure III.1.2.2a, montre la dureté et le module d'élasticité des couches en fonction du pourcentage d'aluminium. Généralement, les courbes sont similaires à celle des contraintes résiduelles comme cela a déjà été observé lors d'une précédente étude [163]. Tous les films de CrAlN montrent une dureté et un module d'Young élevés, dont les valeurs sont comprises respectivement entre 23 à 36 GPa (dureté) et 380 à 460 GPa (module d'Young).

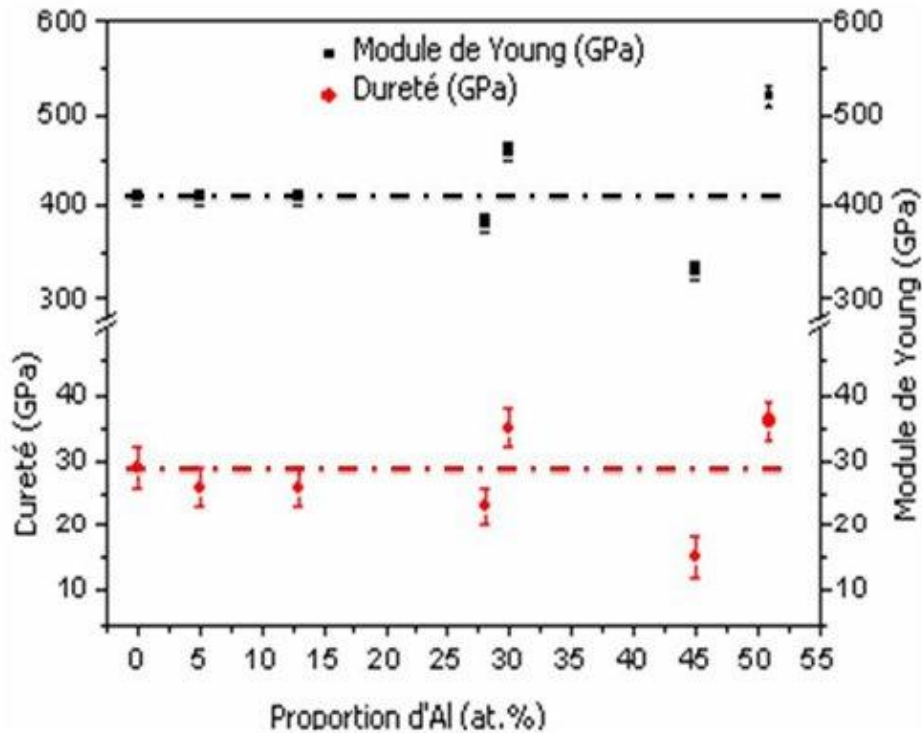


Figure III.1.2.2a. Dureté et module d'Young en fonction de la proportion d'aluminium dans les films de CrAlN

Pour étudier l'adhérence et l'endommagement des couches de CrAlN déposées sur l'acier 42CrMo4, des essais de scratch-test sont réalisés sous une charge de 100 N et l'analyse des rayures est effectuée. D'une manière générale, ces revêtements possèdent une bonne adhérence sur le substrat, avec une force critique d'écaillage $F_c > 60$ N. En revanche, à partir des observations par microscopie optique, il se détache une tendance pour ces couches à savoir qu'elles présentent un comportement ductile, pour les revêtements contenant une faible proportion d'aluminium (5 % d'Al). Le comportement des revêtements a également été étudié sous des charges plus fortes ($F_n = 200$ N) (Fig III.1.2.2b). On observe que les fissures en fond de rayure se multiplient pour la couche de CrAlN obtenue à - 900 V (30 % d'Al), et il y a un arrachement des films sur les bords de rayures sauf dans le cas du revêtement CrAlN à 5 % at. d'aluminium. Au vu des micrographies présentées ci-dessous, deux comportements mécaniques distincts se détachent :

- Un comportement ductile pour les dépôts de CrAlN à faible proportion d'aluminium (5 % d'Al)
- Un comportement plutôt fragile pour les dépôts de CrAlN à forte proportion d'aluminium (> 5 % d'Al)

Le dopage en aluminium dans la matrice constituée par le composé CrN rend la couche de plus en plus fragile, ce qui lui fait perdre son adhérence avec le substrat.

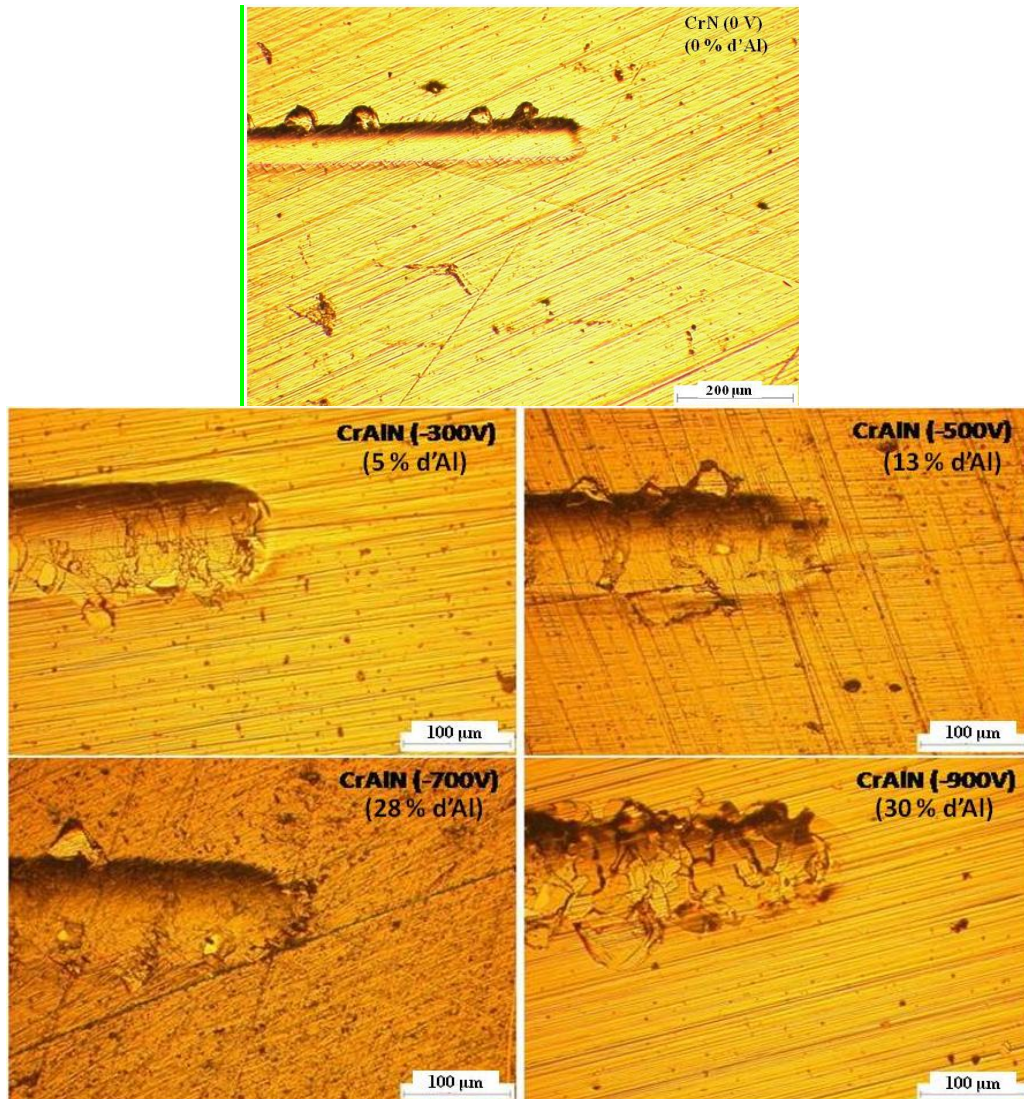


Figure III.1.2.2b. Comportement à fortes charges des revêtements de CrAIN obtenus à différentes proportions d'aluminium

III.2. ETUDE ET CARACTERISATION DES MONOCOUCHEs DE Cr, CrN et CrAIN ELABOREES AVEC DES CONDITIONS OPTIMALES

A la lumière des résultats que nous venons d'obtenir et en utilisant les résultats obtenus depuis plusieurs années au LaBoMaP, nous avons développé des revêtements de type Cr, CrN et CrAIN avec différents temps de dépôt, dans le but principal d'étudier l'effet de l'épaisseur de chaque revêtement sur ses caractéristiques (en particulier les contraintes résiduelles et l'adhérence au substrat acier). Avant de commencer cette série, nous avons donc choisi les conditions d'élaboration des dépôts afin d'avoir des couches de CrN stœchiométriques avec de bonnes propriétés mécaniques et tribologiques. Ces conditions ont été obtenues au cours de travaux précédents réalisés au sein du laboratoire [2,136]. Toutes les couches ont été réalisées sous un plasma constitué de 80 % d'argon et 20 % d'azote, et avec une tension de polarisation de -900V (0 % at. d'Al) sur la cible de chrome. Par contre l'élaboration de la couche de CrAIN a été faite en appliquant une tension de polarisation de -900 V sur la cible de chrome et de -300 V sur la cible d'aluminium, en gardant le même mélange gazeux dans le plasma que celui de la couche de CrN, ce qui conduit à un composé contenant 5 % at. d'Al. Ces

conditions ont été retenues après des tests d'usure appliqués sur des outils de coupe pour le bois, où les résultats trouvés ont prouvé que la couche de CrAlN contenant 5 % d'Al (qui correspond à une tension de polarisation sur la cible d'aluminium de -300 V) présente un faible coefficient de frottement accompagné d'une meilleure résistance à l'usure par comparaison aux autres proportions [143]. Ce choix correspond également aux conditions dans lesquelles les couches possèdent la diffusivité thermique la plus élevée, ce qui favorise l'élimination de chaleur (et donc permet d'envisager une moindre dégradation par oxydation et par usure, car échauffement du matériau de base limité). En ce qui concerne par contre les propriétés mécaniques (comme la dureté et le module d'Young), elles ne semblent guère varier en fonction de la composition et n'ont donc pas influé sur notre choix. Par contre la meilleure ténacité, l'adhérence supérieure et une conductivité thermique plus faible ont constitué des éléments favorables dans notre sélection.

Ayant donc choisi grâce à nos essais préliminaires les conditions d'élaboration des différentes couches (Cr, CrN, CrAlN), nous allons dans la suite de ce chapitre nous intéresser à leur caractérisation : morphologie, composition, structure et caractéristiques mécaniques.

III.2.1. Détermination des vitesses de dépôt

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressé à la mesure des vitesses de croissance des revêtements en fonction des conditions imposées. Leur connaissance permettra dans la suite du travail d'élaborer des films d'épaisseur connue. Les vitesses de croissance des couches sont déterminées pour chaque type de revêtement monocouche Cr, CrN et CrAlN, et les valeurs trouvées sont respectivement $V_{Cr} \approx 14,3$ nm/min, $V_{CrN} \approx 11,05$ nm/min et $V_{CrAlN} \approx 16,54$ nm/min, ce qui nous a permis par la suite de déterminer avec suffisamment de précision l'épaisseur de chaque revêtement en contrôlant le temps de dépôt (Fig III.2.1a) en l'absence de tout dispositif de mesure *in situ*.

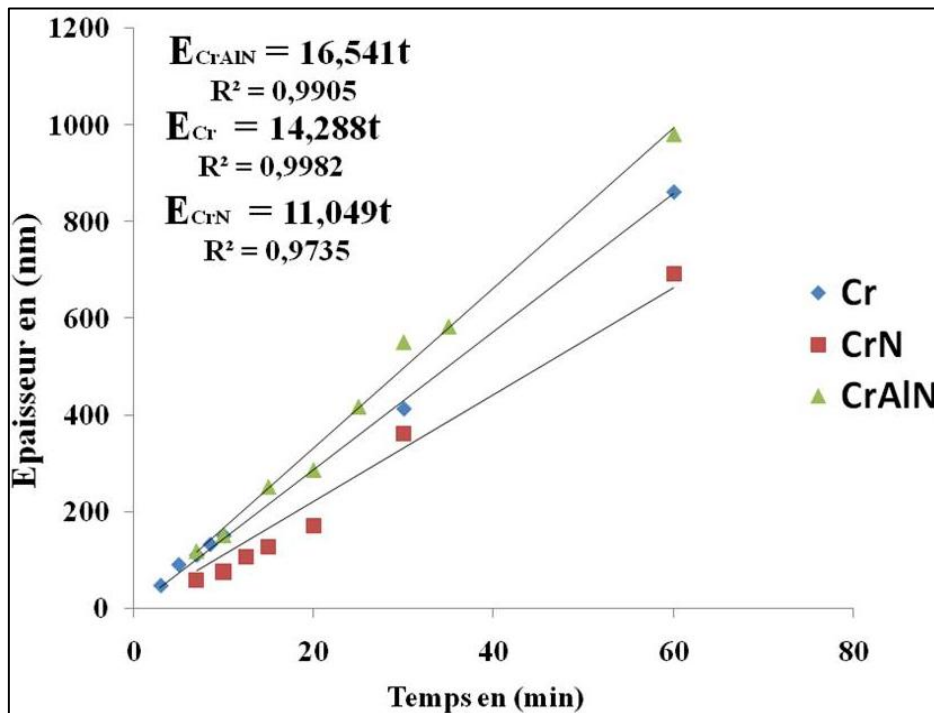


Figure III.2.1a. Vitesse de dépôt des couches de Cr, CrN et CrAlN

Par ailleurs, les valeurs déterminées pour les vitesses d'épaissement des dépôts ne sont pas identiques. Ces différences sont liées au nombre de cibles pulvérisées lors de l'élaboration des films ainsi qu'au mélange gazeux introduit dans l'enceinte.

Expérimentalement, la valeur des épaisseurs est obtenue en employant deux méthodes de mesure différentes (coupe transverse sur une plaque de silicium suivie d'une observation au MEB ou observation au profilomètre optique 3D de la trace laissée par une pince sur un substrat de silicium après dépôt). La figure III.2.1b, présente un exemple des deux types de mesures effectuées sur une couche de CrAlN à 5 % d'Aluminium. L'épaisseur déterminée par observation au microscope électronique à balayage est de 0,99 μm et l'épaisseur obtenue par mesure au profilomètre optique est de 1,01 μm . Les valeurs obtenues sont tout à fait comparables et l'incertitude de mesure des épaisseurs ne dépasse guère 10 nm.

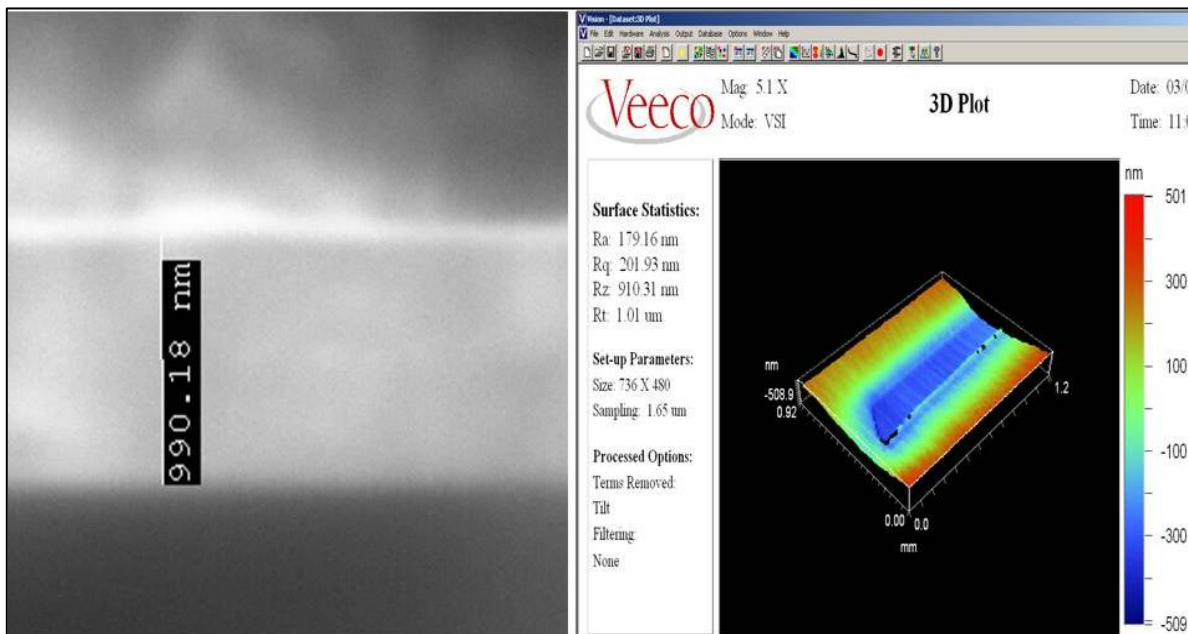


Figure III.2.1b. Détermination de l'épaisseur d'un film par : (1) observation au MEB de sa coupe transverse sur silicium, (2) observation au profilomètre optique en 3D de la trace laissée par une pince après dépôt sur silicium

III.2.2. Etude de la composition et de la structure

Le tableau III.2.2, présente les compositions en pourcentage atomique obtenues par une analyse combinée (EDS et WDS), et les rugosités (arithmétique et quadratique) mesurées par profilométrie optique 3D de tous les revêtements monocouches élaborés avec des tensions de polarisation de -900 V pour le chrome et -300 V pour l'aluminium et de différentes épaisseurs.

D'après les résultats présentés dans ce tableau, le rapport moyen N/Cr des couches de CrN est de l'ordre de 0,4 comme nous l'avons déjà déterminé précédemment et le pourcentage atomique d'oxygène ne dépasse pas 2 %. Par contre les valeurs de la rugosité de ces couches déposées sur l'acier 42CrMo4 sont un peu élevées, comme par exemple la rugosité arithmétique (R_a) qui varie entre 0,1 et 0,12 μm ce qui peut influencer ultérieurement sur la dispersion des résultats de mesure des propriétés mécaniques et tribologiques. Il est à remarquer que cette rugosité est du même ordre que celle du substrat (0,15 μm).

Tableau III.2.2. Proportion moyenne des compositions et rugosité des revêtements monocouches

Revêtements	(% at.) N	(% at.) Al	(% at.) Cr	Epaisseur totale (nm)	Rugosité (μm)	
					R_a	R_q
Cr	0	0	98	47, 90, 110, 132, 150, 412, 860	0,1 - 0,12	0,12 - 0,14
CrN	28,5	0	71	58, 75, 106, 127, 170, 360, 690	0,1 - 0,12	0,12 - 0,16
CrAlN	29	3.5	67	117, 150, 250, 285, 416, 550, 582, 980	0,1 - 0,12	0,12 - 0,13

Par ailleurs dans ce tableau nous avons également reporté les valeurs relatives à la couche ternaire CrAlN à 5 % d'Al que nous allons caractériser plus précisément par la suite.

L'observation MEB (Fig III.1.1.1c) montre une couche dense, mais ne fournit cependant pas d'informations assez précises sur la microstructure fine. Pour avoir plus d'informations, nous avons effectué des observations complémentaires par microscopie électronique en transmission.

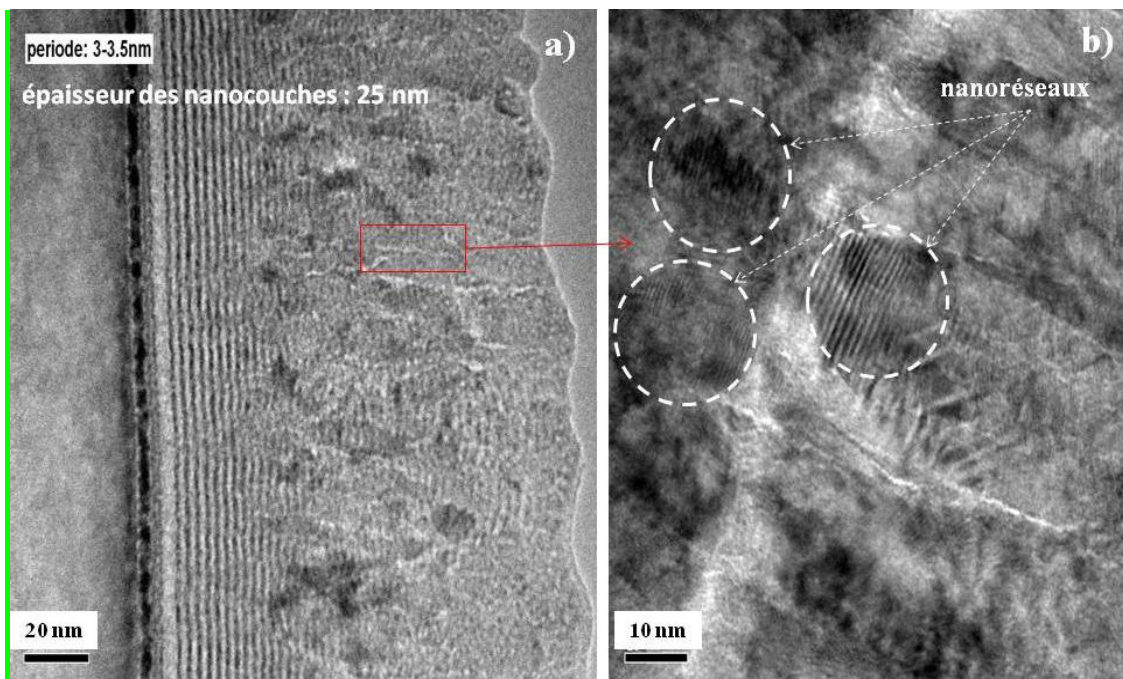


Figure III.2.2A. Images HR-MET d'une coupe d'un dépôt 2D de CrAlN à 5 % d'aluminium élaboré par PVD:
a) mise en évidence de la présence de grains colonnaires et présence de nanocouches à l'interface film-substrat,
b) mise en évidence des nanoréseaux

À partir des images enregistrées (Fig III.2.2A-a), on observe que la couche présente en fait sur une grande partie des cristallites de forme relativement régulière (équiaxes) mais de taille très faible, de l'ordre de quelques nanomètres. De plus, on constate qu'il existe une évolution de la microstructure lorsque l'on passe du substrat à la surface de la couche. On remarque tout d'abord une succession de nanocouches bien ordonnées, de période environ 3-3,5 nm, parallèles à l'interface couche/substrat sur 25 nm d'épaisseur totale. Puis, lorsque l'épaisseur augmente, l'ordonnance des strates est détruite et les grains colonnaires se forment. Toutefois, à l'intérieur des grains, l'existence des strates demeure, d'où la mise en évidence des nanoréseaux localisés et dispersés le long de la surface en coupe transverse (Fig III.2.2A-b).

Comme nous le verrons ultérieurement, il est tout à fait probable que cette évolution de la morphologie des couches est liée à celles des contraintes internes dans les couches.

Pour compléter cette partie de l'étude, l'érosion de la surface de l'échantillon par un faisceau d'ions argon suivie d'une analyse XPS a permis de réaliser des profils d'analyse en profondeur. Ceci nous donne le suivi des éléments présents, des concentrations élémentaires (% atomiques), et des liaisons chimiques (Fig III.2.2b). Les proportions atomiques trouvées sont comparables à celles déterminées en EDS (5 % at. d'Al, 36 % at. d'N et 68 % at. de Cr).

Cette analyse ne met pas en évidence les stratifications observées dans les grains colonnaires. On ne peut toutefois pas en conclure que toutes les strates possèdent une composition uniforme : le résultat enregistré est sans doute lié aux désorientations existant entre les grains de sorte que les valeurs ne représentent qu'une moyenne entre les deux types de strates mis en évidence.

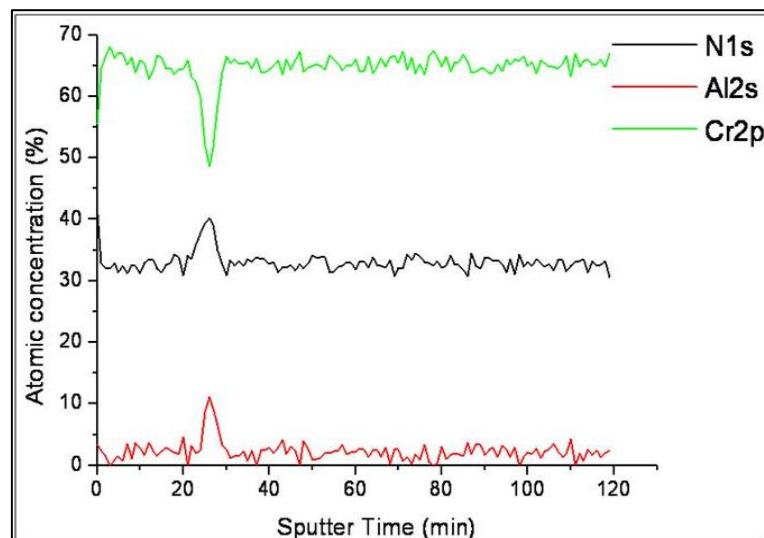


Figure III.2.2b. Profils des compositions du revêtement CrAlN obtenus par XPS

III.2.3. Caractérisations mécaniques

III.2.3.1. Dureté et contraintes résiduelles

Les duretés des revêtements monocouches de Cr, CrN et CrAlN de diverses épaisseurs sur l'acier 42CrMo4 ont été caractérisées par des essais de nano-indentation. Par ailleurs, les contraintes résiduelles de ces revêtements ont été déterminées par interférométrie (méthode des anneaux de Newton).

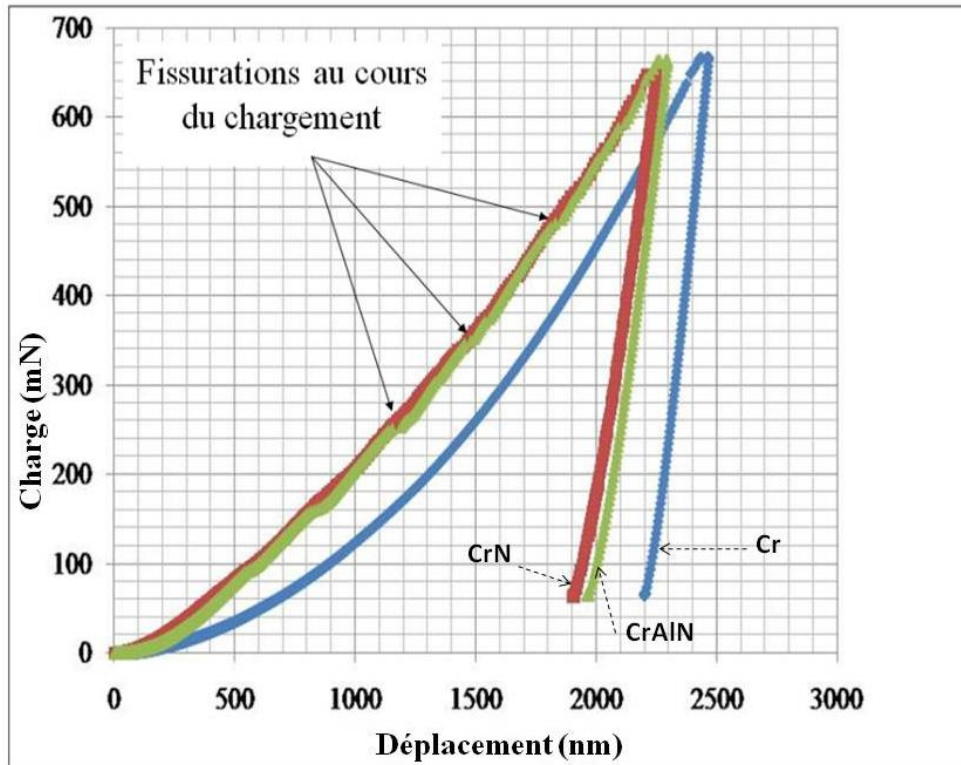


Figure III.2.3.1a. Courbes charge-déplacement obtenues pour les revêtements monocouches de Cr, CrN, CrAlN

La figure III.2.3.1a, présente le cycle de chargement et de déchargement appliqué aux revêtements monocouches de Cr, CrN et CrAlN. De manière générale, les courbes de chargement-déchargement associées aux couches composées de CrN et CrAlN ne présentent pas une différence flagrante au niveau de la profondeur de pénétration pour une même charge. Par contre la courbe de chargement associée à la couche de Cr est un peu différente, tandis que la courbe de déchargement est semblable à celles obtenues pour les deux autres couches, avec un décalage d'environ 300 nm.

On observe par ailleurs sur les courbes de chargement relatives à CrN et CrAlN des irrégularités qui sont absentes sur la courbe relative à Cr. Tout se passe comme si, durant des temps très brefs, la charge nécessaire pour accroître le déplacement se stabilisait, voire diminuait. Nous verrons par la suite que ceci correspond à des fissurations des dépôts.

Pour s'assurer de la reproductibilité des essais, chaque échantillon a subi 5 indentations distantes de 100 μm (Fig III.2.3.1b₁). La profondeur maximale atteinte par l'indenteur est d'environ 2 μm , largement supérieure à l'épaisseur du revêtement étudié (on se trouve donc dans le substrat). La variation instantanée de la dureté H en fonction de la profondeur h a été représentée et étudiée (Fig III.2.3.1b₂).

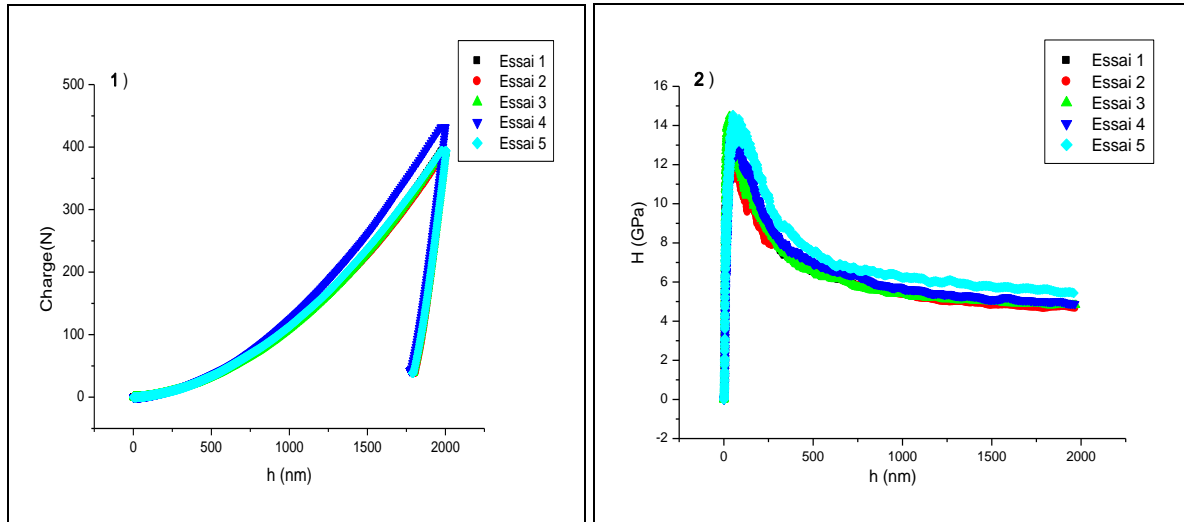


Figure III.2.3.1b. Couche de CrAlN 1) Courbe expérimentale de chargement-déchargement, 2) Variation de la dureté en fonction du déplacement

Pour déterminer avec le plus de précision possible la dureté de ces films nous avons utilisé le modèle développé par Rahmoun *et al.* [159] appliqué sur un nombre n de couches minces; ce modèle est basé sur les hypothèses de calcul de la dureté énoncées dans la théorie de Jönsson *et al.* [151]. Pour les monocouches, on peut se limiter à un calcul sur deux couches : un film superficiel (f) de dureté faible (les origines de cette faible dureté peuvent être multiples : contaminations (oxydes...), porosité, topographie...etc) et une seconde couche (I) qui constitue le revêtement souhaité. La pénétration de l'indenteur est caractérisée par les différentes zones A_f , A_I et A_s désignant les aires de transmission de la pression de l'indenteur dans les différents éléments (film superficiel, couche, substrat). On trouve une représentation schématique du système dans la figure III.2.3.1c (cas d'un indenteur Vickers).

Soit l'enfoncement total de l'indenteur :

$$h = h_f + h_I + h_s \quad (1)$$

et la surface totale attribuée aux différentes zones, A_f , A_I et A_s :

$$A = A_f + A_I + A_s \quad (2)$$

D'après le modèle de Rahmoun *et al.* [159] on peut écrire :

$$\frac{A_I}{A} = \frac{2h_I}{h} - \frac{h_I^2}{h^2} - 2\frac{h_I h_f}{h^2} \quad (3)$$

$$\frac{A_I}{A} = \frac{2C_I t_I}{h} - \frac{C_I^2 t_I^2}{h^2} - 2\frac{C_I t_I C_f t_f}{h^2} \quad (4)$$

avec :

$$h_f + h_I = h, \text{ (i.e. } C_f t_f + C_I t_I = h) \quad (5)$$

où t_f et t_l sont les épaisseurs relatives aux couches f et l , respectivement. Par contre le facteur C_i ($i = f$ ou l) est une constante relative à l'indenteur employé (dans notre cas il s'agit d'un indenteur de type Berkovich, $C = 0,1746$).

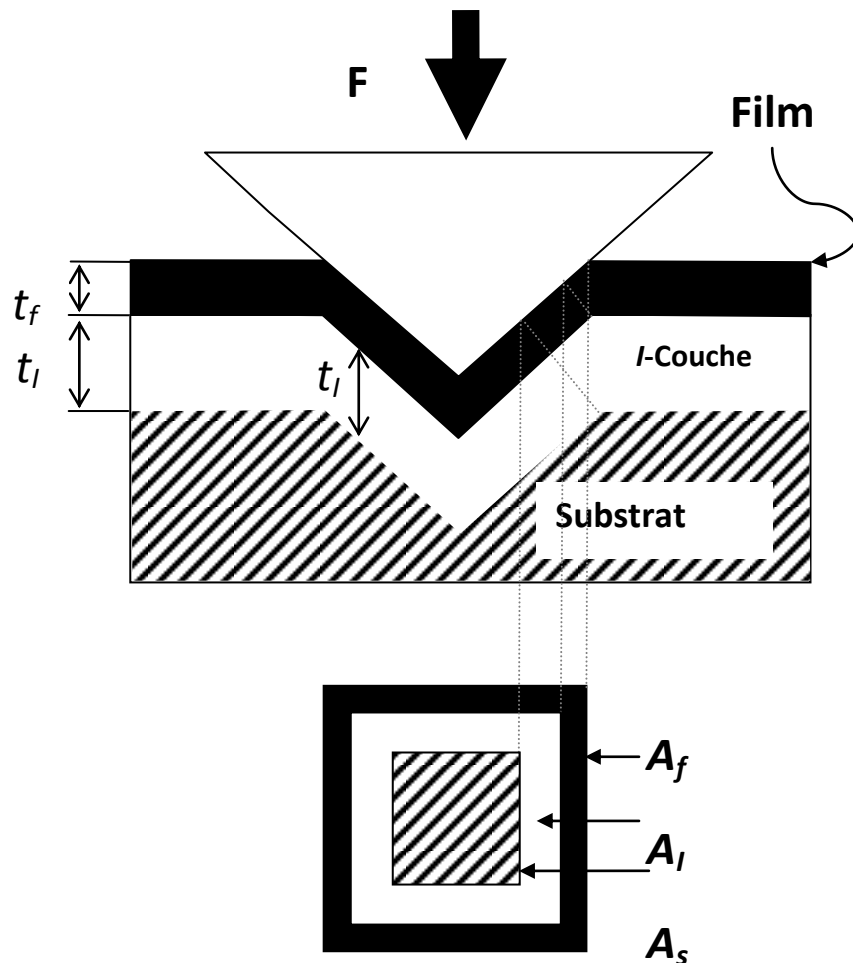


Figure III.2.3.1c. Représentation schématique des aires de transmission de pression pour des films déformés plastiquement [159]

La dureté du revêtement multicouche est :

$$H_c = \frac{A_f}{A} H_f + \frac{A_l}{A} H_l + \frac{A_s}{A} H_s \quad (6)$$

En tenant compte que la dureté :

$$H_i = H_{0i} + \frac{B_i}{h} \quad (7)$$

En combinant les équations, la dureté de la couche devient alors [159]:

$$H_c = [1 - (1 - \frac{t_f}{h})^2] H_f + [(1 - \frac{t_l}{h})^2 - (1 - \frac{t_f}{h})^2] H_l + [1 - (1 - \frac{t_l}{h})^2] H_s \quad (8)$$

Pour déterminer la dureté des différentes couches, on fait varier les paramètres (β_i , H_i et Ct_i) relatifs à chacune d'elles dans le tableau ci-dessous afin d'ajuster la courbe du modèle théorique avec celle obtenue à l'aide des mesures expérimentales (Fig III.2.3.1d).

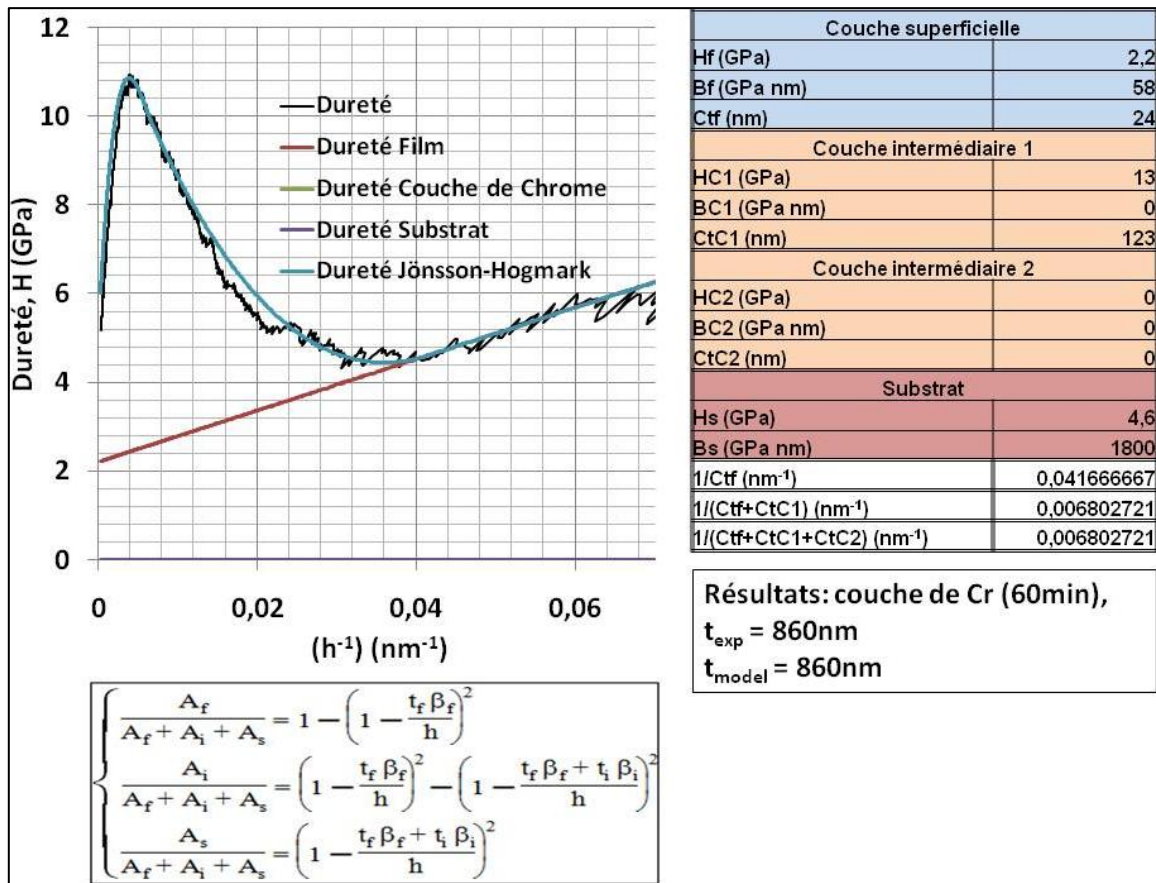


Figure III.2.3.1d. Compatibilité du modèle théorique avec les données expérimentales obtenues sur une couche de chrome (temps de dépôt de 60mn)¹

L'exemple présenté concerne un film de chrome obtenu après 60 minutes de dépôt. Avant de lancer le calcul, on peut faire quelques hypothèses. La partie de la courbe où $h^{-1} > 0,04 \text{ nm}^{-1}$ ($h < 25 \text{ nm}$) représente la courbe externe perturbée. Entre $h^{-1} = 0,04 \text{ nm}^{-1}$ et $h^{-1} = 0,004 \text{ nm}^{-1}$, on se trouve dans la couche dure. En dessous de cette valeur se trouve l'interface avec le substrat. A partir de ces hypothèses, une première courbe théorique peut être tracée et l'ajustement recherché peut être effectué.

Les principaux résultats de mesure en valeurs moyennes des propriétés mécaniques associées aux couches obtenues avec différents temps de dépôt sont regroupés dans les tableaux III.2.3.1a, b et c. Ces mesures présentent une valeur maximale (notée P_c , appelée **pic** et surlignée en gris) de dureté, associée à une épaisseur critique pour chaque couche développée. De plus, elles tendent vers une valeur sensiblement constante (notée P_t et appelée **plateau**) lorsque l'épaisseur du revêtement devient importante. Une évolution identique est observée en ce qui concerne les contraintes résiduelles.

¹ Les courbes relatives aux trois revêtements concernés sont reportées en Annexe à la fin de ce manuscrit

Tableau III.2.3.1a. Caractérisation mécanique des couches de Cr

Cr : épaisseurs	H_f (moyenne)	H_{Cr} (moyenne)	Contraintes résiduelles (-GPa)
90nm	1,5	11	3
110nm	2	16	4,6
132nm	2	11	1,6
150nm	2,5	11,5	1,7
412nm	2	12	0,7
860nm	2,2	12,5	0,45

Tableau III.2.3.1b. Caractérisation mécanique des couches de CrN

CrN : épaisseurs	H_f (moyenne)	H_{CrN} (moyenne)	Contraintes résiduelles (-GPa)
58.5nm	1,5	14	1,85
75nm	2,2	15,5	3,32
107nm	1,5	26,5	4,2
128nm	2	26	4,02
170nm	2	18,5	2,6
360nm	1,5	17,5	0,41
690nm	2,2	17	0,54

Tableau III.2.3.1c. Caractérisation mécanique des couches de CrAlN

CrAlN : épaisseurs	H_f (moyenne)	H_{CrAlN} (moyenne)	Contraintes résiduelles (-GPa)
117nm	2	15	2,2
150nm	1,5	26	3,2
250nm	2	18,5	1,5
416nm	2,5	15	0,67
550nm	2	14,5	0,48
980nm	2,5	15,25	0,4

Une synthèse des différentes investigations expérimentales montre que tous les revêtements développés ont une dureté élevée par rapport au substrat de base, l'acier 42CrMo4 (4,2 GPa), quelle que soit leur épaisseur. La dureté et les contraintes résiduelles varient de manière identique en fonction de l'épaisseur des couches. Les valeurs maximales de ces deux grandeurs se situent près de l'interface revêtement/substrat, plus précisément à une centaine de nanomètres pour chaque couche, $d_{Cr} = 110$ nm, $d_{CrN} = 128$ nm et $d_{CrAlN} = 150$ nm (Fig III.2.3.1e). Pour les monocouches de Cr, CrN et CrAlN les duretés sont respectivement de 16 ; 26,5 et 26 GPa tandis que les contraintes résiduelles associées sont de - 4,6 ; - 4,2 et - 3,2 GPa.

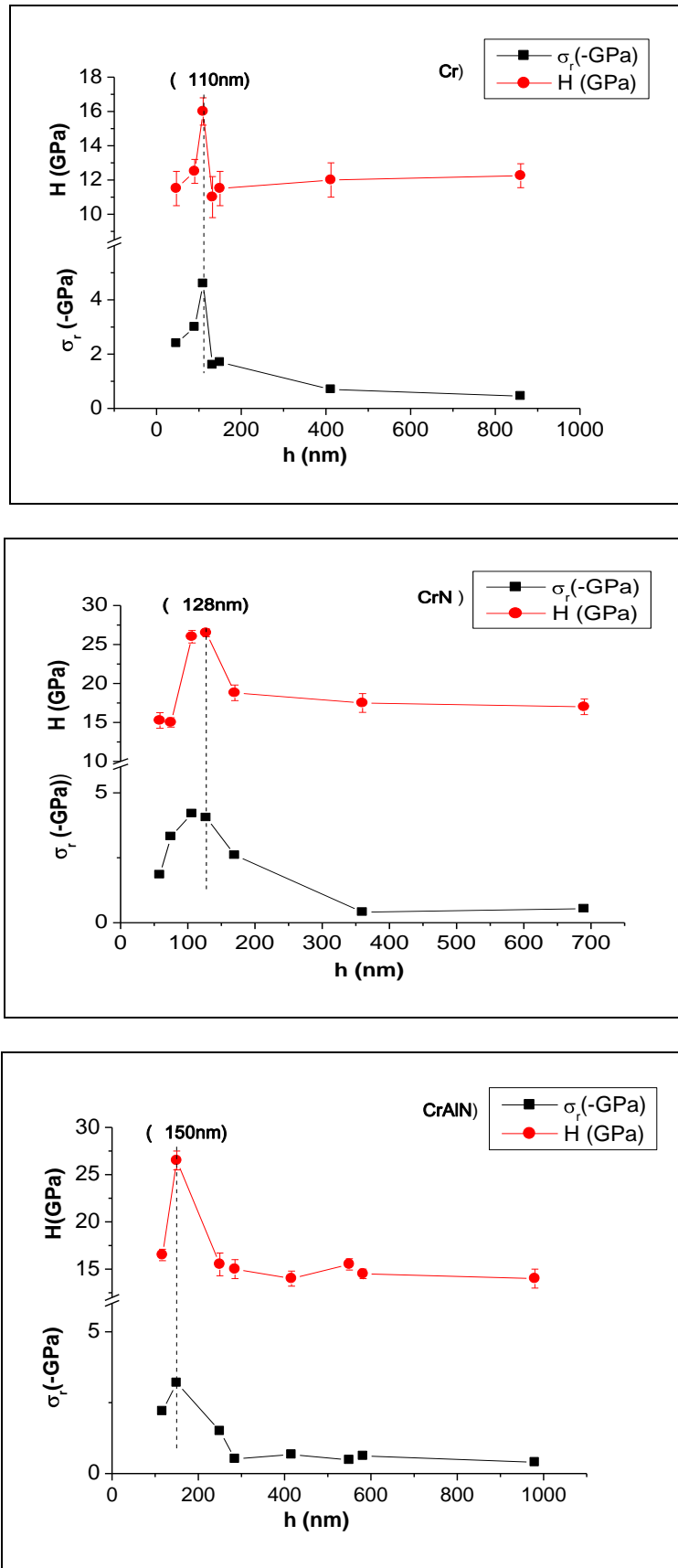


Figure III.2.3.1e. Variation de la dureté et des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur des couches de
a) Cr, b) CrN et c) CrAlN

Comme nous l'avons vu précédemment, la microstructure des couches évolue au cours de la croissance et l'évolution des contraintes internes peut y être reliée directement.

Des résultats similaires ont été obtenus sur les couches CrN et Cr₂N par Nouveau [2] ; elle a montré que les grains sphériques des couches de faibles épaisseurs (< 250 nm) se transforment en grains elliptiques lorsque l'épaisseur des couches augmente (> 250 nm). Ce comportement est expliqué par la différence de vitesse de croissance de plans des cristallites. En effet, les grains ayant une énergie de surface faible croissent préférentiellement aux grains ayant une énergie de surface plus élevée. Par ailleurs, Nouveau [2] émet l'hypothèse que l'existence de contraintes internes, due à l'accumulation de défauts cristallins lors du dépôt, peut conduire à la diminution des contraintes par une complète recristallisation du film.

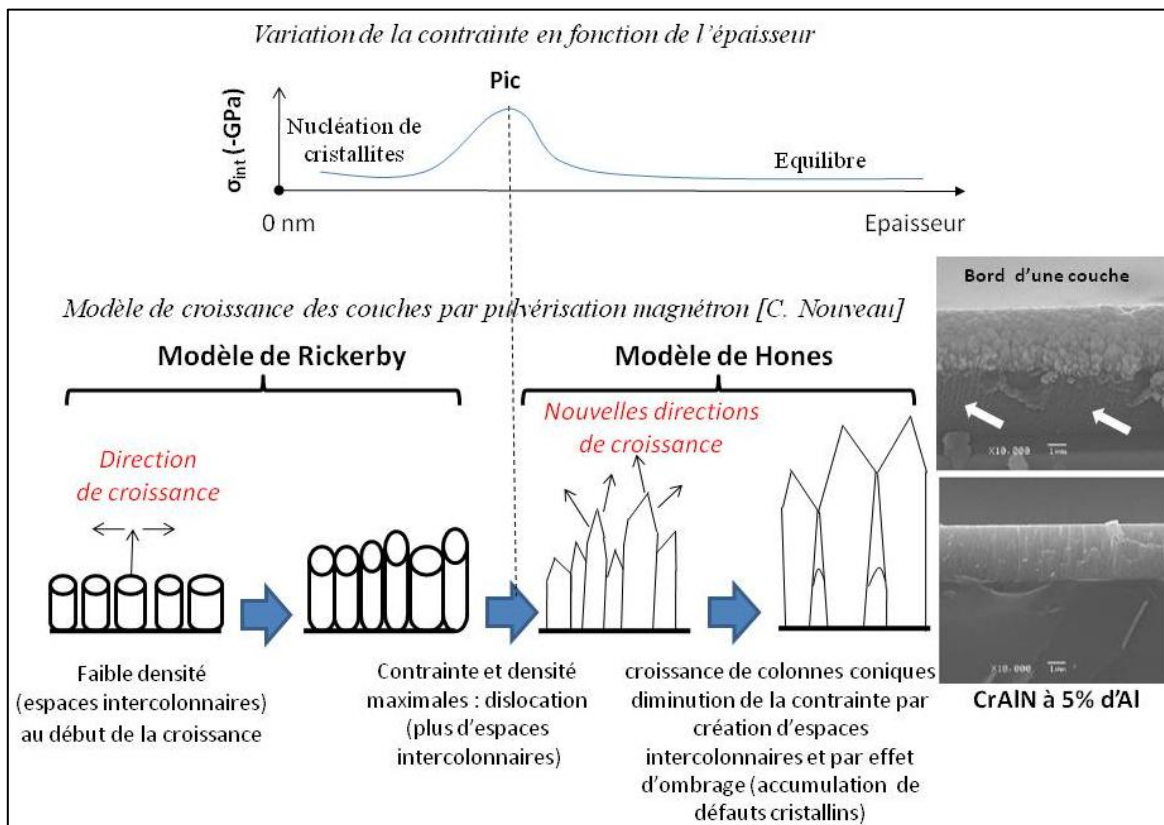


Figure III.2.3.1f. Modèle de croissance des couches : Cr, CrN et CrAlN par pulvérisation magnétron

Ce modèle de croissance, qui peut être retenu pour justifier les observations que nous avons réalisées, est illustré par l'image MEB qui présente une coupe transverse sur la couche CrAlN associé à la figure III.2.3.1f. Il peut être décrit comme la combinaison du modèle de Rickerby, pour lequel augmenter l'épaisseur des couches revient à augmenter le diamètre des colonnes et du modèle de Hones, pour lequel la croissance de colonnes coniques induit une diminution de la contrainte dans les couches [2].

De ce fait, on peut décomposer ce mode de croissance en trois étapes :

- Etape 1 : en début de croissance, la nucléation de cristallites de petite taille n'apparaît qu'après formation d'une couche amorphe de 3 à 7 nm d'épaisseur. Dans le cas des couches de CrAlN, ces cristallites sont orientées selon les plans les plus denses. Cette étape est caractérisée par une densification et niveau de contrainte un peu élevé.

- Etape 2 : lorsque les couches atteignent des épaisseurs de l'ordre de 150nm, on observe un changement de mode de croissance de ces couches. En effet, la couche subit alors des contraintes importantes (espaces vides quasi inexistant) et va devoir s'adapter afin de pouvoir croître. Pour cela, elle va poursuivre une croissance colonnaire mais de telle sorte qu'il y aura formation de colonnes coniques. Cette nouvelle croissance va privilégier les colonnes préalablement les plus développées et régie par des effets d'ombre qui vont induire de nouveaux espaces inter-colonnaires et donc des contraintes moins élevées.
- Etape 3 : au delà de cette épaisseur, on arrive à la stabilisation du niveau des contraintes et de la densité ; c'est l'état d'équilibre. L'effet du bombardement ionique reste négligeable en raison de la croissance de la structure colonnaire qui justifie la stabilité des contraintes le long de toute l'épaisseur.

On peut donc penser, que la couche change son mode de croissance sous l'effet de contraintes trop importantes afin de ne pas se délaminer et poursuivre son épaissement

III.2.3.2. Ténacité

La ténacité des couches est évaluée (qualitativement) par observation des indentations à la surface des revêtements en se plaçant au plateau de dureté (P_t) : l'intérêt est de travailler sur des couches dont les caractéristiques mécaniques sont sensiblement constantes (dureté et état de contrainte) même si l'épaisseur varie légèrement. La figure III. 2.3.2a, présente des fissures latérales courtes parallèles à la surface du revêtement et situées sur la périphérie du contact entre le pénétrateur et le revêtement de Cr, ce qui traduit une bonne ténacité. Par contre des fissures de longueur plus importante sont observées sur les revêtements de CrAlN et surtout sur la couche de CrN dans la même zone et avec les mêmes formes (Fig III.2.3.2b et c). On observe également un second réseau de fissures, perpendiculaire au premier ; certaines d'entre elles pénètrent jusqu'au fond de l'empreinte, surtout dans le cas de CrN (Fig III. 2.3.2b), ce qui confirme une plus faible ténacité.

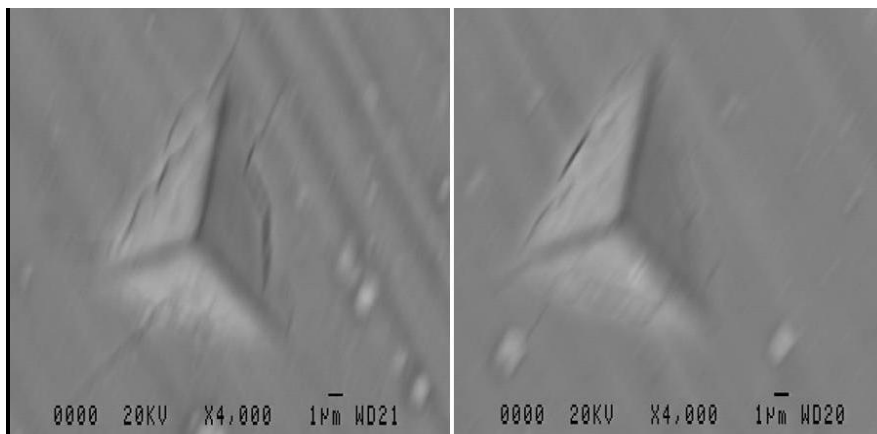


Figure III. 2.3.2a. Trace de l'indenteur obtenue sur l'acier 42CrMo4 revêtu de Cr (épaisseur : 860 nm)

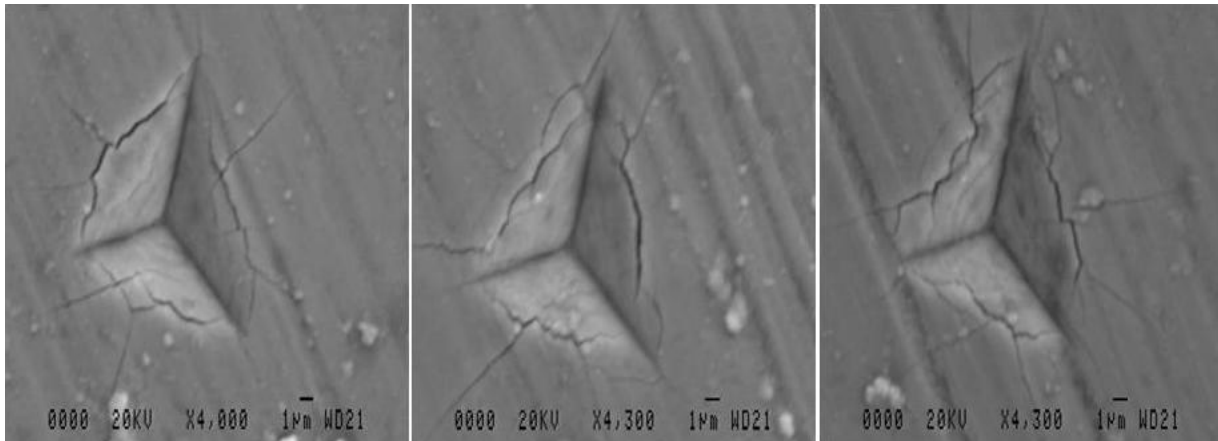


Figure III. 2.3.2b. Trace de l'indenteur obtenue sur l'acier 42CrMo4 revêtu de CrN (épaisseur : 690 nm)

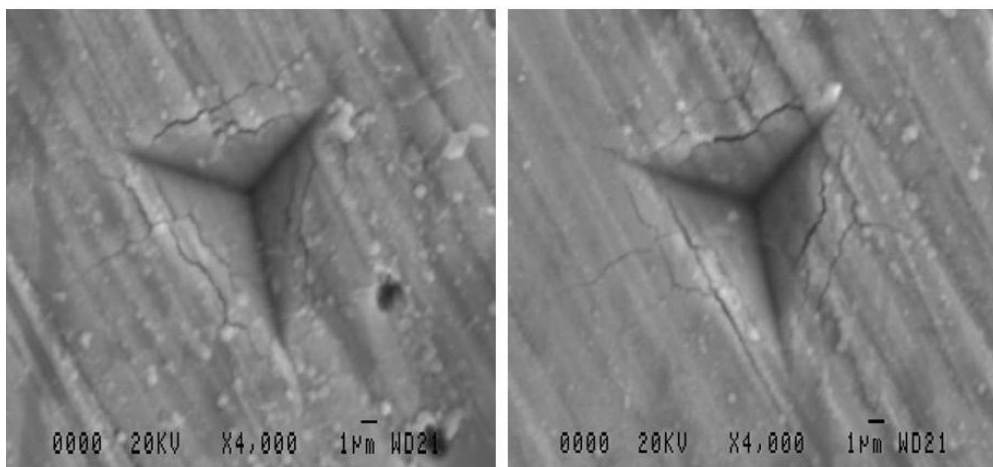


Figure III. 2.3.2c. Trace de l'indenteur obtenue sur l'acier 42CrMo4 revêtu de CrAlN (épaisseur : 980 nm)

Si l'on revient aux courbes de chargement de la figure III.2.3.1a, on constate que celles relatives aux dépôts de CrN et CrAlN présentent une série de discontinuités. Ce phénomène doit être mis en parallèle avec la formation du second réseau de fissures lors de l'indentation que nous venons d'évoquer.

III.2.3.3. Adhérence

Des essais de scratch-test ont été effectués sur les revêtements monocouches afin d'évaluer l'adhérence de ces films sur le substrat (acier 42CrMo4). Les figures III.2.3.3a et b présentent l'évolution de la force latérale en fonction de la charge normale appliquée dans deux cas : des couches élaborées avec des épaisseurs maximales (P_i) et des couches présentant des épaisseurs critiques (P_c). Cette représentation est appliquée pour tous les revêtements afin de faire une comparaison par la suite.

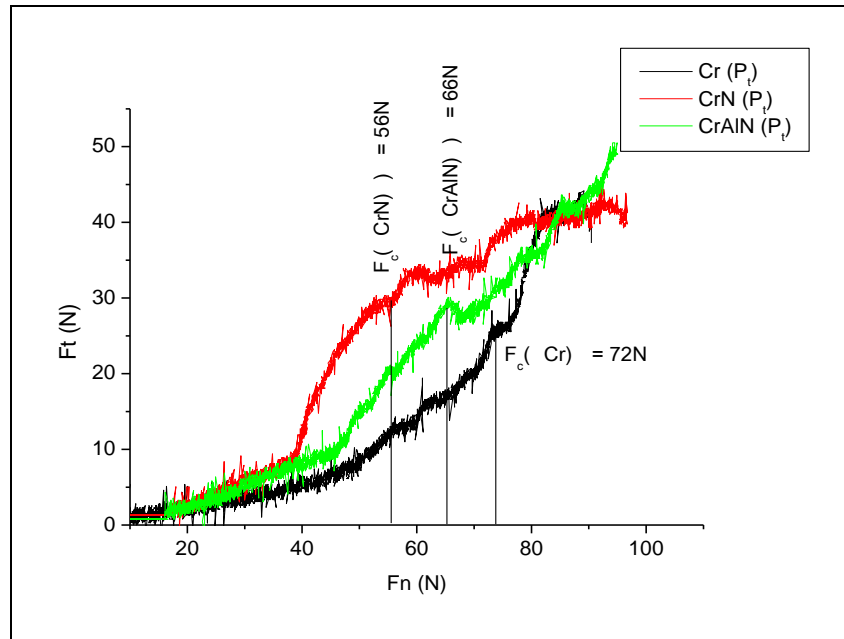


Figure III.2.3.3a. Scratch-test pour les monocouches (P_t) de Cr, CrN et CrAlN avec les épaisseurs suivantes, respectivement : 860, 690 et 980 nm

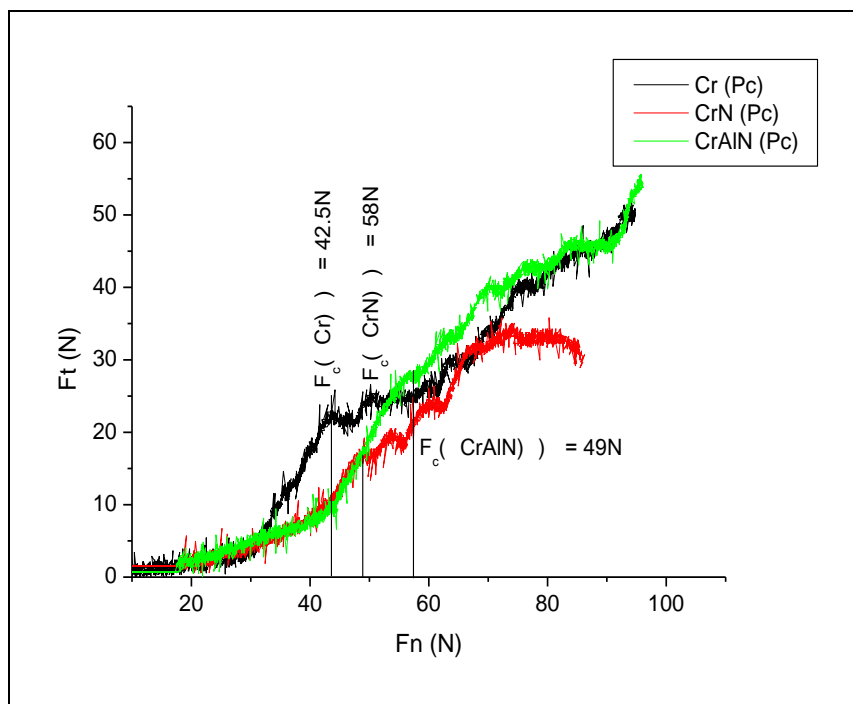


Figure III.2.3.3b. Scratch-test pour les monocouches (P_c) de CrN et CrAlN avec les épaisseurs suivantes, respectivement : 110, 107 et 150 nm

Toutes les monocouches de grande épaisseur (P_t) présentent une bonne adhérence avec le substrat et les valeurs moyennes de mesure de la charge critique F_c à partir de laquelle se manifeste un écaillage ne sont pas inférieures à 50 N (c'est le cas de couche CrN) ; par contre pour les monocouches présentant l'épaisseur critique (P_c), ces valeurs moyennes de la charge critique sont plus faibles (de l'ordre de 42 N pour la couche Cr). Le tableau III.2.3.3 présente les différentes valeurs des mesures obtenues par les essais de scratch-test. La dispersion sur les valeurs mesurées provient de la rugosité des films.

Tableau III.2.3.3. Valeurs des forces critiques obtenues sur les revêtements en P_c et P_t .

Couches	$F_c(P_c)$ (N)	$F_c(P_t)$ (N)
Cr	42-60	70-72
CrN	45-49	53-56
CrAlN	55-58	63-66

Par ailleurs, en utilisant les valeurs présentées dans le tableau III.2.3.3, on peut établir un classement de l'adhérence des couches sur le substrat. On remarque bien que la couche de Cr (couche d'accrochage) possède la meilleure adhérence suivie de la couche de CrAlN et enfin de la couche de CrN (couche intermédiaire). Ces résultats sont valables quelles que soient les conditions (plateau ou pic).

CONCLUSIONS

Les différentes analyses et caractérisations décrites dans ce chapitre constituent la base du choix des conditions d'élaboration des multicouches que nous allons étudier par la suite. Différentes analyses et caractérisations (MEB, AFM, DRX, HRTEM, XPS et nano-indentation...) ont été effectuées sur des revêtements monocouches.

1) Des couches de CrAlN à différentes proportions d'aluminium :

- La présence croissante d'aluminium dans la couche de CrAlN entraîne une diminution progressive de ses propriétés thermiques, jusqu'à atteindre une valeur de stabilisation pour les proportions maximales (28 et 30 % d'aluminium).
- Il apparaît que la porosité des couches de CrAlN diminue en augmentant la proportion d'aluminium jusqu'à atteindre la stabilisation à partir de 13 % (- 500 V).
- L'adhérence de la couche de CrAlN est bonne et les contraintes résiduelles de compression dans ces films peuvent atteindre -3,6 GPa. Ainsi, les films de CrAlN présentent des propriétés mécaniques intéressantes : un module d'Young et une dureté pour une proportion d'aluminium de 30% respectivement de 36 et 460 GPa. Toutefois, on remarque que ces propriétés mécaniques évoluent peu avec la proportion d'aluminium présente dans la couche.

2) Des revêtements monocouches de Cr, CrN et CrAlN (contenant 5% d'Al) ont été réalisés de différentes épaisseurs afin d'étudier les caractéristiques mécaniques de ces films.

- Les monocouches présentent des pics de contraintes résiduelles proches de l'interface revêtement/substrat ; comme nous avons pu le voir, ces pics sont reliés à la germination, la croissance et la morphologie dans cette zone.
- La dureté et les contraintes résiduelles évoluent de manière identique en fonction de l'épaisseur des couches. La ténacité pour la couche de Cr est plus élevée que celle des couches de CrN et CrAlN.
- L'adhérence des films est généralement acceptable. Elle est plus élevée pour les revêtements élaborés avec des faibles niveaux de contraintes résiduelles.

Finalement, en faisant varier les conditions de dépôt, nous avons pu déterminer les conditions optimales de réalisation des multicouches que nous allons caractériser dans le prochain

chapitre. Nous avons en particulier noté que si l'on s'intéresse à la dureté et aux contraintes résiduelles, deux situations extrêmes peuvent être observées. Pour de très faibles épaisseurs, on observe un maximum ou pic (noté P_c) pour ces deux caractéristiques. Au contraire, pour des temps de dépôt plus longs donc des épaisseurs plus importantes, ces caractéristiques diminuent et leurs valeurs se stabilisent sur un plateau (noté P_f). On constate également que l'adhérence des films est bonne sur le plateau, mais plus faible au pic. Or on sait que les caractéristiques des films dépendent fortement de ces caractéristiques mécaniques (dureté, état de contraintes et adhérence). De ce fait, nous avons choisi par la suite de développer des multicouches constituées par la superposition de films à différents niveaux de contraintes résiduelles : élevées (P_c), faibles (P_f) ou combinées (P_c et P_f). Nous avons ainsi élaboré six revêtements différents (voir Chapitre II : Tableau II.1.1.1b) : trois revêtements duplexes CrN/CrAlN et trois revêtements triplexes Cr/CrN/CrAlN dans lesquels ont été testés les effets des différents états de contraintes ou dureté des couches.

PUBLICATIONS

Articles :

- 1- T. Ghrib, **B. Tlili**, C. Nouveau, Y. Benlatrèche, M. Lambertin, N. Yacoubi, M. Nasri, Experimental investigation of the mechanical micro structural and thermal properties of thin CrAlN layers deposited by PVD technique for various aluminum percentages; *Physics Procedia* 2 (2009) p. 1327-1336
- 2- **B. Tlili**, M. Nasri, C. Nouveau, Y. Benlatrèche, G. Guillemot, M. Lambertin, Correlation between thermal properties and aluminum fractions in CrAlN layers deposited by PVD technique; *Vacuum* 84 (2010) p. 1067–1074

Communications avec actes :

- 1- T. Ghrib, **B. Tlili**, Y. Benlatrèche, C. Nouveau, M. Lambertin, Experimental investigation of the mechanical micro structural and thermal properties of thin CrAlN layers deposited by PVD technique for various aluminum percentages, *XI^{ème} session des journées Maghrébines des Sciences des Matériaux (JMSM) 4-8 novembre 2008, Mahdia, Tunisie, Comptes rendus*, p. 10(1)-10(8)
- 2- **B. Tlili**, C. Nouveau, M. Nasri, M. Lambertin, Hardness and scratch response of PVD multilayer coatings, *3^{ième} Congrès International Conception et Modélisation des Systèmes Mécaniques (CMSM) 16-18 mars 2009, Hammamet, Tunisie, Comptes rendus*. N. 6, p. 9-11
- 3- **B. Tlili**, Y. Benlatrèche, T. Ghrib, C. Nouveau, Etude des propriétés microstructurales, mécaniques, thermiques et de la porosité des couches minces de CrAlN déposées par PVD sous différents pourcentages d'aluminium, *9^{ème} Colloque National de Recherche en Physique - Société Tunisienne de Physique, 17-20 mars 2008, Hammamet, Tunisie, Comptes rendus*, N.9, p. 1-3

CHAPITRE IV :
***ETUDE ET CARACTERISATION DES REVETEMENTS
MULTICOUCHES***

L'optimisation des propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements de type PVD, est une voie de recherche vaste et importante, compte tenu de leur application potentielle dans différents domaines mécaniques. Dureté et ténacité sont les deux premières caractéristiques principales des dépôts qu'il faut optimiser pour espérer améliorer leur tenue à l'usure. Il est important également de prêter attention à l'adhérence sur le substrat ainsi qu'à la stabilité chimique qui elle-même dépend fortement des caractéristiques thermiques. De ce fait, les couches de Cr, CrN et CrAlN ont été développées avec différents niveaux de contraintes résiduelles (P_c , P_t ou combinées) afin d'obtenir des revêtements multicouches répondant au mieux aux exigences que nous venons d'énumérer. Dans l'état actuel, bien que les revêtements durs monocouches (CrN, CrAlN en particulier) trouvent des applications dans de nombreux secteurs technologiques, il apparaît que les couches protectrices simples répondent difficilement à toutes ces exigences. Une solution pour surmonter ces insuffisances, est l'utilisation de revêtements multicouches, chacune d'elles contribuant au résultat recherché.

Les caractérisations microstructurales, morphologiques et physico-chimiques des différents revêtements multicouches, objet de ce chapitre IV, sont essentielles dans le cadre de cette étude, dont l'objectif, rappelons-le, est de relier les propriétés mécaniques de ces dépôts à leur comportement vis-à-vis d'une sollicitation en frottement alternatif à grand débattement.

IV.1. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET MORPHOLOGIQUES

IV.1.1. Caractérisations structurale, microstructurale et morphologique

Nous avons développé six revêtements multicouches Cr/CrN/CrAlN et CrN/CrAlN avec différents niveaux de contraintes résiduelles dans les monocouches constitutives (le niveau des contraintes dans chaque couche étant lié à son épaisseur). La composition, l'épaisseur et la rugosité des films ont été déterminées par EDS et/ou WDS et profilométrie optique 3D (Fig IV.1.1a).

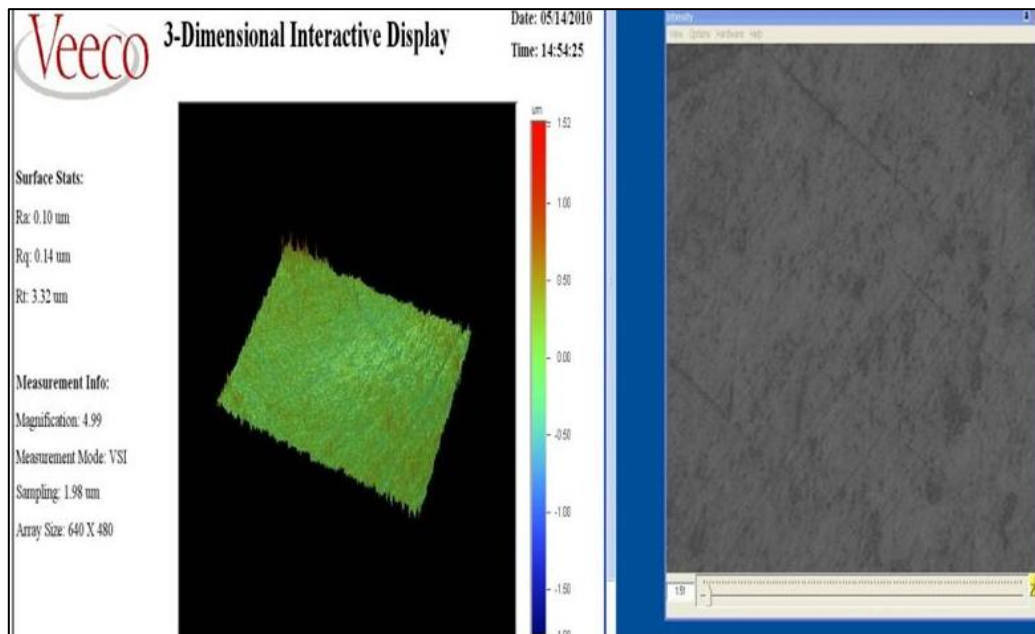


Figure IV.1.1a. Topographie du revêtement PVD, obtenue avec le profilomètre optique

L'analyse effectuée sur les revêtements multicouches Cr/CrN/CrAlN ou CrN/CrAlN en plusieurs points de la surface démontre bien l'homogénéité de composition ; les principaux résultats des caractérisations effectuées sont donnés dans le tableau IV.1.1. D'après les analyses EDS, le rapport N/(Cr + Al) est de l'ordre de 1,02 à 1,12 (l'incertitude de mesure peut être estimée à 0,5 %). Ce rapport montre que les revêtements sont proches de la stœchiométrie, voire légèrement sous-stœchiométriques en éléments métalliques. Il est à noter que les analyses réalisées par EDS sont semi-quantitatives et qu'une surestimation de la quantité d'azote dans les multicouches est possible. Des analyses EDS ont été comparées aux analyses WDS. Les films développés et étudiés ne contiennent que 2,2 % atomiques d'oxygène au maximum. En outre, la rugosité des films est caractérisée par deux paramètres (R_a et R_q), et les valeurs mesurées, un peu élevées, risquent d'induire une dispersion ultérieurement sur la caractérisation expérimentale de la dureté par des essais de nano-indentation.

Tableau IV.1.1. Topographie et composition chimique des revêtements multicouches

Revêtements	N (at. %)	Al (at. %)	Cr (at. %)	N/(Cr+Al)	Epaisseur totale (nm)	Rugosité (μm)	
						Rugosité arithmétique (R_a)	Rugosité quadratique (R_q)
Cr/CrN/CrAlN ($P_t/P_t/P_t$):PVD ₁	51,8	4,2	42,9	1,10	1500	0,1	0,14
CrN/CrAlN (P_t/P_t):PVD ₂	50,8	4	43,1	1,08	300	0,12	0,16
Cr/CrN/CrAlN ($P_t/P_c/P_c$):PVD ₃	50,5	4,7	42,5	1,07	300	0,11	0,15
CrN/CrAlN (P_t/P_t):PVD ₄	52	5	41,3	1,12	1500	0,13	0,15
CrN/CrAlN (P_c/P_c):PVD ₅	49,7	4,9	43,6	1,02	256	0,12	0,16
Cr/CrN/CrAlN ($P_c/P_c/P_c$):PVD ₆	50,1	4,2	44,5	1,03	356	0,09	0,13

Concernant l'analyse par DRX (Fig IV.1.1b), l'étude a été limitée aux films PVD₁ et PVD₄ car l'épaisseur totale des autres films est faible (< 356 nm), ce qui rend l'exploitation des diffractogrammes très difficile. L'état des contraintes internes dans ces multicouches est celui identifié au plateau (P_t), ce qui signifie qu'elles sont relativement faibles. La couche de chrome dans PVD₁ est identifiée par son pic (200) qui est toutefois pratiquement confondu avec le pic (220) relatif à CrN. Ce dernier, dans les deux revêtements PVD₁ et PVD₄, est identifié par le pic (200) et (220). D'autres pics peuvent être observées : CrN (311) sur PVD₁ et CrN (111) sur PVD₄. Tout juste peut on remarquer que ces couches de CrN (et CrAlN) possèdent des épaisseurs différentes, ce qui peut éventuellement justifier ces différences [2, 161- 165].

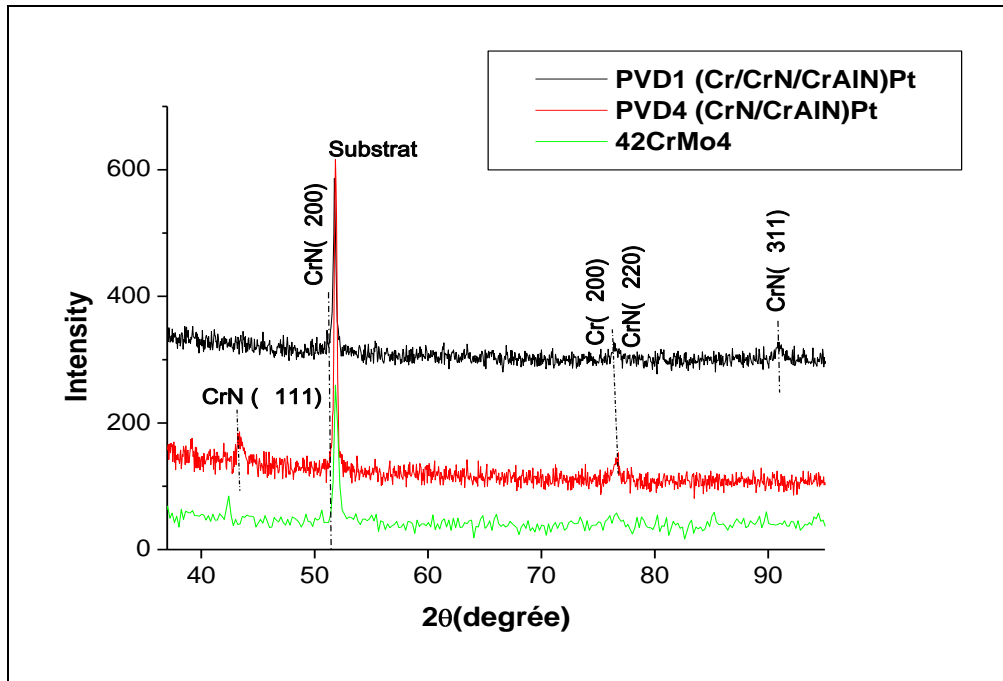


Fig IV.1.1b. Diffractogrammes obtenus pour les multicouches PVD1, PVD4 et l'acier 42CrMo4

Par ailleurs, la présence d'orientations cristallographiques privilégiées est liée à la morphologie colonnaire des monocouches Cr, CrN et CrAlN observées par MEB sur une section transversale (Fig IV.1.1c). La croissance de la structure en colonnes perpendiculaires à la surface n'est que peu perturbée aux interfaces entre couches. Les résultats trouvés sont comparables à ceux obtenus dans les travaux de Harish *et al.* [166], ainsi que d'Okumiyak *et al.* [167] effectués sur le revêtement multicouches CrN/CrAlN.

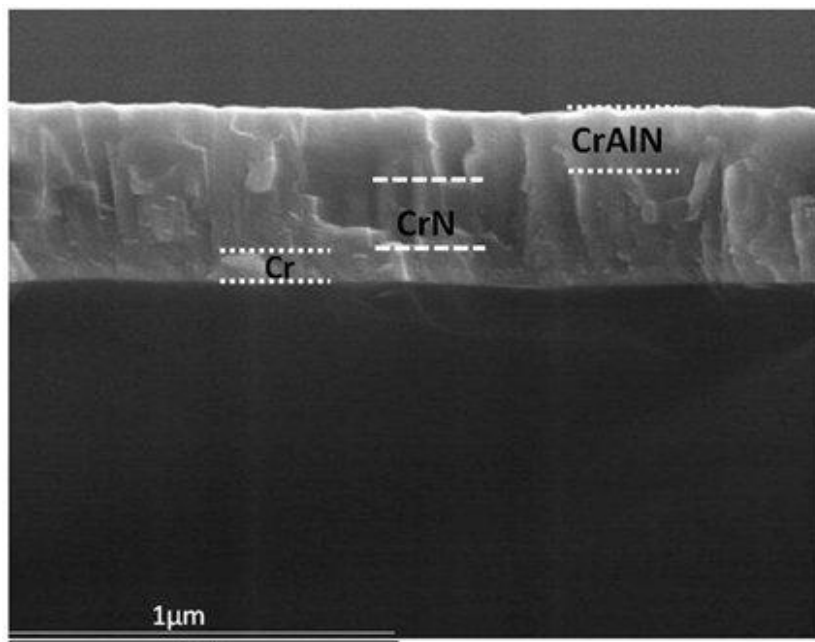


Figure IV.1.1c. Coupe transversale du revêtement multicouches Cr/CrN/CrAlN(PVD₃)

Afin de conclure cette étude analytique et structurale, des analyses par XPS ont également été réalisées sur la multicouche Cr/CrN/CrAlN, d'une part pour vérifier la composition, mais

également la contamination et l'homogénéité des couches. Une érosion de la surface de l'échantillon par un faisceau d'ions argon a été effectuée pour réaliser des profils en profondeur durant environ 100 minutes. Ceci permet le suivi des éléments présents, des concentrations élémentaires (% atomique) et des liaisons chimiques. Le spectre général obtenu en extrême surface est présenté sur la figure IV.1.1d. On constate bien entendu la présence des raies caractéristiques des éléments Cr, Al et N, mais on observe également l'existence d'une pollution négligeable par le carbone et l'oxygène.

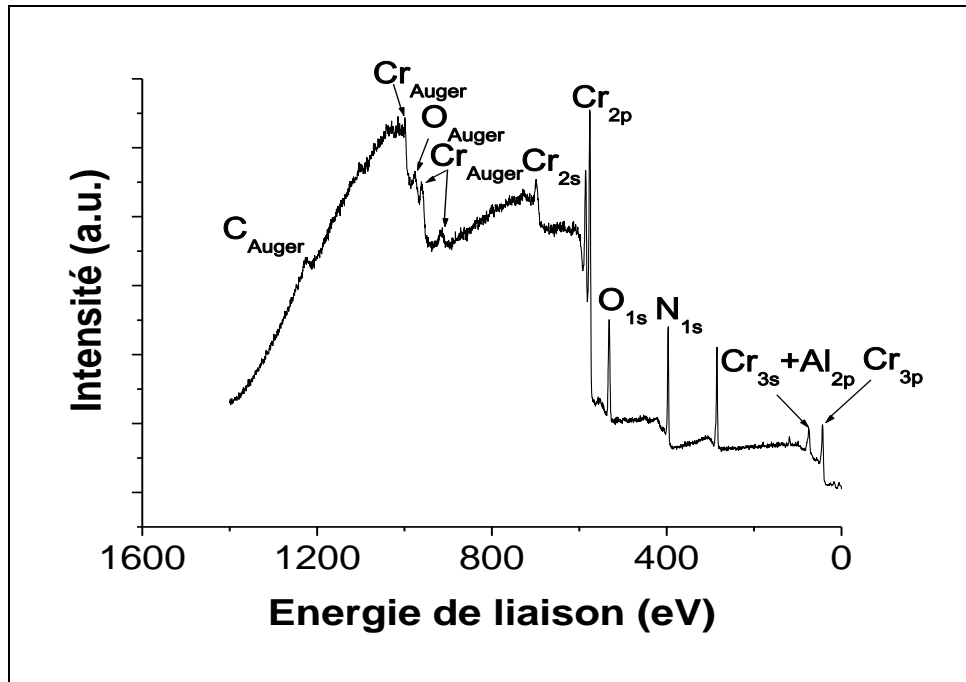


Figure IV.1.1d. Spectre général de surface du revêtement multicouche Cr/CrN/CrAlN(PVD₃)

Les profils de composition chimique ont été déterminés en fonction du temps de pulvérisation (Fig IV.1.1e). L'interface entre les couches individuelles n'est pas très marquée, ce qui confirme la continuité morphologique observée entre ces couches. L'aluminium est présent en faible proportion dans la couche superficielle CrAlN (5 %). De plus, les liaisons Al_{2p} et Cr_{3s} ont des niveaux d'énergie très proches. Pour ces deux raisons, le profil Al_{2p} + Cr_{3s} demeure à peu près stable sur toute l'épaisseur du film. En tenant compte de la dimension de l'atome d'aluminium et de son énergie cinétique, il peut doper la couche de CrN, ce qui peut expliquer le fait que l'interface entre les deux couches CrN/CrAlN est peu marquée. Une remarque identique peut être faite concernant l'azote à l'interface Cr/CrN. L'interface interne est relativement étroite et les espèces en présence ne semblent pas pénétrer le substrat.

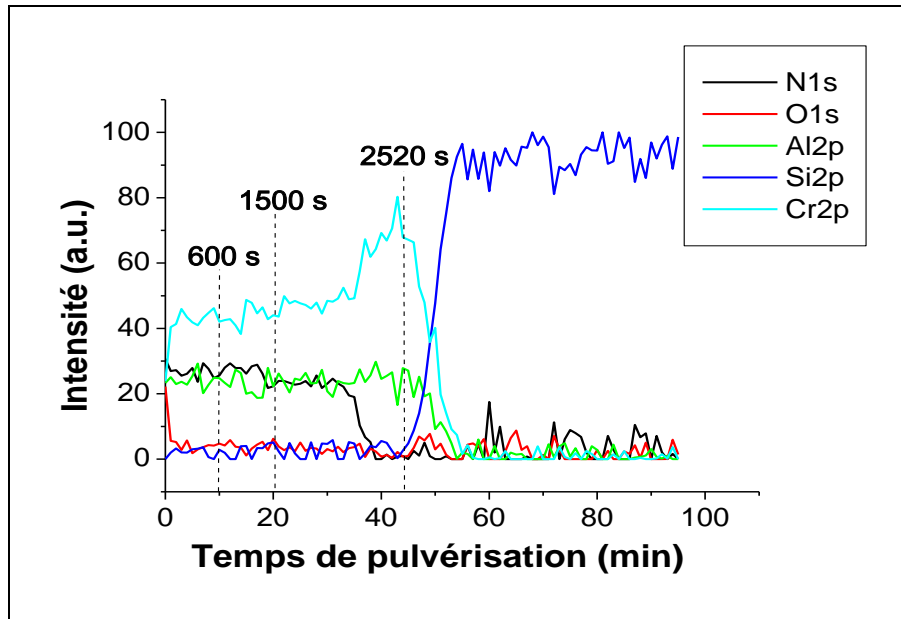


Figure IV.1.1e. Profils de composition du revêtement Cr/CrN/CrAlN(PVD₃) obtenus par XPS

Par la suite, nous avons sélectionné trois instants sur le temps de pulvérisation (600, 1500 et 2520 s), de façon à avoir le niveau des spectres sur tout le revêtement Cr/CrN/CrAlN étudié. Les résultats obtenus sont présentés sous forme d'un spectre spécifique de chaque élément (Fig IV.1.1f).

La figure IV.1.1f (1) montre les spectres N_{1s} pour les deux premiers instants (600 s et 1500 s) car pour l'instant de 2520s il n'y a pas d'azote (on se trouve effectivement dans la sous-couche d'accrochage de chrome pur). Ces spectres ont révélé la présence d'un pic centré à 396,47 eV caractéristique de l'azote présent dans du nitrure de chrome (CrN), résultat déjà trouvé dans la littérature [168-170], et cohérent avec les résultats d'analyse obtenus par DRX. Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) pour les deux instants (600 et 1500 s) sont de l'ordre de 1,45 eV et 1,62 eV, respectivement.

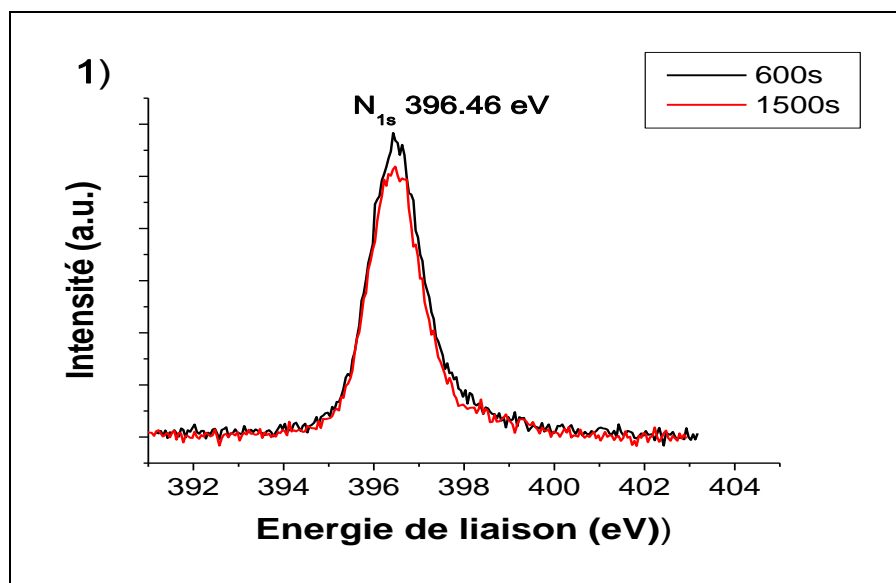


Figure IV.1.1f1. Niveau de base de spectres XPS (1): N_{1s} du revêtement Cr/CrN/CrAlN (PVD₃)

En ce qui concerne l'oxygène, il présente un spectre avec beaucoup de bruit de fond. Il a une faible concentration (2 % at). L'énergie de liaison correspond au pic O_{1s} et est de l'ordre de 530,5 eV, avec une largeur à mi-hauteur de 2 eV (Fig IV.1.1f (2)). Le pic du spectre trouvé correspond au réseau d'oxygène (O^{2-}) [170], il indique probablement la présence des oxydes Cr_2O_3 ou Al_2O_3 qui possèdent une bonne stabilité thermique et chimique. Ces résultats d'analyse XPS correspondent également aux deux instants 600 s et 1500 s.

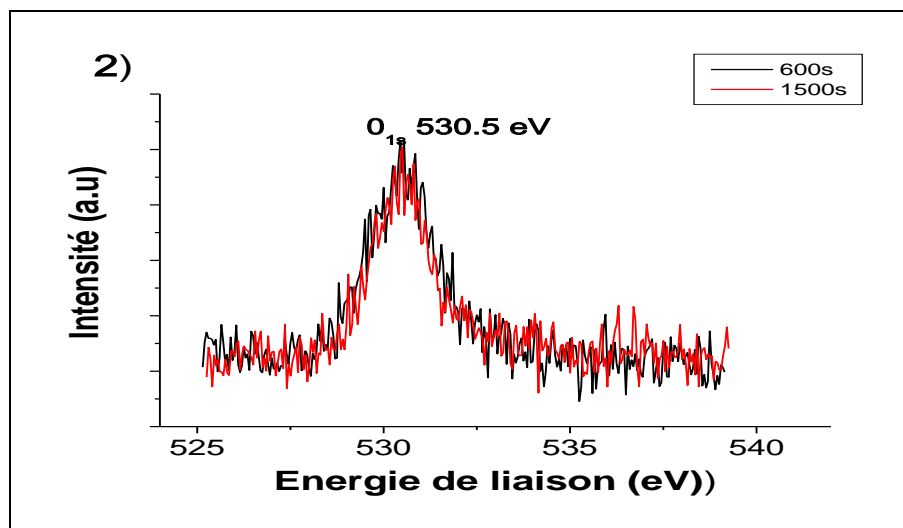


Figure IV.1.1f2. Niveau de base de spectres XPS (2) : O_{1s} du revêtement Cr/CrN/CrAlN (PVD3)

Le spectre associé au chrome (Fig IV.1.1f (3)) se compose de deux pics centrés respectivement à 574,8 et 584 eV ; ces pics proviennent respectivement de $Cr_{2p_{3/2}}$ et $Cr_{2p_{1/2}}$. Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) pour les deux pics sont mesurées pour les trois instants sélectionnés 600, 1500 et 2520s et les valeurs obtenues sont les suivantes : pour le pic $Cr_{2p_{3/2}}$, elles valent respectivement 1,3 ; 2,3 et 2,6 eV, et pour le pic $Cr_{2p_{1/2}}$ les valeurs sont de 2,25 ; 2,75 et 3,5 eV, respectivement. L'intensité du pic $Cr_{2p_{3/2}}$ augmente avec le temps d'érosion, ce qui traduit la pénétration du faisceau jusqu'à atteindre le chrome métallique présenté par un pic étroit.

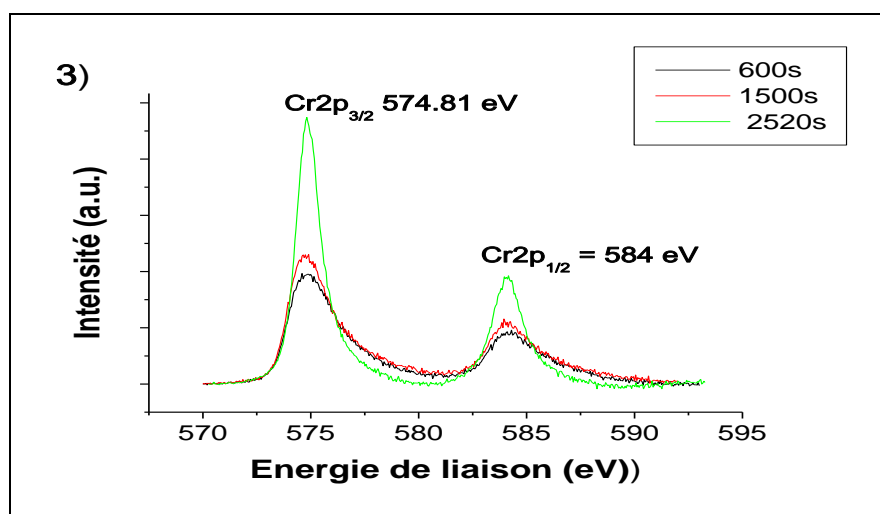


Figure IV.1.1f3. Niveau de base de spectres XPS(3) : Cr_{2p} du revêtement Cr/CrN/CrAlN (PVD3)

Les pics Al_{2p} et Cr_{3s} (Fig IV.1.1f (4)) sont confondus et l'énergie de liaison correspondante est 74,3eV [162,166,169-171], cette valeur est très proche des valeurs trouvées dans la littérature pour Al_{2p} (74.1eV) [162] et Cr_{3s} (74.5eV) [163]. Le spectre Al_{2p} de la couche superficielle de CrAlN montre la caractéristique du pic correspond à AlN [162]. Les largeurs à mi-hauteur sont 3,75 ; 4,2 et 4,3eV pour 600, 1500 et 2520s respectivement.

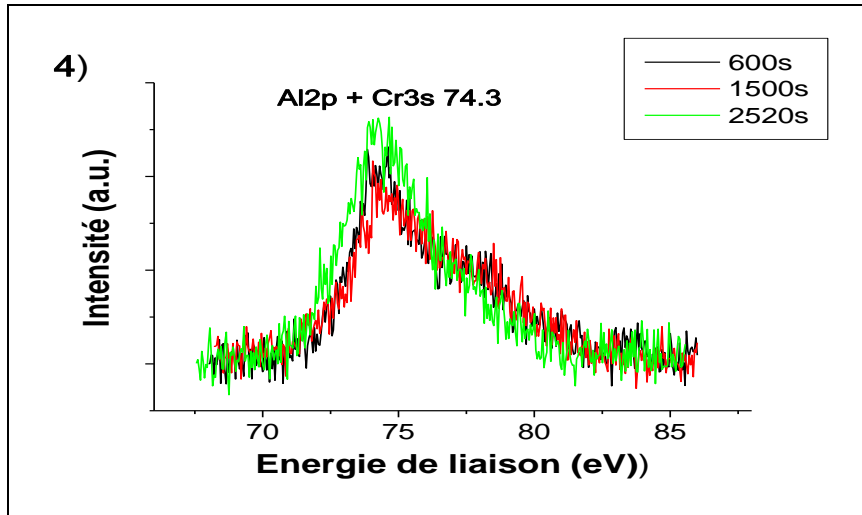


Figure IV.1.1f4. Niveau de base de spectres XPS(4): $Al_{2p}+Cr_{3s}$ du revêtement Cr/CrN/CrAlN (PVD3)

En résumé, les analyses XPS reportées sur les figures IV.1.1f montrent la présence des éléments O, N, Al et Cr dans le revêtement Cr/CrN/CrAlN. A partir de l'intensité des pics N_{1s} , O_{1s} , Cr_{2p} et $Al_{2p} + Cr_{3s}$, la composition du film peut être estimée (49 % at. d'N; 4,5 % at. d'Al; 44,5 % at. de Cr et 2 % at. d'O). La présence de ce dernier est attribuée à son incorporation dans le plasma lors de la pulvérisation. Ces résultats sont cohérents avec d'autres travaux réalisés par Lippitz *et al.* [168].

En conclusion, les analyses XPS ont confirmées la composition des couches obtenue par analyses EDS et WDS:

- Nous avons pu déterminer les éléments, ainsi que les phases présents dans le film.
- Les couches analysées ne présentent pas d'inhomogénéité en profondeur
- Nous avons pu confirmer la continuité morphologique observée par MEB en passant d'une couche à l'autre.

L'analyse par microscopie à force atomique (AFM) de la surface de chaque revêtement multicouche obtenu sur une plaque de silicium (100), permet de déterminer la morphologie de surfaces des revêtements Cr/CrN/CrAlN et CrN/CrAlN (Fig IV.1.1g). Les surfaces sont généralement uniformes, elles présentent toutefois des dômes et des pics dont les rayons moyens et la hauteur maximale sont respectivement de l'ordre de 150 et 41 nm pour Cr/CrN/CrAlN, et environ de 178 et 26 nm pour CrN/CrAlN. Par ailleurs la rugosité de la surface est caractérisée par les paramètres R_a et R_z , qui sont de l'ordre de 7,18 et 25,85 nm pour CrN/CrAlN (Fig V.1.1h-A), et 12,31 et 40,83 nm sur Cr/CrN/CrAlN (Fig IV.1.1h-B). Suite à cette analyse on peut dire que le revêtement CrN/CrAlN possède une surface plus rugueuse que celle du revêtement Cr/CrN/CrAlN.

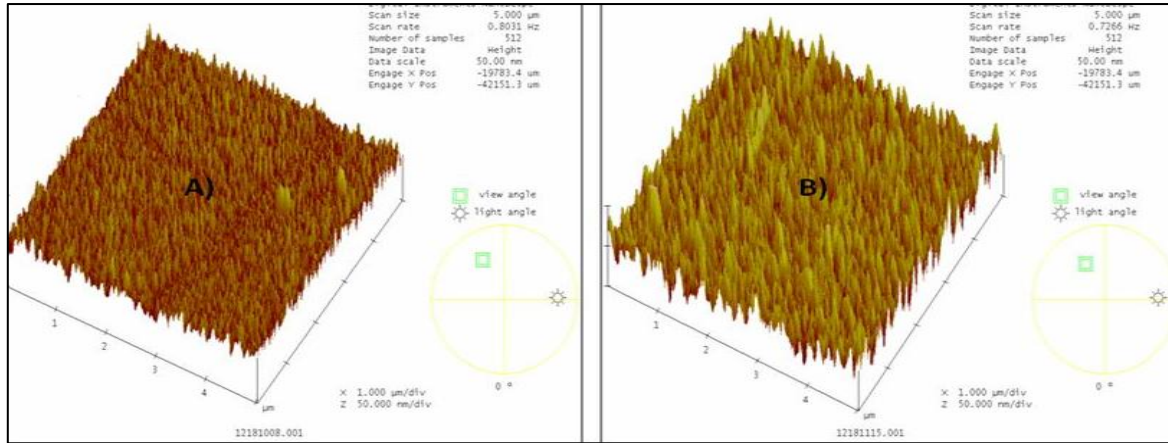
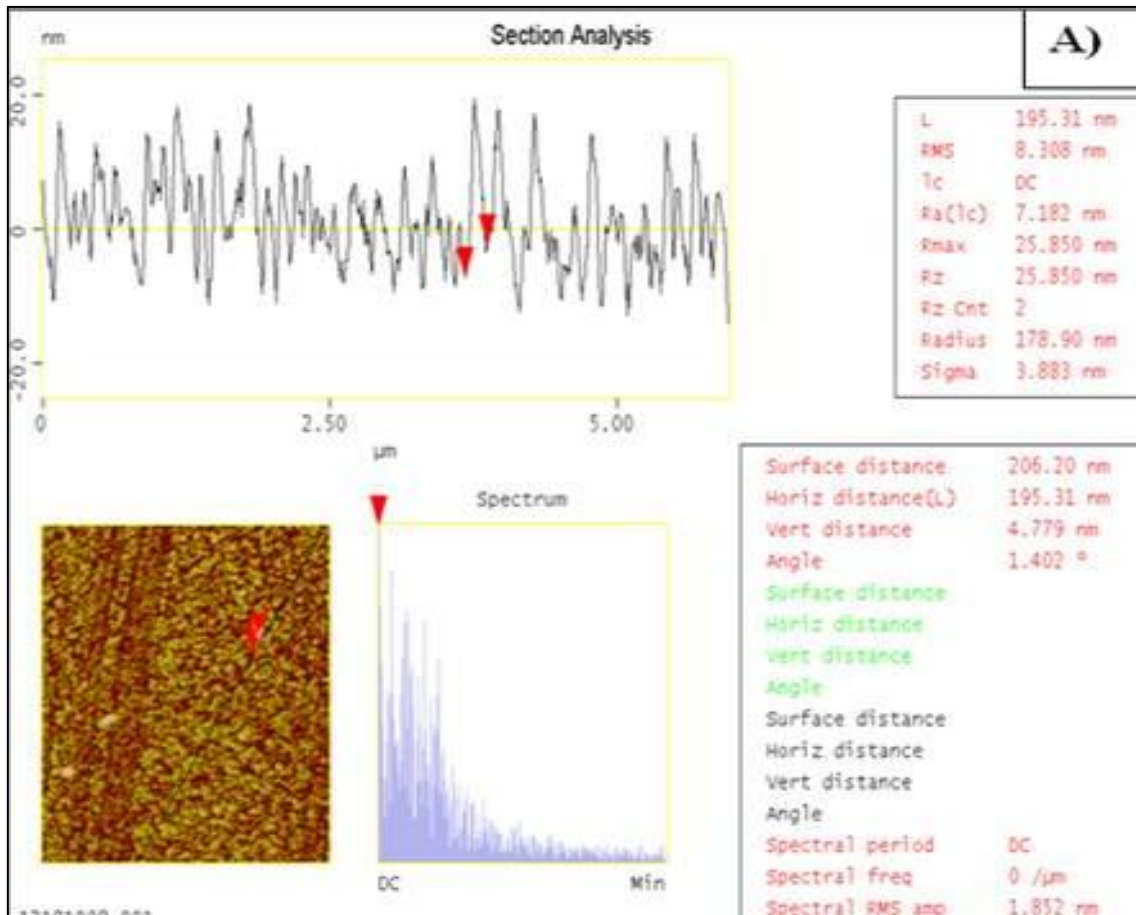


Figure IV.1.1g. Morphologies des revêtements multicouches obtenues par AFM :
 A) PVD₁ : Cr/CrN/CrAlN et B) PVD₄ : CrN/CrAlN



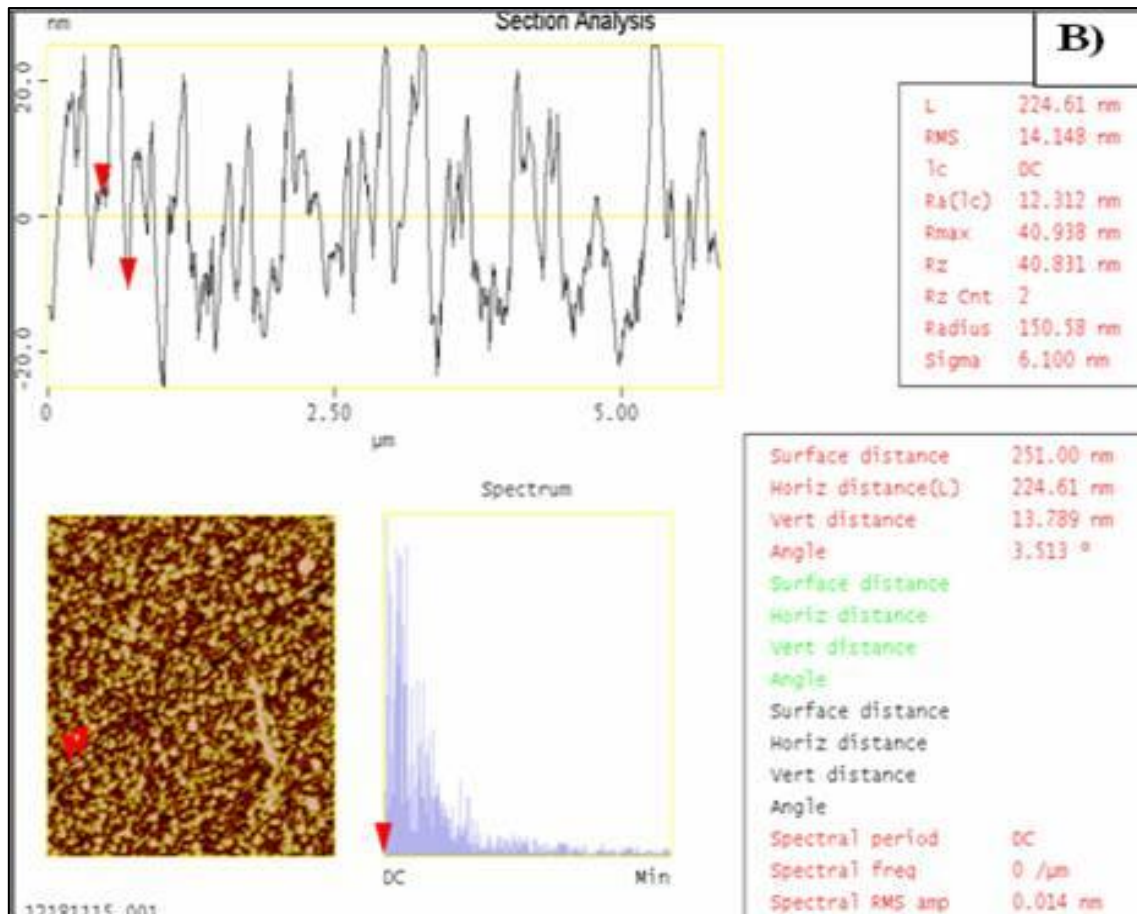


Figure IV.1.1h. Analyse par AFM de la surface des revêtements multicouches :
 A) PVD₁ : Cr/CrN/CrAlN et B) PVD₄ : CrN/CrAlN

Cette différence de rugosité est probablement reliée à la présence de la couche d'accrochage (Cr), puisque ces deux revêtements sont élaborés avec la même épaisseur et le même niveau de contraintes dans les autres couches partielles.

IV.1.2. Propriétés thermiques

En appliquant la technique de « l'effet mirage » et le modèle développé avec n couches, nous avons pu développer l'étude des propriétés thermiques sur les revêtements multicouches Cr/CrN/CrAlN, Cr/CrN et monocouche de Cr, en tenant compte de l'épaisseur de chaque couche. Dans le modèle développé par Ghrib *et al.* [172, 173], la conductivité est une valeur moyenne calculée pour le revêtement total. Par contre dans notre travail, ce modèle a été complété en décrivant la résistance thermique totale d'un revêtement multicouches comme étant la combinaison linéaire des résistances thermiques de chacune des couches successives. On peut penser en effet que les interfaces CrN/CrAlN et Cr/CrN jouent un rôle négligeable compte tenu de la continuité morphologique que nous avons mise en évidence précédemment.

La conductivité thermique équivalente des couches empilées est donnée respectivement par :

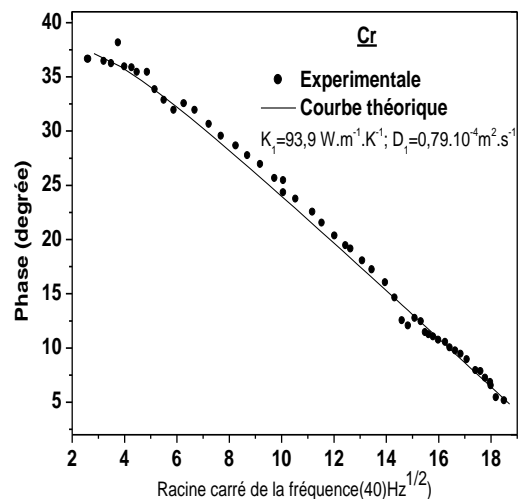
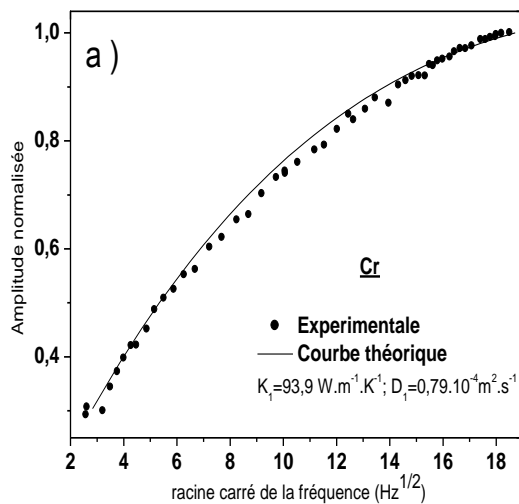
$$\frac{1}{K_e} = \frac{1}{\sum e_i} \left(\sum \frac{e_i}{K_{Cr}} \right) \quad (1)$$

avec i varie de 1 à n pour n couches

Ayant, dans le premier essai, déterminé la valeur pour la couche de chrome, on en déduit alors aisément celle pour l'empilement Cr/CrN, puis la valeur pour l'empilement Cr/CrN/CrAlN.

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures IV.1.2a, b, c. Rappelons que les propriétés thermiques de chaque couche sont déduites lorsqu'il y a coïncidence entre les valeurs expérimentales et le modèle théorique. La figure IV.1.2a montre les variations de l'amplitude et de la phase du signal laser en fonction de la racine carrée de la fréquence de modulation faisceau d'excitation, en utilisant le modèle mathématique de deux couches ($n = 2$) pour la composition graphite/Cr/acier (les valeurs pour le graphite sont connues). Les meilleurs résultats théoriques donnent une conductivité thermique $K = 93,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, et une diffusivité thermique $D = 0,79.10^{-4} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour la couche de Cr. Le même travail a été effectué pour l'échantillon composé de graphite/CrN/Cr/acier à l'aide du modèle théorique à trois couches et les résultats sont présentés sur la figure IV.1.2b. Les valeurs de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique sont respectivement $K = 11 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, et $D = 0,23.10^{-4} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

Enfin, en considérant un empilement de quatre couches, on détermine les propriétés thermiques de la couche CrAlN de l'échantillon constitué de l'empilement graphite/CrAlN/CrN/Cr/acier ; les courbes de la figure IV.1.2c montrent qu'elle présente une conductivité thermique $K = 2,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et une diffusivité thermique $D = 0,0052.10^{-4} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.



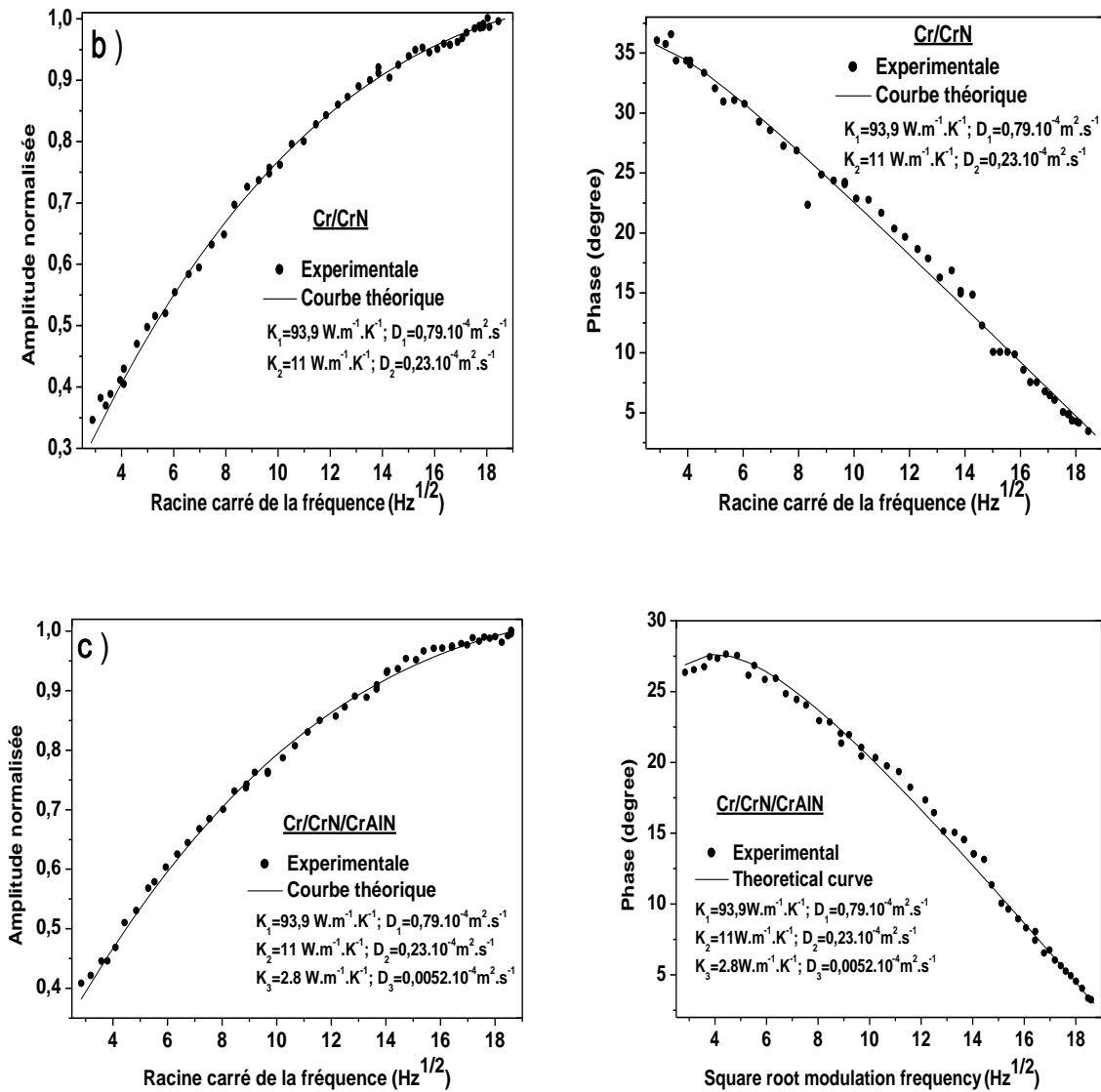


Figure IV.1.2. Amplitude et phase du signal pour un échantillon de 42CrMo4 revêtu par :a) Cr, b) Cr/CrN et c)Cr/CrN/CrAlN

Le tableau IV.1.2 regroupe les propriétés thermiques des différentes couches prises séparément, ainsi que la conductivité équivalente des empilements.

Tableau IV.1.2. Propriétés thermiques pour les différentes multicouches

Revêtements	Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Diffusivité thermique ($10^{-4} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)	Conductivité thermique équivalente ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
Cr	93,9	0,79	
CrN	11	0,23	
CrAlN	2,8	0,0052	
Cr/CrN			13,1
Cr/CrN/CrAlN			4,6

A la lumière des différentes investigations expérimentales, la couche CrAlN seule ou superposée sur d'autres couches présente toujours des propriétés thermiques faibles (diffusivité et conductivité) ; elle augmente ainsi le niveau de la résistivité thermique équivalente d'un revêtement multicouche. De ce fait, elle joue le rôle de barrière thermique afin de diminuer les effets d'endommagement induits par contact frottant.

On constate que les valeurs déterminées dans ces essais sont différentes de celles déterminées précédemment pour les mêmes composés. Or, dans le calcul il existe un paramètre qui est malheureusement connu avec trop peu de précision ; c'est l'épaisseur des couches. La conductivité thermique des revêtements étudiés peut donc contenir des erreurs dues à une valeur erronée utilisée comme paramètre d'entrée dans les calculs.

Les valeurs présentées dans le tableau confirment par ailleurs que la conductivité et la diffusivité thermiques de la couche de CrAlN sont nettement plus faibles que celles de la couche de CrN. Il est difficile d'imaginer que cette différence provienne uniquement de la composition (elle ne contient en effet que 5 % d'aluminium). Les justifications que l'on peut trouver dans la littérature [173-177] laissent à penser que ce résultat est plutôt lié à la microstructure des couches (la présence d'aluminium semble favoriser une croissance colonnaire) et aux défauts (porosités) qui peuvent exister entre les cristaux orientés et qui réduisent le transfert de chaleur dans cette même direction.

IV.2. ETUDE DES CARACTERISTIQUES MECANIQUES

IV.2.1. Contraintes résiduelles

Une étude des contraintes résiduelles similaire à celle effectuée sur les monocouches a été réalisée sur les revêtements multicouches. Compte tenu de la technique utilisée (méthode des anneaux de Newton), le substrat employé était du silicium. On ne peut donc affirmer que les niveaux réels de contraintes seraient identiques sur un substrat acier. Cependant, s'agissant d'une étude comparative en fonction des conditions d'élaboration des couches, on peut légitimement penser que les résultats sont transposables.

La figure IV.2.1 montre que les contraintes résiduelles dans les multicouches sont globalement inférieures à celles des monocouches constituantes qui, comme on l'a vu dans le chapitre précédent, se situent entre -1,1 et - 3,6 GPa. Cette réduction des contraintes résiduelles peut être probablement attribuée à l'existence des interfaces créées entre les diverses couches superposées même si elles sont peu marquées. Leur présence semble être efficace dans l'absorption des contraintes résiduelles au cours de la croissance du film.

Il est évident que les valeurs des contraintes dépendent fortement du niveau des contraintes résiduelles dans les monocouches. En effet, la contrainte totale est 3,4 fois plus élevée si l'on compare PVD₆ (toutes les monocouches sont à P_c) avec PVD₁ (toutes les monocouches sont à P_i). Par ailleurs, les mêmes résultats sont obtenus lorsque l'on compare PVD₄ et PVD₅, les contraintes sont également augmentées de 3.5 fois. La valeur des contraintes la plus élevée est obtenue dans les multicouches PVD₆, où toutes les monocouches sont élaborées à leur pic de contraintes. Il semblerait enfin que le rôle de la couche externe de CrAlN soit plus important que celui de la couche de CrN si l'on en croit la comparaison entre les dépôts PVD₄, PVD₂ et PVD₅.

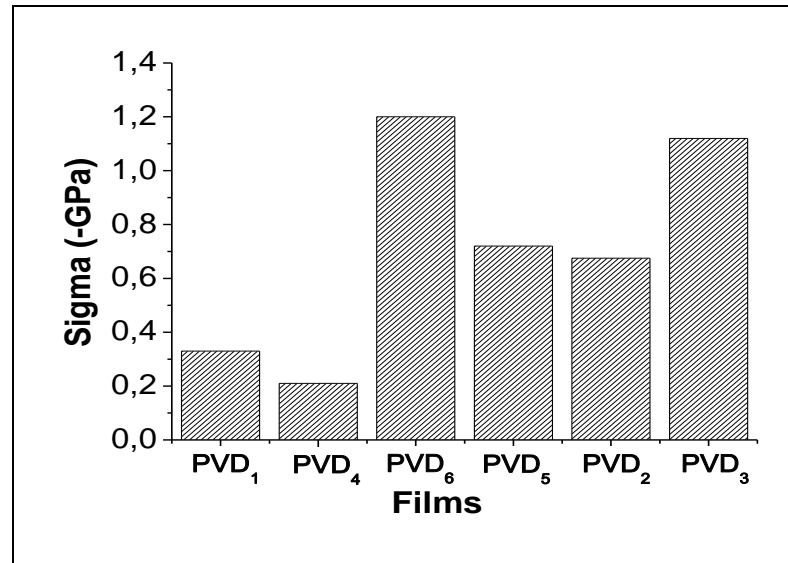


Figure IV.2.1. Contraintes résiduelles des multicouches

Par ailleurs, si l'on compare les multicouches PVD₁ et PVD₄ d'une part, ou PVD₅ et PVD₆ d'autre part, il est évident que la sous-couche de Cr a un effet majeur sur le niveau des contraintes ; on constate en effet qu'elle augmente les contraintes globales des couples CrN/CrAlN par rapport aux dépôts sans sous-couche d'accrochage établis dans les mêmes conditions. Par ailleurs, si le niveau des contraintes dans les autres couches est maximale l'état de contraintes de la sous-couche de chrome semble par contre avoir un effet négligeable : la comparaison entre les revêtements PVD₃ et PVD₆ montre que les niveaux de contraintes atteints sont comparables que la sous-couche soit au pic ou au plateau.

Pour résumer, il semble que :

- L'état de contraintes de la couche intermédiaire de CrN ne joue pas de rôle essentiel, mais que c'est l'état de la couche externe de CrAlN qui est important due à sa nature.
- L'addition d'une sous-couche de chrome augmente globalement le niveau des contraintes des revêtements multicouches.

IV.2.2. Adhérence

Des essais de rayage ont été effectués par scratch-test sur les six revêtements multicouches obtenus sur substrat acier. L'ensemble des valeurs mesurées lors des essais est reporté sur les graphes de la figure IV.2.2 et les valeurs enregistrées pour la contrainte critique F_c sont rassemblées dans le tableau IV.2.2.

Tableau IV.2.2. Forces d'adhésion F_c des multicouches obtenues sur 42CrMo4

Revêtements	PVD ₁	PVD ₂	PVD ₃	PVD ₄	PVD ₅	PVD ₆
F_c (N)	78	40	56	40	45	55

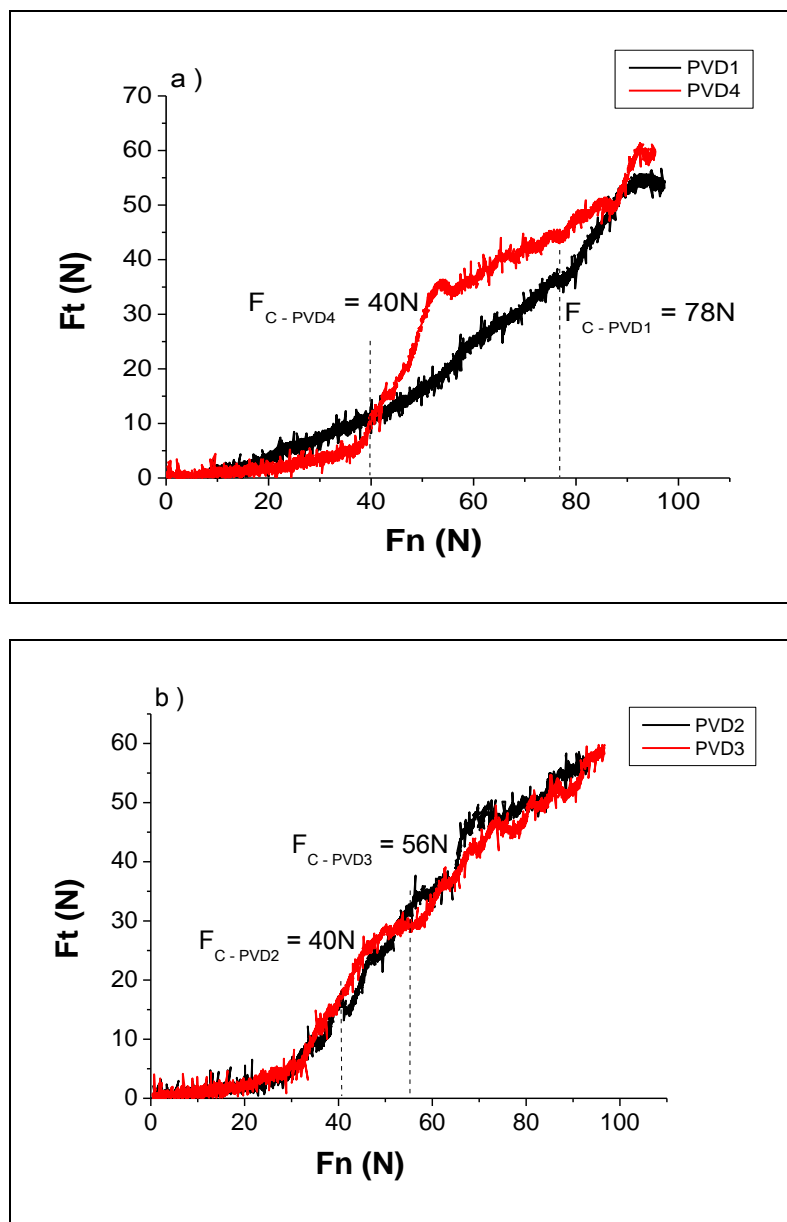
La toute première remarque que l'on peut faire est que l'existence d'une sous-couche d'accrochage de chrome dans le revêtement apparaît tout à fait favorable. Ce sont en effet les trois revêtements PVD₁, PVD₃ et PVD₆ qui présentent les valeurs de F_c les plus élevées (respectivement de 78, 56 et 55 N), et ceci quel que soit l'état de contraintes dans les couches constitutives de Cr, CrN et CrAlN.

La comparaison des valeurs pour ces mêmes couches semble montrer que le niveau des contraintes résiduelles joue toutefois un rôle non négligeable sauf peut être celui de la couche de chrome. En effet :

$$F_C (\text{PVD}_1) > F_C (\text{PVD}_3) \approx F_C (\text{PVD}_6)$$

On admet souvent que l'adhérence des couches est d'autant plus élevée que le niveau de contraintes internes est faible. Dans le cas présent, nous n'avons pu trouver de réelle corrélation entre ces deux grandeurs. Tout au plus peut on constater que les couches PVD₃ et PVD₆ qui ont des niveaux de contraintes comparables présentent des adhérences proches. Il en est de même pour PVD₂ et PVD₅.

De même, il ne semble exister aucune réelle corrélation entre adhérence et épaisseur des couches.



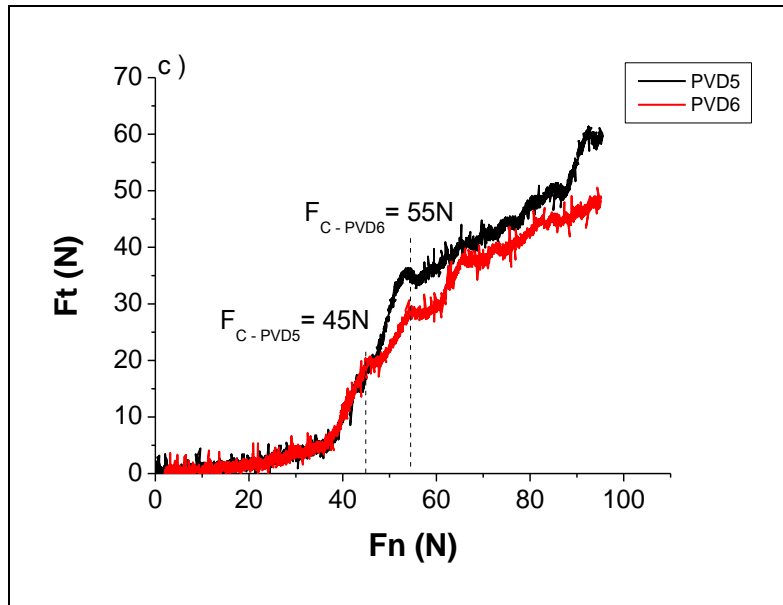
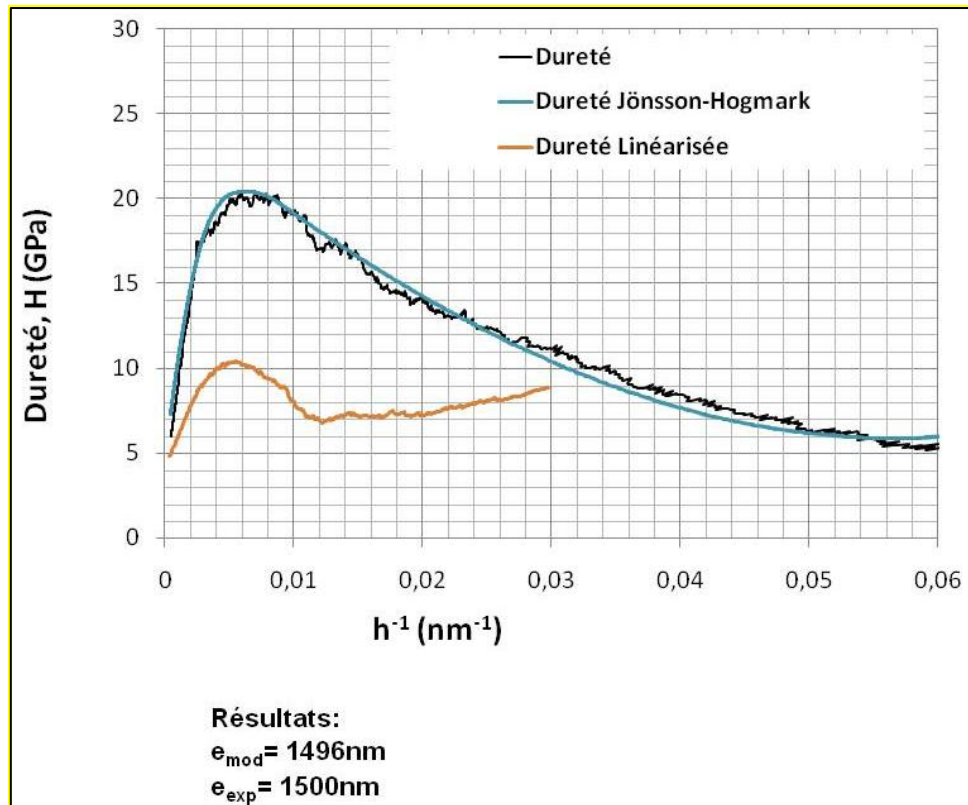


Figure IV.2.2. Essais de scratch-test effectués sur les multicouches :
 a) PVD₁ et PVD₄, b) PVD₂ et PVD₃ et c) PVD₅ et PVD₆

IV.2.3. Dureté

La caractérisation de la dureté est effectuée par des essais de nanoindentation, en appliquant toujours le modèle développé par Rahmoun [156] sur n couches pour l'exploitation des valeurs expérimentales (Fig IV.2.3a). Afin d'étudier la dispersion, les résultats obtenus sont la moyenne de mesures effectuées lors de 12 indentations dans chaque essai. Les films sont considérés comme étant composés de trois couches successives : une couche superficielle de faible dureté $H_f \leq 2,5GPa$, qui est influencée par l'effet de la rugosité ($R_{max} = 41$ nm obtenue par AFM) ; une deuxième couche composée de CrAlN de dureté importante H_{c1} ; à l'intérieur une couche constituée de CrN de dureté H_{c2} , et une dernière couche d'accrochage Cr de dureté H_{c3} modérée. L'écart moyen pour toutes les mesures effectuées est inférieur à 1,2 GPa, ce qui traduit la bonne reproductibilité des essais.



PVD1	
Couche superficielle	
Hf (GPa)	1
Bf (GPa nm)	82
Ctf (nm)	16
Couche intermédiaire 1	
HC1 (GPa)	25
BC1 (GPa nm)	140
CtC1 (nm)	95
Couche intermédiaire 2	
HC2 (GPa)	17
BC2 (GPa nm)	6
CtC2 (nm)	75
Couche intermédiaire 3	
HC3 (GPa)	9
BC3 (GPa nm)	20
CtC3 (nm)	75
Substrat	
Hs (GPa)	4.2
Bs (GPa nm)	100
1/Ctf (nm ⁻¹)	0.0625
1/(Ctf+CtC1) (nm ⁻¹)	0.009009009
1/(Ctf+CtC1+CtC2) (nm ⁻¹)	0.005376344
1/(Ctf+CtC1+CtC2+CtC3) (nm ⁻¹)	0.003831418
1/(Ctf+CtC1+CtC2+CtC3+CtC4) (nm ⁻¹)	0.003831418
1/(Ctf+CtC1+CtC2+CtC3+CtC4+CtC5) (nm ⁻¹)	0.003831418

Fig IV.2.3a. Validation du modèle théorique de dureté appliqué sur la multicouche PVD₁²

² Les courbes relatives aux 6 revêtements concernés sont reportées en Annexe à la fin de ce manuscrit

Une étude comparative entre les films montre que les variations de la dureté et des contraintes résiduelles (Fig III.2.3.1e.) évoluent approximativement de la même manière. Par ailleurs, on remarque que la dureté des films constitués de trois couches est toujours supérieure à la dureté des films composés de deux couches (Fig IV.2.3b). La dureté du revêtement PVD₃ est la plus élevée ($H_{c1} \approx 32.5$ GPa et $H_{c2} \approx 19,75$ GPa) par rapport à tous les autres revêtements multicouches, suivi du revêtement PVD₆ ($H_{c1} \approx 31,3$ GPa et $H_{c2} \approx 17,25$ GPa) puis de PVD₅ ($H_{c1} \approx 30$ GPa et $H_{c2} \approx 17,4$ GPa). Ces trois revêtements ont des couches de CrN et de CrAlN qui ont été élaborées au pic de contraintes.

Une remarque identique peut être faite dans le cas des revêtements constitués seulement de deux couches : le revêtement PVD₅ (pic/pic) a une dureté plus élevée que le revêtement PVD₂ (plateau/pic) qui est lui-même plus dur que le revêtement PVD₄ (plateau/plateau).

En comparant la dureté des monocouches individuelles CrN et CrAlN à celle des couches partielles constituantes des films, on remarque que la dureté de ces dernières est augmentée après superposition quel que soit le niveau des contraintes dans ces couches, et la dureté superficielle d'un revêtement multicouches peut être améliorée de 18% pour certain cas (PVD₃ et PVD₆). On peut expliquer cette amélioration par la présence des interphases et interfaces produites entre les différentes couches, qui ont une influence sur la valeur de dureté mesurée.

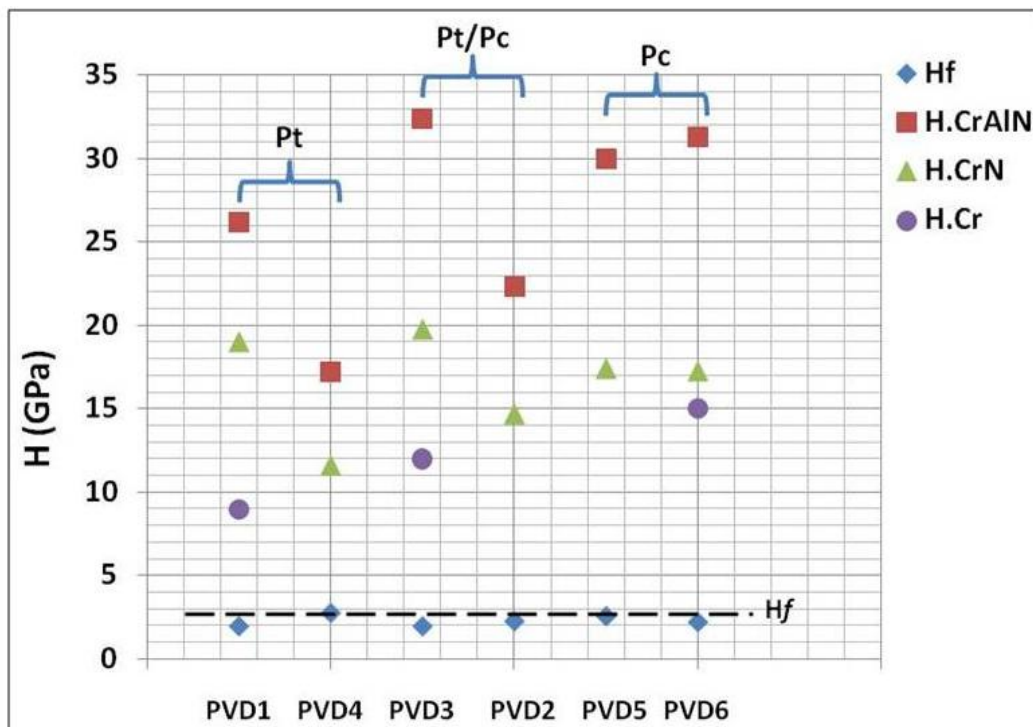


Figure IV.2.3b. Dureté des revêtements multicouches

IV.3. ETUDE DU COMPORTEMENT A L'USURE

Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier le comportement à l'usure et au frottement des différents revêtements multicouches caractérisés précédemment, ainsi que de corréler les propriétés mécaniques à leur résistance vis-à-vis d'une sollicitation en frottement alternatif à grand débattement étudiée expérimentalement.

IV.3.1. Essai de frottement

Les tests tribologiques sont réalisés dans les conditions décrites dans le chapitre II. Un tribomètre de type « pion sur plan » a été utilisé. Le pion était une bille d'alumine (Al_2O_3), qui frotte sur un échantillon d'acier 42CrMo4 (revêtu ou non), d'épaisseur $e = 5$ mm et de diamètre $\varnothing = 29$ mm. Les essais sont réalisés à l'air, avec une humidité relative de 31-32 %, à une température de 20-22 C° sans lubrification. La sollicitation entre les deux antagonistes est un mouvement alternatif à grand débattement (5 mm). La vitesse de glissement est de 8 mm/s.

IV.3.2. Etude qualitative

Durant les essais de frottement, la force normale F_n est maintenue constante (3, 5, 8, 10 et 12N) et la force tangentielle F_t est mesurée pendant chaque cycle. Le rapport (F_t/F_n) permet de connaître le coefficient de frottement instantané.

Pour toutes les surfaces étudiées, le coefficient de frottement instantané évolue en fonction du nombre de cycles et également selon la variation des paramètres opératoires. Toute évolution du coefficient de frottement au cours de l'essai est synonyme de modifications dans la zone de contact. Il s'ensuit que le suivi minutieux de la mesure du coefficient de frottement au cours de l'essai est susceptible de nous renseigner sur le mécanisme de dégradation à grand débattement (participation du troisième corps à la cinétique d'usure).

Les graphes de la figure IV.3.2A, présentent l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour l'acier 42CrMo4 revêtu par les différentes multicouches.

Une première analyse de ces résultats montre que le coefficient de frottement augmente dès les premiers cycles de frottement pour les six revêtements étudiés : il s'agit de la période de transition ou de rodage observée classiquement dans ce type d'essais. Par la suite, après être passé par un maximum (fin de la période transitoire que nous nommerons simplement par la suite « *transition* »), le coefficient se stabilise après un certain nombre de cycles variable selon l'état de surface et les paramètres de chargement. La tendance générale relative au nombre de cycles correspondant à la stabilisation est que, plus la force normale est importante, plus vite la stabilisation est atteinte.

Les revêtements ont été comparés deux à deux en tenant compte des contraintes internes et de l'épaisseur totale de chaque film afin de comparer la distance (d) parcourue jusqu'à la transition.

On constate tout d'abord que ce sont les deux revêtements les plus épais qui atteignent le plus tardivement la transition. Par ailleurs, ces deux revêtements sont également ceux pour lesquels la couche externe a des contraintes résiduelles faibles (plateau). Ce sont également les deux revêtements qui possèdent les épaisseurs les plus élevées ce qui peut justifier leur comportement très différent des autres revêtements (qui eux possèdent des épaisseurs plus faibles et comparables).

La figure IV.3.2A, montre l'effet de la couche d'accrochage Cr sur la transition du coefficient de frottement ($d_{PVD1} > d_{PVD4}$, $d_{PVD3} > d_{PVD2}$ et $d_{PVD6} > d_{PVD5}$).

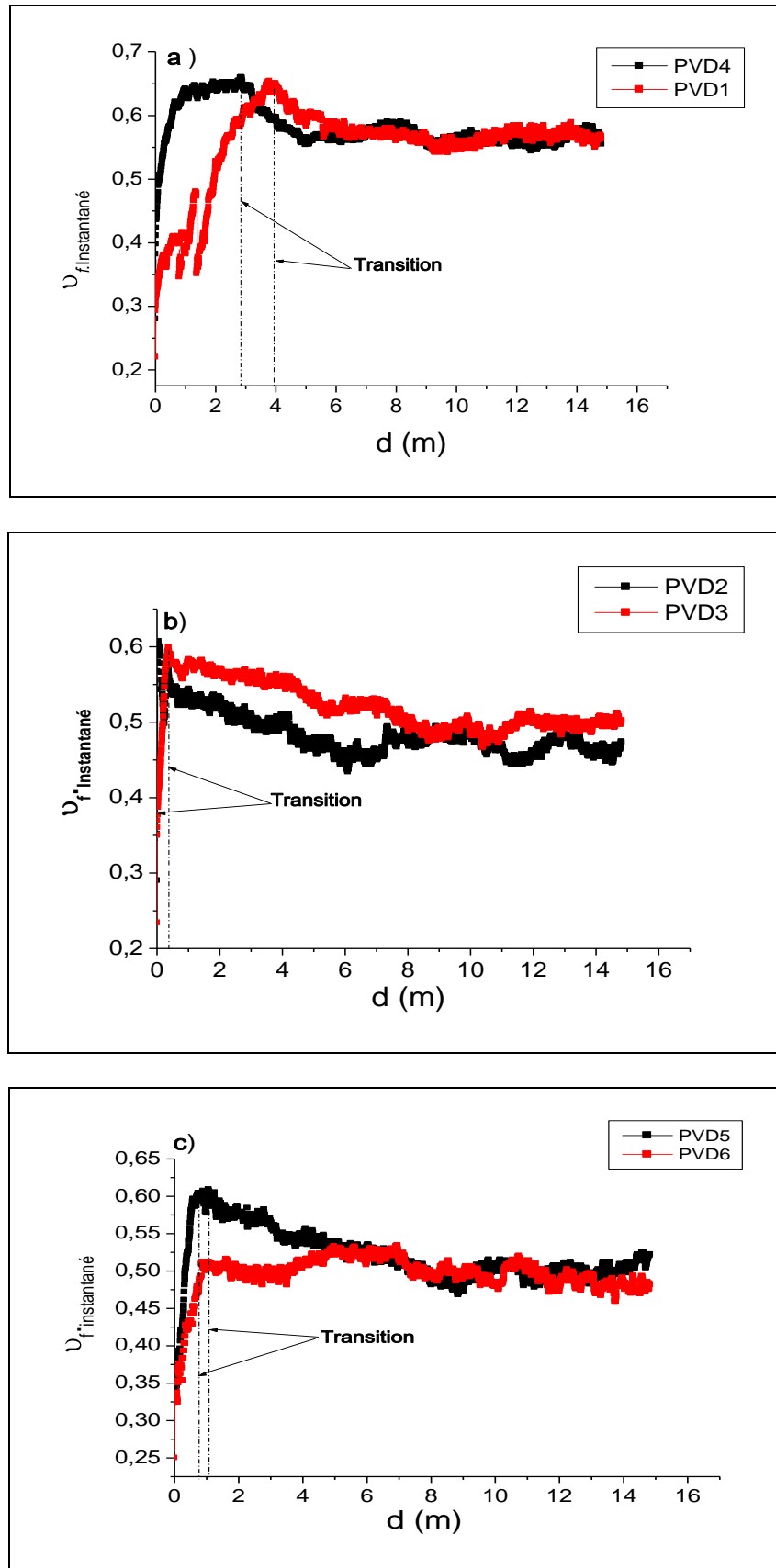


Figure IV.3.2A. Variation du coefficient de frottement pour les divers revêtements en fonction du nombre de cycles pour un effort normal constant ($F_n = 5 \text{ N}$) : a) PVD1 et PVD4, b) PVD2 et PVD3, c) PVD5 et PVD6

Notons que le coefficient de frottement mesuré au premier cycle du contact des différents revêtements est faible, il varie de 0,26 à 0,3, par contre les valeurs maximales sont élevées, et à titre indicatif pour PVD₆ et PVD₄ elles sont de l'ordre de 0,52 et 0,63 respectivement (Fig IV.3.2B). En outre, les revêtements réalisés améliorent les propriétés tribologiques de l'acier 42CrMo4.

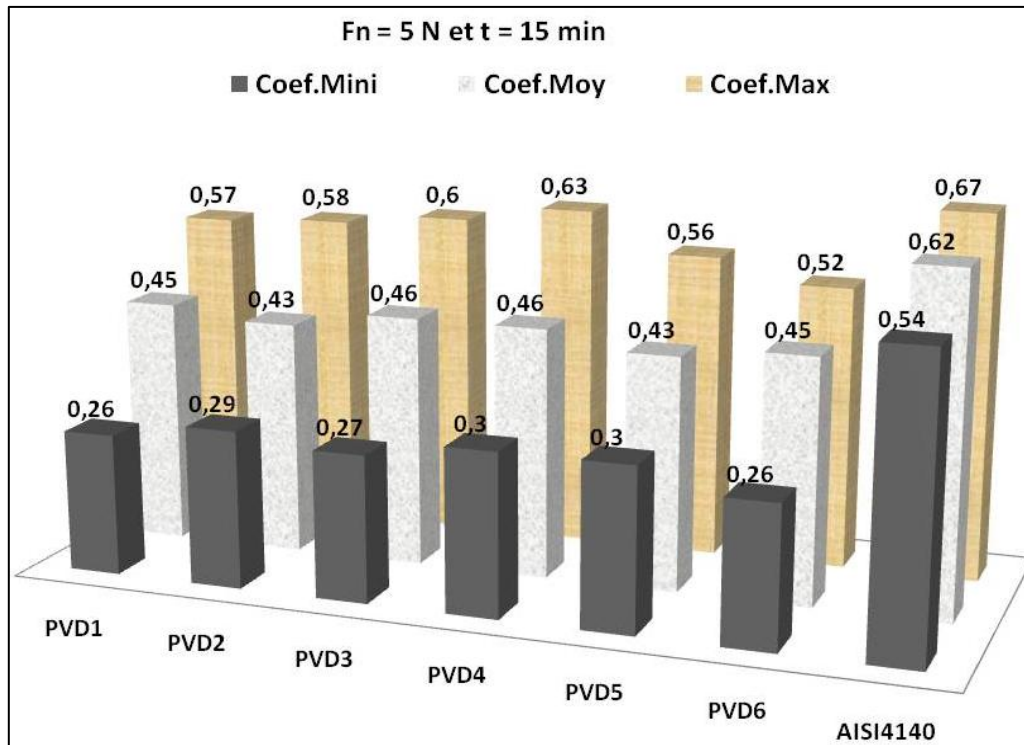


Figure IV.3.2B. Valeurs des coefficients de frottement $Coef_{Mini}$, $Coef_{Moy}$ et $Coef_{Maxi}$ pour les revêtements multicouches et le substrat 42CrMo4

Lorsque le nombre de cycles augmente, les particules détachées de la surface traitée participent à la cinétique d'usure dans le contact et nous avons vérifié que la situation passe à chaque fois d'un contact à deux corps à un contact à trois corps, alumine/débris et débris/revêtements ou acier.

Par ailleurs, nous avons déterminé expérimentalement les valeurs du coefficient de frottement $Coef_{Mini}$, $Coef_{Moy}$ et $Coef_{Maxi}$ sous différents niveaux de charge normale F_n (Fig IV.3.2c). Concernant les coefficients $Coef_{Mini}$, $Coef_{Moy}$, les mesures effectuées présentent une marge importante entre le substrat revêtu et nu pour les faibles charges F_n (Fig IV.3.2c1 et c2). Cette marge devient de plus en plus faible lorsque l'intensité de la charge appliquée est élevée. Par ailleurs, les différences présentées sur les valeurs du coefficient de frottement maximal ne sont pas très significatives car, comme nous allons le voir, la durée des essais ($t = 30$ min) permet d'atteindre le substrat (Fig IV.3.2c3). De ce fait, on revient à l'étude du comportement tribologique du contact alumine/substrat nu, mais avec des débris, car le revêtement est totalement enlevé.

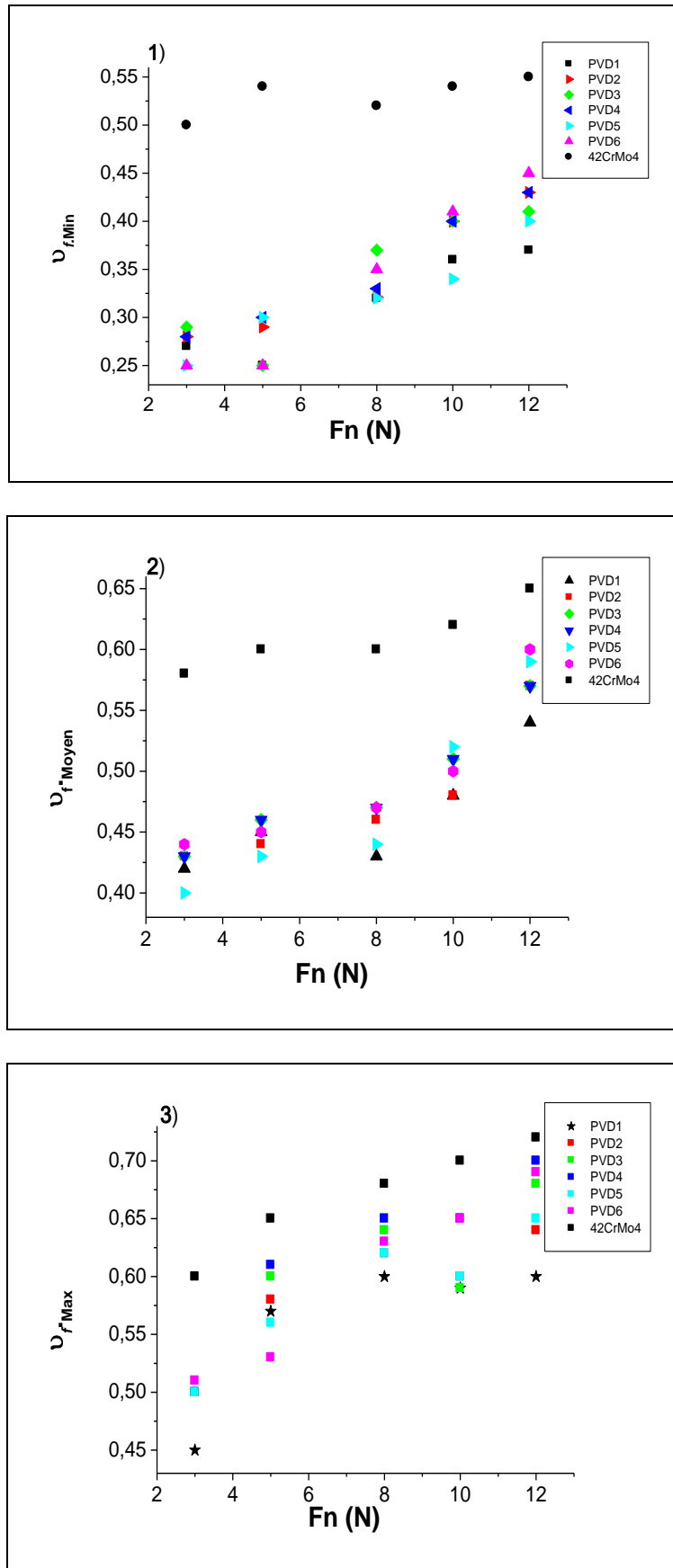


Figure IV.3.2c. Variation du coefficient de frottement en fonction de différentes charges normales appliquées, $t = 30$ min et $\delta = 5$ mm : 1) $Coef_{Min}$, 2) $Coef_{Moy}$ et 3) $Coef_{Max}$

Pour comparer le comportement tribologique des revêtements multicouches à celui des différentes monocouches les constituant, des essais de frottement ont été effectués séparément sur les couches de Cr, CrN et CrAlN. Les valeurs des coefficients moyens sont reportées dans le Tableau IV.3.2. On constate que les coefficients de frottement relatifs aux monocouches sont légèrement plus élevés que ceux relatifs aux multicouches (le coefficient de CrAlN seul est toutefois proche de celui des multicouches).

Tableau IV.3.2. Coefficient de frottement moyen des différents revêtements étudiés

Revêtements	42CrMo4	Cr	CrN	CrAlN	PVD1	PVD2	PVD3	PVD4	PVD5	PVD6
$\mu_{f,Moyen}$	0,65	0,6	0,58	0,55	0,4	0,51	0,53	0,56	0,51	0,5

IV.3.3. Etude quantitative

Avant de commencer les essais d'usure, nous avons testé le comportement de deux billes (Al_2O_3 et 100Cr6) vis-à-vis de la résistance à l'usure. Les profils obtenus avec le profilomètre optique 3D montrent que la bille 100Cr6 présente une forte dégradation (Fig IV.3.3A). Par contre celle d'alumine n'est pas dégradée (Fig IV.3.3B), elle présente à la surface des débris collés qui proviennent de l'usure abrasive du substrat nu (Fig IV.3.3C, D). Dans tous les travaux ultérieurs, les tests d'usure ont donc été effectués avec la bille d'alumine Al_2O_3 . Les paramètres opératoires imposés lors de la réalisation des essais sont décrits dans le chapitre II ; ils sont menés à une température de 22 °C et une humidité relative de 30 %.

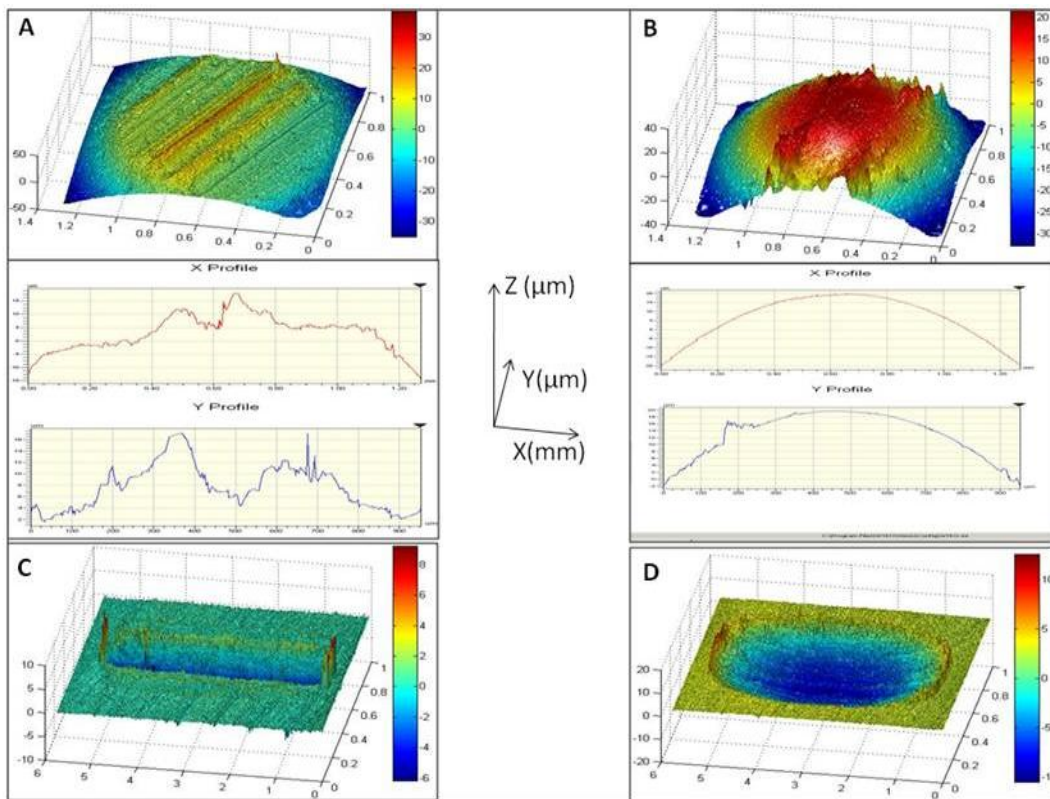


Figure IV.3.3. Traces d'usure sous les conditions suivantes: $t = 1h$, $F_n = 10 N$, vitesse $8 mm/s$.
A) bille 100Cr6, B) bille d'alumine, C et D) Acier 42CrMo4

IV.3.3.1 Profondeur d'usure

Après réalisation des tests d'usure avec différents paramètres opératoires (F_n , temps...), les profils de surface et les empreintes d'usure ont été étudiés en observant les traces de frottement des revêtements multicouches contre la bille d'alumine (Fig IV.3.3.1a).

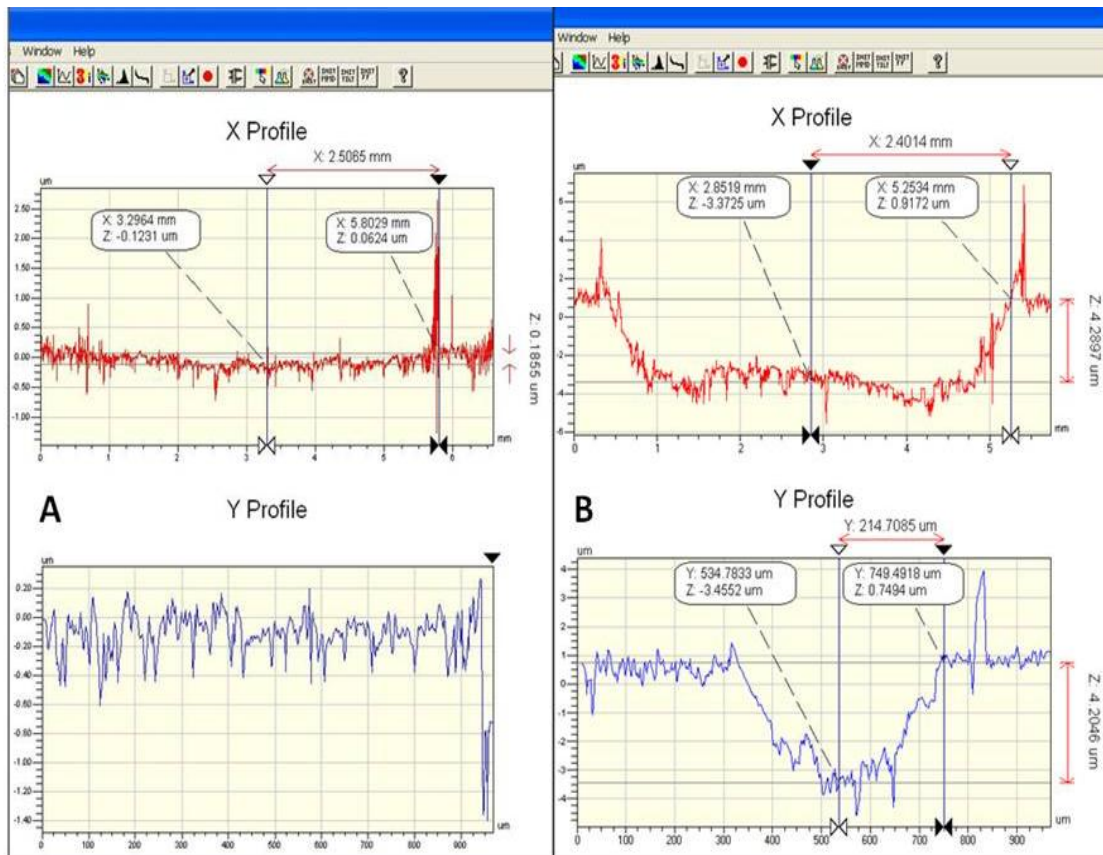


Figure IV.3.3.1a. Profils des traces d'usure lors du frottement de PVDI contre Al_2O_3 : $F_n = 5 N$ et débattement $\delta = 5 mm$, A) $t = 5 min$ et B) $t = 30 min$

Comme les épaisseurs des films sont généralement faibles, la mesure de la profondeur d'usure a fait l'objet d'une étude la plus rigoureuse possible (Fig IV.3.3.1b). Cette étude tient compte de la dispersion des résultats expérimentaux qui sont influencés d'une part par la géométrie de l'état de surface et d'autre part par les erreurs des mesures effectuées avec le profilomètre optique 3D. Suivant l'épaisseur et l'état des contraintes des monocouches des films, nous avons procédé à une étude comparative du comportement des revêtements multicouches.

On admet souvent que la résistance à l'usure des couches est étroitement liée à leur dureté (cas de l'usure abrasive) ou à leur état de contraintes (cas de l'usure par fatigue).

Afin de vérifier ces hypothèses, nous avons cherché à voir s'il existe une corrélation entre le volume usé pour les différents dépôts étudiés et la dureté ou le niveau des contraintes internes. Nous avons reporté (Fig IV.3.3.1b) les évolutions relatives de l'épaisseur usée en fonction de la dureté des couches de CrAlN (couche externe) et de CrN (couche intermédiaire). Aucune relation simple n'est observée et il en va de même si l'on s'intéresse à l'état de contraintes dans les couches.

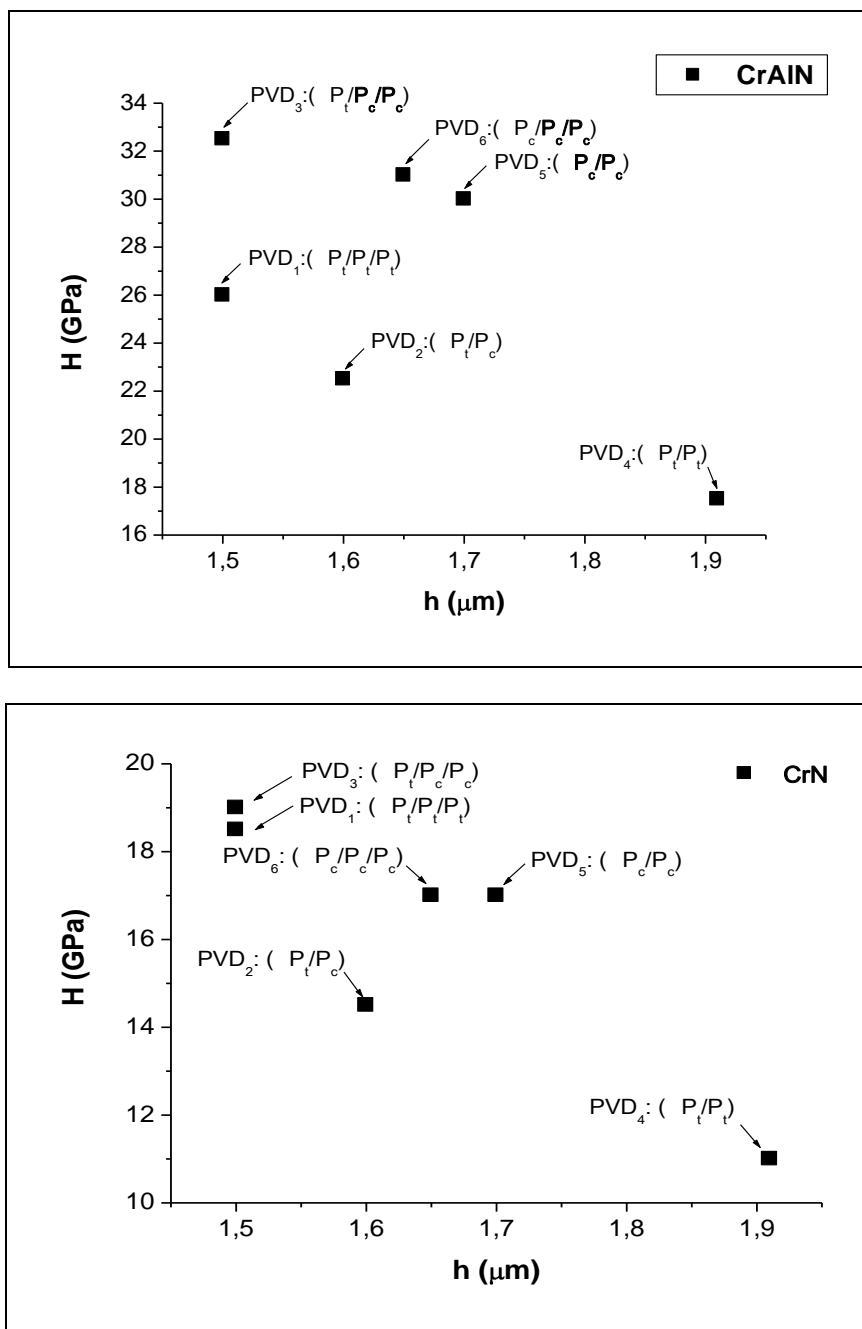


Figure IV.3.3.1b. Relation entre profondeur d'usure lors du frottement des revêtements multicouches contre une bille d'alumine et dureté de la couche de CrAlN ou de CrN
 $F_n = 5 \text{ N}$, $\delta = 5 \text{ mm}$, $v = 8 \text{ mm/s}$ et $t = 15 \text{ min}$

IV.3.3.2. Volume utilisé

Pour compléter cette partie de notre étude, en tenant compte des épaisseurs des films et de la rugosité associée à leurs surfaces, les volumes utilisés du revêtement et du substrat de base ont été déterminés séparément après chaque essai tribologique (Fig IV.3.3.2a).

On peut difficilement conclure de manière très générale sur l'efficacité des différents revêtements car ils n'ont pas tous la même épaisseur (ceci étant lié au choix volontaire des conditions d'élaboration basé principalement sur l'état de contrainte des monocouches). Les résultats semblent toutefois indiquer que les revêtements PVD1 et surtout PVD3 présentent un

bon comportement. A l'inverse, le revêtement PVD4 paraît peu efficace : malgré son épaisseur importante, il disparaît complètement et le volume utilisé est élevé. Par ailleurs, tous les revêtements améliorent la résistance à l'usure par rapport au substrat de base, l'acier 42CrMo4.

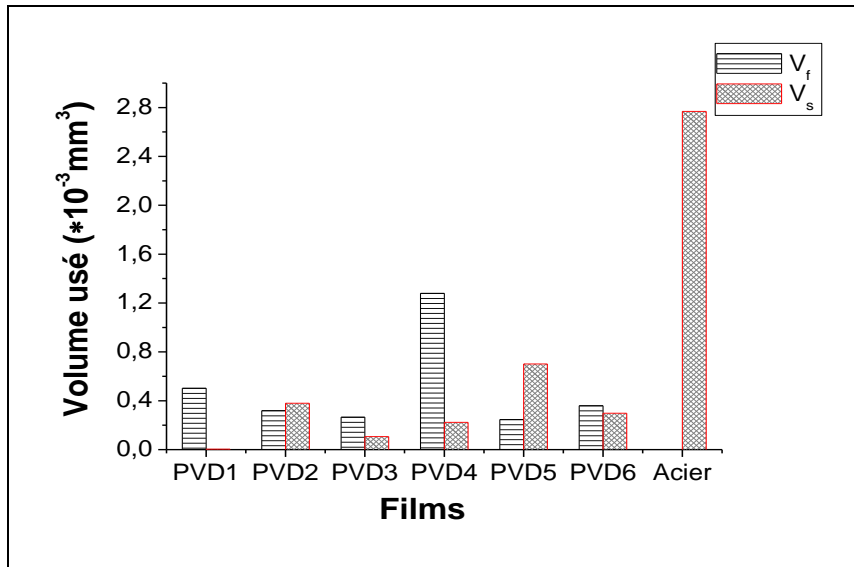


Figure IV.3.3.2a. Volume utilisé des différents revêtements multicouches :
 $t = 15 \text{ min}$, $v = 8 \text{ mm/s}$, $F_n = 5 \text{ N}$ et $\delta = 5 \text{ mm}$

Pour étudier l'influence des paramètres opératoires sur la quantité de matière enlevée, à la suite de chaque essai tribologique les fractions volumiques de revêtement et de substrat utilisés sont calculées. Elles sont représentées en fonction de la charge normale appliquée F_n (Fig IV.3.3.2b).

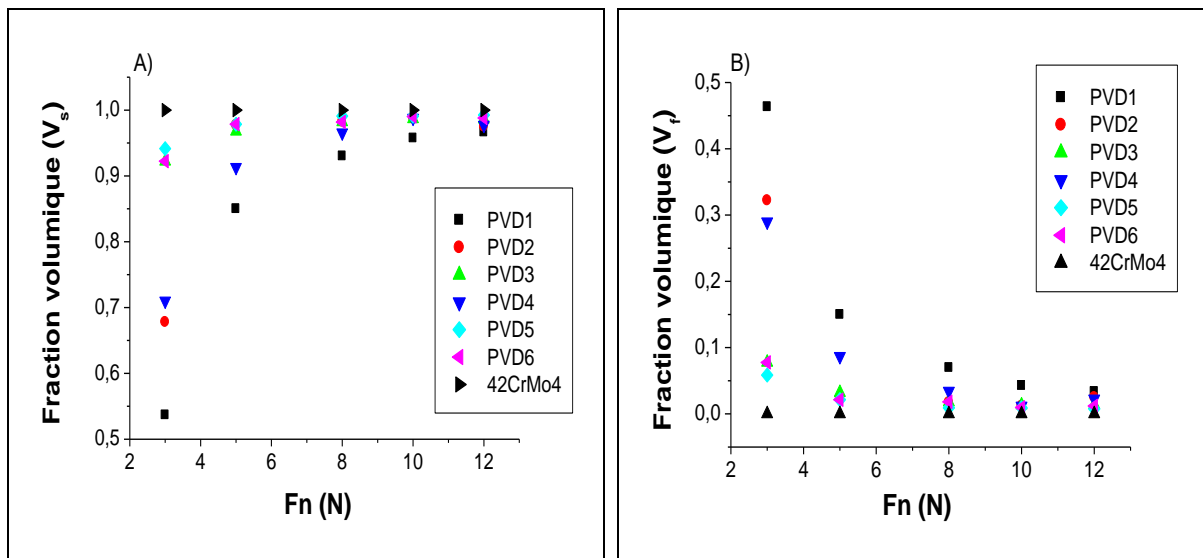
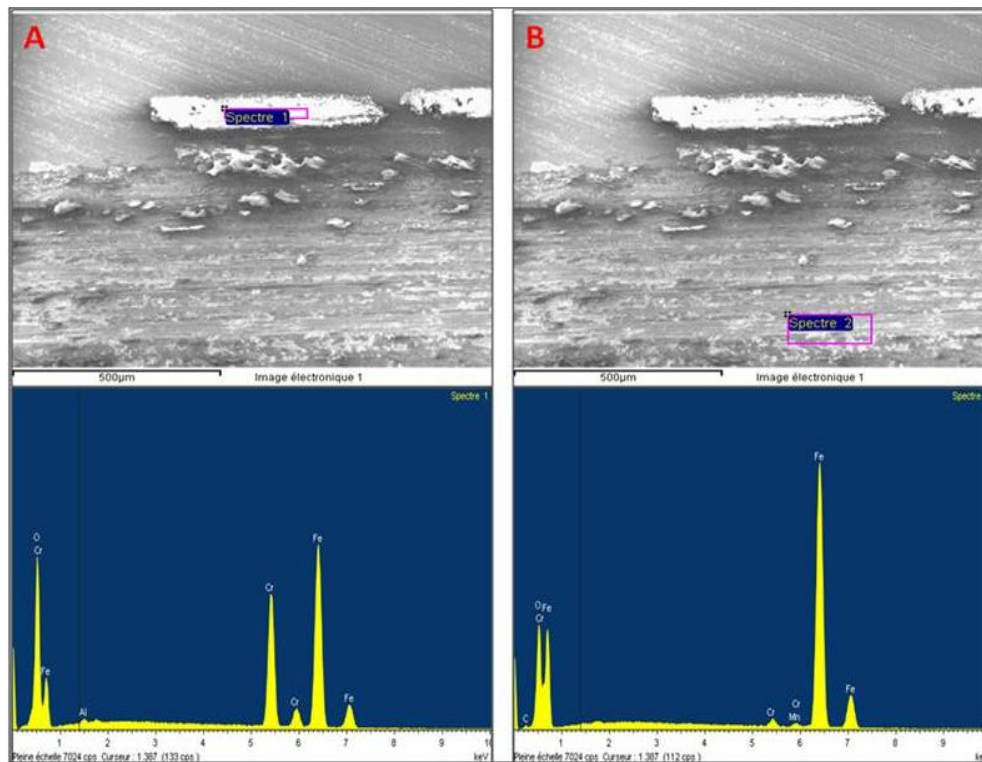


Figure IV.3.3.2b. Evolution des fractions volumiques en fonction des charges appliquées
 $t = 30 \text{ min}$, $v = 8 \text{ mm/s}$, $F_n = 5 \text{ N}$ et $\delta = 5 \text{ mm}$

Les résultats trouvés montrent bien que l'effet bénéfique des films pour résister à l'usure est détecté pour des charges appliquées $\leq 5 \text{ N}$; au-delà de cette valeur, on s'approche de plus en plus du comportement tribologique du contact alumine/substrat nu.

IV.3.3.3. Analyses des débris et discussions

D'une façon générale, les débris obtenus après chaque essai d'usure présentent un taux d'oxydes non négligeable, comme le montre la présence d'un pic d'oxygène dans les analyses WDS, ce qui nous renseigne sur l'existence d'une température locale élevée dans la zone de contact (la température de la formation d'oxyde de fer est environ de l'ordre de 300 °C) (Fig IV.3.3.3a.A) [178]. D'autre part, même si le revêtement a été dégradé en grande proportion sous de fortes charges, il reste encore des débris composés du mélange acier et revêtement piégés dans la zone de contact, d'où la présence des raies du chrome à faible intensité obtenues en WDS (Fig IV.3.3.3a.B et D). Par contre sur les bords du contact le revêtement est maté sans qu'il y ait arrachement, ce qui démontre une bonne adhérence du film PVD₁ avec le substrat. Cette adhérence est caractérisée par une force critique élevée $F_n = 78$ N et un état de contraintes résiduelles P_t dans toutes ses couches partielles. Bien que l'adhérence du revêtement PVD₁ soit plus importante que celle des autres films, la meilleure résistance à l'usure est toutefois celle du revêtement PVD₃ qui a les mêmes couches partielles. Ce dernier film possède un niveau de contraintes combiné dans ses couches superficielles ($P_t/P_c/P_c$).



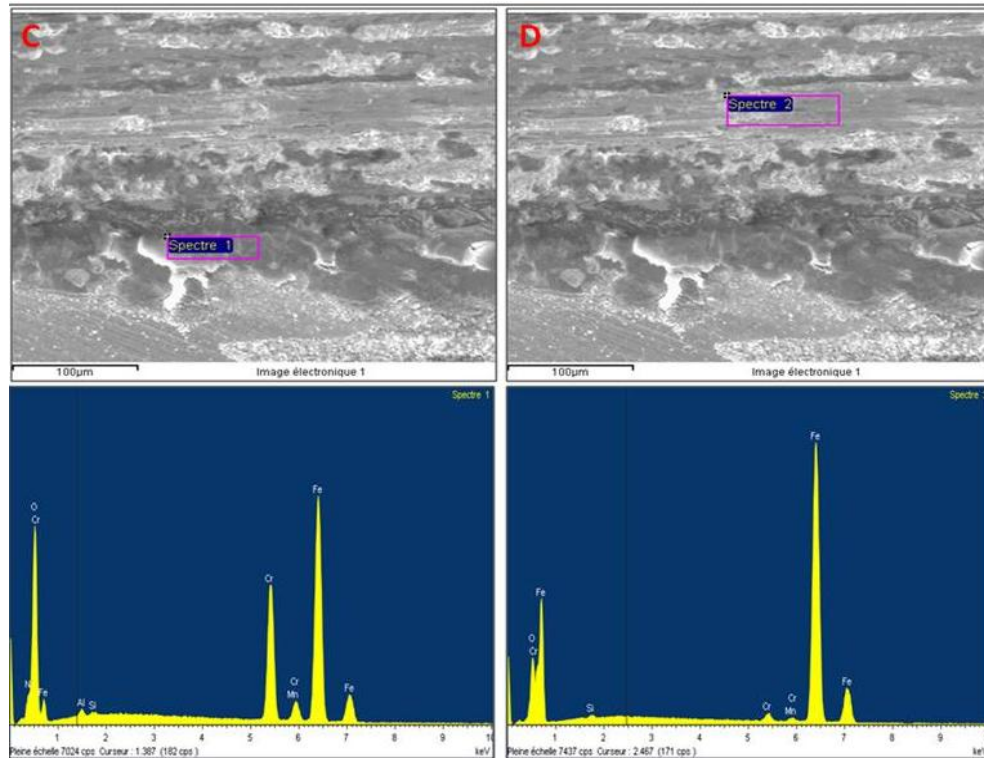
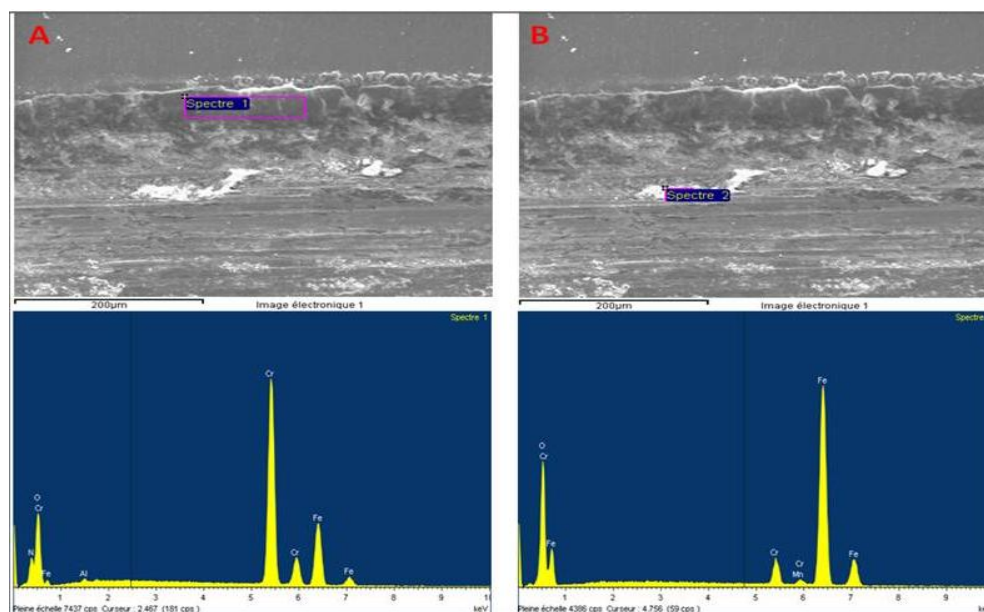


Figure IV.3.3.3a. Analyse WDS des résidus obtenus sur les traces d'usure effectuées sur le revêtement PVD₁ :
 (A) débris, (B) intérieur de la trace, (C) bord de la trace, (D) intérieur de la trace
 ($t=30$ min, $F_n = 12$ N, $\delta = 5$ mm et $V = 8$ mm/s)

L'analyse WDS sur les traces d'usure obtenues sur le revêtement PVD₄ montre aussi la présence d'un taux d'oxyde important sous forme de débris (Fig IV.3.3.3b. A). Le revêtement est totalement dégradé pour des charges appliquées sévères, $F_n = 12$ N (Fig IV.3.3.3b. B et C), et le bord de la trace présente un arrachement du dépôt (Fig IV.3.3.3b. D), ce qui confirme l'inefficacité de ce film pour résister à l'usure. Compte tenu de l'intensité élevée des pics observés après analyse des traces d'usure par WDS, les oxydes présents sont à forte proportion de fer (Fig IV.3.3.3b. C).



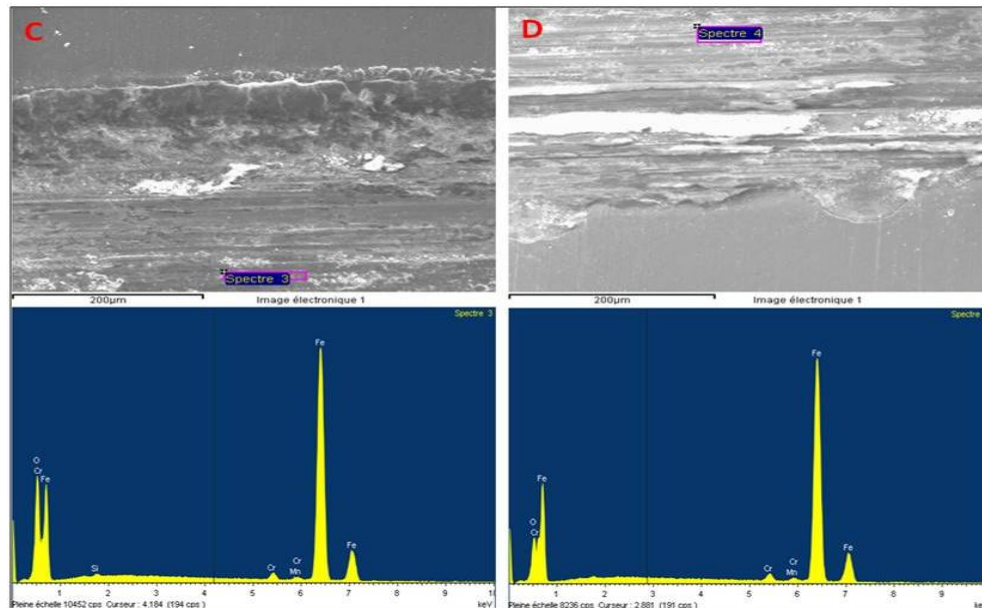


Figure IV.3.3.3b. Analyse WDS des résidus obtenus sur les traces d'usure effectuées sur le revêtement PVD₄ :
 (A) Bord de la trace, (B) débris au fond de la trace, (C et D) Fond de traces d'usure
 ($t = 30 \text{ min}$, $F_n = 12 \text{ N}$, $\delta = 5 \text{ mm}$ et $V = 8 \text{ mm/s}$)

L'analyse WDS sur les traces d'usure obtenues sur le revêtement PVD₆, montre un lit de débris formé de particules agglomérées de petites tailles (Fig IV.3.3.3c. A et B), ce lit contient des oxydes de chrome et de fer. D'autre part, une partie du film est matée au fond de la trace d'usure (Fig IV.3.3.3c. C) ; cette couche demeurée adhérente au substrat lui apportera une protection. En outre, le niveau élevé (P_c) des contraintes dans les monocouches constituant le revêtement PVD₆ favorise la propagation des fissures locales, ainsi que la délamination suite à l'apparition des fissures dans le dépôt (faible ténacité). Les images obtenues sur les traces d'usure (Fig IV.3.3.3c. A et B), montrent que le film est localement arraché du substrat. Par ailleurs, une certaine quantité d'oxyde est présente sous forme de débris accumulés aux extrémités des empreintes dans la direction de glissement (Fig IV.3.3.3c. D). Microscopiquement, le phénomène d'usure qui a affecté la surface se manifeste par la formation d'une couche d'oxyde au sein de la surface de la zone usée, mais sans la recouvrir entièrement. Le processus d'usure, qui a affecté l'échantillon, peut donc être caractérisé par la formation d'une couche d'oxyde partiellement détruite.

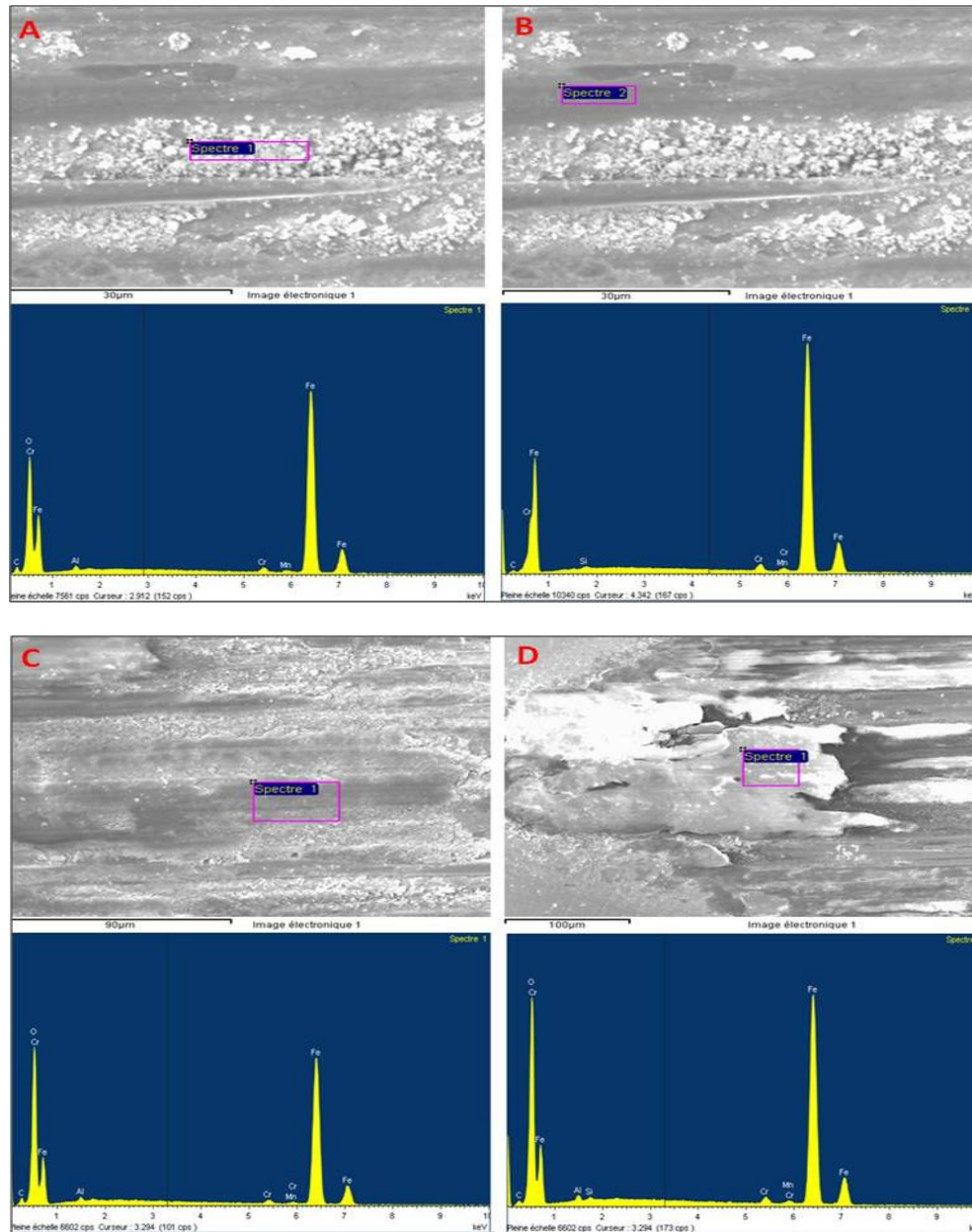


Figure IV.3.3.3c. Analyse WDS des résidus obtenus dans la trace d'usure effectuée sur le revêtement PVD6 :
 (A) Lit de débris piégés, (B et C) Fond de traces d'usure, (D) débris matés
 ($t = 30 \text{ min}$, $F_n = 12 \text{ N}$, $\delta = 5 \text{ mm}$ et $V = 8 \text{ mm/s}$)

Généralement pour tous les revêtements, tant que les surfaces subissent une usure légère, sous des charges normales modérées ($F_n \leq 5 \text{ N}$), les états de surfaces sont peu perturbés, ce qui, pour les débris, va rendre facile leur déplacement hors de la surface de contact ; ils s'accumulent ensuite au bord de la trace d'usure (Fig IV.3.3.3d).

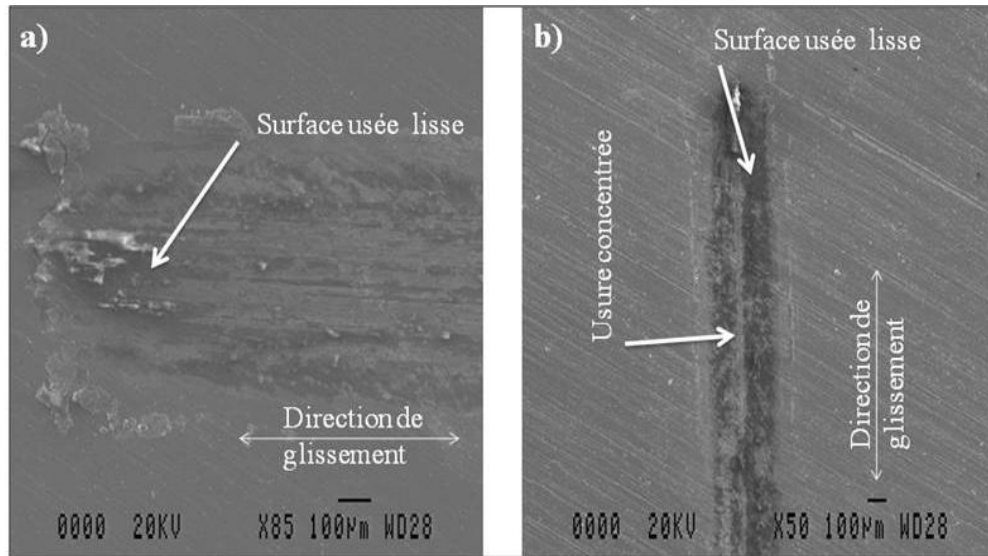


Figure IV. 3.3.3d. Morphologie de la trace d'usure douce du revêtement PVD1 glissant sous une bille d'alumine pour une charge normale de : a) 5 N et b) 3 N

Toutefois, l'état d'usure des revêtements, et en particulier de PVD₄, change de manière significative pour une charge normale plus grande de 8 N (Fig IV.3.3.3e).

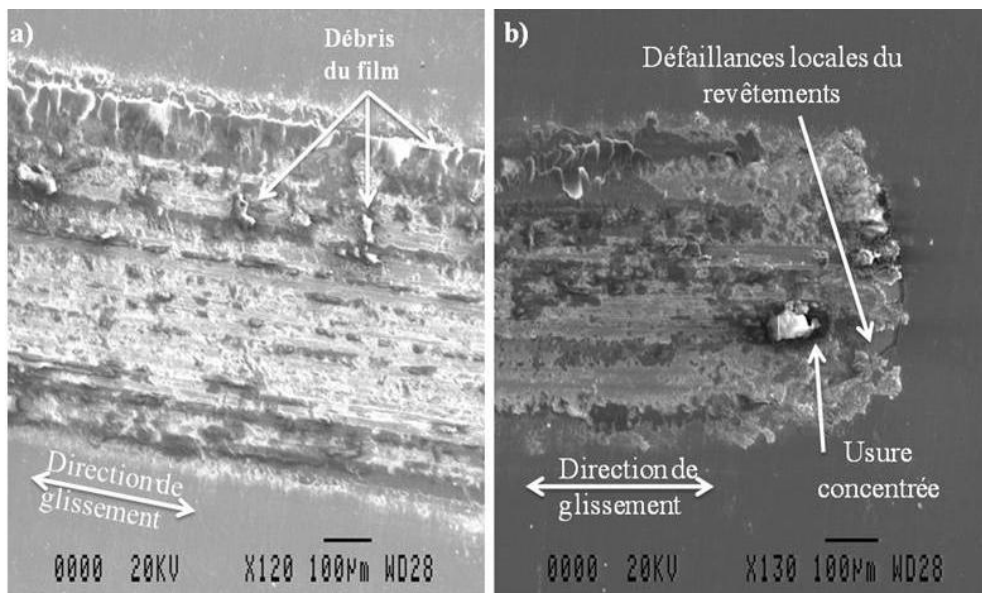


Figure IV.3.3.3e. Morphologie d'une trace d'usure obtenue sur le revêtement PVD₄ glissant sous une bille d'alumine sous une charge normale appliquée de 8 N pour une durée de 15 min : a) milieu de la cicatrice, b) extrémité de la cicatrice

La concentration d'usure dans le milieu de la cicatrice a été le principal phénomène d'usure pour tous les films dans le cas de notre étude. Une couche de débris épaisse a été formée au milieu de celle-ci composée d'un mélange de particules d'usure du revêtement et d'oxydes. En revanche, la surface usée du revêtement PVD₁ était ultra-lisse, caractérisée par un léger effet de polissage (Fig IV.3.3.3d et f).

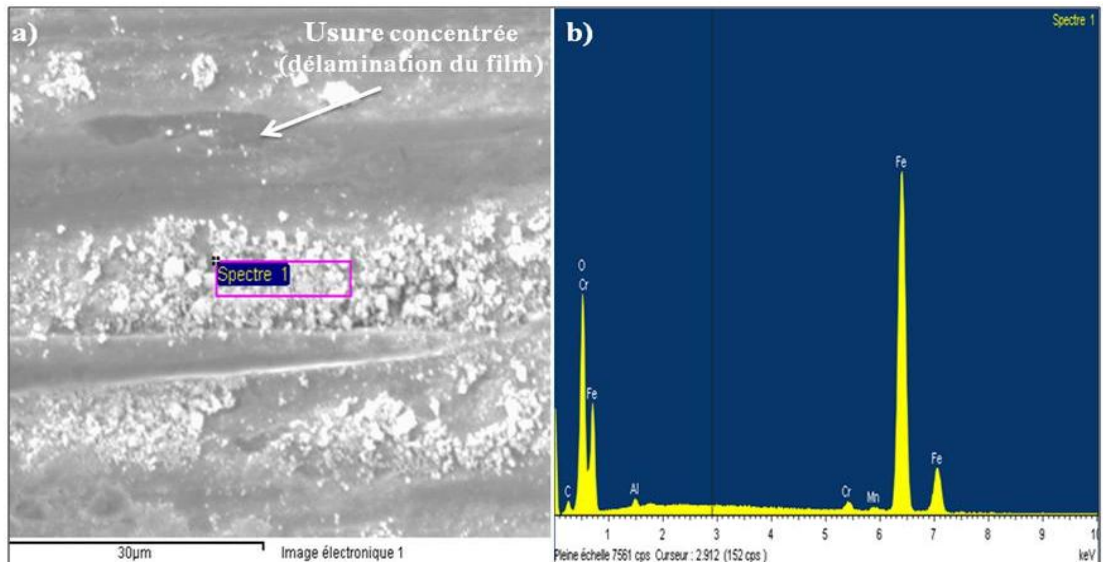


Figure IV.3.3.3f. Morphologie et analyse WDS d'une trace d'usure obtenue sur le revêtement PVD₁ glissant sous une bille d'alumine sous une charge normale appliquée de 8 N pour une durée de 15 min

Sous une charge normale modérée de 8 N et un temps d'essai d'usure de 15 min, la défaillance locale du revêtement PVD₁ peut être observée au milieu de la cicatrice, où la pression la plus élevée du contact génère un décollement partiel (Figure IV.3.3.3f). Le revêtement a été détaché et broyé en fines particules pour former la couche de débris qui par la suite joue un rôle d'abrasif et conduit à la formation de stries profondes. La profondeur maximale atteinte par ces stries est approximativement de l'ordre de 1.4 μm , elle est inférieure à l'épaisseur du revêtement qui est de l'ordre de 1,5 μm ; indiquant que le détachement du revêtement est effectué par un mécanisme de délaminage.

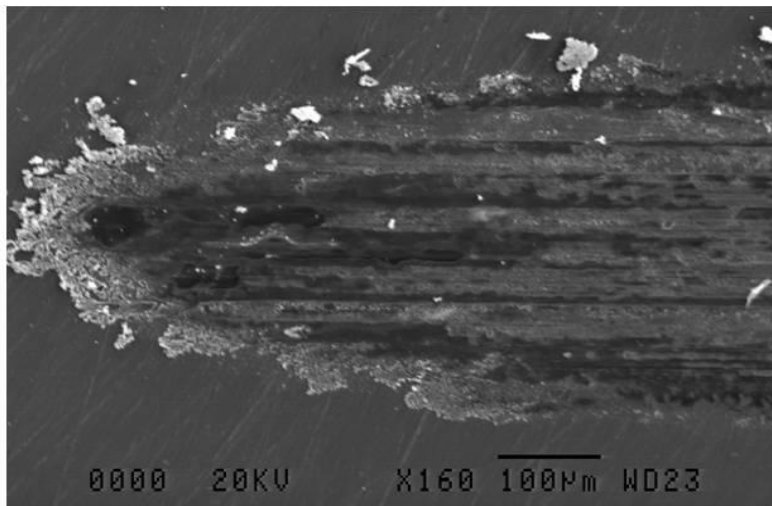


Figure IV.3.3.3g. Morphologie d'une trace d'usure obtenue sur le revêtement PVD₃ glissant sous une bille d'alumine sous une charge normale appliquée de 5 N pour une durée de 15 min

Par ailleurs, on n'observe pas d'usure sévère sur le revêtement PVD₃ sous des charges normales $F_n \leq 5 \text{ N}$ (Fig IV.3.3.3g). Si la charge normale devient plus importante, on constate une augmentation de l'usure ; la surface est relativement rugueuse, on observe des fissures et des débris, qui restent piégés à l'intérieur de l'empreinte contrairement à ce que l'on observe pour les faibles charges (Fig. IV.3.3.3h). Cependant, l'usure peut toujours être considérée

comme une usure normale même si la couche est totalement transpercée. Elle a été caractérisée par des mécanismes d'usure combinés d'abrasion et oxydation.

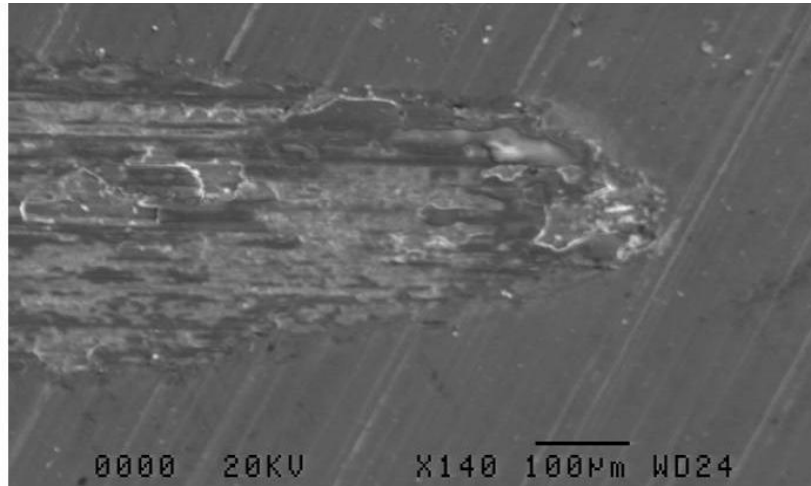


Figure IV.3.3.3h. Morphologie d'une trace d'usure obtenue sur le revêtement PVD₃ glissant sous une bille d'alumine sous une charge normale appliquée de 10N pour une durée de 15min

Les analyse EDS et WDS montrent que les surfaces usées des revêtements obtenus ne présentent pas de transfert d'oxyde d'aluminium, même sous la charge normale élevée de 8 N, il y avait juste quelques petites taches dispersées sur la surface usée sans adhérence apparente d'aluminium, comme le montre la figure IV.3.3.3i. Le mécanisme d'usure du revêtement PVD₆ est encore de l'usure par abrasion douce. La cicatrice d'usure de ce revêtement est presque entièrement recouverte de débris ; on observe également une couche mince, de forte adhérence, qui peut être considérée comme résultant du transfert de débris et présentant une structure lamellaire [176, 179, 180].

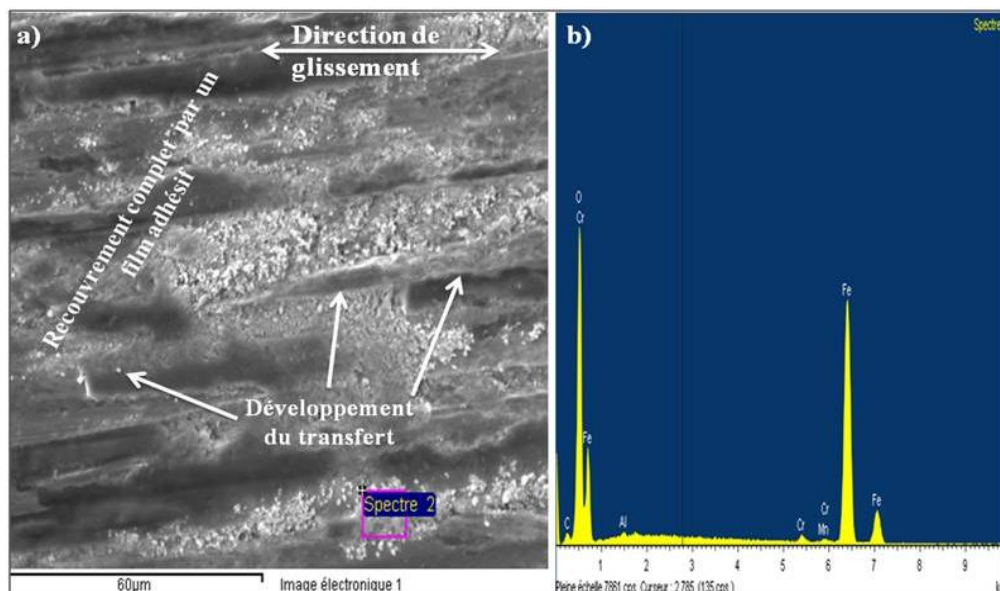


Figure IV.3.3.3i. Morphologie d'une trace d'usure (a) et analyse WDS (b) obtenues sur le revêtement PVD₆ glissant sous une bille d'alumine sous une charge normale appliquée de 5N pour une durée de 15min

Par conséquent, il peut être conclu que la différence d'usure des différents revêtements est principalement attribuable à leur capacité à l'évacuation des différents débris formés et des propriétés de charges à transporter.

Finalement, nous avons résumé dans le tableau IV.3.3.3 les différents mécanismes d'usure que l'on peut supposer à partir des observations morphologiques des traces d'usure et analyses des phases présentes, en particulier les débris d'usure. On constate que deux mécanismes semblent intervenir. Si on les confronte à la composition des dépôts testés, on observe que l'usure par abrasion concerne les revêtements contenant une sous-couche d'accrochage de chrome tandis que l'usure par arrachement, décollement et fissuration est liée aux revêtements sans sous-couche d'accrochage. On constate donc l'importance du rôle que joue cette sous-couche et qui se traduit en particulier par les valeurs élevées des forces d'arrachement enregistrées lors des essais de scratch-test.

Tableau IV.3.3.3. Mécanismes d'usure des différents revêtements

Revetements	Mécanismes d'usure
PVD ₁	Usure par abrasion douce + oxydation
PVD ₂	Décollement + arrachement + fissuration
PVD ₃	Usure par abrasion douce + oxydation
PVD ₄	Décollement + arrachement + fissuration
PVD ₅	Décollement + arrachement + fissuration
PVD ₆	Usure par abrasion moyenne + oxydation

A la lumière de ce résultat, on peut maintenant essayer de mieux comprendre les valeurs des volumes usés reportées dans la figure IV.3.3.2a. On constate que, sauf pour le revêtement PVD₁, la charge normale imposée et la durée des essais est suffisante pour que le substrat soit atteint. On peut, en première approximation, supposer que le temps durant lequel le frottement s'exerce sur l'acier est proportionnel au volume usé de ce dernier. On en déduit alors le temps mis pour user totalement les couches ; le classement pour les divers revêtements s'établit alors comme suit :

$$PVD_1 > PVD_3 > PVD_6 > PVD_4 > PVD_2 > PVD_5$$

Compte tenu des épaisseurs respectives des revêtements, on peut affirmer que les trois dépôts les plus résistants sont :

$$PVD_3 > PVD_6 > PVD_1$$

On constate tout d'abord qu'il s'agit des trois revêtements qui comportent une sous-couche d'accrochage de chrome, ce qui confirme l'importance du rôle qu'elle joue. Par ailleurs, le classement obtenu peut être comparé à celui qu'il est possible d'obtenir pour les duretés de la couche de CrAlN, telles que reportées dans la figure IV.2.3. On peut donc en conclure que l'efficacité élevée de ces trois revêtements est due à leur résistance à l'usure par abrasion (duretés de CrAlN et de CrN élevées) et à leur résistance à l'usure par délamination (présence de la couche d'accrochage).

Les trois autres dépôts présentent des performances moindres. Un raisonnement identique au précédent conduit au classement suivant :

$$PVD_2 > PVD_5 > PVD_4$$

On constate encore dans ce cas l'importance de la dureté de la sous-couche superficielle d'AlN.

CONCLUSIONS

Nous avons synthétisé un ensemble de revêtements ayant un rapport de composition $N/(Cr+Al)$ proche de 1. Ces revêtements sont bien cristallisés. Les analyses XPS ont montré que les revêtements multicouches réalisés par pulvérisation magnétron présentent des interfaces peu marquées entre les monocouches. Une bonne homogénéité des couches sur toute leur profondeur a été mise en évidence. Par ailleurs, la contamination en oxygène des revêtements multicouches est faible (2 % at.) et n'est présente que sur quelques nanomètres de profondeur. Les couches obtenues sont donc de bonne qualité. Les analyses par diffraction des rayons X ont mis en évidence la forte texture des dépôts multicouches CrN/CrAlN et Cr/CrN/CrAlN. La texture des revêtements étudiés est la conséquence des contraintes résiduelles élevées dans les monocouches. Ces contraintes sont diminuées dans les multicouches sous l'effet des interfaces et des interphases présentes. En outre, les propriétés thermiques des multicouches sont bonnes en raison de la présence de la couche superficielle de CrAlN, qui joue le rôle d'une barrière thermique.

Par ailleurs, toutes les multicouches développées dans ce travail possèdent une adhérence moyenne avec l'acier 42CrMo4, mais qui est améliorée en cas de présence d'une sous-couche de Cr (P_1). Les duretés de tous les films sont importantes et les valeurs maximales sont associées aux revêtements constitués des monocouches CrN et CrAlN dont le niveau de contraintes est au pic ; à titre indicatif les duretés superficielles des films PVD₃, PVD₅ et PVD₆ sont respectivement de 32,5 ; 30 et 31,3 GPa. En ce qui concerne la résistance à l'usure, ce sont les revêtements PVD₃, PVD₆ et PVD₁ qui présentent le meilleur comportement. Celui-ci est lié d'une part à la présence de la couche d'accrochage de chrome ainsi qu'à la dureté du film externe de CrAlN.

Enfin, pour tenter de mieux comprendre le comportement des divers dépôts vis-à-vis de l'usure, nous nous sommes intéressés à l'étude de la couche interfaciale de débris compactés jouant le rôle de troisième corps. Cette couche est constituée d'un mélange des éléments du revêtement et du substrat et a donc une composition différente des premiers corps qui lui ont donné naissance. Ce troisième corps a été caractérisé par sa cohésion (aptitude à se maintenir dans le contact), sa ductilité (aptitude à s'étaler dans le contact) et son adhérence (aptitude à rester solidaire au substrat). Il en découle qu'un revêtement présentant une bonne résistance à l'usure engendre un troisième corps suffisamment cohésif, ductile et adhérent qui conduit à une usure modérée des premiers corps. Ce troisième corps est généralement composé d'oxydes. Par ailleurs, la rugosité et les conditions d'usure sévères choisies dans ce travail n'ont pas permis de déterminer facilement les propriétés tribologiques des dépôts à faibles épaisseurs. Cependant, compte tenu de leurs propriétés mécaniques élevées (contraintes résiduelles et dureté), ces revêtements pourraient être préconisés pour des applications mettant en jeu des sollicitations plus douces.

PUBLICATIONS

Communications :

- 1- **B. Tlili**, C. Nouveau, M. Nasri, M. Lambertin, Hardness and scratch response of PVD multilayer coatings, *3^{ème} Congrès International Conception et Modélisation des Systèmes Mécaniques (CMSM) 16-18 mars 2009, Hammamet, Tunisie, Comptes rendus. N. 6, p. 9-11*

- 2- **B. Tlili**, C. Nouveau, M. Nasri, M. Lambertin, Propriétés mécaniques et comportement tribologique de revêtements multicouches à base de Cr-N de type PVD, *Conférence internationale Matériaux, 18-22 octobre 2010, Nantes, France*
- 3- **B. Tlili**, C. Nouveau, G. Guillemot, L. Imhoff, A. Favre, M. Roumie, Deposition, characterization and wear performance of PVD multilayer coatings, *International conference Advances in Materials and Processing Technologies, 25-28 octobre 2010, Paris, France*

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Les objectifs généraux de ce travail de thèse ont été l'élaboration de revêtements PVD de type multicouches puis leur caractérisation sous différents aspects (structural, microstructural, analytique, mécanique, tribologique, thermique, ...).

Dans un premier temps, des revêtements monocouches dont le métal constituant la base est le chrome et dont les performances sont prometteuses ont d'abord été réalisés. Ils ont été déposés sur un substrat acier 42CrMo4 et sur du silicium monocristallin (100). La méthode de dépôt employée de type PVD était la pulvérisation dual magnétron RF : les températures atteintes lors du dépôt sont relativement faibles et permettent de n'affecter que très peu les substrats employés.

- Les résultats obtenus lors de l'analyse morphologique et structurale des revêtements monocouches à base de chrome et contenant des quantités variables d'aluminium sont complexes. On note en effet une évolution de la morphologie qui est liée, semble-t il, à l'énergie globale apportée à la surface par les ions métalliques (ions chrome et aluminium) : cette énergie dépend en fait des tensions de polarisation appliquées sur les cibles métalliques. Parallèlement, on note bien évidemment une évolution de la composition des dépôts mais sans modification importante de la stoechiométrie globale. On constate enfin que la texturation du revêtement évolue avec changement des orientations privilégiées.
- Les propriétés thermiques des différents revêtements ont été déterminées en utilisant une technique originale, « l'effet mirage ». D'une manière générale, tous les films possèdent une diffusivité et une conductivité thermiques faibles par rapport au substrat 42CrMo4. De ce fait, il est apparu que tous les revêtements peuvent diminuer les effets thermiques induits par contact frottant, les meilleurs résultats étant trouvés pour la couche de CrAlN qui peut jouer le rôle d'une barrière thermique afin de protéger la surface voire le cœur du substrat. En effet, l'addition d'aluminium dans le nitrure de chrome diminue les coefficients de transfert thermique. La capacité calorifique est en revanche augmentée.
- L'étude des propriétés mécaniques des revêtements montre une dureté élevée mais qui varie peu avec la composition (teneur en aluminium). Il en est de même avec les contraintes internes.
- L'ensemble des résultats acquis au cours de cette première partie nous a conduit à retenir une teneur de 5 % at. D'Al. Dans les couches de CrAlN pour la suite du travail. Nous avons alors caractérisé mécaniquement les dépôts de Cr, CrN et CrAlN (5 % Al). Nous retiendrons surtout que, pour tous ces films, les contraintes internes évoluent en fonction de l'épaisseur : elles passent par un maximum pour une épaisseur de 100 à 150 nm environ (selon la nature de la couche), puis diminuent et se stabilisent.

A partir de ces résultats, nous avons élaboré une série de six revêtements multicouches en prenant comme critère l'état de contraintes des monocouches constitutives : leur épaisseur est choisie afin qu'elles soient au maximum (P_c) ou au contraire au plateau de stabilisation (P_f). Trois d'entre elles étaient des couches triplexes (Cr/CrN/CrAlN) tandis que les trois autres étaient des couches duplexes (CrN/CrAlN), avec toujours une teneur de 5 % Al.

- Les observations morphologiques montrent que les interfaces entre les couches sont très peu marquées. La texturation observée précédemment demeure. Les analyses thermiques confirment l'efficacité de la protection que peut apporter la couche de CrAlN.
- Le point important de cette partie de notre travail était l'étude qualitative et quantitative de l'usure des revêtements. Les résultats relatifs aux performances vis-à-vis de l'usure des divers revêtements multicouches montrent l'effet bénéfique lié à la présence d'une sous-couche de Cr quel que soit son niveau de contraintes résiduelles ainsi que celui d'un niveau de dureté élevé pour la couche externe de CrAlN. Nous avons pu ainsi identifier trois revêtements particulièrement efficaces, tous étant des revêtements triplexes. Par ailleurs, on observe qu'un revêtement présentant une bonne résistance à l'usure engendre un troisième corps suffisamment cohésif, ductile et adhérent qui conduit à une usure modérée des premiers corps. Ce troisième corps est généralement composé de quelques oxydes couvrant une partie de la surface. D'une manière générale et compte tenu du nombre important de résultats expérimentaux sur lesquels nous nous appuyons, il apparaît que quel que soit le dépôt, son comportement en service est au moins égal aux propriétés de surface du meilleur de ses constituants individuels. A titre d'exemple, le dépôt PVD₃, le plus résistant à l'usure, allie une bonne adhésion propre à la couche de chrome (P₁), de bonnes propriétés mécaniques associées à la présence d'une couche d'équilibrage de nitrure de chrome (P_c), et une haute résistance à l'usure attribuée au nitrure de chrome et d'aluminium (P_c).

L'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail permet enfin d'avancer quelques suggestions pour le poursuivre en améliorant leur qualité et leur précision et en étoffant les connaissances sur les systèmes étudiés :

- Les résultats enregistrés lors des essais d'usure montrent clairement que les charges normales employées sont trop fortes pour permettre un suivi fin des phénomènes, comportant en particulier un nombre plus important d'analyses lors des essais : des observations effectuées à divers stades devraient en effet permettre de mieux cerner l'évolution des phénomènes et de mieux appréhender les effets bénéfiques de chacune des sous-couches. Il semblerait donc intéressant d'effectuer de nouvelles caractérisations avec des charges plus faibles.
- Les contraintes résiduelles dans les couches semblent jouer un rôle important sur leur comportement. Or la technique employée (méthode des anneaux de Newton) ne fournit qu'une réponse globale. De plus, une hypothèse sous-jacente dans notre cas est que les contraintes développées dans les couches demeurent identiques quel que soit le substrat, mais ce n'est en aucun cas une certitude. L'emploi d'autres techniques, comme la caractérisation par diffraction des rayons X ou l'établissement des gradients par des techniques d'abrasions successives devraient permettre d'affiner les analyses faites.
- Nous avons observé que l'introduction d'aluminium dans le nitrure de chrome, même en faible quantité, modifie fortement les propriétés thermiques du système, ce qui permet à CrAlN de jouer un rôle efficace de barrière thermique. Il est toutefois probable que la modification de composition n'est pas seule responsable de ce comportement et que morphologie et structure jouent également un rôle important qui demande à être mieux compris.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

- Enfin, le choix d'un revêtement ne peut évidemment pas se limiter à la seule connaissance de son comportement à l'usure, mais plutôt à l'endommagement résultant des divers modes de dégradation auxquels il peut être soumis au cours de son emploi. Un prolongement de ce travail de thèse pourrait ainsi être focalisé sur l'étude de la résistance des films soumis simultanément à une sollicitation mécanique et à des sollicitations chimiques en milieu agressif (tribo-corrosion).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Chapitre I :

- [1] Richardt A., Durand A.M., *Editions In Fine* (1995) ISBN 2-84046-038-6, pp. 145-150.
- [2] Nouveau C., Etude de revêtements durs (Cr_xN_y) obtenus par méthodes P.V.D : réalisation et caractérisations. Applications à l'usinage de bois. *Thèse de doctorat n°21-2001, ENSAM de Cluny*, pp. 6,40-42, 68-70, 87, 119-122
- [3] Hutchinson I.H., *Principles of plasma diagnostics*, Cambridge University Press (1987)
- [4] Chen F., « *Introduction to plasma physic and controlled fusion - Volume 1 - Plasma Physics* » Plenum Press (1984) pp. 351-361
- [5] Bittencourt J.A., « *Fundamentals of plasma physics* » ISBN 1-8155-1857-2 (1995) pp. 156-166
- [6] Bunshah R.F., « *Handbook of deposition technologies for films and coatings* ». *Seconde Edition, Publications NOYES, ISBN 0-8155-1337-2* (1994) pp. 266-275
- [7] Chatterjee S., *Deposition methods, properties and metal cutting applications of ceramic films*, *Key Eng. Mater.*, 114 (1996) pp. 67-104
- [8] Nakamura K., Fukube Y., Inagawa K., *The application of TiC and TiN thick films by PVD processes*, *Proc. of the 3rd Intern Conf on Titanium*, 3 (1982) pp. 2245-2253
- [9] Le Clair P., Berera G.P., Moodera J.S., *Thin Solid Films* 376 (2000) 9-15
- [10] Wolfe D.E, Singh J., *Surf. Coat. Technol.* 124 (2000) 142-153
- [11] Lopez J.M., Gordillo-Vazquez F.J, Fernandez M., Albella J.M., Caceres D., Vergara I., *Appl. Surf. Sci.* 172 (2001) 110-116
- [12] Richardt A., Durand A.M., *La pratique du vide et des dépôts de couches minces*, *Editions In Fine* (1995) ISBN 2-84046-038-6, pp. 156-162.
- [13] Kelly P.J., Arnell R.D., Ahmed W., *Surface Engineering* 9(4) (1993) 287-291
- [14] De Bosscher W., *Conférence invitée, Nouvelles Tendances en Procédés Magnétron et Arc pour le Dépôt de Couches Minces*, 14-15 octobre (1999) Université de Mons Hainaut
- [15] Musil J., *Surf. Coat. Tech.* 125 (2000) 322
- [16] Richter J., *Surf. Coat. Technol.* 162 (2003) 119-130
- [17] Steyer Ph, Mege A, Pech D, Mendibide C, Fontaine J, Pierson J.-F, Esnouf C, Goudeau P., *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2268-2277
- [18] Bemporad E, Pecchio C, De Rossi S, Carassiti F., *Surf. Coat. Tech.* 146 -147 (2001) 363-370
- [19] Wilson S, Alpas A.T, *Surf. Coat. Technol* 86-87 (1996) 75-81
- [20] Liu C, Bi Q, Matthews A., *Surf. Coat. Technol.* 163 -164 (2003) 597-604
- [21] Ma L.W. Cairney J.M, Hoffman M.J, Munroe P.R., *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 1764-1773
- [22] Maria N, Larsson M, Sture Hogmark., *Wear* 232 (1999) 221-225
- [23] Navinsèk B, Panjan P, Cvelbar A., *Surf. Coat. Technol.* 74-75(1995)155-161
- [24] Cunha L, Andritschky M, Pischow K, Wang Z., *Thin Solid Films* 355-356 (1999) 465-471
- [25] Da-Yung W, Ko-Wei W., *Surf. Coat. Technol.* 156 (2002) 195-200
- [26] Mo J.L., Zhu M.H., *Wear* 267 (2009) 874-881
- [27] Schulz A, Stock H-R, Mayr P, Staeves J, Schmoeckel D., *Surf. Coat. Technol.* 94-95 (1997) 446-450
- [28] Manory R., *Surface Engineering* 3 (1987) 233-238
- [29] Rodríguez R. J, García J. A, Medrano A, Rico M, Sánchez, Martínez R., Labrugère C, Lahaye M, Gutte A., *Vacuum* 67(26) (2002) 559-
- [30] Knotek O, Elsing R, Kramer G, Jungblut F., *Surf. Coat. Technol.* 46(1991) 265-274
- [31] Rickerby D. S, Jones A. M, Bellamy B. A., *Surf. Coat. Technol.* 36 (1988) 631-646
- [32] Jehn H.A., *Surf. Coat. Technol.* 125 (2000) 212-217

- [33] Chenglong Liu, Paul K. Chu, Guoqiang Lin, Dazhi Yang., *Corrosion Science* 49 (2007) 3783-3796
- [34] Sung J. H, Kim T. H, Kim S. S., *Wear* 250 (2001) 658-664
- [35] Uchda M, Nhira N, Mitsuo A, Toyda K, Kubota K, Aizawa T., *Surf. Coat. Technol.* 177-178 (2004) 627-630
- [36] Hones P, Sanjinés R, Lèvy F., *Thin Solid Films* 332 (1998) 240-246
- [37] Huber P, Manova D, Mándl S, Rauschenbach B., *Surf. Coat. Technol.* 174-175 (2003) 1243-1247
- [38] Cunha L, Andritschky M, Rebouta L, Silva R., *Thin Solid Films* 317 (1998) 351-355
- [39] Inoue A, Yamaguchi T, Kim B. G, Nosaki K, Masumoto T., *J. A. Phys.* 71 (1992) 3278-3283
- [40] Lee Y, Jeon G, Baeg H, Yang H., *Thin Solid Films* 420-421 (2002) 414-420
- [41] Keunecke M, Yamamoto K, Bewilogua K., *Thin Solid Films* 398-399 (2001) 142-149
- [42] Musil J, Vlcèk J., *Surf. Coat. Technol.* 112 (1999) 162-169
- [43] Mitterer C, Mayrhofer P.H, Beschlisser M, Losbichler P, Warbichler P, Hofer F, Gibson P.N, Gissler W, Hruby H, Musil J, Vleck J., *Surf. Coat. Technol.* 112 (1999) 162-168
- [44] Veprek S, Nesladek P, Niederhofer A, Glatz F, Jilek M, Sima M., *Surf. Coat. Technol.* 108-109 (1998) 138-147
- [45] Carvalho S., Ribeiro E., Rebouta L., Pacaud J., Goudeau Ph., Renault P.O, Rivière J.P, Tavares C.J., *Surf. Coat. Technol.* 172 (2003) 109-116
- [46] Niederhofer A, Nesladek P., Mannling H.D., Moto K., Veprek S., Jilek M., *Surf. Coat. Technol.* 120-121 (1999) 173-178
- [47] Kazuki Kawata, Hiroyuki Sugimura, Osamu Takai., *Thin Solid Films* 390 (2001) 64-69
- [48] Lee S. H, Nam K. H, Lim J. -W, J. -J. Lee., *Surf. Coat. Technol.* 17 -175 (2003) 758-761
- [49] Andersen K.N, Bienk E.J, Schwettz K.O, Reitz H, Chevallier J.K, BOTTIGER P.J., *Surf. Coat. Technol.* 123 (2000) 219-226
- [50] Wei C, Lin J.F, Jiang T.H, AI C.F., *Thin Solid Films*, 381 (2001) 104-118
- [51] Wiklund U, Hedenqvist P, Hogmarks S., *Surf. Coat. Technol.* 91 (1997) 57-63
- [52] Holleck H, Shier V., *Surf. Coat. Technol.* 76-77 (1995) 328-336
- [53] Hübler R, Schröer A, Ensiger W, Wolf G.K, Screiner W.H, Baumvol I.J.R., *Surf. Coat. Technol.* 60 (1993) 561-565
- [54] Berger M., Wiklund U., Engovist H., Jacobson S., *Surf. Coat. Tech.* 116-119 (1999) 1138-1144
- [55] Wiedemann R, Weihnacht V, Oettel H., *Surf. Coat. Technol.* 116-119 (1999) 302-312
- [56] Nesladek P, Veprek S., *Physica Status Solidi*, 117 (53) (2000) 53-62
- [57] Broszeit E, Matthes B, Herr W, Kloos K.H., *Surf. Coat. Technol.* 58 (1993) 29-35
- [58] Axen N, Jacobson S.A., *Wear* 174 (1994) 187-199
- [59] Heau C, Fillit R.Y, Vaux F, Pascaretti F., *Surf. Coat. Technol.* 120 - 121 (1999) 200-205
- [60] Mayrhofer P.H, Mitterer C., *Surf. Coat. Technol.* 133-134 (2000) 131-137
- [61] Rother B, Kappl H., *Surf. Coat. Technol.* 73 (1995) 14-17
- [62] Chen J.T, Wang J, Zhang F, Zhang G.A, Fan X.Y, Wu Z.G, Yan P.X., *Journal of Alloys and Compounds* 472 (2009) 91-96
- [63] Fox-Rabinovich G.S, Yamomoto K, Veldhuis S.C, Kovalev A.I, Dosbaeva G.K., *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 1804 -1813
- [64] Yamamoto K., Sato T., Takahara K., Hanaguri K., *Surf. Coat. Technol.* 174-175 (2003) 620-626
- [65] Merl D., Panjan P., Cekada M., Macek M., *Electrochimica Acta* 49(9-10) (2004) 1527-1533
- [66] Zeng X. T, zhang S, Muramatsu T., *Surf. Coat. Technol.* 127 (2000) 38-42
- [67] Harris S.G, Doyle E.D, Vlasveld A.C, Audy J, Quick D., *Wear* 254 (2003) 723-734

- [68] Jehn H A., *Surf. Coat. Technol.* 131 (2000) 433-440
- [69] Rodríguez. J, García J. A, Medrano A, Rico M, Sánchez R, Martínez R, Labrugère C, Lahaye M, Guelle A., *Vacuum* 67(26) (2002) 559-566
- [70] Huber P, Manov A D, Mändl S, Rauschenbach B., *Surf. Coat. Technol.* 174-175 (2003) 1243- 1247
- [71] Youn J. Kim_, Tae J. Byun, Jeon G. Han., *Surf. Coat. Technol.* 112 (1999) 123-128
- [72] Mayrhofer P.H, Willmann H, Mitterer C., *Surf. Coat. Technol.* 146-147 (2001) 222-228
- [73] Wuhrer R, Yeung W.Y., *Scripta Mater.* 50 (2004) 1461-1466
- [74] Walker J.C, Ross I.M, Reinhard C, Rainforth W.M, Hovsepian P.Eh., *Wear* 267 (2009) 965-975
- [75] Hovsepian P.Eh, Ehasarian A.P, Braun R, Walker J, Du. H., *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 2702-2708
- [76] Hauert R, Patscheidder J., *Advanced Engineering Materials* 5 (2000) 247-259
- [77] Burakowski T, Wierzcho T., *Engineering of metal surface*, WNT, Warsaw, (1995) (in Polish)
- [78] Yongfeng Li, Ping Liu, Xiangdong W, Haiyun J., Jianfeng Y, GuanJun Qiao , *Scripta Materialia* 63 (2010) 185-188
- [79] Jian-Feng J, Hai-Shun Wu_, Hai jun J., *Physica B* 381 (2006) 90-98
- [80] Carvalho S, Ribeiro E, Rebouta L, Pacaud J, Goudeau Ph., Renault P.O, Rivière J.P, Tavares C.J., *Surf. Coat. Technol.* 172 (2003) 109-116
- [81] Huq M. Z., Celis J. P., Meneve J., Stals L., Schruvers D., *Surf. Coat. Technol.* 113(1999) 242-250
- [82] McIntyr D, Greene J.E, Hakasson G, Sundgren J, Munz W.D., *Journal of Applied Physics* 67(1990)1542-1553
- [83] Zhou .M, Asaki R, Higachi K, Soe W.H, Yamamoto R., *Surf. Coat. Technol.* 130 (2000) 9-14
- [84] Zhang W.H, Hsieh J.H., *Surf. Coat. Technol.* 130 (2000) 240-247
- [85] Massianai Y, Medjahed A, Gravier P, Croussier J.P., *Thin Solid Films*, 217 (1992) 31-37
- [86] Gahlin R, Bromark M, Hedenqvist P, Hogmark S, Hakansson G., *Surf. Coat. Technol.* 76-77 (1995) 174-180
- [87] Dörfel I, Österle W, Urban I, Bouzu E., *Surf. Coat. Technol.* 111(1999) 199-209
- [88] Cosset F, Contoux G, Celerier A, Machet J., *Surf. Coat. Technol.* 79 (1996) 25-34
- [89] Korhonen A.S., *Vacuum* 45 (1994) 1031-1034
- [90] Patalas P, Charitidis C, Logothetidis S., *Surf. Coat. Technol.* 125(2000) 335-340
- [91] Messier R, Giri A.P, Roy R.A., *Journal of Vacuum Science and Technology* A2, n° 2 (1984) 500-503
- [92] Jones M.I, McColl I.R, Grant D.M., *Surf. Coat. Technol.* 132(2000) 143-151
- [93] Pelleg J, Zevin L.Z, Lungo S, Croitoru N., *Thin Solid Films* 197 (1991)117-128
- [94] Musil J., *Surf. Coat. Technol.* 125 (2000) 322-330
- [95] Gahlin R, Bromark M, Hedenqvist P, Hogmarks S, Hakansson G., *Surf. Coat. Technol.* 76-77(1995) 174-180
- [96] Oden M, Almer J, Hakansson G, Olsson M., *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 407-412
- [97] Oden M, Ericsson C, Hakansson G, Ljuncrantz H., *Surf. Coat. Technol.* 114(1999) 65-69
- [98] Hones P., Sanjines R., Levy F., *Surf. Coat. Technol.* 94-95 (1997) 398-402
- [99] Lousa A, Romero J, Martinez E, Esteve J, Montala F, Carreras L., *Surf. Coat. Technol.* 146-147 (2001) 268-273
- [100] Fouvry S, Kapsa PH, Vincent L., *Wear* 247(2001) 41-54
- [101] Chen H, Wu P.Q, Quaeysgens C, Xu K.W, Stals L.M, He J.W, Celis. J.-P., *Wear* 253 (2002) 527-532
- [102] Hsieh J.H, Liang C, Yub C.H, Wu W., *Surf. Coat. Technol.* 108-109 (1998) 132-137

- [103] Douglas E. Wolfe, Jogender S, Krishnan N., *Surf. Coat. Technol.* 165 (2003) 8-25
- [104] FUKUMOTO N, EZURA H, YAMAMOTO K, HOTTA A, SUZUKI T., *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 1343-1348
- [105] Youn J. Kim, Byun Tae J, Jeon G. Han., *Superlattices and Microstructures* 45 (2009) 73-79
- [106] Harris S. G, Vlasveld A. C, Doyle E. D, Dolder P. J., *Surf. Coat. Technol.* 133-134 (2000) 383-388
- [107] Lugscheidere E, Bobzin K, Lackner K, *Surf. Coat. Technol.* 174-175 (2003) 681-686
- [108] Junhua Xu, Koichiro Hattori, Yutaka Seino, Isao Kojima., *Thin Solid Films* 414 (2002) 239-245
- [109] Nordin M, Larsson M, Hogmark S., *Surf. Coat. Technol.* 106 (1998) 234-241
- [110] Yashar P, Chu X, Barnett S.A, Rechner J, Wang Y.Y, Wong M.S, Sproul W.D., *Appl. Phys. Lett.* 72 (8) (1998) 987-989
- [111] Romero J, Esteve J, Lousa A., *Surf. Coat. Technol.* 188-189 (2004) 338-343
- [112] Tavares C.J, L. Rebouta, Alves E, Cavaleiro A, Goudeau P, Rivière J.P, Declémy A., *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 425- 429
- [113] Aldazabal J, Sevillano J. G., *Materials Science and Engineering A365* (2004) 186-190
- [114] Helmersson U, Todorova S, Barnett S.A, Sundgren J.E, Market L.C, Breene J.E., *Journal of Applied. Physics* 62 n°2 (1987) 481-484
- [115] Schiøtz J, di Tolla F.D, Jacobsen K., *Nature* 391 (1998) 561-563
- [116] Chu X, Barnett S.A., *Journal of Applied Physics* n° 977 (1994) 4403-4411
- [117] Yang Q, He C, Zhao L.R, Immarrigeon J.P., *Scripta Materialia* 46 (2002) 293-297
- [118] Constable C.P, Lewis D.B, Yarwood J, Münz W.-D., *Surf. Coat. Technol.* 184 (2004) 291-297
- [119] Lugscheider E., Bobzin K, Hornig Th, Maes M., *Thin Solid Films* 420 - 421 (2002) 318-323
- [120] Teixeira V., *Thin Solid Films* 392 (2001) 276-281
- [121] Teixeira V, Andritschky M., Fischer W, Buchkremer H.P, Stöver D., *Journal of Materials Processing Technology* 92-93 (1999) 209-216
- [122] Anand V, Li K.Y, Shen Y.G., *Tribology International* 42 (2009) 798-806
- [123] Mirkarimi P.B, Hultman L, Barnett S.A., *Applied Physic Lettres* 57, n° 25 (1990) 2654-2656
- [124] Yashar P.C, Sproul W.D., *Vacuum* 55 (1999) 179-190
- [125] Luo Q, Rainforth W. M, Münz W.D., *Wear* 225-229(1999) 74-82
- [126] Andersen K.N, Bienk E.J, Schweitz K.O, Reitz H, Chevallier J. K, Bottiger P., *Surf. Coat. Technol.* 123(2000) 219-226
- [127] Berger M, Wiklund U, Engqvist H, Jacobson S., *Surf. Coat. Technol.* 116-119(1999) 1138-1144

Chapitre II :

- [128] De Bosscher W. *Nouvelles Tendances en Procédés Magnétron et Arc pour le Dépôt de Couches Minces. Colloque, Mons, BELGIQUE (14/10/2000) 2000, vol. 55, n° 297 (96 p.) (6 ref.), pp. 237-247*
- [129] Zeng D.W, Yung K.C, Xie C.S, *Surf. Coat. Technol.*, 153 (2002) 210-
- [130] Ghrib T, « *Contribution à l'étude des aciers ayant subi un traitement thermique par la technique effet mirage* », *Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Tunis, 2007*
- [131] Vijgen R. O. E, Dautzenberg J. H., *Thin Solid Films*, 270 (1995) 264-
- [132] Djouadi M.A., Nouveau C, Beer P, Lambertin M., *Surf. Coat. Technol.*, 133-133(2000) 478-

- [133] Guillot G, « Couches minces d'oxynitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico-chimique », Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2002
- [134] Windischmann H., *Journal of Applied Physics*, 62 (5) (1987) 1800-
- [135] Davis C. A., *Thin Solid Films*, 226 (1993) 30-
- [136] Chafik L, *Amélioration de la durée de service d'outils d'usinage du bois par traitements de surface et préparation de l'arête de coupe*, Thèse de doctorat n° 2006-58, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (Cluny), 2006
- [137] Vijen R. O. E., Dautzenberg J. H., *Thin Solid Films*, 270 (1995) 264-
- [138] Stoney G.G., *Proc. R. Soc. London*, A82 (1909) 172-
- [139] Oliver W.C., Pharr G.M., *Journal of Materials Research*, 7(6) (1992) 1564-
- [140] Vingsbo O, Schön J, *Wear*, 162-164 (1993) 347-356

Chapitre III:

- [141] Roos J.R, Celis J.P, Vancoille E, Veltrop H, Boelens S, Jungblut F, Ebbrink J, Homberg H., *Thin Solid Films*, 193-194 (1990) 547-
- [142] Makino Y, Setsuhara Y, Miyake S, *Proc 9th Int. Conf. on Ion Beam Modification of Materials, Canberra, Australie, (1995)735-*
- [143] Aknouche H, « Etude de l'usure des outils de coupe traités dans le domaine de l'usinage du bois », *Thèse de doctorat université M'Hamed Bougara-Boumerdes,2009*
- [144] Ding X.-Z., Zeng X.T., *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2005) 1372-
- [145] Uchida M., Nihira N., Mitsuo A., Toyoda K., Kubota K., Aizawa T., *Surf. Coat. Technol.*, 177-178 (2004) 627-
- [146] Hirai M, Ueno Y, Suziki T, Jiang W, Grigoriu C, Yatsui K, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 n°2 (2001) 1056-1060
- [147] Sughishima A, Kjioka H, Makino Y, *Surf. Coat. Technol.*, 97 (1997) 590-
- [148] Makino Y, Nogi K, *Surf. Coat. Technol.*, 98 (1998) 1008-
- [149] Lin J, Mishra B, Moore J.J, Sproul W.D, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 4329-
- [150] Sun Y, Bell T, Zheng S., *Thin Solid Films*, 258 (1995) 198-
- [151] Jonsson B, Hogmark S., *Thin Solid Films*, 114 (1984) 257-
- [152] Burnett P.J., Rickerby D.S., *Thin Solid Films*, 148 (1987) 41-
- [153] Burnett P.J., Rickerby D.S, *Thin Solid Films*, 148 (1987) 51-
- [154] Bull S.J, Rickerby D.S, *Surf. Coat. Technol.*, 42 (1990) 149-
- [155] Chicot D, Lesage J., *Thin Solid Films*, 254 (1995) 123-
- [156] Korsunsky A.M, Mcgurk M.R, Bull S.J, Page T.F., *Surf. Coat. Technol.*, 99 (1998) 171-
- [157] Ichimura H, Rodriguez F.M, Rodrigo A., *Surf. Coat. Technol.*, 127 (2000) 138-
- [158] Puchi-Cabrera E.S, *Surf. Coat. Technol.*, 160 (2002)177-
- [159] Rahmoun K, Alin I., V. Keryvin, G. Guillemot, N.E. Chabane Sari, *Thin Solid Films*, 518 (2009) 213-
- [160] Kim G.S, Lee S.Y., *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 4361-
- [161] Tlili B, Nasri M, Nouveau C, Benlatrèche Y, Guillemot G., Lambertin M., *Vacuum*, 84 (2010) 1067-

Chapitre IV:

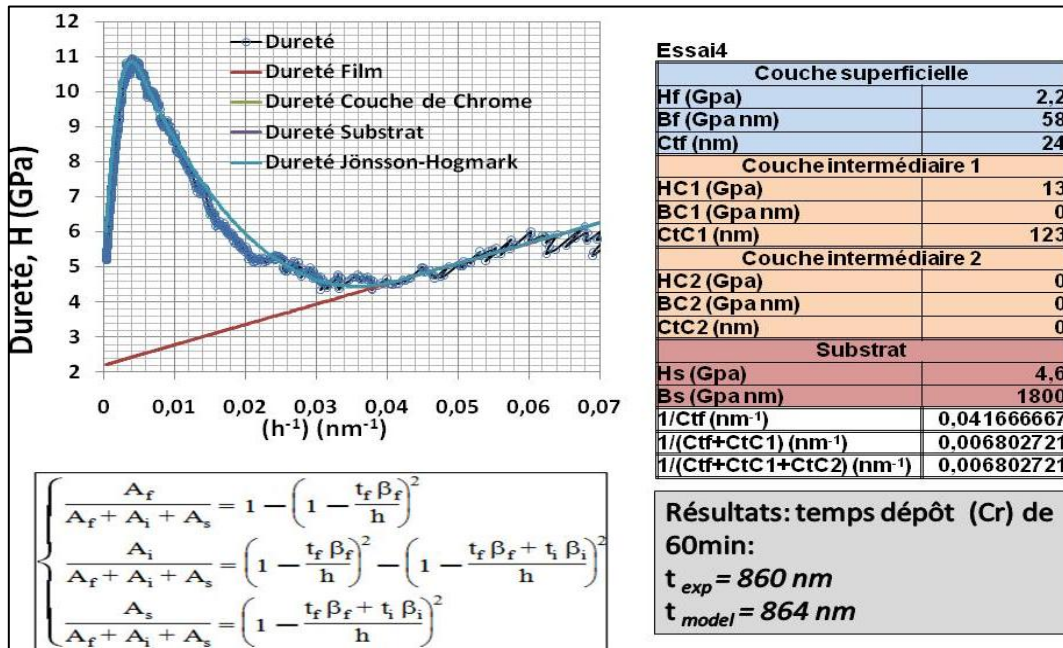
- [162] Wang L.et al., *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2010) 3517-
- [163] Magnus O, Claes E, Greger H, Henik L., *Surf. Coat. Technol.*, 114(1999)39-
- [164] Nouveau C, M. Djouadi MA, Décès-Petit C, *Surf. Coat. Technol.*, 174-175 (2003)455-
- [165] Warcholinski B, Gilewicz A, Kuklinski Z, Myslinski P, *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2010) 2289-

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

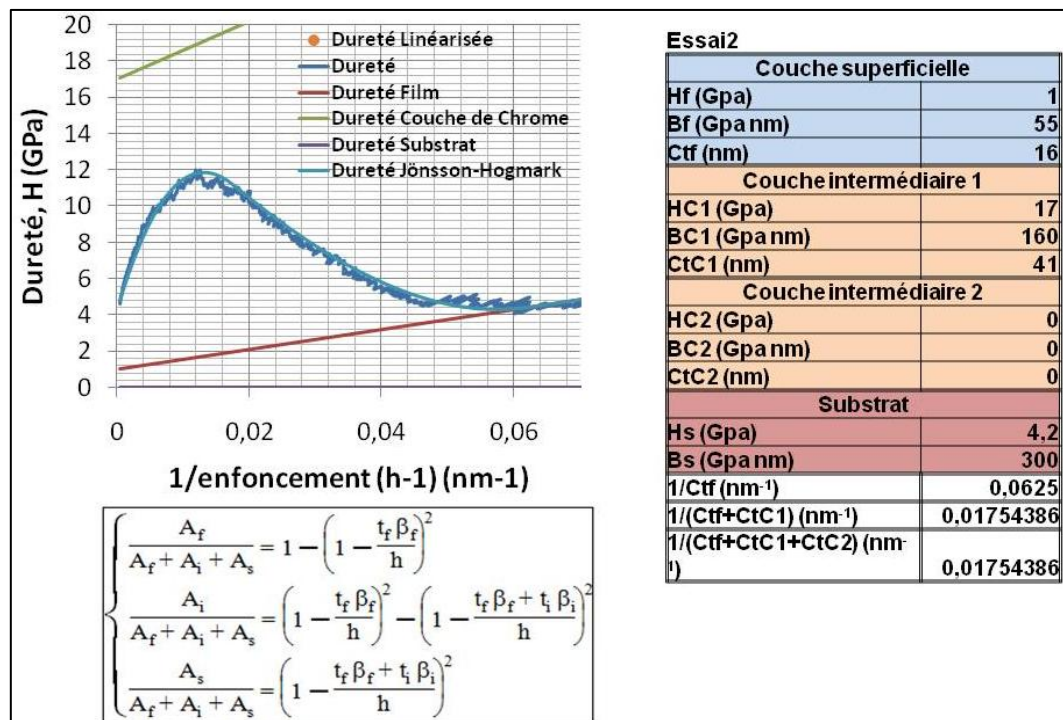
- [166] Harish C. Barshilia, Deepthi B, Selvakumer N, Jain A, Rajam K.S., *Applied Surface Science*, 253 (2007) 5076-
- [167] Okumiyak M, Griepentrog M., *Surf. Coat. Technol.*, 112 (1999) 123-128
- [168] Lippitz A, Hubert T., *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2005) 250-
- [169] Barshilia H.C, Selvakumar N, Deepthi B, Rajam K.S, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 2193-2201
- [170] Conde A, Cristóbal A.B, Fuentes G, Tate T, de Damborenea J., *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 3588-
- [171] Pulugurtha S.R, Bhat D.G, Gordon M.H, Schultz J, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2007) 755-761
- [172] Ghrib T, Ben Salem S, El Yakoubi N, *Tribology International*, 42 (2009) 391-
- [173] Ghrib T, El Yakoubi N, Saadallah F, *Sensors and Actuators, A* 135 (2007) 346-
- [174] Chen Li, Yong D.U, Wang S.Q, Jia L.I., *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 25 (2007) 400-
- [175] Chunyan Yu, Linhai T, Yinghui W, Shebin W, Tianbao Li, Bingshe Xu, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 4033-
- [176] Lin J, Mishra B, Moore J.J, Sproul W.D, Rees J.A, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2007) 6960-
- [177] Ratzer-Scheibe H.-J, Schulz U, Kell T., *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 5636-
- [178] Almer J, Oden M, Hakansson G, *Thin Solid Films*, 385 (2001) 190-
- [179] Bertrand N, « *Prévision de la corrosion sèche des conteneurs de déchets radioactifs en condition d'entreposage : étude des mécanismes d'oxydation du fer à basse température et simulation numérique de la croissance d'une couche d'oxyde* »Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006
- [180] Mo J.L, Zhu M.H, *Wear*, 267 (2009) 874

ANNEXE

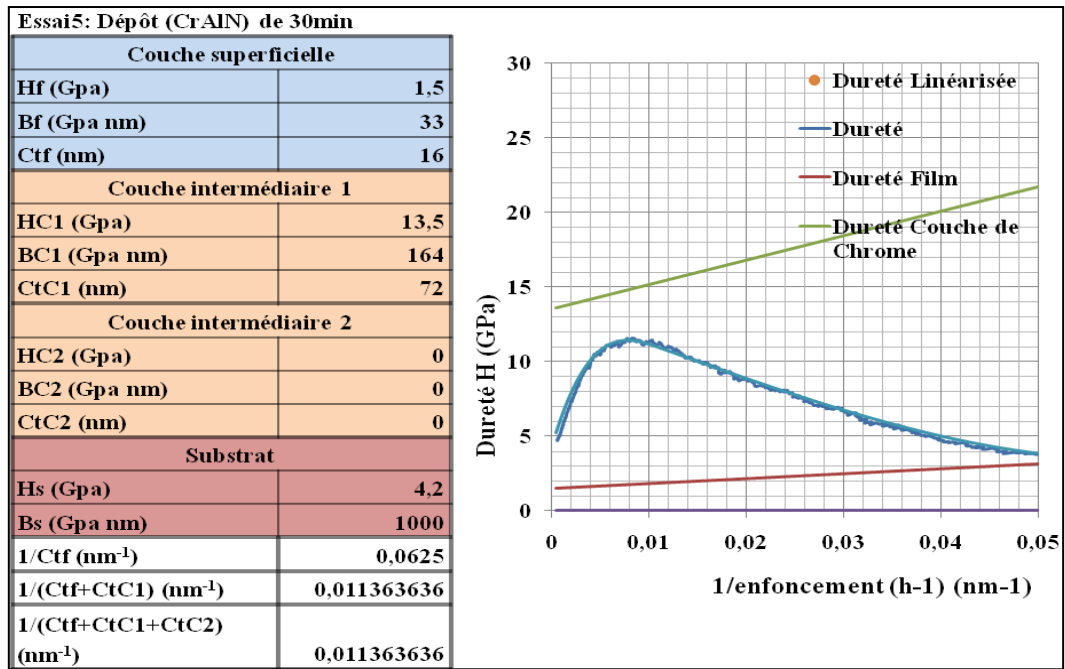
REVÊTEMENTS MONOCOUCHE



Validation du modèle théorique de la dureté appliqué sur la couche Cr

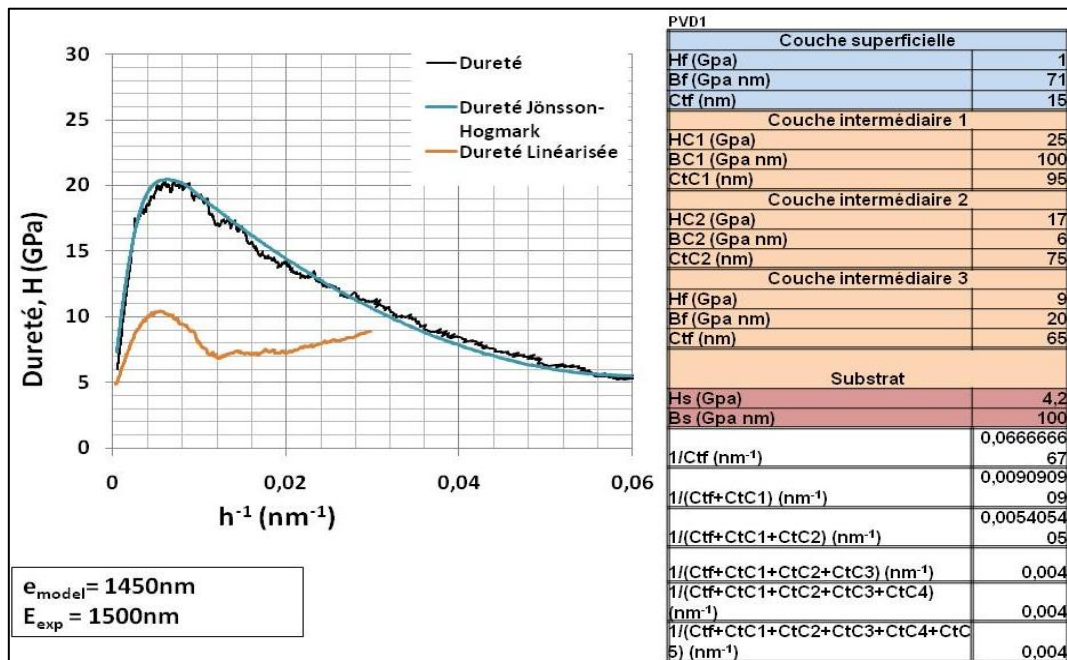
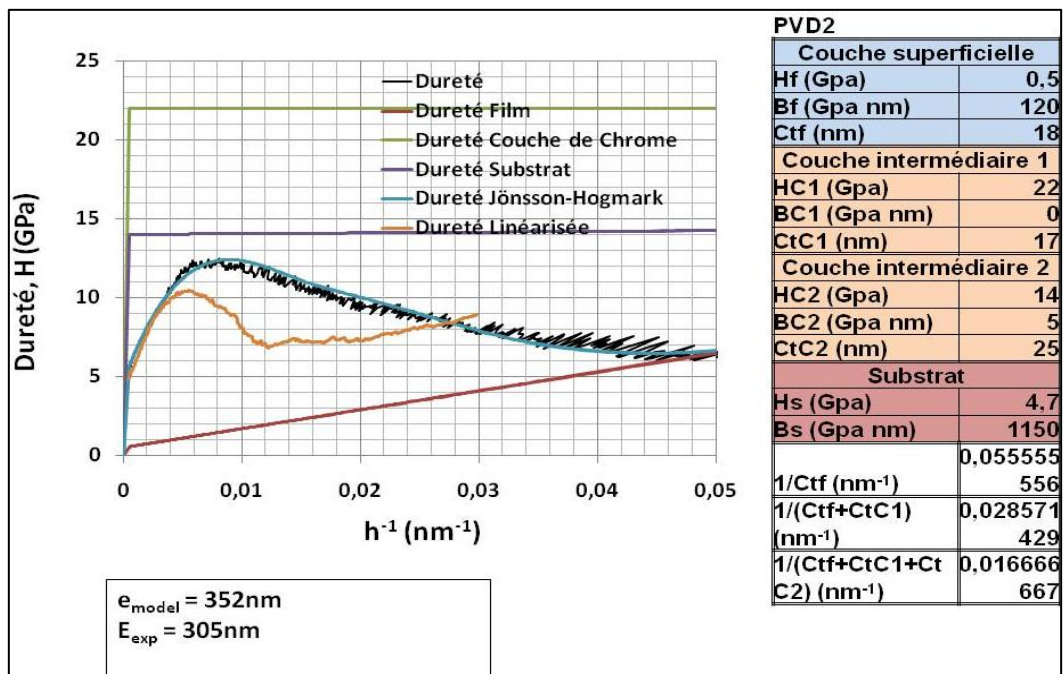


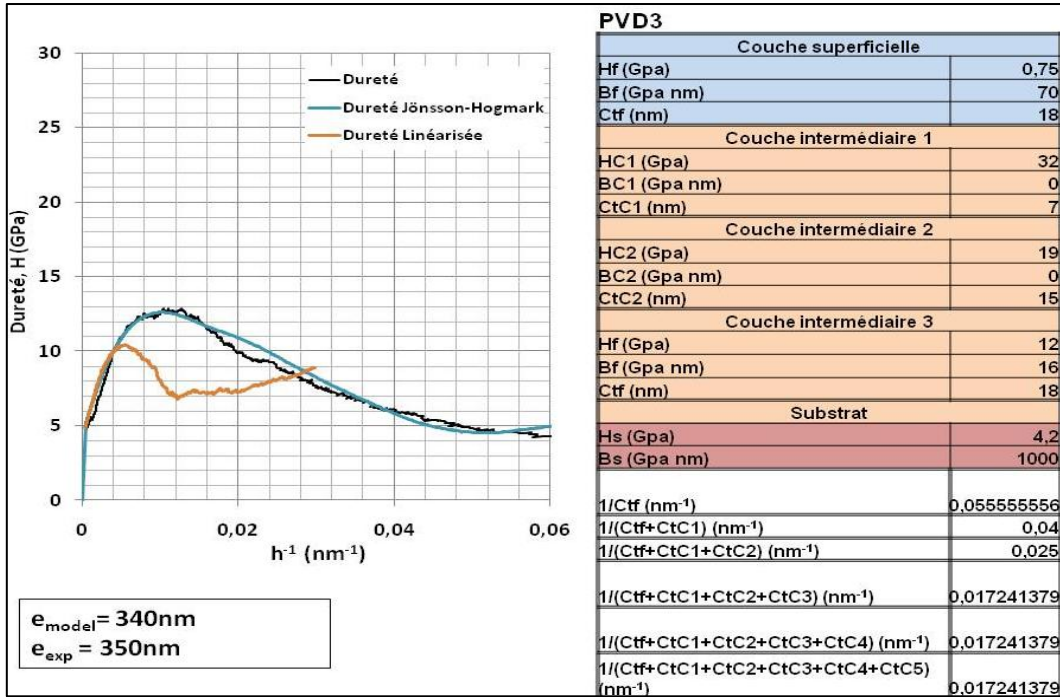
Validation du modèle théorique de la dureté appliqué sur la couche CrN



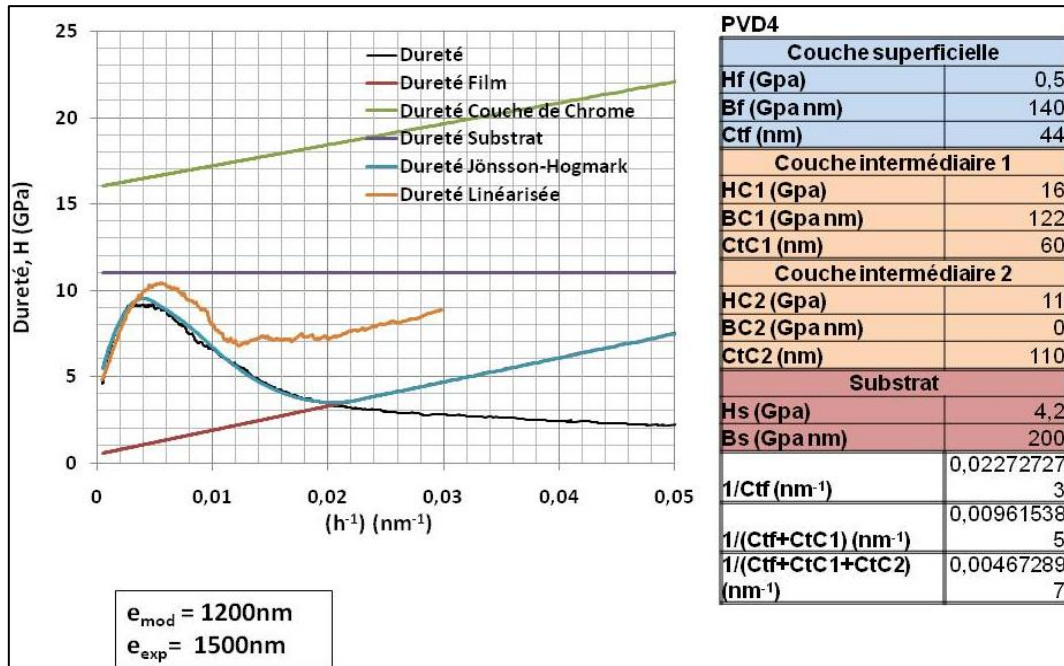
Validation du model théorique de la dureté appliqué sur la couche CrAlN

REVÊTEMENTS MULTICOUCHES

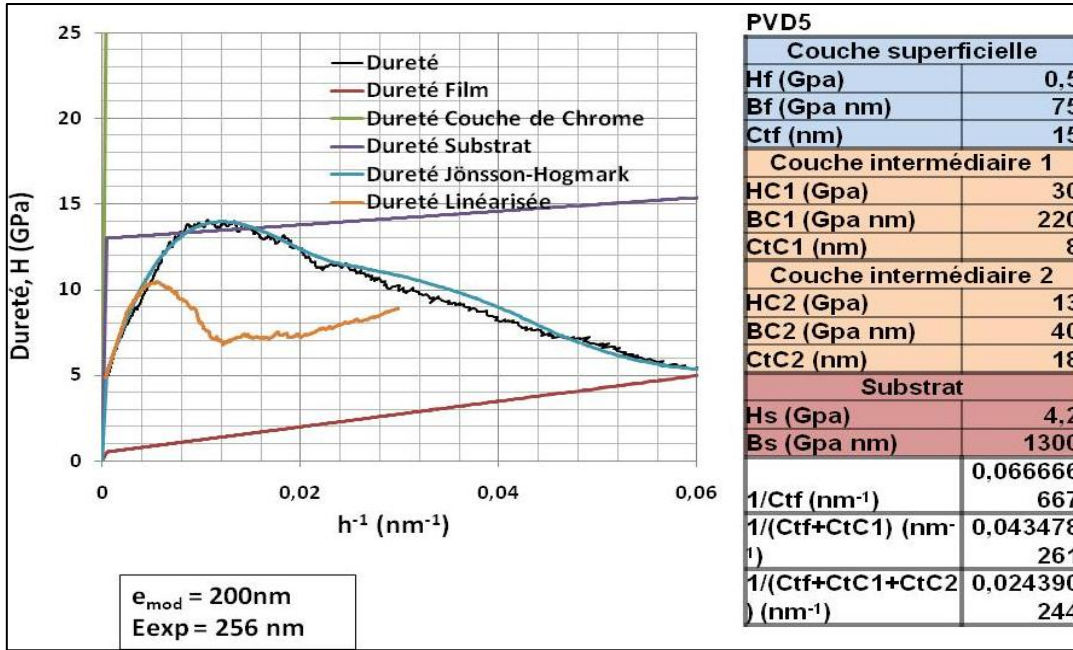
Validation du modèle théorique de la dureté appliqué sur la multicouche PVD₁Validation du modèle théorique de la dureté appliqué sur la multicouche PVD₂



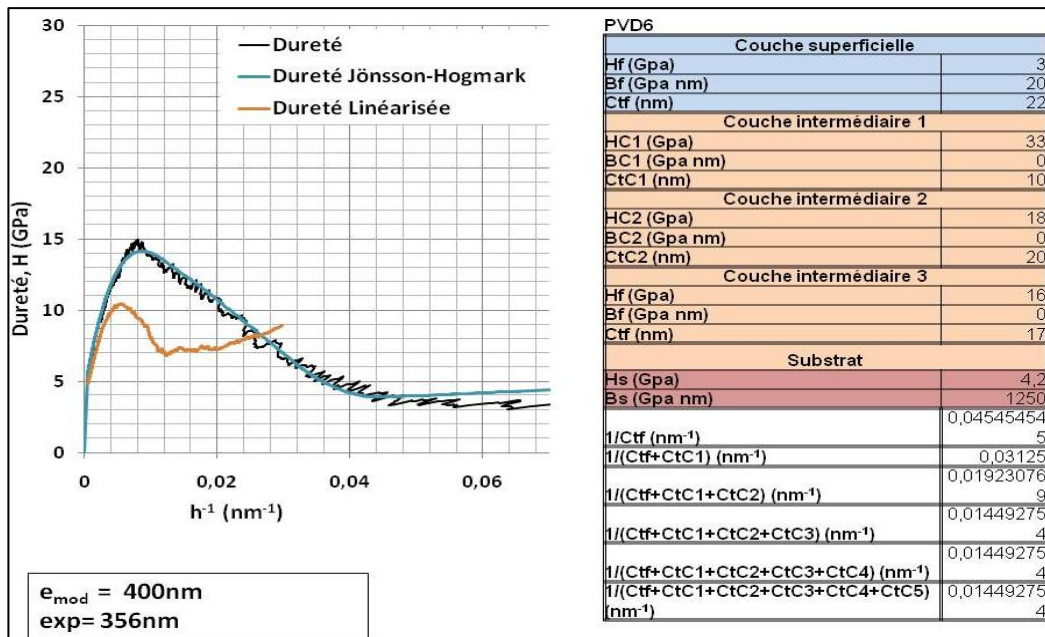
Validation du modèle théorique de la dureté appliqué sur la multicouche PVD₃



Validation du modèle théorique de la dureté appliqué sur la multicouche PVD₄



Validation du modèle théorique de la dureté appliqué sur la multicouche PVD₅



Validation du modèle théorique de la dureté appliqué sur la multicouche PVD₆

CARACTERISATION DE FILMS DURS MULTICOUCHES ELABORES PAR PULVERISATION MAGNETRON. INFLUENCE DES CONDITIONS D'ELABORATION SUR LEURS PROPRIETES.

RESUME : L'objectif de ce travail était de développer et caractériser une nouvelle génération de revêtements multicouches de type nitrures dont le métal constituant la base est le chrome, et de comprendre les mécanismes de dégradation, tant d'un point de vue physico-chimique que tribologique, afin de définir des règles d'élaboration optimisées ultérieurement. En raison des conditions auxquelles ils sont soumis, ces dépôts doivent présenter des caractéristiques particulières. Dureté, propriétés tribologiques et thermiques optimisées sont les premières à considérer, compte tenu de leur application potentielle dans le domaine de l'usinage. En outre, ils doivent présenter une bonne tenue à l'oxydation à chaud en raison de l'élévation de température concomitante au frottement. Nous avons développé et caractérisé ainsi des revêtements multicouches (CrN/CrAlN et Cr/CrN/CrAlN) en faisant varier les conditions d'élaboration des monocouches, nous avons déterminé les conditions optimales de réalisation des multicouches. Par la suite, les films élaborés dans ces conditions optimales ont été étudiés et caractérisés. Nous nous sommes intéressés en particulier à leurs morphologies, leurs propriétés physico-chimiques et leurs caractéristiques mécaniques (dureté, contraintes résiduelles, adhérence et propriétés tribologiques). Les résultats obtenus dans cette étude apportent une contribution à la compréhension des mécanismes complexes d'endommagement des revêtements multicouches.

Mots clés : Pulvérisation magnétron, revêtements durs, multicouches, propriétés thermiques, nanodureté, propriétés tribologiques, usure.

CHARACTERIZATION OF HARD MULTILAYER FILMS PREPARED BY MAGNETRON SPUTTERING. INFLUENCE OF PREPARATION CONDITIONS ON THEIR PROPERTIES

ABSTRACT : The objective of this work was to develop and characterize a new generation of multilayer nitride coatings, based on chromium, and understanding the mechanisms of degradation, both from a physicochemical and a tribological standpoint, to define rules for producing optimized coatings later. Because of the conditions under which they operate; these deposits must have special characteristics. Given their potential application in the field of machining, we must first consider optimizing the hardness, tribological, and thermal properties of the coatings. In addition, they must have good resistance to high temperature oxidation, due to the concomitant temperature rise from friction. We have developed and characterized multilayers coating systems : CrAlN/CrN and CrAlN/CrN/Cr. We have optimized the conditions for achieving multilayer coatings. Subsequently, the films produced under these conditions are studied and characterized. We are especially interested in their morphologies, their physicochemical and mechanical characteristics (hardness, residual stress, adhesion and tribological properties). The results found in this study contribute to the understanding of the complex damage mechanisms in multilayer coatings.

Keywords : Magnetron sputtering, hard films, multilayers, thermal properties, microhardness, tribological properties, wear.

