



Elaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome, carbonitrure et carbure de titane élaborés par pulvérisation magnétron

Issam Rahil

► To cite this version:

Issam Rahil. Elaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome, carbonitrure et carbure de titane élaborés par pulvérisation magnétron. Autre. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2013. Français. NNT : 2013ENAM0051 . pastel-00967251

HAL Id: pastel-00967251

<https://pastel.hal.science/pastel-00967251>

Submitted on 28 Mar 2014

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

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

Issam RAHIL

le 11 décembre 2013

Élaboration et caractérisation de revêtements

**à base de nitrure de Chrome, carbonitrure et carbure de Titane
élaborés par pulvérisation magnétron**

Directeur de thèse : **Agnès FABRE**

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

Jury

M. Jean-François PIERSON , Professeur des Universités, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine	Président
M. Stéphane BENAYOUN , Professeur des Universités, LTDS, École Centrale de Lyon	Rapporteur
M. Eli Saúl PUCHI CABRERA , Professeur des Universités, School of Metallurgy and Materials Science, Université Centrale de Venezuela	Rapporteur
M. Alain IOST , Professeur des Universités, MSMP, Arts et Métiers ParisTech Lille	Examineur
M. Luc IMHOFF , Professeur des Universités, ICB, Université de Bourgogne	Examineur
Mme. Agnès FABRE , Maître de Conférences-HDR, MSMP, Arts et Métiers ParisTech Aix	Examinatrice
Mme. Corinne NOUVEAU , Maître de Conférences-HDR, LaBoMaP, Arts et Métiers ParisTech Cluny	Examinatrice

« La réalisation de cette thèse, en plus qu'elle soit une expérience et une belle aventure scientifique, a été pour moi une vraie occasion de rencontres avec des personnes qui ont marqué ma jeunesse et enrichi ma manière de penser. Au final, je me retrouve avec une thèse de doctorat entre les mains et des liens d'amitiés tissés à jamais ».

Issam Rahil

*« Je dédicace ce travail
À ma mère,
À ma famille
À ma femme et à notre fils Samy
À mes proches...»*

Remerciements

Je remercie chaleureusement, les membres du jury, les professeurs Jean-François Pierson, Stéphane Benayoun, Eli Saúl Puchi Cabrera, Luc Imhoff et Alain Iost, d'avoir accepté d'analyser et juger ce travail et d'honorer, par leur présence, la soutenance de cette thèse.

Je remercie pour autant Agnès Fabre, Maître de Conférences-HDR au CER Arts et Métiers ParisTech Aix qui m'a reçu au sein du laboratoire MSMP et qui a encadré avec un grand professionnalisme ce travail de thèse. Merci pour tous vos conseils et les longues heures de travail que nous avons passées à travailler ensemble sur ce rapport de thèse.

Je remercie également Corinne Nouveau, Maître de Conférences-HDR au CER Arts et Métiers ParisTech Cluny qui m'a reçu au sein de l'équipe « Matériaux » et ce depuis 2008. Corinne m'a offert l'opportunité de continuer mes études en Master Recherche que j'ai réussi brillamment, et par la suite en doctorat. Merci pour votre encadrement, votre soutien, et votre amitié.

Un grand merci au Professeur Luc Imhoff pour toute l'aide et les conseils qu'il nous a apportés depuis le début de ces travaux de thèse. Son aide précieuse nous a été très utile. Merci aussi à sa collègue, Valérie Potin qui nous a beaucoup aidés à réaliser des observations par MET.

Je remercie également Alain Iost (MSMP Lille) et Gildas Guillemot (École des Mines) pour l'aide précieuse qu'ils nous ont apportée lors de la réalisation des analyses des propriétés mécaniques de nos revêtements.

Je remercie chaleureusement aussi, Laurent Barrallier (MSMP Aix) pour son aide et les nombreux travaux de caractérisation et d'analyses qu'il a assurés. Un grand merci à toute l'équipe du MSMP Aix : Jean-Philippe Mathieu, Jean-Eric Masse, Régis Kubler, Léonard Antoinat, Guillaume Fallot, Aurélie Merceille, Jean-Philippe Martin, Pascal Chalagiraut, Michèle Richard, Émilie Vêrone et Cécile Pécheur.

Un grand merci à Benoît Laganière et Vincent Blanchard de FPInnovations et à Pierre-Marc Minville, Marc Desjardins et Louis-Martin Laforge d'AbitibiBowater pour la collaboration et l'aide apportées lors des tests des couteaux de canter à l'usine de St-Thomas Didyme (Québec).

Je remercie mes collègues du LaBoMaP, Denis Lagadrillère, Rémi Porcheray, Rémy Marchal, Christine Cheignard, Françoise Darnaud, Denis Bonsembiante, Pierre Barbier, Hamid Aknouche, Abdellatif Zerizer, Yacine Benlatrèche, Romaric Masset, Amel Zairi et Aurélien Besnard, pour ces nombreuses années de travail partagées au LaBoMaP.

Je remercie également Andrei Stanishevsky, Michael Walock, Yujiao Zou (Université en Alabama de Birmingham, États-Unis), pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Finalement, je remercie Lounis Chekour, Laurence et Jean-Pierre Breton, Marie-Claire Montméssin-Salvègue, Michel et René Perrin, Bernard Augros, Henri et Marie Dorin, Jean-Pierre et Rène Goulin, Pierre Galois, Colette Xavier-Rolai, le Maire de Cluny : Jean-Luc Delpéuch, ma femme Fatima Hidani, ma soeur Houda, mes frères et sœurs, et tous les membres de ma famille et de ma belle-famille, pour leurs encouragements et leur soutien durant ces six années passées en France.

Table des matières

TABLE DES MATIERES	3
LISTE DE DEFINITIONS	8
LISTE DES TABLEAUX	10
LISTE DES FORMULES ET EQUATIONS	13
LISTE DES FIGURES	14
INTRODUCTION GENERALE	21
CHAPITRE I. ETAT DE L'ART.....	26
I. 1. MECANISMES D'USURE ET DUREE DE VIE DES OUTILS DE COUPE	27
I. 2. LES REVETEMENTS ANTI-USURE POUR OUTILS COUPANTS.....	29
I.2.1. Liaison chimique, structure cristalline et adhésion.....	30
I.2.2. Propriétés thermiques	31
I.2.3. Propriétés mécaniques	32
CHAPITRE II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	46
II.1. DEPOT DES FILMS PAR PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON.....	47
II.1.1. Caractéristiques et nettoyage des cibles et des substrats	48
II.1.2. Procédure de dépôt	49
II.1.3. Optimisation des paramètres de dépôt	49
II.1.3.A. Pression de travail	50
II.1.3.B. Puissance et tension d'auto-polarisation des cibles.....	51
II.1.3.C. Température du plasma, température des substrats	52
SYNTHESE PARTIELLE.....	53
II.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES REVETEMENTS.....	54
II.2.1. Techniques de caractérisation physico-chimiques	54
II.2.1.A. Diffraction des rayons X	54
II.2.1.B. Microscopie à Force Atomique (AFM) [112].....	55
II.2.1.C. Microscopie électronique à balayage, microscopie électronique en transmission	56
II.2.1.D. Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) et de longueur d'onde (WDS) et spectrométrie à étincelles	57
II.2.1.E. Spectrométrie de photoélectrons X (XPS).....	58
II.2.1.F. Profilométrie optique.....	59
II.2.2. Techniques de caractérisation mécaniques	60
II.2.2.A. Test de rayure monopasse à charge croissante (Scratch-test) [28,84] et essai Daimler.....	60
II.2.2.B. Détermination des contraintes résiduelles (CR)	62
II.2.2.C. Indentation	62
II.2.2.D. Recuit.....	63
II.2.2.E. Tribométrie	63
SYNTHESE PARTIELLE.....	65
CHAPITRE III. ÉTUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET TRIBOLOGIQUES DES FILMS DE CRN, MON ET CR-MO-N	66
III.1. INFLUENCE DE LA PRESSION DE TRAVAIL, DU RATIO N₂/AR ET DE L'ÉPAISSEUR DES COUCHES.....	67
III.1.1. Influence de la pression de travail.....	67
III.1.2. Influence du ratio des gaz (N₂/Ar)	68
III.1.3. Vitesse de dépôt des couches	69
III.2. INFLUENCE DE LA TENSION D'AUTO-POLARISATION DES CIBLES SUR LES PROPRIETES DES COUCHES.....	70
III.2.1. Propriétés physico-chimiques et structurales des revêtements CrN, MoN et Cr-Mo-N	71
Synthèse partielle	86
III.2.2. Propriétés mécaniques et comportement tribologique des films de CrN, MoN et Cr_xMo_{0,5-x}N_{0,5}	87
II.2.1.A. Tribométrie alternative.....	95

II.2.1.B. Tribométrie rotative.....	105
II.2.1.C. Comparaison tribométrie alternative et rotative.....	111
Synthèse partielle.....	113
III.3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU RECUIT.....	114
Synthèse partielle.....	124
III.4. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU DEPOT.....	125
Synthèse partielle.....	140
III.5. CONCLUSION.....	141
CHAPITRE IV. ÉTUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET TRIBOLOGIQUES DES FILMS DE TI-W-C ET DE TI-W-C-N	145
IV.1. ELABORATION ET CARACTERISATION DES REVETEMENTS Ti-W-C.....	146
IV.1.1. Influence de la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane.....	146
IV.1.1.A. Propriétés physico-chimiques et microstructurales.....	146
IV.1.1.B. Propriétés mécaniques et comportement tribologique.....	152
Synthèse partielle.....	157
IV.1.2. Choix des conditions optimales et influence de l'addition du CH ₄	158
IV.1.2.A. Propriétés physico-chimiques.....	159
IV.1.2.B. Propriétés mécaniques et comportement tribologique.....	162
Synthèse partielle.....	169
IV.2. ELABORATION ET CARACTERISATION DES REVETEMENTS Ti-W-C-N.....	171
IV.2.1. Influence de la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane.....	171
IV.2.1.A. Propriétés physico-chimiques et microstructurales.....	171
IV.2.1.B. Propriétés mécaniques et comportement tribologique.....	175
Synthèse partielle.....	181
IV.2.2. Choix des conditions optimales et influence de l'addition du CH ₄ dans le plasma.....	181
IV.2.2.A. Propriétés physico-chimiques et microstructurales.....	182
IV.2.2.B. Propriétés mécaniques et comportement tribologique.....	185
Synthèse partielle.....	192
IV.3. CONCLUSION.....	193
CHAPITRE V. APPLICATION EN USINAGE BOIS A L'ECHELLE INDUSTRIELLE	195
V.1. LE COUTEAU CANTER.....	196
V.2. CONDITIONS D'USINAGE.....	197
V.3. LES REVETEMENTS SUR LES COUTEAUX CANTER.....	198
V.4. AMELIORATION DE LA DUREE DE VIE DES COUTEAUX.....	201
Conclusion.....	203
CONCLUSION GENERALE.....	204
PERSPECTIVES	208
ANNEXES	209
ANNEXE 1. LA PULVERISATION MAGNETRON SOUS VIDE.....	210
ANNEXE 2. MECANISME DE CROISSANCE DES COUCHES [3,44,48,112].....	213
ANNEXE 3. INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT SUR LES PROPRIETES DU FILM : MODELES DE ZONE DE STRUCTURE (MSZ).....	214
ANNEXE 4. DIFFRACTION DES RAYONS X [114].....	217
ANNEXE 5. MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE.....	218
ANNEXE 6. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ET EN TRANSMISSION [2,37].....	220
ANNEXE 7. SPECTROMETRIE A DISPERSION D'ENERGIE ET DE LONGUEUR D'ONDE, SPECTROMETRIE A ETINCELLES.....	222
ANNEXE 8. SPECTROMETRIE DE PHOTONS X (XPS) [2,112,157,158].....	223
ANNEXE 9. PROFILOMETRIE OPTIQUE.....	224
ANNEXE 10. TEST DE RAYURE MONOPASSE A CHARGE CROISSANTE ET ESSAI DAIMLER.....	225
ANNEXE 11. DETERMINATION DES CONTRAINTES RESIDUELLES.....	228
ANNEXE 12. INDENTATION.....	230
ANNEXE 13. RECUIT.....	232
ANNEXE 14. TRIBOMETRIE.....	233
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	235

Glossaire scientifique

A

- Al_2O_3 : alumine

B

- B_4C : carbure de bore

C

- C : Carbone
- CrAlN : Alumino nitrure de Chrome
- c-BN : Nitrure de bore cubique (Cubic Boron Nitride)
- CrN : nitrure de Chrome (chromium nitride)
- CSM : mesure de la rigidité en mode continu (continuous stiffness measurement), (indentation)
- CVD : dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition)
- CrVN : Chrome-Vanadium-Azote

D

- D (mm) : diamètre de l'outil coupant
- DC : courant continu (direct current)
- DCM : module de contact dynamique
- d_{hkl} (nm) : distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller h,k,l consécutifs
- DLC: Carbone diamant (Diamond-Like-Carbon)
- DRX : diffraction des rayons X

E

- E (GPa) : module d'Young (indentation)
- EDS : spectroscopie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy)
- e_f (μm) : épaisseur du film (Équation de Stoney)
- E_i (GPa) : module d'Young de l'indenteur (indentation)
- e_m (mm) : épaisseur moyenne de copeau (défonçage)
- E_r (GPa) : module d'Young du revêtement (indentation)
- E_s (GPa) : module d'Young du substrat (indentation)
- e_s (mm) : épaisseur du substrat (Équation de Stoney)

F

- F_N (N) : force normale appliquée (Scratch-test)
- F_T (N) : force tangentielle mesurée (Scratch-test)

G

- GPa : Giga Pascal

H

- H (GPa) : dureté du matériau (indentation)
- H_B : Unité de dureté Brinell (indentation)
- H_c (nm) : profondeur réelle de pénétration de l'indenteur à charge maximale (indentation)
- $h_{\max}$ (nm) : profondeur relative à la charge maximale (indentation)
- HRC : unité de dureté Rockwell (indentation)

- HRTEM: microscope électronique à transmission à haute résolution (high resolution transmission electron microscopy)
- HSS : acier rapide (high speed steel)
- h_s (nm) : profondeur relative à la déformation plastique (indentation)
- HV : unité de dureté Vickers (indentation)

I

- ICDD : International Center for Diffraction Data (DRX)

K

- K_α : transition d'un électron de la couche électronique L à la couche K (EDS, XPS)

L

- L (mm) : longueur de coupe (défonçage)
- L_{C1} (N) : force nécessaire à la fissuration de la couche (Scratch-test)
- L_{C2} (N) : force nécessaire à l'arrachement de la couche (Scratch-test)
- L_α : transition d'un électron de la couche électronique M à la couche L (XPS)

M

- MDF : panneaux de fibres de bois de moyenne densité (medium density fiberboard)
- MEB : microscopie électronique à balayage
- MEB-FEG : MEB à canon à émission de champ (Field Emission Gun)
- MET : microscopie électronique à transmission
- MTCVD : dépôt chimique en phase vapeur à température moyenne (medium temperature chemical vapor deposition)

N

- N (tr/mn) : Vitesse de rotation de l'outil (défonçage)
- nc-D : diamant nanocristallin (Nanocrystalline Diamond)
- NF : Norme Française
- NIST : institut national américain des standards et technologies (National Institute of Standards and Technology)

P

- PACVD : dépôts par voie chimique en phase vapeur assistée par plasma (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition)
- PCD: diamant polycristallin (polycrystalline diamond)
- PIII : implantation ionique par immersion plasma (Plasma Ion Immersion Implantation)
- P_{max} (N) : force maximale appliquée par l'indenteur (indentation)
- PVD : dépôt physique en phase vapeur (physical vapor deposition)

R

- R (mm) : rayon de courbure après dépôt (Equation de Stoney).
- R_{at} : rayon atomique (Equation de Stoney)
- R_a (μm) : rugosité arithmétique
- R_F : radio fréquence (Radio Frequency)
- R_R : recul de l'arête sur la face d'attaque (Rake Recession) (défonçage)
- R_0 (mm) : rayon de courbure avant dépôt (Equation de Stoney)

S

- Si_3N_4 : nitrure de Silicium

T

- T (K) : température
- TiAlN : alumino-nitrure de Titane
- T_0 (K) : température du substrat
- T_C : thermocouple
- TiC : carbure de Titane
- TiN : nitrure de Titane

V

- V_b (μm) : usure mesurée parallèlement à la face de dépouille (Clearance Face) (usinage)
- V_{Cr} (V) : tension appliquée à la cible de Chrome
- V_f (m/mn) : vitesse d'avance (défonçage)
- V_{Mo} : tension appliquée à la cible de Molybdène
- VSI : interférométrie à balayage vertical (vertical scanning interferometry)
- V_{Ti} (V) : tension appliquée à la cible de Titane
- V_{WC} (V) : tension appliquée à la cible de carbure de Tungstène

W

- WC-Co : outil en carbure de Tungstène avec un liant Cobalt
- W-C:H : couches de diamant (DLC) en Carbone hydrogéné
- WDS : spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectroscopy)

X

- XPS : spectroscopie de photoélectrons X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
- XRD : diffraction des rayons X (X-Ray Diffraction)

Glossaire global

- CER : Centre d'enseignement et de recherche
- LaBoMaP : Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés
- IICB : Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne
- MSMP laboratory: mécanique, surfaces et procédés des matériaux (Surfaces and Materials Processing laboratory)
- UAB : Université en Alabama de Birmingham

Liste de définitions

(Selon l'ordre d'apparition dans le texte)

Propriétés thermiques :

$\Delta\sigma_r$ (GPa) : variation de contrainte dans le revêtement
 α_s ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) : coefficient de dilatation thermique du substrat
 α_r ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) : coefficient de dilatation thermique du revêtement
 ΔT ($^{\circ}\text{C}$) : variation de température
 E_r (GPa) : module d'Young du revêtement
 ν_r : coefficient de Poisson du revêtement

Diffraction de RX :

d_{hkl} (Å) : distance inter-réticulaire qui sépare les plans définis par les indices de Miller (h,k,l)
 n (nombre entier): numéro d'ordre (= 1 en général)
 θ ($^{\circ}$) : angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire
 τ (nm): taille moyenne des grains
 k : facteur de correction de forme (pour le système cubique, $k = 0.94$)
 λ (nm): longueur d'onde des rayons X incidents
 β_{obs} (rad) : largeur totale prise au niveau de la moitié du pic de diffraction enregistré à l'angle de Bragg θ
 β_{Si} (rad) : largeur totale prise au niveau de la moitié du pic de diffraction enregistré à l'angle de Bragg pour le substrat de Silicium

Adhérence :

W_{AD} (J/m^2): travail d'adhérence
 h (μm) : épaisseur du film
 L_{C2} (N): charge critique (arrachement de la couche de son substrat)
 d (μm) : largeur de la trace de scratch-test à L_{C2}
 Y (GPa) : module d'Young du film

Contraintes résiduelles :

σ (GPa) : contrainte résiduelle déterminée
 σ_c (GPa) : contrainte résiduelle de croissance des couches
 σ_{int} (GPa) : contrainte résiduelle intrinsèque
 σ_m (GPa) : contrainte résiduelle mesurée
 σ_{th} (GPa) : contrainte résiduelle thermique
 σ_{ϕ} (GPa) : contrainte résiduelle de changement de phase
 $\Delta\sigma_r$ (GPa) : variation de contrainte dans le revêtement
 α_r (K^{-1}) : coefficient de dilatation thermique du revêtement
 α_s (K^{-1}) : coefficient de dilatation thermique du substrat
 ΔT ($^{\circ}\text{C}$) : variation de température
 ν_f : coefficient de Poisson du revêtement
 E_s (GPa) : Module d'Young du substrat
 ν_s : coefficient de Poisson du substrat
 $E_s/(6(1-\nu_s)) = 1.805 \times 10^{11}$ (N/m^2) pour le Silicium (100)

e_s (μm) : épaisseur du substrat
 e_f (μm) : épaisseur du film
 R_0 (m) : rayon de courbure avant dépôt
 R (m) : rayon de courbure après dépôt

Indentation :

F (N) : force exercée sur l'indenteur
 S (m^2) : aire réelle de l'empreinte
 N : nombre de cycles
 ν_s : coefficient de Poisson du substrat
 P (N) : charge appliquée à l'indenteur
 h (nm) : déplacement de l'indenteur dans le matériau
 A (m^2) : aire projetée de l'indentation
 E_r (GPa) : module d'élasticité effectif du système film/substrat
 E_i (GPa) : module d'élasticité de l'échantillon
 ν_i : coefficient de Poisson de l'échantillon
 E_m (GPa) : module d'élasticité de l'indenteur
 ν_m : coefficient de Poisson de l'indenteur

Frottement et usure :

R_{bille} (mm) : rayon de la bille en 100Cr6
 d_{trace} (mm) : diamètre de la trace d'usure sur la bille en 100Cr6
 h (mm) : profondeur de la partie usée de la bille en 100Cr6
 V_{bille} (mm^3) : volume d'usure de la bille

Liste des tableaux

Tableau 1. Influence de la nature de la liaison chimique sur les propriétés du revêtement [49,50]

Tableau 2. Ratios des rayons atomiques des éléments R_N/R_{Me} et R_C/R_{Me} ([51], page 33)

Tableau 3. Matériaux durs et leurs propriétés [44,48,58,59]

Tableau 4. Propriétés des revêtements de CrN, MoN et de Cr-Mo-N

Tableau 5. Tableau périodique, où figurent les différents groupes de carbures des métaux de transition [28]

Tableau 6. Propriétés et performances des revêtements PVD commerciaux de TiN, TiC, WC, Ti-C-N et Ti-W-C

Tableau 7. Propriétés des substrats utilisés lors de cette étude

Tableau 8. Gamme de pression de travail utilisée lors de cette étude

Tableau 9. Température de dépôt et du porte-substrats utilisée lors de cette étude

Tableau 10. Synthèse des paramètres de dépôt de nos films lors de cette étude

Tableau 11. Conditions du test de rayure mono passe à charge croissante

Tableau 12. Conditions des tests de frottement sur des plaquettes de WC-Co revêtues

Tableau 13. Synthèse des moyens de caractérisation utilisés

Tableau 14. Conditions de dépôt des films de CrN, MoN et Cr-Mo-N

Tableau 15. Composition chimique des films de CrN, MoN et Cr-Mo-N déposés sur du Silicium

Tableau 16. Dureté H, Module d'Young E et ratio H^3/E^2 en fonction de la teneur en Mo dans les films de CrN, MoN et de $Cr_xMo_{0.5-x}N_{0.5}$ déposés à 200 °C

Tableau 17. Travail d'adhérence selon le modèle de Bull et Rickerby [144]

Tableau 18. Dimensions des traces de frottement des outils de WC-Co revêtus CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN

Tableau 19. Dimensions des traces de frottement et volumes d'usure des billes et des outils de WC-Co non revêtus et revêtus Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N et Cr-Mo(32 % at.)-N

Tableau 20. Dimensions des traces de frottement à sec de l'outil en WC-Co non revêtu, et revêtu de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN

Tableau 21. Dimensions des traces et volume d'usure des billes utilisées lors des tests de frottements à sec

Tableau 22. Paramètres de dépôt et de recuit sous vide des films de CrN, MoN et de Cr-Mo(25 % at.)-N

Tableau 23. Coefficients de dilatation thermique du Si, WC-Co, CrN et MoN

Tableau 24. Dureté et module d'élasticité des films de CrN, MoN et de $Cr_xMo_{0.5-x}N_{0.5}$ non recuits et recuits sous air à 600 et 700 °C

Tableau 25. Conditions de dépôt des films de Cr-Mo-N obtenus avec chauffage du porte-substrats

Tableau 26. Composition chimique des films de CrN, MoN et Cr-Mo-N déposés sur Si à 400 °C

Tableau 27. Tableau donnant les critères d'endommagement par essai Daimler.

Tableau 28. Dureté H, module d'Young E et ratio H^3/E^2 en fonction de la teneur en Mo dans les films de CrN, MoN et Cr-Mo-N déposés sans chauffage et à 400 °C

Tableau 29. Paramètres du test de frottement en tribomètre rotatif

Tableau 30. Coefficient de frottement moyen des films de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ obtenus sur des substrats de XC100 à 400 °C

Tableau 31. Dimensions des traces de frottement des billes de 100Cr6 en contact avec les films de CrN, MoN et de Cr-Mo-N obtenus sur des substrats de XC100 à 400 °C

Tableau 32. Synthèse des propriétés des films de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$.

Tableau 33. Conditions de dépôts des films de Ti-W-C

Tableau 34. Teneurs et ratios des éléments de Ti, W et C (à 10 kV) en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Ti

Tableau 35. Dimensions des traces de frottement à sec des disques d'acier XC100 revêtus de Ti(10 % at.)-W-C, Ti(20 % at.)-W-C, Ti(25 % at.)-W-C, Ti(32 % at.)-W-C et de Ti(45 % at.)-W-C

Tableau 36. Dimensions des traces de frottement à sec des billes en 100Cr6 en contact avec les films de Ti(20 % at.)-W-C, Ti(25 % at.)-W-C, Ti(32 % at.)-W-C et de Ti(45 % at.)-W-C obtenus sur acier XC100

Tableau 37. Conditions de dépôts des films de Ti-W-C avec un mélange gazeux $\text{Ar}+\text{CH}_4$

Tableau 38. Teneurs et ratios des éléments de Ti, W et C (à 10 kV) en fonction de la tension d'auto-polarisation des cibles de Ti et de WC et du pourcentage de Méthane dans le plasma

Tableau 39. Contraintes résiduelles déterminées par la méthode de Stoney des films de Ti-W-C obtenus sur acier XC100

Tableau 40. Dimensions des traces de frottement à sec des disques d'acier XC100 revêtus de Ti-W-C avec ou sans Méthane

Tableau 41. Dimensions des traces de frottement à sec des billes en 100Cr6 en contact avec les films de Ti-W-C obtenus sur acier XC100 avec ou sans Méthane

Tableau 42. Synthèse de l'effet de l'enrichissement en Carbone des films de Ti-W-C

Tableau 43. Conditions de dépôts des films de Ti-W-C-N

Tableau 44. Teneurs et ratios des éléments de Ti, W, C et N (à 10 kV) en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Ti

Tableau 45. Dimensions des traces de frottement à sec des disques d'acier XC100 revêtus de Ti-W-C-N

Tableau 46. Dimensions des traces de frottement à sec des billes en 100Cr6 en contact avec les films de Ti-W-C-N obtenus sur acier XC100

Tableau 47. Conditions de dépôts des films de Ti-W-C-N optimaux

Tableau 48. Teneurs et ratios des éléments de Ti, W, C et N en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Ti et de WC

Tableau 49. Contraintes résiduelles des films de WCN et Ti-W-C-N déterminées par profilomètre optique

Tableau 50. Dimensions des traces de frottement à sec des disques d'acier XC100 revêtus de Ti-W-C-N obtenus avec et sans Méthane

Tableau 51. Dimensions des traces de frottement à sec des billes en 100Cr6 en contact avec les films de Ti-W-C-N obtenus sur acier XC100 avec et sans apport de Méthane

Tableau 52. Synthèse de l'effet de l'enrichissement en Carbone des films de Ti-W-C-N optimaux

Tableau 53. Synthèse des propriétés des films de W-C, W-C-N, Ti-W-C et Ti-W-C-N

Tableau 54. Conditions de dépôt, épaisseur et composition chimique des revêtements pour couteaux Canter testés en usinage de l'épinette noire

Tableau 55. Usure des couteaux Canter non revêtus et revêtus de diverses couches minces après usinage de l'épinette noire en industrie en été et en hiver au Québec-Canada

Liste des formules et équations

Équation 1. Expression de la contrainte thermique dans un revêtement [53]

Équation 2. Hauteur de la trace d'usure de la bille

Équation 3. Volume d'usure des billes

Équation 4. Loi de Bragg

Équation 5. Calcul du travail d'adhérence selon le modèle de Bull et Rickerby [144]

Équation 6. Calcul des contraintes par la formule de Stoney [119,120]

Équation 7. Expression de la dureté d'un matériau

Équation 8. Expression de l'aire réelle de l'empreinte [163]

Équation 9. Expression du module d'élasticité effectif du système film/substrat [163]

Liste des figures

Figure 1. Zone de contact entre l'outil-pièce-copeau durant la coupe, imagerie par MEB

Figure 2. Propriétés d'un système de revêtement / substrat qui sont importantes dans la détermination de ses performances lors d'applications technologiques [48]

Figure 3. Diagramme de phases du système Ti-C [28]

Figure 4. Diagramme de phases du système TiC/WC [97]

Figure 5. Diagramme de phases du système Ti-W-C [36]

Figure 6. Système de pulvérisation dual magnétron RF au sein du LaBoMaP. (1) système de pompage, (2) enceinte de dépôt, (3) débitmètres massiques, (4) bouteilles de gaz, (5) générateur de polarisation du porte-substrats, (6) générateurs RF 13.56 MHz, (7) adaptateurs d'impédance, (8) armoire de contrôle, (9) contrôle caches-cibles

Figure 7. Diffractogramme de l'un de nos revêtements de Cr-Mo-N

Figure 8. Exemple d'une image par AFM ($2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$) de la surface de l'un de nos films Cr-Mo-N

Figure 9. Exemple d'imageries ($\times 35\,000$, $\times 300\,000$) après observation de la surface et en section transverse d'un revêtement Cr-Mo-N obtenues par MEB-FEG

Figure 10. Exemple d'un spectre EDS de l'un de nos films Cr-Mo-N

Figure 11. Spectre XPS de l'un de nos revêtements Cr-Mo-N

Figure 12. Imagerie par profilomètre optique (objectif $\times 5$) : (a) mesure de l'épaisseur d'un film. (b) cartographie en 3D de la surface d'un outil en WC-Co revêtu Cr-Mo-N. (c) cartographie en 3D d'un substrat de Si revêtu MoN et (d) mesure en 2D de sa courbure, (e) cartographie en 3D de la trace d'usure obtenue après tribométrie rotative sur un outil en carbure revêtu Cr-Mo-N et (f) mesure en 2D des dimensions de cette trace

Figure 13. Critères qualitatifs de caractérisation de l'adhérence d'un revêtement par essai Daimler [118]

Figure 14. a) Imagerie en 3D par profilomètre optique de la surface d'un revêtement MoN obtenu sur Si, b) mesure de son rayon de courbure

Figure 15. Imagerie de la surface d'un film CrMoN (a) élaboré à 0.8 Pa (microscope optique) et (b) élaboré à 0.4 Pa (MEB, $\times 10\,000$)

Figure 16. Image MEB ($\times 10\,000$) d'un film de Cr-Mo-N obtenu en utilisant un plasma avec un ratio N_2/Ar de 20/80 [122]

Figure 17. Épaisseur des films de Cr, Mo, CrN et de MoN en fonction du temps de dépôt

Figure 18. Vitesse de dépôt des films de Cr-Mo-N en fonction de la tension d'auto-polarisation des cibles de Cr et de Mo

Figure 19. Spectres par EDS des films de a) CrN, b) MoN, c) Cr-Mo(18 % at.)-N, d) Cr-Mo(25 % at.)-N et Cr-Mo(32 % at.)-N

Figure 20. Composition des films de CrN et Cr-Mo-N en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Mo

Figure 21. Énergie de liaison par XPS des éléments (a) Mo 3p+N 1s, (b) Mo 3d, (c) Cr 2p et (d) O 1s présents dans les films de Cr-Mo-N

Figure 22. Évolution de la composition chimique par XPS du film de Cr-Mo(25 % at.)-N obtenu sur un substrat de Si en fonction de la profondeur de décapage

Figure 23. Diffractogrammes de rayons X des films de a) CrN, b) Cr-Mo(18 % at.)-N, c) Cr-Mo(25 % at.)-N, d) Cr-Mo(32 % at.)-N et (e) MoN obtenus sur Si

Figure 24. Diffractogrammes de rayons X en incidence rasante des films de a) CrN, b) Cr-Mo(25 % at.)-N et (c) MoN obtenus sur Si

Figure 25. Images AFM (2.5×2.5) μm^2 des films de a) CrN, b) Cr-Mo(18 % at.)-N, c) Cr-Mo(25 % at.)-N, d) Cr-Mo(32 % at.)-N et (e) MoN obtenus sur des substrats de Si

Figure 26. Images MEB ($\times 80\,000$) de la surface des films de a) CrN, b) Cr-Mo(18 % at.)-N, c) Cr-Mo(25 % at.)-N, d) Cr-Mo(32 % at.)-N et (e) MoN obtenus sur Si

Figure 27. Modèle de zone de structure de Mahieu [115]

Figure 28. Images MEB ($\times 40\,000$) des sections transverses des films de a) CrN, b) Cr-Mo(18 % at.)-N, c) Cr-Mo(25 % at.)-N, d) Cr-Mo(32 % at.)-N et (e) MoN obtenus sur Si

Figure 29. Images obtenues par MET-HR (en coupe transverse) du film de Cr-Mo(25 % at.)-N obtenu sur Si

Figure 30. Modèles de croissance selon Rickerby et Hones [4]

Figure 31. Rugosité de surface des films de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ obtenus sur WC-Co par profilométrie optique en fonction de la teneur en Mo

Figure 32. Évolution de la force normale avec le déplacement de l'indenteur appliquée aux outils de WC-Co revêtus de (a) CrN, (b) Cr-Mo(18 % at.)-N, (c) Cr-Mo(25 % at.)-N, (d) Cr-Mo(32 % at.)-N et (e) MoN, images optiques ($\times 200$) des zones de début d'endommagement (L_{C1}) et d'arrachement de ces revêtements (L_{C2})

Figure 33. Évolution des charges critiques L_{C1} et L_{C2} relatives aux revêtements de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN

Figure 34. Contraintes résiduelles des films de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ en fonction de la teneur en Mo

Figure 35. Évolution de la dureté et du module d'élasticité obtenus en mode DSC des couches de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN en fonction de la teneur en Mo

Figure 36. Évolution de la dureté et du module d'élasticité obtenus en mode d'indentation unique des couches de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN en fonction de la teneur en Mo

Figure 37. Évolution des contraintes résiduelles, de la dureté et du module d'Young des films des couches de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN

Figure 38. Travail d'adhérence des films CrN, MoN et Cr-MoN en fonction de la teneur en Mo

Figure 39. Images par caméra HD des traces d'usure par test de frottement bille-sur-disque sur des plaquettes de WC-Co revêtues de (a) CrN, (b) Cr-Mo(18 % at.)-N, (c) Cr-Mo(25 % at.)-N, (d) Cr-Mo(32 % at.)-N et (e) MoN

Figure 40. Coefficient de frottement des plaquettes de WC-Co revêtues de (a) CrN, (b) Cr-Mo(18 % at.)-N, (c) Cr-Mo(25 % at.)-N, (d) Cr-Mo(32 % at.)-N et (e) MoN

Figure 41. Images MEB et profils de compositions chimiques par EDS dans les traces d'usure obtenues sur des outils de WC-Co revêtus de (a) CrN, (b) Cr-Mo(18 % at.)-N, (c) Cr-Mo(25 % at.)-N, (d) Cr-Mo(32 % at.)-N et (e) MoN après tests en tribométrie alternative

Figure 42. Images en 2D et 3D par profilométrie optique des traces d'usure des outils de WC-Co revêtus de (a) CrN, (b) Cr-Mo(18 % at.)-N, (c) Cr-Mo(25 % at.)-N, (d) Cr-Mo(32 % at.)-N et (e) MoN

Figure 43. Évolution du volume d'usure des outils de WC-Co revêtus de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN

Figure 44. Coefficient de frottement des plaquettes de WC-Co non revêtues, et revêtues de Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N et Cr-Mo(32 % at.)-N en fonction du nombre de cycles

Figure 45. Images MEB des traces d'usure par tribomètre alternatif d'outils WC-Co (a) non revêtus, revêtus de (b) Cr-Mo(18 % at.)-N, (c) Cr-Mo(25 % at.)-N et (d) Cr-Mo(32 % at.)-N

Figure 46. Images MEB des traces de frottement et cartographies X des éléments présents dans ces traces obtenues par tribométrie alternative d'outils WC-Co (a) non revêtus, revêtus de (b) Cr-Mo(18 % at.)-N, (c) Cr-Mo(25 % at.)-N et (d) Cr-Mo(32 % at.)-N

Figure 47. Évolution du volume d'usure des films de Cr-Mo-N par tribomètre alternatif

Figure 48. Évolution du volume d'usure des billes de 100Cr6 en contact lors des tests de frottement à sec avec des outils de WC-Co revêtus de Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N et Cr-Mo(32 % at.)-N par tribomètre alternatif

Figure 49. Coefficient de frottement des plaquettes de WC-Co non revêtues, et revêtues de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN

Figure 50. Images obtenues au MEB ($\times 100$), par caméra optique, et par profilométrie optique en 2D et en 3D des traces d'usure sur des outils de WC-Co (a) non revêtus, revêtus de (b) CrN, (c) Cr-Mo(18 % at.)-N, (d) Cr-Mo(25 % at.)-N, (e) Cr-Mo(32 % at.)-N et (f) MoN

Figure 51. Images en 2D et 3D par profilométrie optique des traces d'usure des outils de WC-Co (a) non revêtus, et revêtus de (b) CrN, (c) Cr-Mo(18 % at.)-N, (d) Cr-Mo(25 % at.)-N, (e) Cr-Mo(32 % at.)-N et (f) MoN

Figure 52. Images optiques ($\times 10$) et par profilomètre optique des traces d'usure des billes de 100Cr6 en contact lors des tests de frottement avec l'outil WC-Co (a) non revêtu et revêtu de (b) CrN, (c) Cr-Mo(18 % at.)-N, (d) Cr-Mo(25 % at.)-N, (e) Cr-Mo(32 % at.)-N et (f) MoN

Figure 53. Évolution du volume d'usure des billes de 100Cr6 en contact lors des tests de frottement à sec avec des outils de WC-Co revêtus de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN

Figure 54. Comparaison des largeurs des traces de frottement par tribométrie rotative et alternative (contre des billes en 100Cr6) des outils de WC-Co revêtus de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN

Figure 55. Comparaison des volumes d'usure par tribométrie rotative et alternative des outils de WC-Co revêtus de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN

Figure 56. Composition chimique du film de CrN en fonction de la température du recuit déposé sur a) Silicium et b) WC-Co

Figure 57. Images MEB ($\times 10\,000$) de la surface du film de CrN déposé sur Si et sur WC-Co en fonction de la température du recuit

Figure 58. Composition chimique du film de MoN en fonction de la température du recuit déposé sur a) Silicium et b) WC-Co

Figure 59. Images MEB ($\times 10\,000$) de la surface du film de MoN déposé sur Si et sur WC-Co en fonction de la température du recuit

Figure 60. Composition chimique du film de Cr-Mo(25 % at.)-N en fonction de la température du recuit déposé sur a) Silicium et b) WC-Co

Figure 61. Images MEB ($\times 10\,000$) de la surface du film de Cr-Mo(25 % at.)-N déposé sur Si et sur WC-Co en fonction de la température du recuit

Figure 62. Diffractogrammes de rayons X des films de a) CrN, b) Cr-Mo(18 % at.)-N et c) Cr-Mo(25 % at.)-N, d) Cr-Mo(32 % at.)-N et (e) MoN, non recuits (A), recuits à 600 (B) et à 700 °C (C) sous air sur des substrats de Si

Figure 63. Imageries par AFM (2.5×2.5) μm^2 des films obtenus sur Si de a) CrN, b) Cr-Mo(18 % at.)-N et c) Cr-Mo(25 % at.)-N, après un recuit pendant 1h sous air ambiant à 600 et 700 °C

Figure 64. Spectres par EDS-WDS des films de a) CrN, b) Cr-Mo(10 % at.)-N, c) Cr-Mo(35 % at.)-N, d) Cr-Mo(45 % at.)-N et e) MoN

Figure 65. Énergie de liaison par XPS des éléments (a) N 1s, (b) Mo 3d, (c) Cr 2p, (d) O 1s et (e) C 1s présents dans les films de CrN, MoN et Cr-Mo-N déposés sur Si à 400 °C

Figure 66. Diffractogrammes de rayons X des films de a) CrN, b) Cr-Mo(10 % at.)-N, c) Cr-Mo(35 % at.)-N, d) Cr-Mo(45 % at.)-N et e) MoN obtenus sur Si à 400 °C

Figure 67. Imageries par MEB-FEG ($\times 100\,000$) des surfaces des films de a) CrN, b) Cr-Mo(10 % at.)-N, c) Cr-Mo(35 % at.)-N, d) Cr-Mo(45 % at.)-N et e) MoN obtenus sur Si à 400 °C

Figure 68. Imageries par MEB-FEG des coupes transverses des films de a) CrN, b) Cr-Mo(10 % at.)-N, c) Cr-Mo(35 % at.)-N, d) Cr-Mo(45 % at.)-N et e) MoN obtenus sur des substrats de Si à 400 °C

Figure 69. Imageries de surface par microscope optique des traces d'indentation des films de a) CrN, b) Cr-Mo(10 % at.)-N, c) Cr-Mo(35 % at.)-N, d) Cr-Mo(45 % at.)-N et e) MoN obtenus sur des substrats de Si à 400 °C

Figure 70. Contraintes résiduelles des films de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ obtenus sur des substrats de Si à 400 °C en fonction de la teneur en Mo.

Figure 71. Évolution des contraintes résiduelles, de la dureté et du module d'Young des films de CrN, Cr-Mo(10 % at.)-N, Cr-Mo(35 % at.)-N, Cr-Mo(45 % at.)-N et MoN déposés à 400 °C

Figure 72. Cartographie X des éléments présents dans les traces de frottement obtenues par tribométrie rotative (Tableau 30) des films de a) CrN, b) Cr-Mo(10 % at.)-N, c) Cr-Mo(35 % at.)-N, d) Cr-Mo(45 % at.)-N et e) MoN déposés à 400 °C

Figure 73. Imageries par profilomètre optique des traces de frottement par tribomètre rotatif au niveau des surfaces des films de a) CrN, b) Cr-Mo(10 % at.)-N, c) Cr-Mo(35 % at.)-N, d) Cr-Mo(45 % at.)-N et e) MoN obtenus sur des substrats de XC100 à 400 °C

Figure 74. Imageries par microscope optique des traces de frottement par tribomètre rotatif au niveau des surfaces des billes en contact avec les films de a) CrN, b) Cr-Mo(10 % at.)-N, c) Cr-Mo(35 % at.)-N, d) Cr-Mo(45 % at.)-N et e) MoN obtenus sur des substrats de XC100 à 400 °C

Figure 75. Évolution du volume d'usure des billes de 100Cr6 en contact lors des tests de frottement à sec avec des aciers en XC100 revêtus de CrN, Cr-Mo(10 % at.)-N, Cr-Mo(35 % at.)-N, Cr-Mo(45 % at.)-N à 400 °C

Figure 76. Spectres par EDS-WDS (à 10 kV) des films de a) W-C, b) Ti(10 % at.)-W-C, c) Ti(20 % at.)-W-C, d) Ti(25 % at.)-W-C, e) Ti(32 % at.)-W-C a) et f) Ti(45 % at.)-W-C obtenus sur Si

Figure 77. Composition chimique des films de Ti-W-C en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Ti

Figure 78. Ratio des éléments constituant les films de Ti-W-C en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Ti

Figure 79. Diffractogrammes de rayons X des films de Ti-W-C obtenus sur Si en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Ti

Figure 80. Images MEB ($\times 80\,000$) de la surface des films de a) W-C, b) Ti(20 % at.)-W-C, c) Ti(25 % at.)-W-C, d) Ti(32 % at.)-W-C et e) Ti(45 % at.)-W-C obtenus sur Si

Figure 81. Rugosité de surface des films de Ti-W-C obtenus sur Si en fonction de la teneur en Titane dans ces films

Figure 82. Images par microscopie optique ($\times 5$, $\times 20$) des empreintes obtenues par indentation au niveau des surfaces des films de a) Ti(10 % at.)-W-C, b) Ti(20 % at.)-W-C, c) Ti(25 % at.)-W-C, d) Ti(32 % at.)-W-C et e) Ti(45 % at.)-W-C obtenus sur acier XC100

Figure 83. Coefficient de frottement des disques d'acier XC100 revêtus des films de Ti(10 % at.)-W-C, Ti(20 % at.)-W-C, Ti(25 % at.)-W-C, Ti(32 % at.)-W-C et de Ti(45 % at.)-W-C

Figure 84. Images par microscope optique ($\times 5$), images MEB et cartographies X des traces de frottement au niveau des surfaces des films de a) Ti(10 % at.)-W-C, b) Ti(20 % at.)-W-C, c) Ti(25 % at.)-W-C, d) Ti(32 % at.)-W-C et e) Ti(45 % at.)-W-C obtenus sur acier XC100

Figure 85. Images en 2D et en 3D par profilométrie optique des traces d'usure des films de a) Ti(10 % at.)-W-C, b) Ti(20 % at.)-W-C, c) Ti(25 % at.)-W-C, d) Ti(32 % at.)-W-C et e) Ti(45 % at.)-W-C obtenus sur acier XC100

Figure 86. Imageries par microscope optique et par profilomètre optique (3D) des traces de frottement par tribomètre rotatif au niveau des surfaces des billes en contact avec a) l'acier XC100 non revêtu, et revêtu de b) Ti(20 % at.)-W-C, c) Ti(25 % at.)-W-C, d) Ti(32 % at.)-W-C et e) Ti(45 % at.)-W-C

Figure 87. Évolution du volume d'usure des billes de 100Cr6 en contact lors des tests de frottement à sec avec des aciers en XC100 revêtus de Ti(20 % at.)-W-C, Ti(25 % at.)-W-C, Ti(32 % at.)-W-C et de Ti(45 % at.)-W-C

Figure 88. Spectres par EDS-WDS (à 10 kV) des films réalisés sur Si de a) Ti(67 % at.)-W-C, b) Ti(80 % at.)-W-C obtenus sans Méthane, et de c) Ti(32 % at.)-W-C et d) Ti(54 % at.)-W-C obtenus avec 10 % de Méthane dans le plasma

Figure 89. Ratios des éléments constituant les films de Ti-W-C en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Ti et du pourcentage de Méthane dans le plasma

Figure 90. Images MEB ($\times 80\,000$) de la surface des films (obtenus sur Si) de a) Ti(67 % at.)-W-C, b) Ti(80 % at.)-W-C obtenus sans Méthane, c) Ti(32 % at.)-W-C et d) Ti(54 % at.)-W-C obtenus avec 10 % de Méthane dans le plasma

Figure 91. Images MEB des coupes transverses des films de a) WC et b) Ti(54 % at.)-W-C obtenus sur Si

Figure 92. Images par microscopie optique ($\times 5$) des empreintes obtenues par indentation au niveau des surfaces des films (obtenus sur acier XC100) de a) Ti(67 % at.)-W-C, b) Ti(80 % at.)-W-C obtenus sans Méthane, c) Ti(32 % at.)-W-C et d) Ti(54 % at.)-W-C obtenus avec 10 % de Méthane dans le plasma

Figure 93. Dureté et Module d'Young de substrats de Silicium non revêtus et revêtus de Ti(54 % at.)-W-C obtenu avec 10 % de Méthane dans le plasma

Figure 94. Coefficient de frottement des films de Ti-W-C obtenus sur acier XC100 avec ou sans Méthane

Figure 95. Images par microscope optique ($\times 5$), images MEB et cartographies X des traces de frottement au niveau des surfaces des films (obtenus sur acier XC100) de a) Ti(67 % at.)-W-C, b) Ti(80 % at.)-W-C obtenus sans Méthane, c) Ti(32 % at.)-W-C et d) Ti(54 % at.)-W-C obtenus avec 10 % de Méthane dans le plasma

Figure 96. Images en 2D et 3D par profilométrie optique des traces d'usure des films (obtenus sur acier XC100) de a) Ti(67 % at.)-W-C, b) Ti(80 % at.)-W-C obtenus sans Méthane, c) Ti(32 % at.)-W-C et d) Ti(54 % at.)-W-C obtenus avec 10 % de Méthane dans le plasma

Figure 97. Imageries par microscope optique des traces de frottement par tribomètre rotatif au niveau des surfaces des billes de 100Cr6 en contact avec les films (obtenus sur acier XC100) de a) Ti(67 % at.)-W-C, b) Ti(80 % at.)-W-C obtenus sans Méthane, c) Ti(32 % at.)-W-C et d) Ti(54 % at.)-W-C obtenus avec 10 % de Méthane dans le plasma

Figure 98. Évolution du volume d'usure des billes de 100Cr6 en contact lors des tests de frottement à sec avec des aciers en XC100 revêtus de Ti-W-C avec ou sans Méthane

Figure 99. Spectres par EDS-WDS (à 10 kV) des films de a) Ti(5 % at.)-W-C-N, b) Ti(13 % at.)-W-C-N, c) Ti(18 % at.)-W-C-N et d) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sur Si

Figure 100. Composition chimique des films de Ti-W-C-N en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Ti

Figure 101. Ratios des éléments constituant les films de Ti-W-C-N en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Ti

Figure 102. Images MEB ($\times 20\,000$, $\times 80\,000$) de la surface des films de a) Ti(5 % at.)-W-C-N, b) Ti(13 % at.)-W-C-N, c) Ti(18 % at.)-W-C-N et d) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sur Si

Figure 103. Diffractogrammes de rayons X des films de Ti-W-C-N obtenus sur Si en fonction de la teneur en Ti

Figure 104. Images par microscopie optique ($\times 500$, $\times 200$) de la surface des films de a) Ti(13 % at.)-W-C-N et b) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sur acier XC100

Figure 105. Coefficient de frottement des disques d'acier XC100 revêtus de Ti(5 % at.)-W-C-N, Ti(13 % at.)-W-C-N, Ti(18 % at.)-W-C-N et de Ti(28 % at.)-W-C-N

Figure 106. Images par microscope optique ($\times 5$), images MEB et cartographies X des traces de frottement au niveau des surfaces des films de a) Ti(5 % at.)-W-C-N, b) Ti(13 % at.)-W-C-N, c) Ti(18 % at.)-W-C-N et d) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sur acier XC100

Figure 107. Images en 2D et 3D par profilométrie optique des traces d'usure des films de a) Ti(5 % at.)-W-C-N, b) Ti(13 % at.)-W-C-N, c) Ti(18 % at.)-W-C-N et d) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sur acier XC100

Figure 108. Imageries par microscope optique et profilomètre optique des traces de frottement par tribomètre rotatif au niveau des surfaces des billes en contact avec les films de a) Ti(5 % at.)-W-C-N, b) Ti(13 % at.)-W-C-N, c) Ti(18 % at.)-W-C-N et d) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sur acier XC100

Figure 109. Évolution du volume d'usure des billes de 100Cr6 en contact lors des tests de frottement à sec avec des aciers en XC100 revêtus de Ti(5 % at.)-W-C-N, Ti(13 % at.)-W-C-N, Ti(18 % at.)-W-C-N et de Ti(28 % at.)-W-C-N

Figure 110. Spectres par EDS-WDS (à 10 kV) des films sur Si de a) W-C-N, b) Ti(8 % at.)-W-C-N et c) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sans Méthane et de d) Ti(5 % at.)-W-C-N et e) Ti(10 % at.)-W-C-N obtenus avec 10 % de Méthane dans le plasma

Figure 111. Ratios des éléments constituant les films de Ti-W-C-N en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Ti et du pourcentage de Méthane dans le plasma

Figure 112. Images MEB ($\times 80\,000$) de la surface des films sur Si de a) W-C-N, b) Ti(8 % at.)-W-C-N et c) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sans Méthane et de d) Ti(5 % at.)-W-C-N et e) Ti(10 % at.)-W-C-N obtenus avec 10 % de Méthane dans le plasma

Figure 113. Images MEB des coupes transverses des films de a) W-C-N et b) Ti(10 % at.)-W-C-N obtenus sur Si

Figure 114. Imageries de surface par microscope optique ($\times 5$) des traces d'indentation des films sur acier XC100 de a) W-C-N, b) Ti(8 % at.)-W-C-N et c) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sans Méthane et de d) Ti(5 % at.)-W-C-N et e) Ti(10 % at.)-W-C-N obtenus avec 10 % de Méthane dans le plasma

Figure 115. Dureté et Module d'Young de substrats de Silicium non revêtus et revêtus de Ti(10 % at.)-W-C-N obtenu avec 10 % de Méthane dans le plasma

Figure 116. Coefficient de frottement de disques d'acier XC100 revêtus de Ti(8 % at.)-W-C-N et Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sans Méthane, et de Ti(5 % at.)-W-C-N et Ti(10 % at.)-W-C-N obtenus avec 10 % de Méthane dans le plasma

Figure 117. Images MEB et cartographies des traces de frottement au niveau des surfaces des films (obtenus sur acier XC100) de a) Ti(8 % at.)-W-C-N, b) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sans Méthane et de c) Ti(5 % at.)-W-C-N et d) Ti(10 % at.)-W-C-N obtenus avec 10 % de Méthane

Figure 118. Images en 2D et 3D par profilométrie optique des traces d'usure des films (obtenus sur acier XC100) de a) Ti(8 % at.)-W-C-N, b) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sans Méthane et de c) Ti(5 % at.)-W-C-N et d) Ti(10 % at.)-W-C-N obtenus avec 10 % de Méthane

Figure 119. Imageries par microscope optique et par profilomètre optique des traces de frottement par tribomètre rotatif au niveau des surfaces des billes en contact avec les films (obtenus sur acier XC100) de a) Ti(8 % at.)-W-C-N et b) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sans Méthane et de c) Ti(5 % at.)-W-C-N et d) Ti(10 % at.)-W-C-N obtenus avec Méthane

Figure 120. Évolution du volume d'usure des billes de 100Cr6 en contact lors des tests de frottement à sec avec des aciers en XC100 revêtus de a) Ti(8 % at.)-W-C-N. b) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sans Méthane et de c) Ti(5 % at.)-W-C-N et d) Ti(10 % at.)-W-C-N obtenus avec Méthane

Figure 121. (a) Outil Canter utilisé pour réaliser l'usinage de l'épingle noire, (b) outil Canter monté sur le porte-outils et (c) copeaux produits

Figure 122. Composition chimique d'un couteau Canter

Figure 123. Image en 3D par profilométrie optique de la face de dépouille du couteau Canter

Figure 124. Images MEB ($\times 10\,000$, $\times 20\,000$) des films déposés sur les couteaux Canter et testés en usinage de l'épingle noire

Figure 125. Schématisation des prises de vue des couteaux Canter revêtus

Figure 126. Prise de vue par MEB ($\times 300$) des faces de dépouille et du taillant au niveau des couteaux Canter revêtus

Figure 127. Imagerie de surface par microscope optique des traces d'indentation effectuée sur la face de dépouille des canters revêtus

Figure 128. a) Taillant d'un couteau Canter traité (grossissement $\times 20$) avant a) et après b) usinage

Figure 129. Comparaison des méthodes de dépôts par PVD, CVD, MTCVD et PACVD ([1], page 42)

Figure 130. Illustration de la pulvérisation et de la croissance d'une couche mince ([28], page 164)

Figure 131. Modèle de zone de structure selon Anders [156] en fonction de l'énergie cinétique du flux des particules arrivant sur le substrat, la température du plasma, et l'épaisseur totale du film

Figure 132. Modèle de zone de structure selon Mahieu [115] et comparaison avec les modèles de Thornton [155], Messier et Barna [154]

Figure 133. Principe géométrique de la diffraction X

Figure 134. Illustration du principe du Microscope à Force Atomique [37]

Figure 135. Exemple d'une image par AFM ($5 \times 5\,\mu\text{m}^2$) de la surface de l'un de nos films de Cr-Mo-N

Figure 136. Réponses suite à l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface d'un échantillon ([24], page 267)

Figure 137. Schéma des composants d'un MEB [112]

Figure 138. Schéma de principe de la spectrométrie de photoélectrons X

Figure 139. Schéma des composants du profilomètre optique VEECO-Wyko NT1100 (LaBoMaP)

Figure 140. a) Principe du test de rayure conventionnel à charge croissante, b) rayure et modes d'endommagement par Scratch-test

Figure 141. Machine d'essais de dureté (Testwell-Testor HT 1a du LaBoMaP)

Figure 142. Déformation de l'ensemble film/substrat en fonction du type de contraintes

Figure 143. Principaux indenteurs [52]

Figure 144. (a) Schéma du processus d'indentation en mode CSM, (b) Courbe charge / décharge [162]

Figure 145. Bâti de recuit sous vide (LaBoMaP) a): 1- enceinte + système de chauffage, 2- système de pompage, 3- système d'acquisition, 4- armoire de contrôle, b) Cycle thermique

Figure 146. Principe du tribomètre (a) rotatif et (b) alternatif

Introduction Générale

Le contexte économique et écologique actuel incite les fabricants des outils de coupe à repousser les limites technologiques pour proposer des produits de plus en plus performants et fiables à faible coût. Les outils de coupe ont vu alors leur composition, forme et structure évoluer très rapidement pour satisfaire les exigences de chaque opération de coupe. Ceci, a permis de révolutionner l'usinage numérique pour usiner des matériaux de plus en plus durs, complexes et hétérogènes, dans le but de produire des surfaces respectant des cahiers de charges complexes (intégrité, dimensions, rugosité). Néanmoins, au cours de leur utilisation, **l'usure de ces outils de coupe** due à l'effet de multiples sollicitations thermo-mécaniques durant l'usinage provoque une perte économique très importante. En effet, l'usure de la partie active de l'outil diminue sa durée de vie ce qui oblige l'utilisateur à le remplacer. Ceci entraîne des arrêts fréquents des machines et augmente le coût d'usinage. Actuellement, les études se multiplient pour optimiser les outils afin de les rendre plus résistants à l'usure, de prolonger leur durée de vie et d'améliorer la qualité de l'usinage.

Pour lutter contre l'usure de l'outil [1], il faut renforcer ses propriétés mécaniques à cœur et en surface. L'outil doit être fabriqué en utilisant des matériaux de base durs et résistants à l'usure et aux chocs (tels que WC-Co, HSS, Al_2O_3 , TiC, Si_3N_4 , B_4C , PCD) [1]. Bien souvent, la surface de l'outil est protégée par un traitement de surface (revêtement, nitruration, cémentation, etc.). En effet, depuis 1970, **les revêtements anti-usure** constituent une solution efficace pour assurer la protection de la surface des outils. Aujourd'hui, les outils de coupe en « usinage métal » sont revêtus avec des couches minces anti-usure à base de matériaux durs. Aux Etats-Unis, l'importance de ces revêtements peut être évaluée à travers le fait que la valeur annuelle des outils de coupe achetés est de 1 milliard de dollars et que le coût de l'usinage est d'environ 60 milliards de dollars. L'amélioration de la durée de vie de l'outil de 300 à 800 % est possible ainsi que la réduction des efforts de coupe grâce à l'utilisation des traitements de surfaces, et notamment les couches minces [2]. En général, ces couches sont à base de borures, de nitrures ou d'oxydes de métaux de transition et d'éléments du groupe IV et VI du tableau périodique. Le succès de la technologie des revêtements anti-usure est principalement lié à leur caractère résistant, à la fois, à l'usure, au frottement, aux chocs et aux transferts thermiques [3], au niveau de l'interface outil/matière et outil/copeau, tout en conservant l'acuité de l'arête de coupe. C'est ce succès qui nous a motivés pour réaliser la présente étude qui a comme objectif de démontrer la possibilité d'améliorer la durée de vie des outils de coupe en usinage bois par de nouveaux revêtements ternaires à base de Cr-N et de Ti-C obtenus par pulvérisation cathodique.

Cette étude s'inscrit dans la continuité des travaux de recherche réalisés au sein de l'équipe Matériaux (MAT) du LaBoMaP depuis une dizaine d'années au CER Arts et Métiers ParisTech Cluny. Ces travaux ont eu pour but l'application de revêtements durs obtenus par pulvérisation magnétron, de type nitrures tels que c-BN, CrN [4], TiN, Zr-B-N, Cr-Al-N, Cr-V-N [5,6] ou encore Cr-Mo-N, sur des outils de coupe travaillant principalement en usinage du bois. L'influence des paramètres de dépôts sur les propriétés des revêtements a systématiquement été étudiée.

L'objectif de la première partie de ce mémoire est de démontrer la possibilité d'améliorer les propriétés mécaniques et le comportement tribologique du système Cr-N par l'addition de Mo selon une approche purement expérimentale. Des films binaires de CrN et MoN et ternaires Cr-Mo-N ont été déposés sur des outils de coupe en WC-Co par pulvérisation en radio-fréquence (RF) dual magnétron. Leurs propriétés ont été systématiquement étudiées et comparées dans le but d'identifier l'effet d'addition du Mo. L'intérêt d'étudier ces films est principalement lié aux propriétés anti-usure du système Cr-N. Ce revêtement est couramment utilisé pour des applications en usinage bois [7–9] car il permet de prolonger la durée de vie des outils coupants de plus de 30 % [10–12] grâce à un faible coefficient de frottement, une stabilité thermique allant jusqu'à 600 °C [13,14], mais aussi grâce à la formation d'oxydes de Chrome à haute température connus pour être durs et résistants [15,16]. En outre, le revêtement MoN est caractérisé par une dureté élevée, une faible solubilité dans les alliages non ferreux [17], et une bonne adhérence aux substrats en acier en raison de la solubilité du Mo dans les alliages ferreux [18,19]. La formation des oxydes de Mo à haute température permet de réduire le frottement [15,19,20]. De plus, Cr, Mo et N sont des éléments d'addition importants permettant le durcissement des alliages métalliques et la formation de films passifs pour lutter contre la corrosion chimique [21]. Par conséquent, l'association de ces éléments peut donner naissance à un nouveau revêtement ternaire Cr-Mo-N présentant de meilleures propriétés anti-usure pour des applications à haute température [8,22–24].

À son tour, le carbure de Titane (TiC) est un matériau qui a été largement étudié pour les applications en mécanique [25–27]. Plusieurs études sur l'addition d'un troisième élément au système TiC pour améliorer ses propriétés ont été réalisées. Par exemple, Jansoon [28] a reporté que l'ajout de Cr dans le film de TiC induit une cristallisation rapide du film amorphe et ce même à faibles teneurs en Cr (~ 15 % at.), ce qui améliore l'ensemble des propriétés mécaniques de ce film. Cependant, le choix de l'élément d'addition est difficile à faire car des règles spécifiques doivent être respectées [29] afin de produire un matériau ternaire chimiquement stable. À titre d'exemple, Shikama et *al.*, [30] ont étudié des films de Ti-V-C et ont constaté que ces films ternaires ont été exposés à des forces internes de fracture plus élevées que les films binaires de TiC. Aussi, Knotek et Barimani [31] ont étudié des films binaires de Ti-Zr-C, et ont constaté la décomposition du film recuit à 1000 °C à cause de l'augmentation des contraintes internes dans le matériau et de l'oxydation du film. Ils ont également montré que la résistance à l'usure du revêtement était médiocre. Ces exemples démontrent une réelle difficulté à obtenir des composés stables à base de TiC. En outre, le Tungstène (W) se présente comme un élément d'addition à étudier car il forme un composé WC très intéressant aux vues de ses propriétés mécaniques pour diverses applications grâce à la forte affinité chimique de cet élément avec le Carbone [3,32], à sa stabilité et à sa résistance chimique [33]. L'association du Ti, W et C semble être une bonne combinaison pour donner naissance au composé Ti-W-C chimiquement stable et ainsi mécaniquement intéressant. Dans la littérature, ce matériau a été étudié par plusieurs chercheurs. Saidi et *al.*, [34], Li et *al.*, [35], et Jung et *al.*, [36] ont produit du (Ti,W) C et ont démontré l'amélioration des propriétés de ce film par rapport à celui de TiC. En revanche, cette amélioration dépend fortement du ratio des

pourcentages atomiques (W/Ti) et de la teneur en Carbone dans le film. Le composé Ti-W-C nous semble être alors un système prometteur et à étudier.

De plus, nous nous sommes intéressés à l'effet de l'addition de l'Azote (N) dans ce matériau dans le but d'améliorer ses propriétés grâce à la solubilité de l'Azote dans la maille de Ti-W-C [28,37]. Ce choix a été effectué suite aux propriétés que présente le revêtement de Ti-C-N. En effet, Su et *al.*, [38] ont démontré que le film de Ti-C-N est résistant à l'usure abrasive et à l'oxydation jusqu'à une température d'environ 800 °C. Shan et *al.*, [39] ont démontré également que la résistance au frottement de ce revêtement contre une bille en acier était meilleure que celle du film de TiN, grâce à sa dureté plus élevée et à la présence du Carbone dans le film. L'addition de l'Azote en plus du Tungstène pour former le film quaternaire Ti-W-C-N nous a aussi semblé intéressante à étudier. C'est pourquoi les revêtements de Ti-W-C et de Ti-W-C-N font l'**objet de la seconde partie de ce mémoire. Cette partie aura pour but de démontrer la possibilité d'améliorer les propriétés mécaniques et tribologiques du système WC par l'addition de Ti selon une approche purement expérimentale.**

Le chapitre I de ce manuscrit est consacré à une étude bibliographique. L'usure de l'outil est définie, quant à ses causes et ses conséquences sur la qualité de la partie active de l'outil durant l'usinage. Dans la partie « revêtements », l'intérêt de leur utilisation et le critère de choix d'un revêtement anti-usure sont explicités, avec plusieurs exemples de revêtements de laboratoire et industriels.

Le chapitre II présente les moyens expérimentaux que nous avons utilisés lors de la réalisation de nos travaux de recherche tant pour élaborer les films que pour les caractériser. Dans une première partie, la pulvérisation magnétron sous vide est décrite en vue de comprendre les relations entre les paramètres de dépôt (durée de dépôt, tension de polarisation des cibles, pression de travail, nature et proportion des gaz plasmagènes, etc.) et les propriétés des couches. L'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés des films constitue une tâche souvent difficile à identifier simplement. En effet, corréler les propriétés d'une couche obtenue à différentes échelles (nano, micro et macro) avec les paramètres de dépôt contrôlant un mode de germination et de croissance d'un flux d'atomes sur un substrat n'est pas aisé. Cependant, nous pouvons identifier une combinaison de paramètres permettant d'avoir un revêtement présentant les meilleures propriétés (adhérence, dureté, etc.) en adoptant une approche globale.

Tous les moyens techniques utilisés pour caractériser les propriétés physico-chimiques (composition chimique, microstructure), géométriques (morphologie, épaisseur, rugosité), mécaniques (adhérence, contraintes, dureté et module d'Young), et le comportement tribologique (frottement et usure), sont présentés dans la seconde partie de ce chapitre. Les détails des procédures d'acquisition, des paramètres des équipements et des conditions des tests complètent cette description. Ces techniques seront également détaillées dans les **annexes**.

Le chapitre III est consacré à l'étude expérimentale des propriétés physico-chimiques, géométriques mécaniques et du comportement tribologique des films binaires CrN et MoN et ternaires Cr-Mo-N. Ces revêtements ont été déposés sur des outils de coupe en WC-Co par pulvérisation RF dual magnétron en utilisant deux cibles (Mo et Cr) dans une atmosphère constituée d'Argon (Ar) et d'Azote (N₂). Une étude d'optimisation de l'adhérence des films sur leurs substrats a permis de faire une première sélection des paramètres de dépôt (pression de travail, ratio des gaz, vitesse de dépôt) les plus adaptés techniquement. Par la suite, les propriétés des couches ont systématiquement été analysées pour identifier l'effet de l'addition du Mo. Finalement, les meilleurs revêtements ont été réalisés sur des outils fabriqués en acier destinés au déchiquetage du bois à l'échelle industrielle.

Le chapitre IV est consacré à l'étude expérimentale des propriétés physico-chimiques, mécaniques et du comportement tribologique des films de Ti-W-C et Ti-W-C-N. Ces revêtements ont été déposés sur de l'acier XC100 par pulvérisation RF dual magnétron en utilisant deux cibles (Ti et WC). Une atmosphère constituée d'Argon (Ar) a été utilisée pour obtenir les films de Ti-W-C, et une atmosphère constituée d'Argon et d'Azote (Ar+N₂) a été utilisée pour obtenir les films de Ti-W-C-N.

L'étude de l'influence de la teneur en Titane sur l'adhérence et sur la résistance au frottement à sec n'a révélé aucune amélioration de ces deux propriétés. C'est pourquoi nous avons rajouté 10 % de Méthane (CH₄) dans les atmosphères respectives à chaque type de revêtements. Le but étant de les enrichir en Carbone.

Dans le **chapitre V**, les meilleurs revêtements que nous avons étudiés (CrN, MoN, Cr-Mo-N, Ti-W-C et Ti-W-C-N) en plus de ceux optimisés par nos collègues du LaBoMaP (Cr-Al-N, Cr-V-N, Cr-W-C et Cr-W-C-N [6,40–42]), ont été réalisés sur des outils « Canters » destinés à l'usinage du bois. Ces essais d'usinage ont été réalisés à l'échelle industrielle en collaboration avec FPInnovations (Québec) dans des conditions d'usinage difficiles (températures avoisinant les -25 °C). Ces essais ont permis de qualifier et de quantifier l'usure de ces outils « Canters » revêtus et non revêtus, et d'identifier une éventuelle amélioration de la résistance à l'usure et des durées de vie de ceux que nous avons revêtus.

Enfin, ce mémoire s'achève par des conclusions générales synthétisant les résultats importants que nous avons obtenus et par des perspectives proposées pour poursuivre ce travail de thèse.

Chapitre I. Etat de l'Art

Introduction

Ce chapitre est subdivisé en deux parties. Les causes et les conséquences de l'usure des outils de coupe sont présentées dans la première partie. Dans la deuxième, nous nous intéresserons aux revêtements durs en tant que solution de protection de la surface de l'outil afin de lutter contre l'usure, et par conséquent prolonger sa durée de vie. Nous présentons également les propriétés des films obtenus à base de CrN et de TiC dans le but de justifier notre choix d'étudier les revêtements de Cr-Mo-N, Ti-W-C et de Ti-W-C-N.

I. 1. Mécanismes d'usure et durée de vie des outils de coupe

Par définition, l'usure d'un outil coupant est la détérioration de sa partie active en déplacement relatif et en contact à la fois avec la pièce usinée et le copeau produit, avec ou sans lubrification, sous l'effet des sollicitations mécaniques, thermiques et physico-chimiques. Cette partie active de l'outil est définie en fonction de l'opération de coupe. Étudier l'usure des outils coupants est une démarche scientifique essentielle qui permet de comprendre les mécanismes de l'usure et de trouver ainsi les moyens permettant de réduire les altérations négatives au niveau de l'arête de coupe.

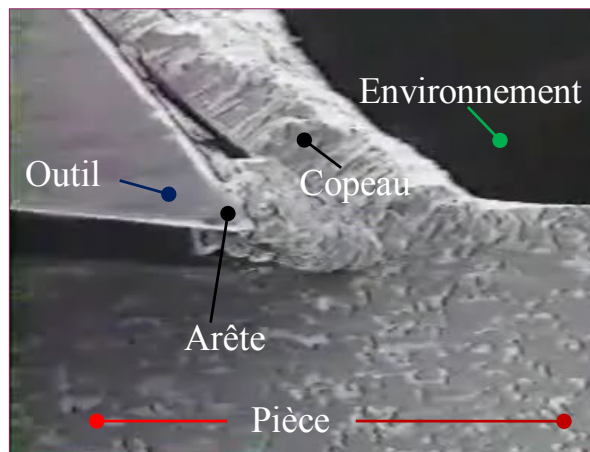


Figure 1. Zone de contact entre l'outil-pièce-copeau durant la coupe, imagerie par MEB

L'outil (**Figure 1**) est en contact, et avec la pièce à traiter, et avec le copeau provenant de cette pièce. Il y a alors [1,43] une grande surface de contact qui crée de forts phénomènes d'adhésion. Il y a également une forte charge mécanique appliquée sur l'outil à laquelle s'ajoute une charge cyclique due à la formation discontinue du copeau. Ceci provoque le développement de micro-craquelures dans l'outil, particulièrement dans les outils en céramiques. De fortes températures, jusqu'à 1100 °C, peuvent exister à l'interface outil-pièce ainsi que des gradients élevés de température dans l'outil lui-même et à sa surface. Ces températures vont favoriser les phénomènes de diffusion, surtout au niveau de l'interface outil-matière. Des déformations plastiques s'observent sur les zones de contact ainsi que des transferts de matière.

Il existe [44–46], selon le milieu et la température, différentes catégories d'usure : l'usure due au frottement entre des corps solides et l'usure due aux impacts et aux fluides. Il en résulte plusieurs phénomènes d'usure qui peuvent apparaître sur un outil de coupe :

- ✚ **usure par adhésion** : c'est une usure par arrachement mécanique de particules de l'outil, après formation de microsoudures favorisées par des pressions locales importantes et des températures élevées,
- ✚ **usure par abrasion** : elle est due à l'enlèvement de la matière sur l'outil par des constituants durs dans le matériau usiné. Elle est causée par le frottement et le glissement au niveau des diverses interfaces,
- ✚ **affaïssissement plastique** : il est dû aux efforts de coupe localement élevés. Il prend toute son importance lorsque les températures sont élevées,
- ✚ **usure par diffusion** : c'est le transfert de constituants chimiques de l'outil vers le copeau. La perte de certains constituants et les réactions provoquées par la diffusion affaiblissent la résistance mécanique de l'outil en surface,
- ✚ **usure par oxydation** : elle est générée lors du contact de l'outil avec l'air ou un lubrifiant, lors d'un contact chimique au niveau des molécules, ou encore lors d'un contact électrochimique au niveau des ions.

Il est connu que le type et la vitesse de l'usure [44–46], et par conséquent la durée de vie de l'outil [43], dépendent d'un certain nombre de facteurs, et notamment :

- ✚ la matière usinée : dureté, composition chimique, etc.,
- ✚ l'outil : matériau, géométrie, intégrité de surface, défauts, etc.,
- ✚ l'opération de coupe : tournage, fraisage, etc.,
- ✚ les conditions de coupe : vitesse de coupe, vitesse d'avance, lubrification, etc.,

Nous pouvons conclure alors que plusieurs types d'usure apparaissent durant la coupe sous l'effet de diverses sollicitations qui conduisent à la diminution de la durée de vie de l'outil. Dans ce cas, l'utilisateur se voit obligé soit de le changer, ce qui induit un arrêt machine coûteux, soit de réduire la vitesse de coupe afin de prolonger sa durée de vie, ce qui diminue la productivité.

La surface de l'outil est la partie la plus sollicitée durant l'opération de coupe car elle subit tout type de sollicitations : physico-chimiques, mécaniques et thermiques. Ces sollicitations se transmettent "progressivement" au cœur de l'outil. S'il faut protéger l'outil, il faut d'abord protéger sa surface qui constitue une première ligne de défense. Pour lutter contre l'usure, il est nécessaire de protéger la surface de l'outil, plus précisément les arêtes de coupe et les faces de dépouille et d'attaque, afin de prolonger la durée de vie de l'outil et par conséquent diminuer le coût de l'opération de coupe, et peut être avoir une meilleure qualité d'état de surface des produits finis. Actuellement, les traitements de surface sont largement utilisés pour atteindre ces objectifs, notamment la cémentation, la nitruration et les revêtements durs en couches minces. Ces derniers ont prouvé leur efficacité pour augmenter la durée de vie de l'outil tout en améliorant la qualité de la surface coupée ou usinée. C'est ce que nous allons détailler dans la partie suivante.

I. 2. Les revêtements anti-usure pour outils coupants

Le terme «revêtements» englobe un large spectre de matériaux, tels que les nitrures, les borures, et les carbures des métaux de transition, etc. Aujourd'hui, les revêtements anti-usure, dont l'épaisseur est généralement inférieure à 10 μm , sont utilisés de plus en plus dans le domaine de protection d'outils coupants. Les intérêts de leur emploi sont multiples :

- + protection contre l'usure et l'oxydation grâce à une bonne stabilité chimique,
- + diminution du coefficient de frottement et des efforts supportés par la pièce,
- + diminution du transfert de la chaleur vers le cœur de l'outil grâce à une stabilité thermique,
- + facilité et faible coût de fabrication possible à faible température,
- + possibilité de réaliser diverses combinaisons de matériaux,
- + possibilité de revêtir une large surface, etc [1,43,44,47].

Un revêtement en couches minces peut se classer selon différents critères. Selon sa composition, un revêtement est binaire s'il est constitué de deux éléments chimiques, ternaire s'il est constitué de trois éléments, etc. Selon sa structure, le revêtement se classifie comme suit [43,44,48]:

- + monocouche : composé d'une seule couche (ou film),
- + multicouches: composé de plusieurs couches,
- + super-réseaux (ou hétéro-structures): composé de plusieurs multicouches caractérisées par une faible épaisseur (nanocouches de 1 à 5 nm d'épaisseur), une faible période (3 à 10 nm), un module d'Young différent d'une période à une autre, un paramètre de maille identique et une épaisseur totale de 1 à 3 μm .

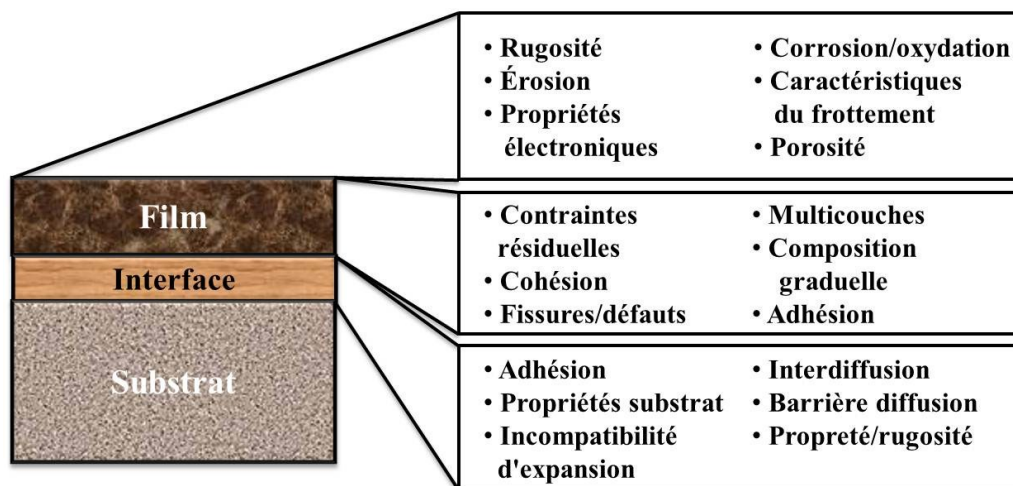


Figure 2. Propriétés d'un système de revêtement / substrat qui sont importantes dans la détermination de ses performances lors d'applications technologiques [48]

En pratique, il existe un certain nombre d'exigences (**Figure 2**) pour que le recouvrement d'un outil avec une couche mince soit utile pour lutter contre l'usure et conserver l'intégrité de l'ensemble en service. Le facteur économique est primordial : il faut que le gain engendré par le revêtement en termes d'usure soit suffisant pour justifier son emploi par rapport à l'outil non revêtu. Néanmoins, à ce jour, il est difficile de chiffrer le rendement d'un

revêtement à cause de l'absence d'études permettant de le faire et de la non disponibilité des rapports des industriels fabricants de revêtements pour des raisons de confidentialité.

I.2.1. Liaison chimique, structure cristalline et adhésion

Il existe plusieurs types de matériaux durs classés en trois catégories distinctes selon le type de lien chimique : les matériaux **métalliques** (borures, nitrures et carbures des métaux de transition), les matériaux **covalents** (borures, nitrures et carbures d'aluminium, de Silicium et de bore) et les **céramiques** (oxydes d'Aluminium, de Zirconium, de Titane et de Béryllium). Le **Tableau 1** montre l'influence de la nature des liaisons chimiques sur quelques propriétés des revêtements. L'observation des propriétés de chacun des groupes de matériaux durs montre que nous ne pouvons pas retrouver les propriétés optimales recherchées (adhérence, propriétés tribologiques et stabilité avec l'environnement) dans un seul de ces groupes. L'optimisation de la résistance à l'usure passe donc par la combinaison de chacun de ces groupes de matériaux ([44], page 551).

Propriété							
Type de liaison	Dureté	Fragilité	Stabilité thermique	Dilatation thermique	Adhérence substrat métallique	Point de fusion	Adaptabilité aux multicouches
Métallique	++	+	++	++	+++	+++	+++
Céramique	+	+++	+++	+++	++	+	++
Covalente	+++	++	+	+	+	++	+

Tableau 1. Influence de la nature de la liaison chimique sur les propriétés du revêtement [49,50]

(Faible amélioration +, forte amélioration ++, très forte amélioration +++)

Les liaisons chimiques entre les atomes constituant un matériau dépendent fortement de l'affinité chimique entre ces atomes (états électroniques, électronégativité, électropositivité, etc) et de la structure cristalline de ce matériau. Par exemple, pour former un composé à base de nitrures ou de carbures réfractaires des métaux de transition (Cr, Ti, Mo, W, etc.), la combinaison des éléments métalliques avec l'Azote ou le Carbone, doit respecter certaines règles.

Les nitrures réfractaires [33] peuvent être divisés en deux grandes catégories: les nitrures interstitiels et les nitrures covalents. Il existe trois caractéristiques atomiques générales et interdépendantes qui jouent un rôle essentiel dans la formation de nitrures:

- ✚ la différence d'électronégativité entre l'Azote et l'autre élément formant le nitrure,
- ✚ la taille des atomes respectifs,
- ✚ les caractéristiques de liaisons électroniques de ces atomes.

La liaison dans ces matériaux est très souvent essentiellement métallique mais peut être aussi de type covalent ou ionique. Contrairement aux nitrures covalents, les nitrures métalliques ne sont pas des composés interstitiels à cause des différences de taille et d'électronégativité atomique entre l'Azote et l'autre élément.

En outre, les carbures réfractaires [33] interstitiels et covalents ont un point de fusion élevé, supérieur à 1800 °C, et sont caractérisés par une bonne stabilité chimique. Les carbures intermédiaires ne satisfont pas l'une ou l'autre de ces deux caractéristiques donc ils ne peuvent être considérés comme réfractaires. Trois caractéristiques atomiques générales et interdépendantes jouent un rôle essentiel dans la formation de carbures:

- ✚ la différence d'électronégativité entre le Carbone et l'autre élément,
- ✚ la taille des atomes respectifs,
- ✚ les caractéristiques de liaison de ces atomes.

Hägg [29] a formulé une règle empirique à satisfaire pour former ces nitrures ou carbures réfractaires en prenant en considération le rayon atomique de l'élément métallique (R_{Me}) et celui de l'Azote ou du Carbone (R_x). Si le ratio (R_x / R_{Me}) est inférieur à 0.59, la combinaison de ces éléments produit un composé interstitiel dont la structure est simple : cubique simple, cubique centrée, cubique à faces centrées ou hexagonale simple, c'est le cas par exemple pour les films binaires de Cr-N, Mo-N, Ti-N, W-N, Ti-C et W-C (**Tableau 2**). Si le ratio est supérieur à 0.59, la structure du composé formé est difficile à identifier (complexe) [28,29], c'est le cas des revêtements de Cr-C par exemple (**Tableau 2**).

Elément	N	C	Cr	Mo	Ti	W
Rayon (nm)	0.073	0.076	0.126	0.138	0.147	0.137
R_N/R_{Me}	-	-	0.584	0.534	0.504	0.531
R_C/R_{Me}	-	-	0.609	0.556	0.526	0.553
Structure Me-N	-	-	simple			
Structure Me-C	-	-	complexe	simple		

Tableau 2. Ratios des rayons atomiques des éléments R_N/R_{Me} et R_C/R_{Me} ([51], page 33)

Les liaisons chimiques et les forces interfaciales d'un matériau déterminent une propriété très importante qui assure le « bon fonctionnement d'un revêtement » : c'est son adhérence sur son substrat. En effet, selon la définition de la norme ASTM (D907-70), l'adhérence est l'état dans lequel deux surfaces sont maintenues ensemble par des forces interfaciales de courte portée, qui peuvent consister par exemple en des forces de valence, forces de Van Der Waals, ou les deux [48]. L'adhésion est une propriété physico-chimique fondamentale liée aux liaisons atomiques, et plus précisément à l'énergie superficielle, alors que l'adhérence est une propriété mécanique pratique tenant compte des propriétés d'adhésion, des géométries et des comportements mécaniques du revêtement et du substrat, ainsi que des conditions de sollicitations du revêtement [52].

I.2.2. Propriétés thermiques

Il est nécessaire de mentionner que le choix majeur fait à l'élaboration d'un revêtement pour outils coupants est d'évacuer l'énergie calorifique (créée lors du frottement) par la pièce usinée et de réduire la dissipation thermique dans l'outil pour lui permettre de garantir ses propriétés mécaniques (diffusion, etc.). Le revêtement doit avoir une faible conductivité et diffusivité thermique lui permettant de jouer le rôle d'une barrière thermique au niveau de la surface de l'outil. Cette barrière thermique diminue le transfert de chaleur vers le cœur de l'outil et permet sa dissipation et son évacuation à la surface de coupe avec le copeau produit.

Ceci permet d'éviter les problèmes de diffusion qui provoquent l'appauvrissement en éléments chimiques de la surface, résultat du changement de la composition chimique (cas des aciers) [44].

Les outils sont fréquemment soumis à des variations de température au cours de leur service. Lors de ces changements de température, le substrat et le revêtement se dilatent. Si leurs coefficients de dilatation ne sont pas similaires, des contraintes thermiques apparaissent alors dans le revêtement. Kramer [53] a défini la contrainte due à la température comme suit :

$$\Delta\sigma_r = \frac{(\alpha_s - \alpha_r) \times \Delta T \times E_r}{1 - \nu_r}$$

Équation 1. Expression de la contrainte thermique dans un revêtement [53]

Avec :

$\Delta\sigma_r$ (GPa) : variation de contrainte dans le revêtement,

α_s ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) : coefficient de dilatation thermique du substrat,

α_r ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) : coefficient de dilatation thermique du revêtement,

ΔT ($^{\circ}\text{C}$) : variation de température,

E_r (GPa) : module d'Young du revêtement,

ν_r = coefficient de Poisson du revêtement.

Dans la plupart des cas de dépôts céramiques sur acier, le coefficient de dilatation thermique du revêtement est plus faible que celui du substrat. Il en résulte l'apparition de contraintes en traction dans le revêtement lorsque la température du système dépasse la température de dépôt. Ces contraintes favorisent l'apparition et la propagation de fissures tandis que les contraintes de compression l'empêchent. Un revêtement déposé sur acier ne devrait donc jamais être utilisé à une température supérieure à celle du dépôt, mais plutôt à une température légèrement inférieure pour maintenir des contraintes de compression [50]. Autrement, il sera nécessaire d'employer une couche intermédiaire (ou sous-couche) d'accrochage entre le film et son substrat pour assurer une meilleure adhérence.

I.2.3. Propriétés mécaniques

L'accrochage et la cohésion de la couche assurent la compatibilité de ses propriétés mécaniques avec un substrat. L'adhérence de la couche est un paramètre qui influence la résistance aux sollicitations mécaniques que l'ensemble film-outil subit au cours de l'usage. Le revêtement de l'outil peut se décomposer en trois parties comme suit (**Figure 2**) : une partie principale (couche), une interface et une partie externe (surface). Les caractéristiques de l'interface entre la couche et le substrat contrôlent le comportement de la couche durant le service. En effet, l'interface, lieu d'adhérence du revêtement sur son substrat, pilote la cohésion entre le substrat et le revêtement ainsi que des contraintes dues à la différence entre leurs coefficients de dilatation thermique. La partie principale, quant à elle, détermine la dureté, la raideur, les contraintes internes, la ténacité, la résistance à la rupture, la stabilité et la conductivité thermique. La partie externe, pour sa part, est responsable des interactions entre le revêtement et le milieu extérieur [44,50].

Dans la plupart des cas, la combinaison des propriétés recherchées amène à une contradiction. En effet, une forte adhérence au substrat signifie aussi que le revêtement aura une forte interaction avec les autres surfaces du système tribologique dont il fait partie (i.e. pièces

usinées). Le revêtement doit présenter une bonne inertie chimique afin d'éviter tout problème d'adhésion en surface. Par ailleurs, pour éviter les problèmes d'usure par adhésion, nous aurons tendance à utiliser une couche ayant un très faible coefficient de frottement. Cette couche doit présenter de préférence une structure amorphe car l'usure par fatigue ne concerne pas les matériaux non cristallisés [43].

Lorsqu'un système outil-revêtement supporte une charge (surtout durant une opération d'usinage), le revêtement ne doit pas se détacher de l'outil et les déformations de chacun doivent être similaires. Les déformations plastiques du substrat sont presque toujours fatales à l'intégrité du système. Une charge appliquée perpendiculairement à la surface et causant des déformations élastiques entraîne un accroissement de la contrainte dans le revêtement si celui-ci est plus rigide que le substrat. L'accroissement de la contrainte dans le revêtement est proportionnel au module d'Young du revêtement et pas du substrat. Le facteur de concentration de contraintes ainsi créé limite la charge pouvant être supportée par l'ensemble du système [54].

L'amélioration de la dureté d'un revêtement contribue à l'augmentation de sa résistance à l'usure due au frottement. De plus, si un revêtement dur ne se déforme pas plastiquement en service, il ne subit pas de point d'initiation de fissures ni de fractures dus au glissement. Ainsi, il n'y aura pas de débris d'usure par délamination (à condition qu'il n'y ait pas d'usure par fatigue qui intervienne) [50]. En revanche, l'augmentation de la dureté favorise l'initiation de fissures de fatigue en raison de la fragilité, accompagnant la dureté, à cause de la diminution de la ténacité du film [55]. Dans le cas de l'usure abrasive, l'augmentation de la dureté du matériau au-delà de la dureté de l'abrasif conduit à la réduction de l'usure qui chute drastiquement [46]. Dans un environnement d'usure abrasive, les valeurs de la dureté et de la ténacité du revêtement doivent donc être élevées.

Dans le cas de l'usure par glissement, la ductilité du revêtement permet de restreindre les sites d'initiation de fracture. De plus, il peut y avoir de grandes déformations dans un matériau ductile sans qu'il y ait création de débris d'usure. Les revêtements ne comportant qu'une seule phase sont préférables car la présence d'une seconde phase constitue souvent le site d'initiation de fissures [56].

Les revêtements métalliques, moins durs, sont très efficaces mais ils ne doivent pas être en contact avec des particules abrasives en raison de leur faible résistance à ce type d'usure. Dans le cas de l'érosion, ce type d'usure se compose principalement d'usure abrasive et de la délamination [57]. De plus, lorsque l'angle d'impact est grand, l'usure par impact entre en jeu. Pour contrer ce type d'usure, il faut donc une surface dure pour diminuer l'abrasion et une surface ductile pour empêcher la délamination. Ces deux types de surface étant contradictoires, il faut trouver un compromis [50].

Nous pouvons conclure que les propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques d'un revêtement déterminent la qualité de sa réponse lors du frottement avec un matériau donné dans des conditions données. Dans le cas d'un contact des outils de coupe avec le bois, l'usure de l'outil se produit à cause du caractère abrasif du bois, car ce matériau composite est dense, hétérogène et contient des substances chimiques souvent corrosives. En plus, les efforts de

coupe ne sont pas constants durant la coupe, du fait de la discontinuité du procédé. Au final, l'usure de l'outil se produit par divers phénomènes (microabrasion, microdéformation, microfissures, écaillage, oxydation, corrosion, etc), et c'est là où la notion de revêtements durs anti-usure trouve tout son intérêt pour la protection des outils coupants. Dans ce qui suit, nous présentons les principaux revêtements anti-usure.

Les nitrures et les carbures réfractaires [33] sont des matériaux durs et résistants à l'usure avec des points de fusion élevés, une bonne résistance aux sollicitations chimiques et sont chimiquement inertes. Ce sont des matériaux largement utilisés dans l'industrie pour diverses applications : outils de coupe, protection des surfaces etc.

Les nitrures et carbures réfractaires sont utilisés depuis plus de quarante ans en tant que revêtements durs pour outils coupants. Ils ont évolué des systèmes les plus simples comme les nitrures et oxydes, tels que TiN et Al_2O_3 déposés par les techniques CVD et PVD dans les années 1970, aux systèmes les plus complexes, tels que les nitrures d'alliages à hautes performances (comme Ti-Al-N employé aujourd'hui). Plus récemment, l'intérêt des technologies vertes a stimulé le développement de revêtements pour l'usinage à sec [1]. Parmi ces revêtements figurent les nitrures et carbures binaires (tels que TiN, CrN, WC, etc.), et les carbonitrures ternaires (tels que Ti-Al-N, Si-C-N, etc.). Les revêtements anti-usure en couches minces élaborés par PVD n'ont cessé d'être progressivement utilisés pour la protection des outils coupants destinés à l'usinage des matériaux métalliques. Dans ce qui suit, nous présentons les revêtements durs en tant que traitements de surface fiables et efficaces grâce à leurs propriétés remarquables pour lutter contre l'usure des outils coupants. Les principales propriétés des revêtements les plus étudiés et/ou utilisés en laboratoire et dans le secteur industriel sont également explicitées.

Les revêtements durs les plus utilisés dans les laboratoires et en industrie pour lutter contre l'usure des outils coupants sont principalement constitués à base de nitrures et/ou de carbures des métaux de transition (Cr, Ti, Mo, W, etc.). Chauhan [58] a sélectionné des revêtements durs en utilisant différents critères et de multiples approches : il a utilisé la technique de préférence par ordre de similarité de solution idéale et l'approche Ashby pour classer et sélectionner ces revêtements durs en tenant compte des propriétés du revêtement. Un compromis entre le ratio (H/E^*) et (H^3/E^{*2}) a été pris en compte pour déterminer le revêtement dur optimal. H étant la dureté du film, et E^* le module d'Young effectif du système film-substrat. Un revêtement avec un très haut degré de corrélation entre H et (H^3/E^{*2}) est un revêtement de meilleure résistance à l'usure.

Le **Tableau 3** regroupe la majorité des matériaux durs, certaines de leurs propriétés et leur classement selon Chauhan [58]. Cette classification hiérarchique technique est utilisée pour mieux analyser la liste des matériaux en fonction de leurs propriétés physiques et comportements mécaniques, et peut être ainsi utilisée comme une référence rapide par les concepteurs et les ingénieurs. D'après Chauhan [58], le diamant (C) est le meilleur revêtement parmi les matériaux sélectionnés car il est classé au rang numéro 1, suivi de BN, B_4C et Si_3N_4 . Ces matériaux constituent le groupe de revêtements covalents les mieux classés.

Matériaux		Densité	α	Point de fusion	Dureté (H)		Module d'Young (E)		H ³ /E* ²		Classement
		(g/cm ³)	($\times 10^{-6}$ K ⁻¹)	(°C)	(kN/mm ²)	(GPa)	(kN/mm ²)	(GPa)	(.10 ³ kN/mm ²)	(GPa)	
C	covalent	3.52	1	3800	8000	100	910	1050	618	0.91	1
BN		-	1.2	-	5000	-	660	-	287	-	2
B ₄ C		2.52	4.5	2450	3500	40	441	441	220	0.33	3
Si ₃ N ₄		-	2.5	-	1720	-	210	-	115	-	4
VC	-	5.41	7.3	2648	2900	29	430	430	132	0.13	5
SiB ₆		2.43	5.4	1900	2300	23	330	330	112	0.11	6
LaB ₆		-	6.4	-	2530	-	400	-	101	-	7
ZrC		6.63	7.2	3445	2560	25.6	400	400	105	0.11	8
SiC		3.22	5.3	2760	2600	26	480	480	76	0.08	9
TiC		4.93	8.3	3067	2800	28	470	470	99	0.10	10
TiB ₂		4.5	7.8	3225	3000	30	560	560	86	0.09	11
B		2.34	8.3	2100	2700	35	490	470	82	0.19	12
WC	composé	15.72	3.85	2776	2350	23.5	720	720	25	0.02	13
CrN	composé	6.12	2.3	1050	1100	11	400	400	8	0.09	14
ZrB ₂	-	6.11	5.9	3245	2300	23	540	540	42	0.04	15
NbB ₂		-	8	-	2600	-	630	-	44	-	16
Al ₂ O ₃	ionique	3.98	8.4	2047	2100	21	400	400	58	0.06	17
W ₂ B ₅	-	-	7.8	-	2700	-	770	-	33	-	18
VB ₂		5.05	7.6	2750	2150	21.5	510	510	38	0.04	19
Cr ₃ C ₂		6.68	11.7	1810	2150	21.5	400	400	62	0.06	20
AlN	covalent	3.26	5.7	2250	1230	12.3	350	350	15	0.02	21
ZrO ₂	ionique	5.76	11	2677	1200	12	190	190	48	0.05	22
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
CrB ₂	-	5.58	10.5	2188	2250	22.5	540	540	39	0.04	27
ZrN		7.32	7.2	2982	1600	16	510	510	16	0.02	28
TiO ₂	ionique	4.25	9	1867	1100	11	205	205	32	0.03	29
TaC	composé	14.48	7.1	3985	1550	15.5	560	560	12	0.01	30
TiN	composé	5.4	9.4	2950	2100	21	590	590	27	0.03	31
Mo ₂ C	-	9.18	8.05	2517	1660	16.6	540	540	16	0.02	32
BeO		-	9	-	1500	-	390	-	22	-	33
VN		6.11	9.2	2177	1560	15.6	460	460	18	0.02	34
WC-6Co		-	5-40	-	1500	-	-	640	-	-	-
HSS		-	12-15	-	800 - 1000	-	-	250	-	-	-

Tableau 3. Matériaux durs et leurs propriétés [44,48,58,59]

Les matériaux de rang allant de 5 à 8, à l'exception de SiB₆, sont des revêtements métalliques covalents. Ils constituent le second meilleur choix de revêtements durs surtout dans le cas où

l'emploi de revêtements covalents est soumis à un cahier des charges complexe. Le groupe des matériaux de rang allant de 9 à 12, comprend un mélange de deux revêtements covalents (SiC et B) ainsi que deux matériaux métalliques. Il constitue un troisième choix de revêtements durs pour des applications exigeant des performances moyennes. Ces trois groupes hautement classés ne comprennent que des matériaux métalliques et covalents dont les propriétés sont très proches, avec une prédominance du groupe des matériaux covalents.

Les revêtements céramiques (ioniques) ont des performances relativement inférieures [58]. Certes les films covalents sont globalement de meilleurs revêtements de surface durs classés devant les revêtements céramiques (ioniques), cependant, leur adhérence sur des outils relativement moins durs (tels que HSS, WC-Co) est de mauvaise qualité. De plus, leur densité, stabilité thermique, et leur adaptabilité aux multicouches sont très faibles à cause de la différence entre leur état de contraintes internes initial et à haute température (**Tableau 3**). En outre, le caractère très dur rend le revêtement fragile à cause de sa faible ténacité [46,55]. Il est donc important de trouver une combinaison de matériaux permettant d'obtenir un matériau présentant de bonnes propriétés anti-usure, mais cette tâche n'est pas aisée à réaliser.

Nous pouvons conclure que la dureté seule ne permet pas de définir la résistance à l'usure d'un revêtement. Par exemple, bien qu'il occupe le 31^{ième} rang, le revêtement TiN a été utilisé pour revêtir des outils coupants dans le but de lutter contre l'usure en raison de ses propriétés remarquables, et ce depuis de nombreuses années. En effet, sa densité et son coefficient de dilatation thermique sont plus élevés que C, BN, B₄C et Si₃N₄. Ce revêtement a évolué par l'addition du Carbone et/ou d'aluminium pour améliorer davantage sa résistance à l'usure.

Afin d'améliorer encore leurs caractéristiques tribologiques, la tendance actuelle est de combiner ces revêtements en structures multicouches ou en super réseaux. En effet, l'augmentation du nombre d'interfaces empêche la migration des dislocations, ce qui conduit à l'augmentation de la dureté, mais induit également des problèmes d'adhérence en raison des différences entre les états de contraintes internes entre les couches.

Par exemple, le système multicouches TiN/CrN présente non seulement de meilleures propriétés mécaniques, mais également une stabilité thermique plus élevée que celle des monocouches de TiN, CrN et Ti-Al-N [60–63]. En 2003, une attention particulière a été portée aux super-réseaux (métaux ou nitrures) avec une période de quelques nanomètres. Par exemple, le coefficient de frottement d'un super-réseau TiN/CrN en contact avec du carbure de Tungstène est de l'ordre de 0.75 à 0.95 [63]. Ces valeurs sont plus faibles que celles correspondant au TiN commercialisé (1.0 - 1.2). Par ailleurs, avec une dureté maximale de 35.4 GPa, il a été démontré que l'usure du super-réseau TiN/CrN diminue de 9 % par rapport au TiN. Cependant, des problèmes de compatibilité des propriétés des différentes couches nanométriques limitent leur utilisation [63].

Le revêtement CrN (14^{ième} rang, **Tableau 3**) est couramment utilisé pour les applications en usinage [7,11,12,64]. Grâce à sa dureté de 18 GPa, sa bonne adhérence sur les outils en acier et en carbure de Tungstène, son faible coefficient de frottement et à sa stabilité thermique

jusqu'à 600 °C (**Tableau 4**), ce revêtement a permis de prolonger la durée de vie des outils coupants de plus de 30 % [13,61]. Cette amélioration est due aussi à la formation d'oxydes de Chrome à haute température connus pour être durs et résistants [7,15,16]. Par exemple, Nouveau [4] a réalisé des essais de défonçage de panneaux de fibres de bois de moyenne densité (MDF) en utilisant des outils en carbures revêtus CrN. Les résultats montrent une amélioration de la durée de vie de ces outils d'un facteur de 4 par rapport à celle d'outils non revêtus.

En outre, le **revêtement MoN** est caractérisé par une dureté et un module d'élasticité légèrement plus importants que le film de CrN (**Tableau 4**). Le coefficient de frottement de ce film contre de l'acier est relativement faible d'environ 0.15 [65] grâce à la formation des oxydes de Molybdène à haute température, ce qui permet de réduire le frottement [15,19,20]. Ce film adhère bien aux substrats d'acier en raison de la solubilité du Molybdène dans les alliages ferreux [18,19]. Il est caractérisé également par sa faible solubilité dans les alliages non ferreux [66]. Il a été reporté dans la littérature que le système Mo-N présente plusieurs phases stables, telles que δ -MoN (hexagonale), γ -Mo₂N (CFC), et les phases Mo₂N (quadratique) dont les paramètres de maille sont très similaires [65–82]. La phase cubique (B1 MoN) ne peut pas être obtenue à des conditions d'équilibre thermodynamique. La phase MoN cubique métastable peut être stabilisée en la dopant avec d'autres éléments chimiques tels que Cr, Nb, etc ([82], page 70). La phase la plus recherchée est celle de MoN (CFC, Mo occupe les sites CFC, et N occupe 50 % des positions octaédriques) présentant de meilleures propriétés mécaniques.

Plusieurs chercheurs ont également démontré que l'addition d'un élément chimique au système Cr-N (tels que Al, Si, C) permet d'améliorer ses caractéristiques mécaniques et sa résistance à l'usure [11,83–87]. Hones et *al.*, [8] ont démontré que l'addition du Tungstène (W), ou du Titane (Ti) ou encore du Molybdène (Mo) améliore la dureté et réduit le coefficient de frottement du film de CrN. Chim et *al.*, [83], Mo et *al.*, [88] et Benlatreche et *al.*, [87] ont démontré que les films de Cr-Al-N présentent une meilleure résistance à l'oxydation et à l'écaillage. Une fois oxydés à une température supérieure à 650 °C, ces films résistent mieux à l'usure abrasive et au frottement en raison de leur bonne stabilité thermique à cette température. Par conséquent, l'association du Cr, Mo et N peut donner naissance à un nouveau revêtement ternaire Cr-Mo-N présentant de meilleures propriétés anti-usure que les dépôts binaires de CrN et MoN pour des applications à haute température [8,23,84,87].

Notre choix s'est orienté vers le Molybdène (Mo) car c'est un élément d'addition permettant le durcissement des alliages métalliques et la formation de films passifs pour lutter contre la corrosion chimique [21] tout comme l'Azote et le Chrome. Grâce aux propriétés intéressantes de ce matériau réfractaire (température de fusion de 2620 °C, coefficient d'expansion thermique de $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, etc.) ([33], pages 103-104), nous espérons améliorer les propriétés du film de CrN.

Choi et *al.*, [84] et Gu et *al.*, [89] ont démontré que l'addition du Mo dans le film de CrN permettait d'améliorer sa dureté de 18 à 24 GPa [84], de réduire son coefficient de frottement

(contre une bille en acier) de 0.49 à 0.37 [84] et le volume d'usure associé. Ces améliorations sont davantage visibles dans le **Tableau 4**, où nous constatons que l'addition du Mo dans le film de CrN modifie l'ensemble des propriétés de ce système : l'adhérence, la dureté, le module d'élasticité, le coefficient de frottement et le volume d'usure. Cependant, le revêtement ternaire de Cr-Mo-N reste à ce jour peu étudié en vue des applications en usinage bois ou métal.

De ce fait, dans la présente étude, nous allons démontrer l'amélioration de certaines des propriétés des couches de CrN par l'addition de Mo. Pour cela, nous avons élaboré des films binaires (CrN, MoN) et ternaires (Cr-Mo-N) sur des outils de coupe en WC-Co, sur de l'acier faiblement allié et sur des substrats de Silicium par pulvérisation RF dual magnétron. Leurs propriétés ont été systématiquement étudiées et comparées dans le but d'identifier l'effet d'addition du Mo sur la résistance à l'usure du système Cr-N. Ces revêtements ternaires de Cr-Mo-N ont également été testés en usinage bois à l'échelle industrielle dans le but de démontrer leur faisabilité pour améliorer la durée de vie des outils coupants.

En plus de ces nitrures de métaux de transition (CrN, MoN et Cr-Mo-N), les carbures des métaux de transition (tels que le Ti, W, Cr, etc.) [28] ont été largement étudiés durant les dernières décennies pour diverses applications, et notamment l'amélioration de la résistance à l'usure et à la corrosion, ou encore la réduction du frottement des outils coupants. Ces matériaux sont souvent déposés par dépôt physique ou chimique en phase vapeur à faible température, et leurs propriétés sont différentes d'une étude à l'autre.

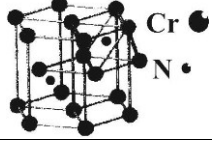
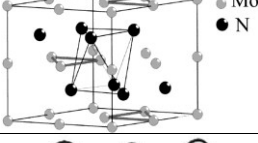
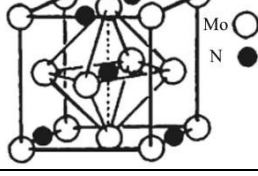
Dépôts	Structure	Paramètre de maille (nm)	Structure cristalline	α ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	Références	Adhérence (L_{C2} (N))	Dureté (GPa)	Module d'Young (GPa)	Coefficient de frottement	Résistance à l'usure
						1/sur acier 2/ sur WC-Co				
CrN	CFC (NaCl)	$a = 0.413\text{--}0.415$		2.3 (20-850 $^{\circ}\text{C}$) 7.5 (850-1040 $^{\circ}\text{C}$)	[4,8,23,89,90]	1/ 70 2/ 27-40 [4,44,48,58,59]	18 [9,24,84]	185 [9] 400 [4,44,48,58,59]	0.5 [23] 0.6 [84]	+ [84,89]
Cr ₂ N	Hexagonale	$a = 0.4448\text{--}0.4483$ $c = 0.4438$		9.41 (20-1100 $^{\circ}\text{C}$)		1/ 40 – 50 [9] 1/ 27 [15] 2/ 40	26 [9]	360 [9]	°	+
δ -MoN	Hexagonale (P6 ₃ /mc P3m1)	$a = 0.5739\text{--}0.862$ $c = 0.5617\text{--}0.750$		6.7 [91,92,93]	[55-73]	1/22 [15]	22 [9] 25 [94]	420 [9]	0.15 [65]	++ [65]
γ -Mo ₂ N	CFC (NaCl, Fm3m)	$a = 0.4163$				°	29 [9]	365 [9]	°	++
β -Mo ₂ N _{0.78}	Quadratique (I41/amd)	$a = 0.4210$ $c = 0.8060$	°				°	310 [9]		
Cr-Mo-N	°	°	CrN+Mo ₂ N CrN+ γ -Mo ₂ N	°	[23,89]	1/100 N[89]	25 [89] 34 [23,84]	325 [89]	0.5 [23] 0.35 [84]	+++ [84,89]

Tableau 4. Propriétés des revêtements de CrN, MoN et de Cr-Mo-N

En général, les carbures des métaux de transition cristallisent dans l'une des structures simples (CS, CC, CFC, hc) (**Tableau 2, Tableau 5**). Le Titane (Ti) et le Tungstène (W) ont une forte affinité chimique avec le Carbone (C). Cette affinité se traduit par des liaisons fortes de type métallique entre ces matériaux et le Carbone, c'est pourquoi le **carbure de Titane (TiC)** et le **carbure de Tungstène (WC)** sont les revêtements les plus étudiés dans la littérature (1084 et 886 articles respectivement, données Scopus, janvier 2013) [28].

		Affinité du carbone											Type de carbure					Structure						
		A Forte											Covalent					Simple						
		A Faible											Saline					Complexe						
													Métallique					Uniquement sous des conditions extrêmes						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18							
1	H												B	C	N	O	F	He						
2	Li	Be																						
3	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar							
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						

Tableau 5. Tableau périodique, où figurent les différents groupes de carbures des métaux de transition [28]

En effet, le carbure de Titane (TiC) est un matériau qui a été largement étudié pour les applications en mécanique [25–27]. Il est produit industriellement à grande échelle sous la forme de poudres, de formes moulées, et de couches minces. Ce matériau est l'un des carbures interstitiels de Titane les plus stables [28]. Son point de fusion est plus élevé comparé à celui des autres composés [3,33]. Le TiC est essentiellement composé de phases non stœchiométriques, ce qui explique les différences importantes des propriétés de ce matériau citées dans la littérature. La structure du film TiC stœchiométrique est du type NaCl et l'ensemble des sites octaédriques est occupé par le Carbone.

Le diagramme de phases du système Ti-C (**Figure 3**) révèle l'existence d'une gamme de compositions thermodynamiquement stables (jusqu'à 1200 °C) à partir du composé $\text{TiC}_{0.4}$ jusqu'au composé $\text{TiC}_{0.97}$ [28]. Le paramètre de maille de ce composé varie en fonction de sa composition chimique, et le maximum de ce paramètre apparaît pour un ratio des pourcentages atomiques (C/Ti) de 0.85 ([33], page 41-42). Martínez-Martínez et al., [95] ont étudié ce revêtement nanocomposite de TiC. Ils ont démontré que les propriétés mécaniques et le comportement tribologique de ce revêtement dépendent fortement de sa composition. En effet, avec la teneur en C, sa dureté et son module d'Young augmentent, respectivement de 15 et 200 GPa (pour 50 % at., de C) à 27 et 250 GPa (pour 65 % at., de C) [95], alors que le coefficient de frottement de ce film diminue de 0.25 à 0.10 [95,96].

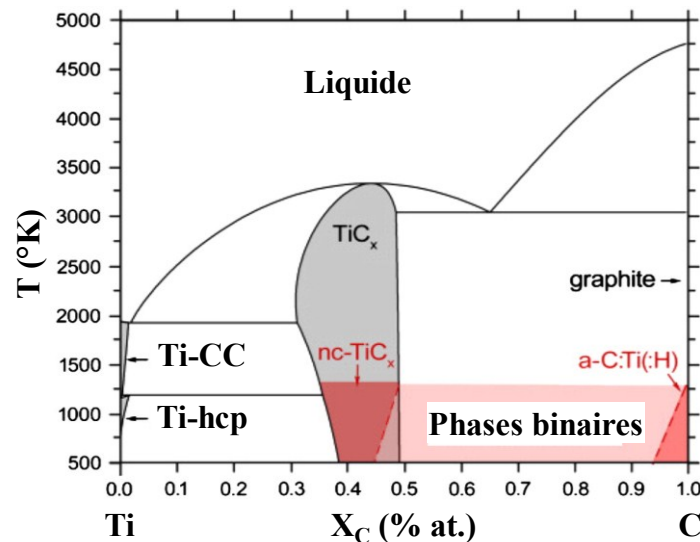


Figure 3. Diagramme de phases du système Ti-C [28]

En outre, le composé WC est un matériau très intéressant aux vues de ses propriétés pour diverses applications [3,32]. En raison de son caractère métallique, le carbure de Tungstène (WC) a la conductivité thermique la plus élevée de tous les carbures de métaux de transition. Il peut donc être considéré comme un excellent conducteur thermique ce qui constitue une limite quant à son utilisation en tant que barrière thermique. Le composé WC est chimiquement stable et a une bonne résistance chimique. Les carbures de Tungstène (W_2C et WC) figurent parmi les carbures durs, avec un point de fusion de 2770 °C pour WC et 2780 °C pour W_2C . Le WC est un conducteur électrique efficace, mais le W_2C l'est moins. Il existe deux phases de WC, l'hexagonale, α -WC, et la phase cubique à haute température, β -WC dont la structure est de type NaCl. Ce revêtement appartient au groupe de matériaux dans lequel les atomes de Carbone occupent les sites interstitiels de leurs mailles. Le carbure de Tungstène se comporte comme le Tungstène non allié, et résiste aux attaques chimiques. Cependant, lorsqu'il est exposé à l'air, il s'oxyde ce qui conduit à une amélioration de ses propriétés mécaniques. Lorsqu'il est exposé à l'eau, le carbure de Tungstène subit une oxydation continue et une dissolution. L'oxydation de la surface de ce matériau progresse de manière préférentielle sur des sites où les espèces oxydées existent déjà, et conduit à une oxydation simultanée du Tungstène et du Carbone [33].

Plusieurs études sur l'addition d'un troisième élément au TiC pour améliorer ses propriétés ont été réalisées. Selon Jansson [28], il existe cinq possibilités différentes pour que l'incorporation d'un troisième élément dans un matériau à base de carbure d'un métal de transition conduise à la formation d'un carbure solide. L'élément d'addition doit s'incorporer:

- ✚ dans une phase de carbure séparée des autres phases : pertinent pour les éléments ayant une grande affinité pour le Carbone, tels que le Ti, W, Zr, Hf, V, etc (Tableau 5),
- ✚ dans une phase binaire d'un carbure de métal de transition, c'est-à-dire une phase intermétallique : pertinent pour les éléments ayant une faible affinité pour le Carbone (Si, Fe, etc.), qui peuvent former des phases binaires avec le métal de transition primaire,

- ✚ dans une phase élémentaire séparée des autres phases : pertinent pour le carbure de faible probabilité de formation en l'absence de phases binaires avec le métal de transition,
- ✚ dans une phase d'un carbure ternaire (souvent complexe),
- ✚ dans une solution solide présente dans l'une des phases du système binaire.

L'addition d'un troisième élément pour former un carbure par PVD à de faibles températures conduit à la formation d'un composé hors équilibre qu'on ne peut pas prédire à l'avance.

Shikama *et al.*, [30] ont étudié des films de Ti-V-C à 500 °C et ont constaté que ces films ternaires ont été exposés à des forces de fracture plus élevées que les films binaires de TiC. Knotek et Barimani [31] ont étudié des films binaires de Ti-Zr-C et ont constaté la décomposition du film recuit à 1000 °C à cause de l'augmentation des contraintes internes et de l'oxydation du film. Ils ont également montré que la résistance à l'usure du revêtement était médiocre. Jansson [28] a reporté que l'ajout de Cr dans le film de TiC induit une cristallisation rapide du film amorphe et ce même à faibles teneurs en Cr (~ 15 % at.). La structure de ces films est de type NaCl. La taille des grains diminue avec l'augmentation de la quantité de Cr. En conséquence, l'addition de Cr dans le TiC peut conduire à la formation de films plus ou moins durs suivant la composition chimique du revêtement [28].

L'addition du Tungstène (W) au film de TiC conduit à la formation du composé $Ti_xW_yC_z$. Ce composé est principalement utilisé dans l'amélioration de la résistance à l'usure des aciers et des alliages d'aluminium, pour revêtir les outils coupants fabriqués à base de carbures non frittés, pour l'usinage des métaux durs. L'addition du Tungstène améliore les caractéristiques du film de TiC grâce à la forte affinité chimique de cet élément avec le Carbone (**Tableau 5**). De plus, le W est un élément caractérisé par sa masse volumique importante (19.3 g/cm³), vu son point de fusion élevé de 3410 °C, son faible coefficient d'expansion thermique ($4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ pour $T > 1650$ °C) et sa résistance à la traction ([29], page 113). Ces caractéristiques peuvent contribuer à la densification et à l'amélioration des propriétés thermiques du film de TiC. La formation d'oxydes de Tungstène (WO_3 , β -oxyde ($W_{20}O_{58}$), γ -oxyde ($W_{18}O_{49}$), et δ -oxyde (WO_2)), contribue à l'amélioration de la résistance au frottement et aux attaques acides de ce composé [33].

L'addition du W dans le film de TiC conduit à la formation d'une solution solide de Ti-W-C ou à la formation de phases de TiC et WC. Le diagramme de phase **TiC-WC** est présenté dans la **Figure 4** [34,97]. Le TiC peut dissoudre une quantité de WC en fonction de la température. La solubilité du WC dans la maille de TiC est d'environ 50 % mass., jusqu'à une température de 1800 °C, de 60 % mass. à 2000 °C, et atteint 90 % mass., vers 2400 °C. Dans ce système, avant 50 % mass. de WC, le composé formé est une solution solide de (Ti,W) C. Au-delà de cette teneur, des cristaux de WC précipitent durant le refroidissement depuis la température de fabrication du composé, ce qui conduit à considérer le Ti-W-C comme un mélange de cristaux de TiC et WC ou un composite céramique / céramique. La quantité de WC définit la densité et la nature de la matrice du composite (Ti,W) C formé [33,34].

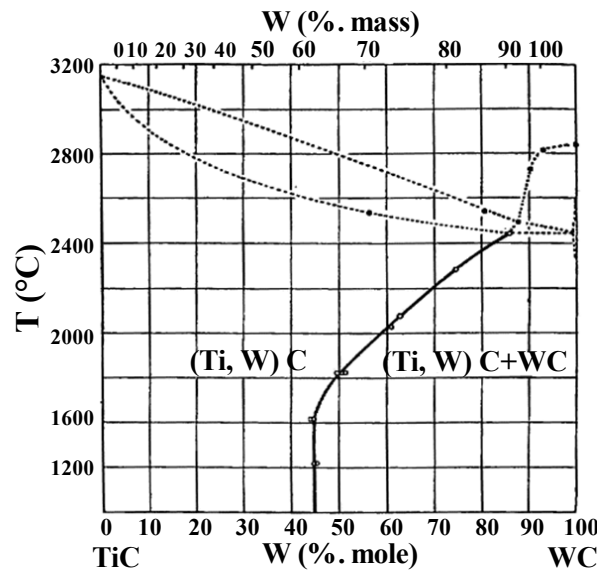


Figure 4. Diagramme de phases du système TiC/WC [97]

Par rapport au carbure binaire de TiC, la teneur du Tungstène dans le film ternaire de Ti-W-C peut être contrôlée pour obtenir une densité élevée [97]. Selon le diagramme de phase du système Ti-W-C (**Figure 5**), nous constatons que ce matériau se compose de plusieurs phases telles que W_2C , TiC et (Ti,W) C. L'apparition de l'une ou plusieurs de ces phases dépend des teneurs de Ti, W et C et des ratios Ti/Cr et W/Cr. Aussi, nous constatons que les phases ternaires peuvent exister en même temps que les phases binaires. En effet, dans la région A, nous notons la formation de la phase binaire de W_2C en plus de la phase ternaire de TiWC. Ces deux phases apparaissent également dans la région B, en plus de la phase de TiC [36]. Plus la teneur en C est importante, plus les phases binaires de W_2C et de TiC se forment en complément de la phase ternaire Ti-W-C. Étant donné que l'enthalpie libre de formation de la phase W_2C (ΔG (à 25 °C) = -37.7 kJ/g ([33] page 114)) est plus faible que celle de TiC (ΔG (à 25 °C) = -84.6 kJ/g), [33] page 71) la phase W_2C apparaît bien avant TiC avec la teneur en Carbone.

Saidi et *al.*, [34] ont produit du (Ti,W) C par combustion électrothermique. Ils ont démontré que les propriétés de ce composé dépendent fortement du ratio des pourcentages atomiques du Tungstène et du Titane (W/Ti). L'incorporation du W dans la matrice de TiC se fait par substitution car le rayon de l'atome de Tungstène (0.137 nm) est légèrement plus faible que celui de l'atome de Titane (0.147 nm), ce qui conduit à la diminution du paramètre de la nouvelle maille. La teneur en Carbone agit aussi directement sur la qualité du matériau car si sa teneur est insuffisante, des atomes de Ti et de W ne vont pas se combiner, ce qui donnera naissance à une hétérogénéité de la microstructure du composé (Ti,W) C [34]. Li et *al.*, [35] ont également étudié ce matériau. Ils ont montré qu'il est composé des phases de TiC, WC, W_2C , W et (W,Ti) C.

Jung et *al.*, [36] ont également montré que l'existence de ces phases dans le film de Ti-W-C, dépend de sa composition chimique, et conduit à des variations importantes de la dureté du matériau. En effet, si c'est la phase de W_2C ou celle de Ti-W-C qui domine, la dureté du film est d'environ 12 GPa. En revanche, si la phase TiC domine, la dureté du film augmente pour atteindre 20 GPa. Kwon et *al.*, [98] ont étudié l'effet de la teneur de WC ajoutée au cermet de

Ti(C,N)-Ni sur leurs microstructure et performance de coupe. Le matériau contenant 15 % mass., de WC a montré la plus longue durée de vie en tournage d'acier AISI45.

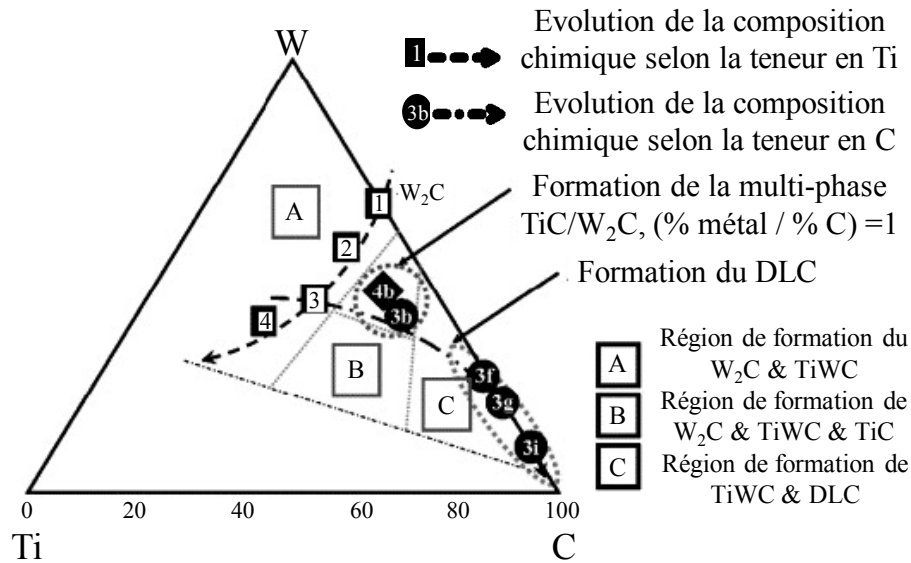


Figure 5. Diagramme de phases du composé Ti-W-C [36]

Si l'ajout de Tungstène permet alors d'améliorer les propriétés mécaniques du revêtement de TiC, l'addition de N dans ce matériau conduit à son tour à l'amélioration de ses propriétés grâce à la solubilité de l'Azote dans la maille. En effet, les atomes d'Azote combleront les sites de Carbone non occupés pour former le **carbonitrure de Titane (Ti-C-N)** [28,37]. Ce matériau est souvent étudié en tant que matériau massif (cermet) pour la fabrication des outils coupants [98–100]. Sous forme de couche mince, il est constitué des deux phases de TiN et de TiC mais il peut également être constitué d'une solution solide de phases hors équilibre [101]. Su et *al.*, [38] ont démontré que le film de Ti-C-N est résistant à l'usure abrasive et à l'oxydation jusqu'à une température d'environ 800 °C. Au-delà de cette température, le Ti-C-N s'oxyde donnant naissance à l'oxyde de Titane (TiO_2) qui fragilise le revêtement.

Shan et *al.*, [39] ont démontré également que la résistance au frottement de ce revêtement contre une bille en acier était meilleure que celle du film de TiN, grâce à sa dureté plus élevée et à la présence du Carbone dans le film. Cependant, ils ont démontré que le film de TiC présente une dureté (21 GPa) et un module d'Young (133 GPa) plus importants comparé au film de Ti-C-N (dureté et module d'Young de 13 et 96 GPa, respectivement). Cette différence peut être expliquée par l'état hors équilibre des phases constituant ce film ternaire de Ti-C-N. Cavaleiro et *al.*, [102] ont trouvé des duretés plus élevées de 52 GPa pour ce matériau, et une charge critique maximale (L_{C2}) (obtenue par Scratch-test) d'environ 70 N preuve de la bonne adhérence de ce revêtement sur son substrat en acier rapide.

Le **Tableau 6** récapitule les propriétés des revêtements de TiN, TiC, WC, Ti-C-N et Ti-W-C. En conclusion, nous pouvons dire que cette partie de notre étude bibliographique a permis de démontrer l'amélioration des propriétés du film de TiC par l'addition du Tungstène. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à ce matériau ternaire. L'addition de l'Azote en plus du Tungstène pour former le film quaternaire Ti-W-C-N nous a aussi semblé intéressante à

étudier. Les travaux de recherche portant sur l'étude et l'application des films de Ti-W-C et Ti-W-C-N sont peu nombreux ; c'est pourquoi nous avons déposé des films de Ti-W-C et Ti-W-C-N par pulvérisation magnétron dans le but d'étudier leurs propriétés physico-chimiques, microstructurales et mécaniques, et leur comportement tribologique. Les films optimaux ont été testés en usinage bois à l'échelle industrielle, tout comme pour les films de CrN, MoN et Cr-Mo-N. Le but étant de démontrer l'amélioration de la durée de vie des outils coupants grâce aux propriétés de ces revêtements optimaux.

Revêtement ➔	TiN	TiC	WC		Références	Ti-C-N	Ti-W-C
Propriété							
Densité (g/cm ³)	5.40	4.91	15.80		[33]	◦	◦
Point de fusion (°C)	2950	3067	2870			◦	◦
α (×10 ⁻⁶ /°C) à 20 °C	9.3	7.4 [33,103]	5.2 - 7.3			7 – 7.6 [103]	7.8 [104]
Température d'oxydation (°C)	500 - 800					500 - 800	
Structure cristalline	CFC, NaCl, a = 4.24	CFC, NaCl, Fm3m, a= 0.432	W ₂ C	hexagonal a= 0.300, c=0.4735 , P3m1, hP3		CFC [39]	Cubique, a=4.34 [104,105]
			α-WC	hexagonal, a= 0.2907, c= 0.2837 P6m2, hP2			
			β-WC				
HV (GPa)	18 – 21	28-35 12 – 17 [36]	W ₂ C	12 [36]		13 [39] 30 [102]	12 - 19 [36] 28 -32 [106] 30 [102,107]
			WC	22 – 40			
E (GPa)	251	410-510	620-720		[3]	96 [39]	245 [104]
Coefficient de frottement (contre acier)	0.5–0.7	0.1 – 0.5 [95]	0.3 – 0.6			0.4 – 0.8 [39]	0.11–0.25 [3]
Usure abrasive	+	++	+			+++ [3,39,108]	++
Corrosion	++	++	◦			+ [3,39]	◦
Applications	- Tournage des alliages de fer et de Carbone - Coupe, fraisage et perçage de superalliages et aciers inoxydables		- Les équipements d'extrusion - Pompes - Moules et matrices pour former les céramiques		[3,28]	Découpe	- Usinage des aciers - Usinage des alliages d'aluminium - Usinage des métaux durs

Tableau 6. Propriétés et performances des revêtements PVD commerciaux de TiN, TiC, WC, Ti-C-N et Ti-W-C

(Excellent +++, bon ++, raisonnable +, mauvais –, pas d'information de disponible °)

Chapitre II. Techniques expérimentales

Dans ce deuxième chapitre, nous présentons la technique d'élaboration des revêtements étudiés lors de cette thèse : la pulvérisation cathodique magnétron. Nous présentons également les techniques de caractérisation que nous avons utilisées pour déterminer leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques, ainsi que les essais tribologiques que nous avons réalisés. Ces travaux d'élaboration et de caractérisation ont été menés au sein des laboratoires : LaBoMaP (Arts et Métiers ParisTech Cluny), MSMP (Arts et Métiers ParisTech Aix et Lille), ICB (Université de Bourgogne) et en collaboration avec le Département de Physique de l'Université en Alabama de Birmingham (UAB-USA).

II.1. Dépôt des films par pulvérisation cathodique magnétron

Tous les films que nous avons étudiés ont été élaborés par pulvérisation magnétron cathodique sous vide (**Annexe 1**). Le choix de cette technique d'élaboration de nos revêtements a été établi grâce aux nombreux avantages de cette technique, notamment :

- ✚ la possibilité de déposer des nitrures, des carbures, des oxydes, etc.,
- ✚ la possibilité de contrôler les paramètres de dépôt durant l'élaboration du revêtement ce qui permet d'étudier l'influence de chaque paramètre sur les propriétés globales de la couche obtenue et de produire des revêtements à des vitesses de dépôt bien contrôlées,
- ✚ le recouvrement total des surfaces à revêtir,
- ✚ la production de revêtements pouvant avoir une très grande pureté et une très faible quantité d'impuretés grâce à la très faible pression résiduelle durant le dépôt,
- ✚ l'élimination des polluants provenant du processus qui est un facteur écologique très important.

La machine que nous avons utilisée lors de cette étude (Nordiko 3500, 13.56 MHz, 1250 W) pour réaliser nos dépôts est représentée sur la **Figure 6**. Elle est composée principalement d'une enceinte de dépôts, d'un système de pompage, d'un système de contrôle d'alimentation des gaz et de générateurs RF et DC.

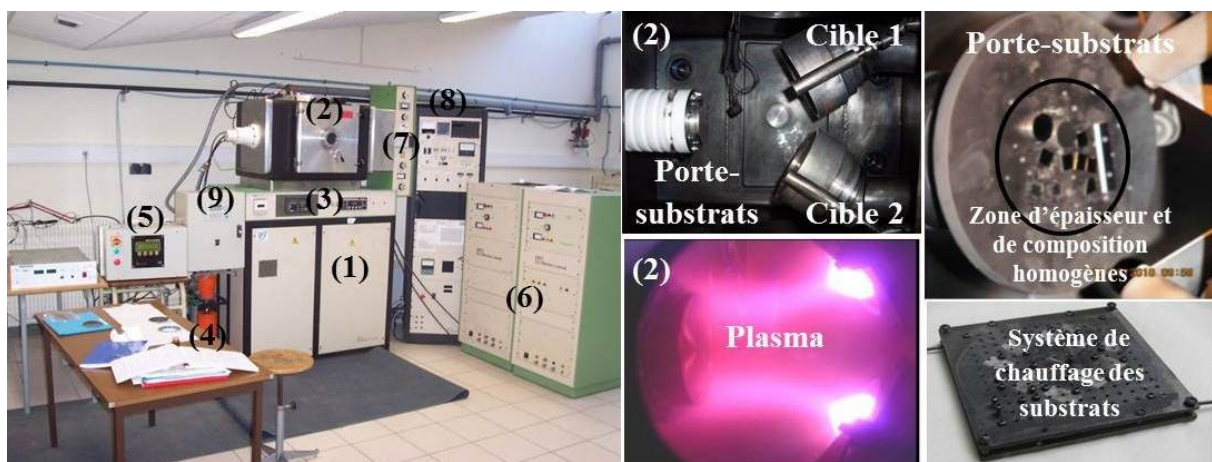


Figure 6. Système de pulvérisation dual magnétron RF au sein du LaBoMaP. (1) système de pompage, (2) enceinte de dépôt, (3) débitmètres massiques, (4) bouteilles de gaz, (5) générateur de polarisation du porte-substrats, (6) générateurs RF 13.56 MHz, (7) adaptateurs d'impédance, (8) armoire de contrôle, (9) contrôle caches-cibles

Dans le but d'étudier l'influence de la température du substrat sur les propriétés des films de CrN, MoN et de Cr-Mo-N, le porte-substrats a été équipé d'un système de chauffage. Ce dispositif de chauffage a été réglé à un courant d'alimentation de 5 A (22 V) pour tous les films. À l'aide d'un thermocouple, la température du substrat durant le dépôt est estimée à environ 400 °C. Cette température est égale à 2 fois la température des substrats non chauffés durant le dépôt. Les fluctuations de la température sont probablement dues au dépôt des films sur le thermocouple.

I.2.4. Caractéristiques et nettoyage des cibles et des substrats

Quatre cibles ont été utilisées lors de cette étude (101.6 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur, 99.95 % de pureté). Les cibles de Chrome et de Molybdène ont été utilisées pour déposer les films ternaires de Cr-Mo-N. Les cibles de Titane et carbure de Tungstène (WC, composée) ont été utilisées pour déposer les films ternaires de Ti-W-C et Ti-W-C-N. La distance entre le porte-cible et le porte-substrats était de 90 mm, l'angle entre les deux cathodes était de 36° et l'angle entre les cibles et le porte-substrats est de 88°. Les caches-cibles permettent d'isoler les cibles lors de la phase de nettoyage des substrats, de contrôler la durée du dépôt ou de déposer des multicouches.

Chaque revêtement a été déposé simultanément, sur Silicium (100) ($10 \times 10 \times 0.38 \text{ mm}^3$, pour les analyses physico-chimiques), sur outils en WC-Co (Leitz, $50 \times 12 \times 1.5 \text{ mm}^3$) et en acier XC100 pour les analyses mécaniques et les essais tribologiques.

Le substrat en Silicium est caractérisé par un état de surface microgéométrique lisse sans défauts particuliers. Les paramètres de rugosité sur un profil d'évaluation de longueur de 3 mm (sans filtrage) sont de quelques centaines de nanomètres ($R_a \sim 30 \text{ nm}$, $R_t \sim 110 \text{ nm}$).

La plaquette outil en WC-Co est utilisée pour le fraisage du bois. Elle est caractérisée par une surface plane de rugosité inférieure à $1 \text{ }\mu\text{m}$ pour un profil d'évaluation de 3 mm (sans filtrage : $R_a \sim 100 \text{ nm}$, $R_t \sim 900 \text{ nm}$), et présente une dureté de 1225 HV_{0.2}. Chaque plaquette a été revêtue sans aucune modification de ses propriétés dans le but d'identifier une éventuelle amélioration de celle-ci par les revêtements.

Le substrat en acier XC100 (AFNOR-10027) est composé (en % mass.) de : 97.8 % de fer, 1.17 % de Carbone, 0.16 % de Chrome, 0.13 % de Mn et de 0.21 % de Ni en plus de traces de Mo, P, S, Si et V.

Les substrats ont été fixés sur un support vertical (ou porte-substrats) en les collant à l'aide d'un adhésif double-face de carbone. Le porte-substrats peut être polarisé en courant continu (DC) lors de la procédure de nettoyage, et au potentiel flottant pendant le dépôt. Le **Tableau 7** récapitule les principales propriétés des substrats utilisés lors de cette étude.

Avant de les revêtir, les substrats ont été nettoyés simultanément selon deux procédés de nettoyage :

✚ Nettoyage ex-situ : avant de les placer dans l'enceinte de dépôt, les substrats sont nettoyés avec de l'alcool industriel à 95° pendant 10 minutes dans un bac à ultrasons afin d'éliminer toutes les impuretés, qu'elles soient de nature organique (résine, graisses, hydrocarbures, etc.) ou bien solide (poussière, morceaux de Silicium, métaux, etc.) car toute impureté se trouvant à la surface de l'échantillon peut générer une mauvaise adhérence du film. À la fin de chaque étape, les substrats sont rincés à l'alcool puis séchés,

✚ Nettoyage in-situ : le nettoyage in-situ a pour but d'éliminer davantage les composés (oxydes, nitrures, carbures, etc.) qui peuvent se former au niveau des surfaces des substrats. Une fois les substrats dans l'enceinte à basse pression (vide résiduel de 8×10^{-5} Pa), un nettoyage par bombardement ionique avec des ions d'Argon est effectué pendant 10 minutes à une tension de polarisation de 12 kV provenant du générateur DC (**Figure 6**), et ce dans le but d'éliminer les couches d'oxydes résiduelles qui proviennent de l'oxydation naturelle de ces matériaux au niveau de la surface, et de favoriser l'adhérence des revêtements à déposer.

Substrats	Dimensions (mm ou mm ³)	Paramètres de rugosité		Applications	Dureté (HV _{0.2})	Dépôt				
		R _a (nm)	R _t (nm)			CrN	MoN	Cr-Mo-N	Ti-W-C	Ti-W-C-N
Silicium	10 × 10	0.03	0.11	Caractérisation physico-chimiques	-	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Plaquettes WC-Co 	50×12×1.5 angle de bec = 55°	0.10	1.19	Caractérisations mécaniques, tribologiques Fraisage de MDF	1225	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Disque en XC100	d = 12.5 e = 2	0.14	0.63	Caractérisations mécaniques, tribologiques	190	Non	Non	Non	Oui	Oui
Outil Canter 	45×45×10 angle de bec = 38°	0.43	2.01	Déchiquetage de l'épinette noire	725	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui

Tableau 7. Propriétés des substrats utilisés lors de cette étude

I.2.5. Procédure de dépôt

L'opération commence par l'introduction de l'Argon (Ar) et l'Azote (N₂) (99.999 % de pureté) dans la chambre jusqu'à une pression de travail de 0.4 Pa. La température de dépôt est de l'ordre de 200 °C. Nous fixons ensuite les paramètres de dépôt qui ont été choisis (pression de travail, pression partielle d'Argon et d'azote, tensions d'auto-polarisation des deux cibles, durée de dépôt). Durant cette étape de pré-dépôt qui dure 10 min, tous les paramètres de dépôt se stabilisent et une nitruration de la surface des cibles se produit. Une fois cette étape réalisée, nous ouvrons les caches : le dépôt commence après ajustement des tensions d'autopolarisation des cibles. Les mécanismes de nucléation et de croissance d'un revêtement PVD sont décrits dans l'**Annexe 2**.

I.2.6. Optimisation des paramètres de dépôt

Les propriétés structurales, physiques, et chimiques des films déposés par PVD sont directement liées aux conditions d'élaboration (**Annexe 3**). Par conséquent, les propriétés mécaniques et le comportement tribologique du film et du système film/substrat en dépendent

fortement. De ce fait, il est indispensable d'étudier l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés de la couche et entre autre, sur sa résistance à l'usure.

Dans le cas des dépôts PVD, les paramètres de dépôts principaux sont la pression de travail, la nature de l'atmosphère gazeuse, la tension d'auto-polarisation de la cible, la température du substrat pendant le dépôt, la distance cible-substrat et l'angle d'incidence des particules pulvérisées. L'optimisation de ces paramètres de dépôt est une démarche très importante mais aussi complexe lors de l'élaboration d'un revêtement par PVD. L'interdépendance de certains paramètres entre eux (tension d'auto-polarisation de la cible et pression de travail par exemple) complique davantage cette démarche. Il faut également optimiser, dans certains cas, l'interface film-substrat pour favoriser l'accrochage de la couche afin d'atténuer l'effet de la différence de leurs propriétés (thermiques, mécaniques, etc.). Cette démarche devient encore plus difficile si nous voulons déposer un film ternaire ou quaternaire ou si nous voulons déposer un film en multicouches ou en super-réseaux.

L'optimisation des paramètres de dépôt devient ainsi une démarche difficile à suivre, même avec un plan d'expériences bien établi. Les protocoles expérimentaux de dépôt des couches minces par PVD sont souvent complexes : pulvérisation de cibles, génération de plasma, choix des mélanges gazeux, présence de contaminations, etc.

En dépit de la complication de ces protocoles, il est intéressant de connaître les différents paramètres expérimentaux à étudier : la pression de travail, la puissance d'auto-polarisation des cibles, la température du porte-substrats et le ratio des gaz introduits dans l'enceinte de dépôt (Argon, Azote, Méthane). Nous avons choisi de faire varier ces paramètres pour étudier leur influence respective sur les propriétés de nos revêtements, et d'en déduire les meilleures conditions pour avoir un revêtement optimal.

II.1.1.A. Pression de travail

La pression de travail est un paramètre très important à optimiser. En effet, il faut introduire une quantité de gaz réactif suffisante pour pouvoir pulvériser la cible métallique et obtenir un plasma intense. En revanche, cette quantité de gaz ne doit pas être excessive afin de ne pas réduire le libre parcours moyen des atomes-cibles et diminuer ainsi la vitesse de dépôt ou saturer le système de pompage en action [48]. La pression de travail doit être choisie de façon à obtenir un compromis entre le taux de pulvérisation, la vitesse de dépôt et les limites de la machine de dépôt et du système de pompage. Ce compromis agit directement sur la quantité et l'énergie des atomes-cibles arrivant sur le substrat, et par conséquent contrôle fortement les processus et les mécanismes complexes de nucléation, de diffusion et de croissance de la couche durant le dépôt ce qui détermine sa microstructure, ses propriétés mécaniques et tribologiques. La machine de dépôt que nous avons utilisée permet de contrôler des pressions de travail allant de 0.1 à 2 Pa. Nous avons trouvé un compromis entre la vitesse de dépôt de nos couches et les limites de la machine (perte complète du plasma ou réchauffement de la pompe cryogénique) à des pressions variant entre 0.4 et 1.0 Pa (**Tableau 8**).

Revêtement	Pression (Pa)
Cr-Mo-N	0.4 - 0.8
Ti-W-C	0.5 - 1.0
Ti-W-C-N	

Tableau 8. Gamme de pression de travail utilisée lors de cette étude**II.1.1.B. Puissance et tension d'auto-polarisation des cibles**

Avec la pression de travail, la tension d'auto-polarisation de la cible est un paramètre à prendre en considération lors de la réalisation d'un dépôt PVD [109]. Elle contrôle directement le rendement de pulvérisation, la vitesse de dépôt et la composition chimique de la couche. En effet, le rendement de pulvérisation (la quantité d'atomes arrachés à la cible divisée par la quantité d'ions incidents) dépend fortement de la quantité d'ions attirés vers la cible polarisée négativement. De plus, l'énergie cinétique des atomes éjectés à la surface permet une meilleure mobilité des adatoms (**Annexe 2**) une fois en contact avec la surface du substrat ce qui améliore le mode de croissance du film.

La tension d'auto-polarisation doit être choisie de façon à trouver un compromis entre un rendement de pulvérisation et une vitesse de dépôt élevés, et un mode de germination et de croissance suffisamment énergétiques pour favoriser la mobilité des adatoms à la surface du substrat. Ceci permettra le recouvrement de la totalité de la surface de ce dernier avec une couche dense. En plus, la tension d'auto-polarisation contrôle la formation d'une couche composée sur la cible durant le dépôt [110], ce qui modifie le comportement de la cible vis-à-vis du processus de pulvérisation et entraîne par conséquent la modification des phénomènes complexes de nucléation et de croissance.

Paramètre agissant directement sur l'énergie des atomes arrachés à la cible, la puissance utilisée lors de la pulvérisation influence directement et en même temps que la pression de travail, la nucléation et la croissance de la couche et par conséquent ses propriétés anti-usure. Dans le cas des dépôts PVD, les puissances utilisées lors de la pulvérisation sont en général faibles : elles n'excèdent pas 2 W/cm^2 et ce pour éviter de développer des contraintes thermiques [2]. En effet, les cibles fixées sont généralement soumises, sur leur face arrière, à l'effet d'un circuit de refroidissement et sur l'autre face aux températures importantes du plasma (jusqu'à $400 \text{ }^\circ\text{C}$). Les deux générateurs RF que nous avons utilisés pour réaliser nos dépôts permettent de faire varier la puissance-cible de 0.12 et 0.72 W/cm^2 pour des tensions d'auto-polarisation respectivement de -100 et -900 V .

Afin de modifier la teneur en Molybdène dans les revêtements Cr-Mo-N, nous avons contrôlé la tension d'auto-polarisation de la cible de Mo (polarisation comprise entre 0 et -900 V) en fixant la tension de polarisation de la cible de Cr à -900 V . Par la suite nous avons également étudié l'effet de la tension appliquée à la cible de Cr en fixant celle de la cible de Mo. L'Azote a été ajouté pour déposer les couches de nitrure (CrN, MoN et Cr-Mo-N) par la décomposition des molécules de N_2 et le dépôt des atomes de N sur les substrats.

Aussi, afin de modifier la teneur en Titane dans les revêtements Ti-W-C et Ti-W-C-N, nous avons contrôlé la tension d'auto-polarisation de la cible de Ti entre 0 et -900 V , en fixant celle

de la cible de WC à -900 V. L'Azote et le Méthane ont été ajoutés pour déposer les couches de carbonitruure Ti-W-C-N.

Le substrat (ou porte-substrats) peut également être polarisé dans le but d'améliorer la qualité du film. Dans ce cas, l'énergie cinétique et par conséquent la mobilité des atomes arrivant sur le substrat augmentent durant la nucléation et la croissance du film. Bunshah [111] a fixé la température du dépôt et a polarisé négativement le substrat à -5 kV pendant le dépôt. Il a observé la diminution de la taille des grains et la densification de la structure en comparaison avec des dépôts effectués sur des substrats non polarisés. Ce résultat montre l'amélioration de la mobilité des adatoms et de la densité du revêtement par la polarisation du substrat.

Lors de cette étude, le porte-substrats n'a pas été polarisé durant les dépôts mais était mis au potentiel flottant (0 V).

II.1.1.C. Température du plasma, température des substrats

Étant donné que la mobilité des adatoms sur le substrat, les phénomènes de diffusion, de nucléation et de croissance dépendent de la température du plasma et de celle du substrat, ce sont des paramètres très importants à prendre en considération durant un dépôt PVD.

La température du plasma (température allant de 200 à 600 °C (plasma froid) [1] jusqu'à 1000 °C [2,112]) pour les dépôts PVD est directement liée au bombardement ionique de la cible, à la nature de la cible, à la pression de travail et à la tension d'auto-polarisation de la cible. En effet, une grande quantité d'ions, qui bombardent la cible polarisée négativement, conduit à l'augmentation de la température de cette dernière.

La température du substrat, quant à elle, est liée à la présence ou non d'un système de chauffage du substrat durant le dépôt. La densification du film, suite à l'augmentation de la température du substrat et à la réduction de la pression partielle du gaz réactif, a un effet particulièrement favorable sur les propriétés mécaniques [2,110]. Lugscheider [113] a étudié l'influence de la quantité d'atomes arrachés à la cible et celle de la température de dépôt sur les propriétés d'un revêtement de CrN. Il a observé que la microstructure de ce film passe d'une structure colonnaire à une structure plus dense accompagnée par un lissage de la surface. Ce résultat a été expliqué par l'excitation thermique offrant une grande mobilité aux adatoms à la surface du film provoquant la densification de la couche.

La température agit directement sur la cristallisation de la couche, sur l'apparition d'une orientation préférentielle et génère des contraintes thermiques. Ce paramètre permet l'apparition d'une forte orientation préférentielle selon une direction par une augmentation de la mobilité des adatoms à la surface du film en croissance, ainsi que par le phénomène de re-pulvérisation. La formation d'une texture coïncide avec une croissance fibreuse des cristallites, accompagnée par le développement de pores aux joints de grains en raison des effets d'ombre intervenant durant la croissance du dépôt. La faible cohésion entre ces joints de grains engendre une structure colonnaire, particulièrement lorsque les films présentent une contrainte résiduelle en tension.

Dans le cas de notre étude, la température du plasma a été de l'ordre de 200 °C durant le dépôt. Les films de Cr-Mo-N, Ti-W-C et Ti-W-C-N ont été déposés dans un premier temps

sans chauffer le porte-substrats (**Tableau 9**). Seuls les films de Cr-Mo-N ont été déposés en chauffant les substrats à 400 °C durant le dépôt.

Revêtement	Température du plasma (°C)	Température du porte-substrats (°C)	
Cr-Mo-N	200	Non chauffé	400
Ti-W-C		Non chauffé	
Ti-W-C-N			

Tableau 9. Température de dépôt et du porte-substrats utilisée lors de cette étude

Synthèse partielle

Lors de cette étude, le principe du protocole purement expérimental que nous avons choisi est de faire varier tous les paramètres de dépôt selon un plan d'expérience simplifié dans lequel un seul paramètre varie à la fois.

Film	Étude	Tension d'auto-polarisation de la cible (-V)	Pression de travail (Pa)	Ratio des gaz (%)	Durée de dépôt (mn)	T° plasma (°C)	T° porte-substrats (°C)
Cr-Mo-N	Influence de la pression de travail	Cr : 900 Mo : 900	0.4	Ar : 60 N ₂ : 40	90	200	-
			0.6				
			0.8				
	Influence de la tension d'auto-polarisation des cibles	Cr : 100 à 900 Mo : 100 à 900	0.4		240 à 300		
Influence de la température de dépôt	Cr : 760 Mo : 780	210		200	400		
Ti-W-C	Influence de la pression de travail	Ti : 900 WC : 900	1.0	Ar : 100	300	200	-
			1.5				
	Influence de la tension d'auto-polarisation des cibles	Ti : 100 à 900 WC : 100 à 900	1.0		300 à 350		
	Influence des ratios de gaz	Ti : 400, 800 WC : 400, 800	0.8	Ar : 90 CH ₄ : 10			
Ti-W-C-N	Influence de la pression de travail	Ti : 900 WC : 900	1.0	Ar : 80 N ₂ : 20	180	200	-
			1.5				
	Influence de la tension d'auto-polarisation des cibles	Ti : 100 à 900 WC : 100 à 900	1.0	Ar : 80 N ₂ : 20	240		
	Influence des ratios de gaz	400, 800	0.8	Ar : 70 N ₂ : 20 CH ₄ : 10	240		

Tableau 10. Synthèse des paramètres de dépôt de nos films lors de cette étude

Le but étant d'obtenir des films de diverses compositions chimiques (environ 120) en fonction des paramètres de dépôt. Le **Tableau 10** récapitule toutes les conditions de dépôt que nous avons réalisées lors de cette thèse.

L'étude des propriétés des revêtements obtenus a été systématiquement réalisée par diverses techniques dans le but de corréler les propriétés physico-chimiques, microstructurales mécaniques et tribologiques avec les paramètres de dépôts choisis.

II.2. Techniques de caractérisation des revêtements

Plusieurs techniques de caractérisation physico-chimiques, mécaniques et tribologiques ont été utilisées lors de cette étude dans le but de déterminer les propriétés des revêtements que nous avons déposés. Il s'agit notamment de:

- + déterminer l'effet des paramètres de dépôt sur les propriétés du matériau revêtu,
- + vérifier la reproductibilité d'élaboration de la machine de dépôts,
- + déterminer la fonctionnalité et l'identification des limites de performance pour une application spécifique,
- + déterminer la stabilité de la matière dans des conditions de service,
- + aider à l'analyse des défaillances,
- + établir un cahier des charges du produit selon l'application visée (fonctionnalité, stabilité),
- + établir une base de données de référence pour la composition, la structure ou la performance de telle sorte que le matériau obtenu puisse être comparé au matériau «standard».

Dans ce qui suit, les techniques de caractérisation utilisées pour déterminer les propriétés de nos revêtements sont présentées ainsi que les paramètres expérimentaux.

II.2.1. Techniques de caractérisation physico-chimiques

II.2.1.A. Diffraction des rayons X

Lors de mes travaux de thèse, nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour identifier les phases en présence dans nos revêtements. Cette technique est présentée dans l'**Annexe 4**. Un diffractomètre (Philips X'pert thin film X-ray diffractometer, Département de Physique de l'UAB-USA) a été utilisé en incidence rasante. Un tube en cuivre ($\text{Cu}_{K\alpha}$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), fonctionnant à 45 kV, 40 mA a été utilisé pour générer des rayons X dans les conditions ambiantes du laboratoire. L'angle compris entre la surface de l'échantillon et le faisceau des RX incidents était de 5° . La profondeur de pénétration des rayons X dans le film a été estimée à partir de nos travaux à environ $1 \mu\text{m}$. Les diffractogrammes obtenus ont été analysés et les positions des pics observés ont été comparées avec les fichiers de diffraction répertoriés dans la base de Données du Centre International de Diffraction (ICDD).

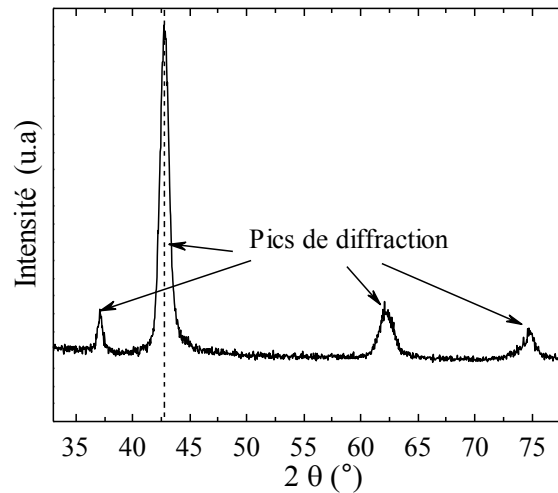


Figure 7. Diffractogramme de l'un de nos revêtements de Cr-Mo-N

II.2.1.B. Microscopie à Force Atomique (AFM) [112]

La Microscopie à Force Atomique (AFM) est une technique largement utilisée pour imager la surface d'un échantillon. Le principe de cette technique est détaillé dans l'**Annexe 5**. Elle permet de produire des images de nos films (**Figure 8**) dans le but de déterminer leurs microstructures, de mesurer la rugosité de la surface étudiée jusqu'à une résolution proche de l'échelle atomique (en mode contact), de déterminer la taille des grains ou encore de qualifier la porosité d'une couche. La résolution de cette technique en profondeur est de 0.01 nm et sa résolution latérale est de 0.1 nm (en mode contact) [1].

Des images ($2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$) de la surface de certains de nos films ont été obtenues en utilisant un AFM (Explorer Veeco Topometrix, au Département de Physique de l'UAB-USA) dans des conditions ambiantes de laboratoire. Le rayon de la pointe pyramidale est de 50 nm. Une force constante de 0.032 N/m a été utilisée pour scanner la surface de nos films en mode contact et déterminer leur rugosité respective. Le choix de la force appliquée et de la distance entre la pointe et la surface du film a été fait de façon à rapprocher suffisamment la pointe dure (difficilement déformable) pour pouvoir réaliser le scan, tout en évitant la déformation de la pointe ou de la surface de l'échantillon.

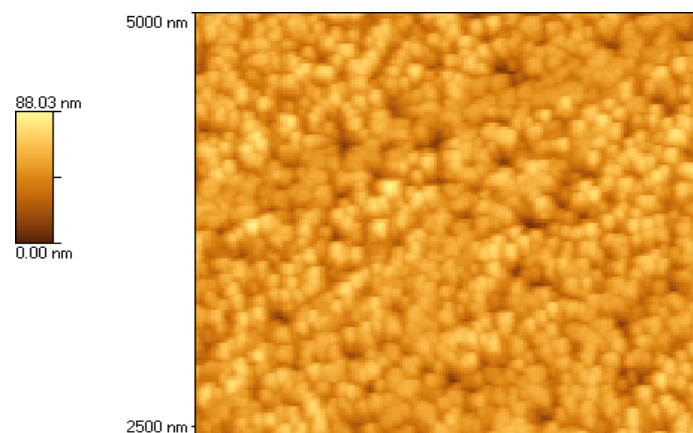


Figure 8. Exemple d'une image par AFM ($2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$) de la surface de l'un de nos films Cr-Mo-N

II.2.1.C. Microscopie électronique à balayage, microscopie électronique en transmission

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est l'une des techniques largement utilisée lors de ces travaux. Le principe de cette technique est décrit dans Annexe 6. Elle nous a permis de faire de l'observation et de l'imagerie sur nos revêtements à des grossissements pouvant atteindre $\times 100\,000$, et notamment :

- + observer la morphologie de surface et en section transverse du revêtement (**Figure 9**),
- + déterminer la taille moyenne des grains (**Figure 9.a**),
- + mesurer l'épaisseur du revêtement (**Figure 9.b**),
- + observer la microstructure du revêtement et identifier son mode de croissance. Les observations en coupe transverse ont été réalisées après clivage des échantillons (dépôt/Si) avec une pointe diamant,
- + observer les interfaces film-substrat (**Figure 9.b**).

Toutefois, les images en coupe transverse (ou « cross section ») sont très sensibles aux conditions de clivage de l'échantillon rendant les zones de rupture claires et difficiles à observer [48].

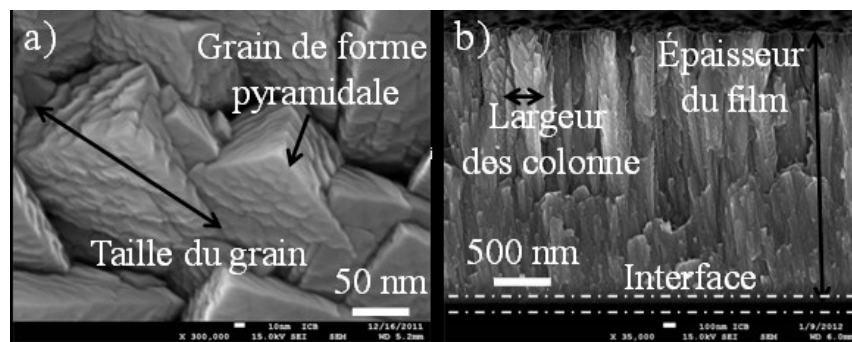


Figure 9. Exemple d'imageries ($\times 35\,000$, $\times 300\,000$) après observation de la surface et en section transverse d'un revêtement Cr-Mo-N obtenues par MEB-FEG

Deux MEB-FEG à haute résolution (Jeol JSM-6400F de l'ICB de l'Université de Bourgogne et Jeol JSM-7001F du MSMP des Arts et Métiers ParisTech d'Aix-en-Provence) ont été employés pour acquérir des images en électrons secondaires de nos revêtements en utilisant des grossissements de $\times 40\,000$ et $\times 80\,000$, permettant d'obtenir une résolution qualitative de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Des images de meilleure qualité ont été obtenues sur nos échantillons en utilisant les électrons rétrodiffusés permettant d'observer les détails les plus fins. Un troisième MEB (Jeol JSM 5900 LV, 10 kV, localisé au LaBoMaP de Cluny) et équipé de deux techniques de microanalyses X (EDS et WDS) a été utilisé pour quantifier la composition de nos couches.

Afin de compléter les observations au MEB, des observations au Microscopie Electronique à Transmission (MET) ([114], pages 99-103) ont également été réalisées. Cette technique est très utilisée pour caractériser les matériaux, et notamment les couches minces, grâce à une résolution latérale élevée (d'environ 0.2 nm pour les modèles point par point) et à la possibilité de produire des images et des clichés de diffraction. Les détails du MET sont présentés dans l'Annexe 6.

Le MET que nous avons utilisé lors de cette étude (JEOL 2100 FEG de l'ICB de l'Université de Bourgogne) est constitué d'une colonne classique mais est aussi équipé de déflectrices pré et post-échantillon permettant le balayage d'une sonde électronique très fine (< 10 nm) et convergente sur l'échantillon. La préparation retenue pour nos échantillons a été réalisée en deux étapes : un clivage de la couche obtenue sur Silicium, suivi d'un polissage, ayant pour but de diminuer l'épaisseur de l'ensemble jusqu'à ce que cela devienne quasi-transparent (< 100 nm d'épaisseur). Cet appareil a permis de réaliser des observations de la microstructure de nos films et d'en déduire la taille des grains, la largeur des colonnes constituant les grains, la qualité de l'interface film/substrat de Silicium. Ceci a permis de corroborer ces observations et les modèles de croissance (établis par Mahieu [115]) pour comprendre les différentes étapes de croissance de ces revêtements.

II.2.1.D. Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) et de longueur d'onde (WDS) et spectrométrie à étincelles

Ces techniques ont été utilisées pour quantifier les teneurs des éléments chimiques présents dans la couche et déterminer ainsi la composition chimique des films que nous avons étudiés. Elles sont décrites dans l'**Annexe 7**. Le détecteur EDS-WDS (Oxford INCA x-act du LaBoMaP), associé au MEB Jeol JSM 5900 LV, permet de réaliser des analyses chimiques de surface, qualitatives et quantitatives.

Chaque raie d'émission est caractéristique de l'élément excité, un logiciel permet de traiter le spectre obtenu (**Figure 10**) et de déterminer les proportions massiques et atomiques recherchées. Nos travaux ont été réalisés avec des tensions de 5 et 15 kV afin de localiser le volume d'interaction uniquement dans l'épaisseur du dépôt (ordre de grandeur : 300 nm dans une couche de nitrure de Chrome), et de pouvoir détecter les raies K_{α} des éléments légers, notamment à 5kV.

Le détecteur EDS a été utilisé principalement pour la quantification des éléments lourds : le Chrome, le Molybdène, le Titane et le Tungstène, alors que le détecteur WDS a été utilisé pour la quantification des éléments légers : l'Azote, le Carbone et l'Oxygène. Il est à noter que la quantification de l'Oxygène, du Carbone et du Titane, présents dans les films de Ti-W-C et de Ti-W-C-N, a été très délicate à cause de la faible teneur d'Oxygène dans les films et à cause de la proximité des positions des pics du Ti, N et du C. De ce fait, nous estimons que l'erreur d'analyse de la teneur en Oxygène est d'environ 5 % at. et que celle du Ti, N et du C peut atteindre 10 % at.

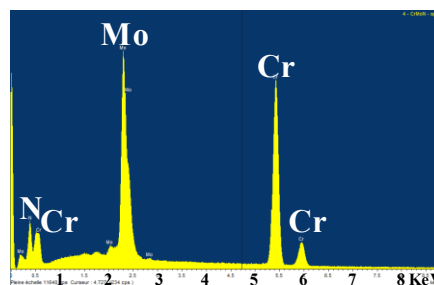


Figure 10. Exemple d'un spectre EDS de l'un de nos films Cr-Mo-N

Nous avons également utilisé la spectrométrie à étincelles pour quantifier les éléments constituant l'outil de coupe Canter que nous avons revêtu et testé en usinage bois à l'échelle

industrielle, dans le but de déterminer sa composition chimique. Les teneurs de Carbone, Fer, Molybdène, Vanadium, etc., ont été déterminées par un spectromètre à étincelles JOBIN YVON JY32 du LaBoMaP au centre Arts et Métiers ParisTech de Cluny.

II.2.1.E. Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

L’XPS a été utilisé lors de ces travaux, en complément de l’EDS-WDS, pour la quantification des teneurs des éléments chimiques présents dans la couche, et en complément également à la DRX pour la détermination des phases en présence dans nos revêtements. Le principe de cette technique est détaillé dans Annexe 8.

Les informations extraites des pics photoélectroniques enregistrés par cette technique (**Figure 11**) sont multiples, et il est possible de réaliser à la fois une analyse élémentaire de la surface en identifiant les pics des photoélectrons et d’en déduire ainsi les espèces présentes en surface, d’effectuer une analyse chimique en étudiant le déplacement énergétique des raies des photoélectrons dû à une modification de l’environnement de l’atome et d’en déduire les phases constituant le matériau, et enfin de proposer des dosages semi-quantitatifs de la composition de la surface à l’aide des rapports d’intensité entre les différentes raies.

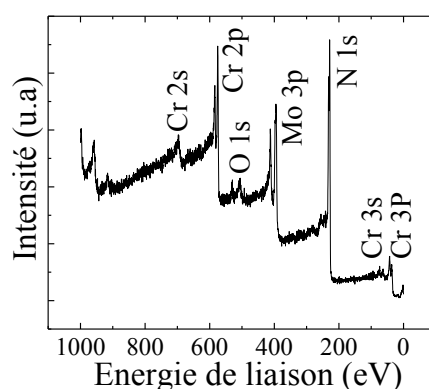


Figure 11. Spectre XPS de l'un de nos revêtements Cr-Mo-N

Les analyses de nos revêtements ont été réalisées en utilisant deux spectromètres (XPS-Auger PHI 5000 Versa probe, analyseur hémisphérique - 16 channeltrons, de l'ICB de Dijon et de l'UAB-USA). Les spectres ont été enregistrés en utilisant une radiation X monochromatique de 300 W ($\text{Al}_{K\alpha}$, 1486.7 eV). Un canon à électrons a été utilisé pour la neutralisation de surface. Un canon à ions sous vide ($\sim 10^{-8}$ Pa) permettait de générer des ions d'Argon (Ar^+) de faible énergie (jusqu'à 250 eV).

Pour le spectromètre de l'ICB, les conditions du bombardement sont : température ambiante, tension d'accélération de 5 keV, pression de la chambre de 4×10^{-5} Pa et un angle d'incidence par rapport à la normale à la surface égal à 60° . La taille du faisceau est $< 1 \mu\text{m}$ de diamètre. Le flux d'ions est d'environ 5×10^{16} ions. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Les photoélectrons émis par l'échantillon sont détectés normalement à la surface.

Pour le spectromètre de l'UAB, les conditions du bombardement étaient : température ambiante, tension d'accélération de 1.5 keV (à 25 W), pression de la chambre de 2×10^{-6} Pa et un angle d'incidence par rapport à la normale à la surface égal à 60° . La taille du spot est d'environ $100 \mu\text{m}$. Les photoélectrons émis par l'échantillon sont détectés normalement à la surface [116].

Les aires des pics de photoémission des raies Cr 2p, Mo 3d, Mo 3p + N 1s, Ti 1s, W 2p, C 1s et O 1s ont été calculées après un lissage et une soustraction du fond continu par la méthode de Shirley [117]. De ce fait, l'incertitude de l'énergie de liaison est d'environ 5%.

De plus, l'analyse XPS a été utilisée (à l'ICB) pour vérifier l'homogénéité de la composition chimique des couches de Cr-Mo-N. Le film a été pulvérisé de manière cyclique avec des ions d'Ar en déterminant à chaque cycle les teneurs des éléments Cr, Mo, N et O présents dans la couche. Une épaisseur de 25 nm a été analysée à chaque cycle. Toute la couche a été pulvérisée et analysée à partir de la surface et ce jusqu'à atteindre le substrat. Un profil de composition chimique présentant les teneurs en Cr, Mo, N et O en fonction de la profondeur de pulvérisation a été obtenu pour le film de Cr-Mo(25 % at)-N. Il est à noter que dans cette configuration, il est très probable que les ions d'argon pulvérisent d'avantage les éléments chimiques légers (azote, carbone, etc.) en comparaison avec les éléments lourds (Cr, Mo, Ti, etc.), c'est le phénomène de la pulvérisation préférentielle.

II.2.1.F. Profilométrie optique

Un profilomètre optique est un appareil qui permet généralement de déterminer les paramètres de rugosité d'une surface donnée et d'établir sa cartographie en 2D et 3D.

Dans le cadre de mes travaux de thèse, nous avons utilisé un profilomètre optique (VEECO, Wyko NT-1100 au LaBoMaP de Cluny, voir l'**Annexe 9**) pour caractériser les revêtements en mode de balayage vertical (VSI : vertical scanning interferometry). Deux objectifs ont été utilisés $\times 5$ et $\times 20$ pour scanner les surfaces étudiées et ce jusqu'à des dimensions de $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Grâce à cet équipement, nous avons pu déterminer :

- ✚ l'épaisseur des films déposés (**Figure 12.a**),
- ✚ les valeurs moyennes des paramètres de rugosité (R_a , R_q et R_t) (**Figure 12.b**).
- ✚ les rayons de courbure (**Figure 12.c et d**) des substrats de Silicium revêtus (ce qui a permis de remonter aux contraintes résiduelles macroscopiques dans les films),
- ✚ les traces d'endommagement en 3D (**Figure 12.e**) obtenues suite à des tests tribologiques (frottement par tribomètre, Scratch-test) ainsi que leurs dimensions (profondeur, largeur) grâce aux mesures en 2D (**Figure 12.f**) pour la détermination des volumes d'usure associés,
- ✚ les cartographies en 3D des traces d'usure au niveau des billes, utilisées lors des tests de frottement, pour la détermination de leur volume d'usure.

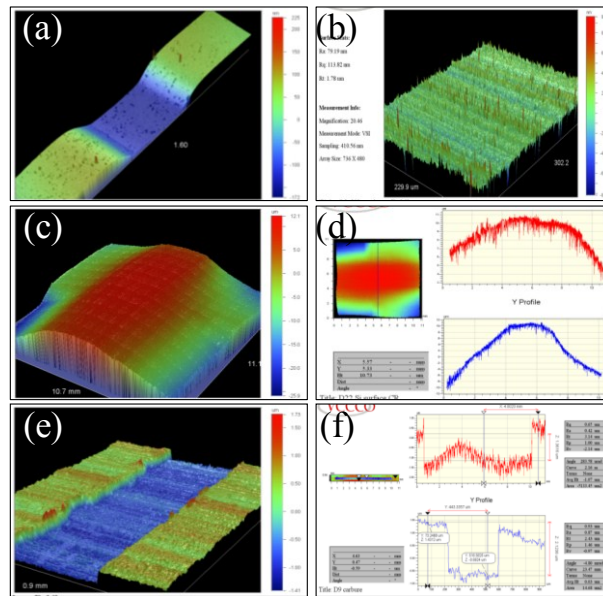


Figure 12. Imagerie par profilomètre optique (objectif $\times 5$) : (a) mesure de l'épaisseur d'un film. (b) cartographie en 3D de la surface d'un outil en WC-Co revêtu Cr-Mo-N.

(c) cartographie en 3D d'un substrat de Si revêtu MoN et (d) mesure en 2D de sa courbure, (e) cartographie en 3D de la trace d'usure obtenue après tribométrie rotative sur un outil en carbure revêtu Cr-Mo-N et (f) mesure en 2D des dimensions de cette trace

II.2.2. Techniques de caractérisation mécaniques

II.2.2.A. Test de rayure monopasse à charge croissante (Scratch-test) [28,84] et essai Daimler

Afin de caractériser l'adhérence des couches étudiées, nous avons utilisé la technique du scratch-test (ou test de rayure mono passe) à charge croissante. Elle est décrite dans l'**Annexe 10**. Des essais de scratch-test ont été réalisés sur nos revêtements obtenus sur des plaquettes en WC-Co à l'aide d'un scratch testeur (Millennium 100, au MSMP des Arts et Métiers ParisTech de Lille). Ce dernier est équipé d'un indenteur de type Rockwell C (angle au sommet de 120° , diamètre de $400\ \mu\text{m}$) et les tests ont été réalisés en une seule passe. Une charge (L_C) croissante linéairement a été appliquée de 0 à 50 N sur une distance de 10 mm avec une vitesse de chargement de 10 N/min. La vitesse d'échantillonnage est de 2 mm/min.

À partir des variations de l'émission acoustique enregistrée lors du test, nous avons déterminé les charges critiques L_{C1} et L_{C2} . L_{C1} étant la charge correspondant à l'apparition de craquelures dans la couche et L_{C2} étant la charge correspondant à l'apparition de la délamination de la couche de l'outil en carbure. L'écart-type des résultats de ce type d'essais est de l'ordre de 10 à 20 % [48]. Les paramètres des essais de scratch-tests sont résumés dans le **Tableau 11**.

Le scratch test nous a permis de déduire les charges critiques L_{C1} et L_{C2} , donc de quantifier l'adhérence de nos revêtements, mais aussi de déterminer le type d'endommagement qu'ils ont subi.

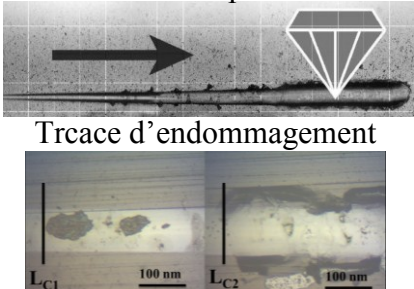
Elément	Propriétés	Elément	Propriétés
Indenteur	Rockwell C Géométrie: pyramidal Diamètre : 400 μm Dureté: 100 GPa	Environnement	Atmosphère: Air Température: 20 °C Humidité : 40 % Lubrification : Non
Paramètres du test	Charge initiale : 0 N Charge finale: 50 N Vitesse de chargement : 10 N/mm Vitesse de l'échantillon : 1mm/s Longueur de scratch : 5 mm	Principe	

Tableau 11. Conditions du test de rayure mono passe à charge croissante

Une seconde technique a été utilisée pour caractériser l'adhérence de nos revêtements : l'essai Daimler [118]. Cette technique a pour objectif d'observer le comportement du revêtement soumis à des contraintes de cisaillement. Pour cela, une indentation sphérique est réalisée sous différentes charges, puis nous observons les empreintes au microscope optique ou au MEB. Les essais Daimler permettent ainsi d'évaluer à la fois la résilience du revêtement et son adhérence au substrat.

Les empreintes ont été réalisées en utilisant une machine d'essais de dureté (Testwell-Testor HT) équipée d'un indenteur Brinell (bille de 2.5 mm de diamètre, durée d'indentation : 8 sec). Pour chaque échantillon de XC100 revêtu (de très faible courbure initiale), nous avons effectué deux essais en utilisant des paramètres normalisés, et en utilisant une charge de 1860 N.

La **Figure 13** représente le type d'endommagements pouvant être observés et avec lesquels nous pouvons établir un critère de caractérisation qualitatif de l'adhérence des couches [118].

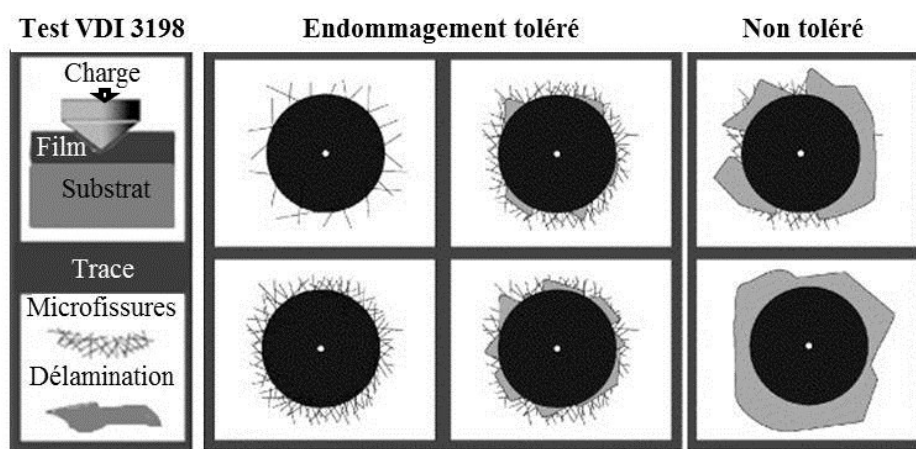


Figure 13. Critères qualitatifs de caractérisation de l'adhérence d'un revêtement par essai Daimler [118]

II.2.2.B. Détermination des contraintes résiduelles (CR)

L'évaluation de la contrainte macroscopique résiduelle équivalente dans les films élaborés par PVD est basée sur le principe développé par Stoney [119,120], qui consiste à mesurer le rayon de courbure d'un substrat de Silicium revêtu (voir l'Annexe 11).

Dans le cadre de nos recherches, le rayon de courbure des films a été mesuré par profilométrie optique (VEECO, Wyko-NT 1100 au LaBoMaP de Cluny, avec un objectif $\times 5$ et en mode VSI). La totalité de la surface des substrats de Silicium revêtus de CrN, MoN, Cr-Mo-N, Ti-W-C ou encore Ti-W-C-N a été scannée à l'aide de cet instrument. Sous l'effet des revêtements, les échantillons se sont courbés sans aucun décollement des couches ce qui a généré des contraintes dans les films (**Figure 14.a**). À partir des images obtenues, le rayon de courbure des échantillons a été déterminé directement avec le logiciel Vision 32 en mode 2D (**Figure 14.b**) puis le calcul des contraintes a été fait à l'aide de l'Équation 6.

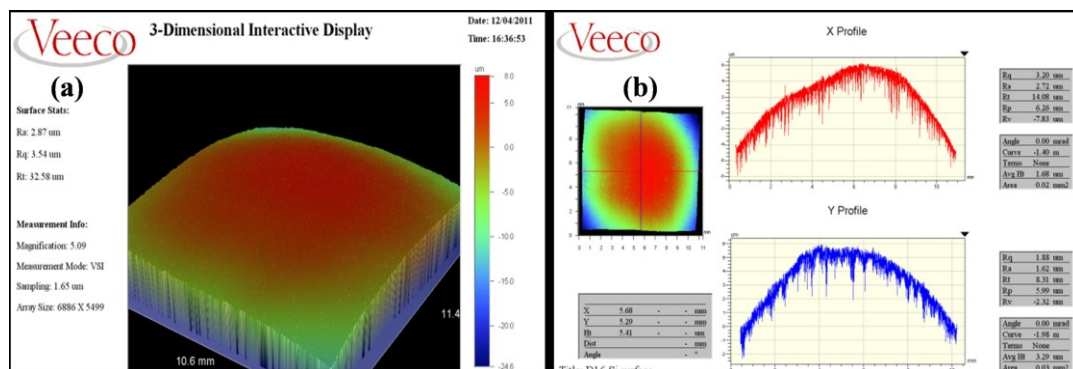


Figure 14. a) Imagerie en 3D par profilomètre optique de la surface d'un revêtement MoN obtenu sur Si, b) mesure de son rayon de courbure

II.2.2.C. Indentation

Un appareil permettant de faire de la nanoindentation (**Annexe 12**) a été utilisé pour déterminer la dureté et le module d'élasticité de nos films déposés sur des substrats de WC-Co et d'acier XC100.

Le nanoindenteur (Nano-indenter XP MTS, du MSMP des Arts et Métiers ParisTech de Lille) est équipé d'un indenteur Berkovich (pyramide à base triangulaire) piloté par un module de contact dynamique. Ce mode permet de réaliser des cycles de chargement/déchargement sur une empreinte unique à de très faibles profondeurs de pénétration (quelques nanomètres). La résolution durant le déplacement vertical de l'indenteur est inférieure à 0.01 nm. La résolution de la charge appliquée à l'indenteur est de 1 μ N (ou 0.1 mg). La profondeur de pénétration maximale est de 15 μ m et la charge maximale est de 10 mN (ou 1 g).

La mesure de la raideur des échantillons en fonction du déplacement de l'indenteur se fait en mode continu (CSM) [121]. Ce procédé a été optimisé pour enregistrer directement les valeurs de la dureté (H) et du module d'élasticité (E) de la couche mince comme une fonction continue du déplacement (profondeur de pénétration) de l'indenteur à la surface de l'échantillon et jusqu'à une profondeur maximale de 15 μ m.

Dix indentations ont été réalisées sur chaque revêtement (de 1500 nm d'épaisseur) élaboré sur deux différents substrats (silicium et plaquette-outil en WC-Co). À partir des dix courbes obtenues, une courbe moyenne représentant la variation de H et de E* en fonction de la

profondeur de pénétration de l'indenteur a été déterminée avec un écart-type. Dans le but de comparer les résultats, des valeurs de H et de E^* sont identifiées sur les courbes moyennes correspondant à une profondeur de pénétration de 10 % de l'épaisseur pour H et de 5 % de l'épaisseur pour E^* . Nous rappelons que dans la littérature [48], les valeurs de H et de E^* sont prises généralement sur les courbes moyennes à 10 % et à 5 % respectivement de l'épaisseur du revêtement dans le but d'atténuer l'influence du substrat sur ces valeurs. Néanmoins, afin de minimiser les erreurs induites par l'influence de la rugosité sur la zone de contact entre l'indenteur et l'échantillon revêtu, les valeurs de E^* seront déterminées à une profondeur de 160 nm, ce qui correspond à un écart-type de 10 % et représente environ 10 % de l'épaisseur de nos couches.

II.2.2.D. Recuit

La stabilité thermique consiste à étudier le comportement des dépôts à haute température. Pour faire les recuits, nous avons utilisé un dilatomètre (Voir l'Annexe 13). Nous avons réalisé des recuits de 400, 600 et 700 °C sous vide (jusqu'à 100 Pa) sur des substrats revêtus de Cr-Mo-N selon le cycle thermique suivant (erreur systématique de 10 °C):

- + Chauffage de 10 °C/min jusqu'à la température souhaitée,
- + Maintien de la température pendant une heure,
- + Refroidissement rapide jusqu'à 50 °C sous vide.

Cet appareil nous a permis d'étudier la stabilité thermique des revêtements de CrN, MoN et Cr-Mo-N et de qualifier et quantifier leur résistance à l'oxydation.

D'autres recuits ont été réalisés en collaboration avec l'UAB [116] à l'aide d'un four isotherme programmable à atmosphère contrôlée. Les films de CrN, MoN et de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ déposés sur des substrats de Silicium ont été recuits **sous air ambiant** à 600 et à 700 °C. Le cycle thermique se compose de :

- + une rampe de 10 °C/min,
- + un maintien à la température souhaitée pendant 1 h,
- + un refroidissement qui s'est déroulé sous air ambiant à une vitesse de refroidissement d'environ 17 °C/min.

La durée totale de la procédure de recuit est d'environ 4 heures.

II.2.2.E. Tribométrie

Le coefficient de frottement est une propriété largement utilisée pour qualifier et quantifier le comportement des surfaces en contact en tribologie malgré le fait que sa mesure soit délicate et que les valeurs obtenues doivent toujours être interprétées en fonction des conditions de test, en particulier l'atmosphère (humidité, température, etc.) dans laquelle se déroule chaque test (Annexe 14). Lors de mes travaux de recherche, deux tribomètres alternatifs (TRIBOtester bille-disque, Tribotechnic du laboratoire MSMP de Lille et un tribomètre développé en interne au laboratoire MSMP de Aix) et un tribomètre rotatif continu (TriboX, CSM Instruments, du LaBoMaP de Cluny) ont été utilisés pour réaliser des essais de frottement sur nos échantillons revêtus sans lubrification dans les conditions ambiantes de laboratoire (Tableau 12). Le but des essais tribologiques est de déterminer le coefficient de

frottement à sec des plaquettes en carbure de Tungstène (WC-Co) et des disques en acier XC100 revêtus contre des billes en 100Cr6.

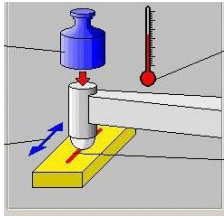
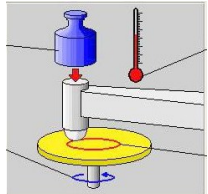
Elément		Propriétés		Elément	Propriétés	
Tribomètre alternatif	Bille	Matériau Géométrie Diamètre Dureté Module d'Young Coefficient de poisson	Acier 100Cr6 Sphère 5000 μm 700 HV _{0.2} 196.2 GPa 0.29	Environnement	T° début (°C) T° fin (°C) Humidité (%) Atmosphère Lubrification	23.3 23.5 38.2 Air Non
	MSMP Lille	Charge normale Pression d'Hertz Vitesse Nombre de cycles (A/R) Longueur totale Durée totale	5 N 1.21 GPa 0.5 mm/s 77.63 15.5 mm 600.43 s			
	MSMP Aix	Charge normale Vitesse Longueur de frottement Nombre de cycles (A/R) Longueur totale	1, 2, 3 N 0.5 mm/s 5 mm 10, 20, 40 50, 100, 800 mm			
Tribomètre rotatif	Bille	Matériau Géométrie Diamètre Dureté Module d'Young Coefficient de Poisson	Acier 100Cr6 Sphère 6000 μm 700 HV _{0.2} 196.2 GPa 0.29	Environnement	T° début (°C) T° fin (°C) Humidité (%) Atmosphère Lubrification	23 25 40 Air Non
	(LaBoMaP)	Charge normale Vitesse Diamètre de l'empreinte Longueur totale Nombre de cycles total	5 N 10 cm/s 6 mm 300, 500 m 26 526			

Tableau 12. Conditions des tests de frottement sur des plaquettes de WC-Co revêtues

À chaque essai, la bille (de 100Cr6) est changée afin de présenter au revêtement une surface non endommagée. La bille et l'échantillon sont systématiquement nettoyés avant chaque test pour éliminer toute impureté susceptible de modifier la nature du contact entre leurs surfaces. De même, les échantillons ne sont pas polis afin d'étudier les revêtements tels qu'ils seront utilisés.

Le résultat permet de comparer les traces d'usure obtenues. Il est important de mentionner que tous ces tests ont été réalisés dans des conditions similaires, en termes de cycles (durée), de charge appliquée, de conditions atmosphériques (température, hygrométrie, etc.).

L'objectif est de comparer les informations issues de ces tests (coefficient de frottement, volume d'usure, transfert de matière, formation de débris, etc.) des différents revêtements étudiés afin de déduire celui présentant la meilleure résistance à l'usure.

À partir du rayon « R » de chaque bille et du diamètre « d » de la trace d'usure sur chaque bille, la hauteur « h » de la partie usée de ces billes a été calculée à l'aide de l'Équation 2 :

$$h = R - \sqrt{R^2 - \frac{d^2}{4}}$$

Équation 2. Hauteur de la trace d'usure de la bille

Le volume d'usure de chaque bille a été déterminé par l'Équation 3 :

$$V = \frac{1}{3} \times \pi \times h^2 \times (3R - h)$$

Équation 3. Volume d'usure des billes

Après la réalisation des tests, nous avons utilisé diverses techniques pour caractériser les traces d'usure. Des observations par profilomètre optique, au MEB ou encore avec une caméra digitale à haute résolution ont été effectuées pour obtenir les images de surface de chaque trace en 2D et 3D. Les analyses par profilomètre optique (VEECO, WYKO-NT 1100) ont permis l'estimation du volume de matière arrachée sur l'échantillon revêtu et sur la bille, et donc le calcul du volume d'usure du dépôt. À l'aide de la microanalyse X par EDS/WDS, la composition chimique dans les traces de frottement a été déterminée dans le but de vérifier la présence ou non des revêtements, mais aussi la nature des débris apparus après les tests de tribométrie si c'était le cas.

Synthèse partielle

Le **Tableau 13** synthétise les techniques de caractérisation utilisées lors de cette étude pour déterminer les propriétés des revêtements que nous avons étudiés.

Propriétés	Techniques	Lieux
Épaisseurs des couches	Profilomètre optique, MEB	LaBoMaP, ICB, MSMP-Aix
Morphologie des couches (microstructure)	MEB et MET, AFM	ICB, UAB
Phases en présence, orientation préférentielle	MET, XPS, DRX	ICB, UAB, MSMP Aix
Composition des couches et contamination	EDS, WDS, XPS	LaBoMaP, ICB, MSMP-Aix
Topographie de surface et rugosité	Profilométrie optique, AFM	LaBoMaP, UAB
Contraintes	Profilométrie optique	LaBoMaP
Dureté et module d'Young	Nanoindentation	MSMP Lille
Stabilité thermique	Dilatomètre	LaBoMaP, UAB
Adhérence et mode d'arrachement des couches	Scratch-test	MSMP Lille
Coefficient de frottement	Test d'usure, contact en mouvement alternatif et rotatif	LaBoMaP, MSMP Lille, MSMP Aix
Résistance à l'usure		

Tableau 13. Synthèse des moyens de caractérisation utilisés

Chapitre III. Étude des propriétés physico-chimiques et tribologiques des films de CrN, MoN et Cr-Mo-N

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une étude comparative des propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques des films de CrN, MoN et Cr-Mo-N dans le but d'identifier l'effet de l'addition du Mo sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques et anti-usure du système Cr-N, et de les comparer avec les propriétés des films binaires de CrN et de MoN.

Dans un premier temps, nous avons fait varier la pression de travail, le ratio des gaz plasmagènes et le temps de dépôt dans le but d'optimiser ces paramètres. Par la suite, et afin de modifier la teneur en Mo dans les revêtements Cr-Mo-N, nous avons fait varier la tension d'auto-polarisation de la cible de Mo (polarisation comprise entre 0 et -900 V) en fixant la tension d'auto-polarisation de la cible de Cr à -900 V.

La température du dépôt était de l'ordre de 200 °C. Seuls les revêtements ne présentant aucun défaut d'adhérence sur les substrats (pas de délamination visible à l'œil nu) ont été caractérisés après dépôt. L'épaisseur des couches était d'environ 1.5 µm. Trois différentes compositions des films de Cr-Mo-N ont été étudiées.

Certains films ont été recuits par la suite à des températures allant de 400 à 700 °C dans le but d'étudier leur stabilité thermique.

De plus, des dépôts ont été à nouveau réalisés mais cette fois-ci en chauffant le porte-substrats à une température de 400 °C dans le but d'étudier l'influence de la température de dépôt sur leurs propriétés. Enfin, des tests en usinage industriel du bois ont été menés afin de démontrer l'amélioration de la durée de vie des outils coupants grâce à l'emploi des revêtements ternaires de Cr-Mo-N.

III.1. Influence de la pression de travail, du ratio N_2/Ar et de l'épaisseur des couches

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à déterminer la pression de travail, le ratio de gaz ainsi que les vitesses de dépôts de CrN, MoN et Cr-Mo-N, afin de les fixer pour la suite de notre travail, et de nous concentrer sur l'influence de la tension d'auto-polarisation des cibles de Cr et de Mo.

III.1.1. Influence de la pression de travail

Le premier paramètre qui a été optimisé est la pression de travail choisie lors du procédé de dépôt des films sur des substrats de Silicium. L'optimisation s'est réalisée en s'appuyant sur des raisonnements basés sur la physique des particules et du plasma, en tenant compte de la nature des gaz pulvérisant et réactif (respectivement Ar et N_2), de la nature chimique des cibles (Cr et Mo) et des tensions appliquées à ces dernières. Les premiers essais ont été réalisés à des pressions de travail de 0.4, 0.6 et 0.8 Pa (**Tableau 8**) en fixant la tension d'auto-polarisation des cibles à -900 V et la durée de dépôt à 90 min pour les dépôts de Cr-Mo-N.

Cette plage de pression a été choisie en s'appuyant sur des résultats obtenus lors d'études antérieures [5,6,122].

Des observations au MEB et en microscopie optique (**Figure 15**) ont révélé qu'une pression de 0.4 Pa permet d'avoir des films de CrN, MoN et Cr-Mo-N présentant une meilleure adhérence sur leurs substrats de Silicium, que ceux élaborés à 0.8 Pa qui se sont décollés localement. Ces résultats ont conduit à choisir une pression de travail égale à 0.4 Pa pour réaliser les films étudiés par la suite.

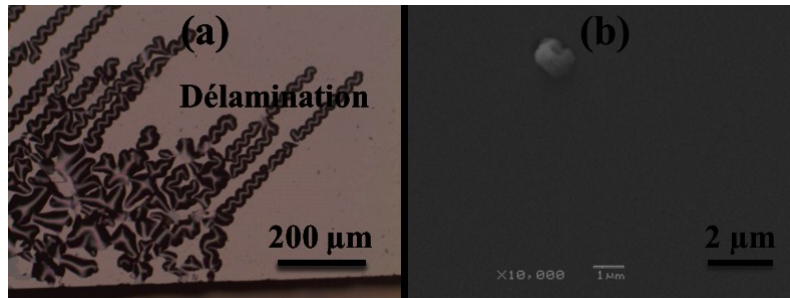


Figure 15. Imagerie de la surface d'un film CrMoN (a) élaboré à 0.8 Pa (microscope optique) et (b) élaboré à 0.4 Pa (MEB, $\times 10\,000$)

III.1.2. Influence du ratio des gaz (N_2/Ar)

En général, quand il s'agit de réaliser des nitrures par PVD, nous introduisons de l'Azote (N_2) dans l'enceinte de dépôt. Cependant, la présence d'un gaz pulvérisant comme l'Argon (Ar) est indispensable afin de contrôler le phénomène de pulvérisation des cibles. Le ratio (N_2/Ar) est donc un paramètre important à optimiser. L'incorporation des atomes d'Azote dans le film ne dépasse pas une teneur dite « de saturation ».

Le ratio N_2/Ar a été fixé à 40/60 afin d'avoir une teneur en Azote dans les couches de Cr-Mo-N plus importante que celle de Cr et de Mo. L'objectif de ce choix est de densifier les couches notamment grâce à la capacité des atomes légers comme ceux d'Azote, de s'insérer dans le réseau cristallin existant grâce à son faible rayon atomique ($R_{at}N = 0.092\text{ nm}$) comparé à celui du Cr ($R_{at}Cr = 0.127\text{ nm}$) et du Mo ($R_{at}Mo = 0.139\text{ nm}$). Cette densification de la structure permettra d'avoir des films présentant de meilleures propriétés mécaniques et tribologiques. Ce choix a été fait en tenant compte des travaux d'optimisation des revêtements de nitrures de Chrome et de Molybdène effectués par Rahil [122]. En effet, il a été démontré que les dépôts de Cr-Mo-N réalisés avec un ratio N_2/Ar égal à 20/80 présentaient des microstructures poreuses et avec des fissures (**Figure 16**).

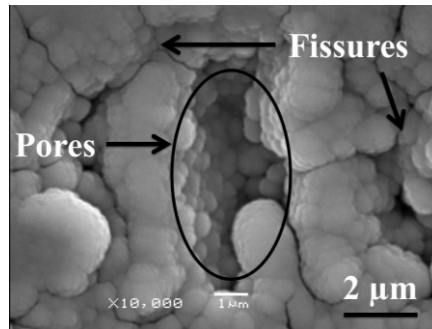


Figure 16. Image MEB ($\times 10\,000$) d'un film de Cr-Mo-N obtenu en utilisant un plasma avec un ratio N_2/Ar de 20/80 [122]

III.1.3. Vitesse de dépôt des couches

La vitesse de dépôt d'un revêtement PVD influence directement ses propriétés structurales (mode de croissance, microstructure, taille des grains, etc.) et ses propriétés mécaniques (contraintes, dureté, adhérence, etc.). Des films de Cr, Mo, CrN, MoN et Cr-Mo-N ont été réalisés en faisant varier le temps de dépôt de chaque revêtement afin de calculer leurs vitesses de dépôt respectives. Les autres paramètres étaient constants à savoir : pression de travail de 0.4 Pa et tension appliquée aux cibles égales à -900 V. Pour obtenir des films métalliques de Cr et Mo, seul de l'Argon a été utilisé pour pulvériser les cibles. En revanche, pour les couches de CrN, MoN et Cr-Mo-N, nous avons introduit un mélange gazeux $N_2/Ar = 20/80$ pour les dépôts de CrN et MoN, et un mélange gazeux $N_2/Ar = 40/60$ pour ceux de Cr-Mo-N.

La **Figure 17** représente l'évolution de l'épaisseur des films (évaluation par MEB et profilomètre optique) de Cr, Mo, CrN et MoN en fonction du temps de dépôt. La vitesse de dépôt des films de Cr et de Mo (déposés à 500 W) est d'environ $0.86\ \mu\text{m/h}$, ce qui signifie que leurs taux de pulvérisation respectifs sont très proches. Il a été reporté dans la littérature que la vitesse de dépôt du Cr (obtenu par évaporation par faisceau d'électrons à 300 W) est d'environ $5.4\ \mu\text{m/h}$ et celle du Mo (obtenu par évaporation par faisceau d'électrons) est d'environ $14.4\ \mu\text{m/h}$ ([44], page 127). Les écarts importants de ces valeurs avec les vitesses de dépôt de nos films proviennent directement du fait que la technique de dépôt par évaporation par faisceau d'électrons permet d'obtenir de plus grandes vitesses de dépôt. La vitesse de dépôt du film de CrN est d'environ $0.56\ \mu\text{m/h}$, ce qui est proche des résultats trouvés dans la littérature par Hones [123]. En revanche, la vitesse de dépôt du film de MoN (d'environ $0.49\ \mu\text{m/h}$) est légèrement plus faible que celle de CrN.

La vitesse des dépôts binaires est, comme nous pouvions le prévoir, inférieure à celle des dépôts métalliques à cause de l'introduction d'Azote dans l'enceinte lors du dépôt de ces films.

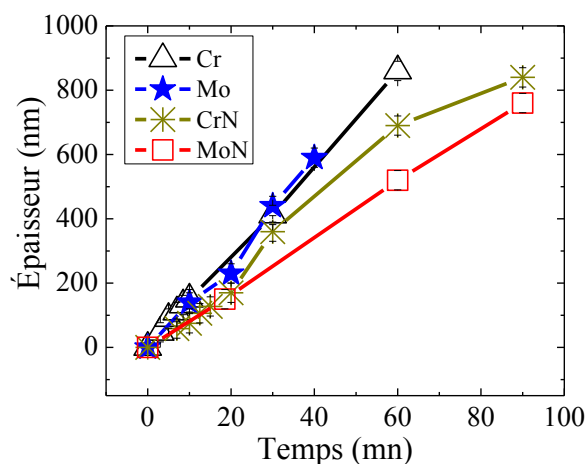


Figure 17. Épaisseur des films de Cr, Mo, CrN et de MoN en fonction du temps de dépôt

La **Figure 18** représente la vitesse de dépôt des films de Cr-Mo-N en fonction de la tension d'auto-polarisation des cibles de Cr et de Mo. Les conditions de dépôt de ces films sont représentées dans le **Tableau 14**. L'utilisation de deux cibles indépendantes a permis de faire varier la proportion de chaque élément dans les couches, ce qui n'aurait pas été possible avec une cible composée de Cr-Mo. Par ailleurs, les films ternaires de Cr-Mo-N ont des vitesses de dépôt plus importantes que les dépôts binaires et variant entre 0.6 et 0.67 $\mu\text{m/h}$. Ces écarts sont dus à la pulvérisation simultanée des deux cibles de Cr et de Mo ce qui augmente la quantité de matière déposée sur les substrats. Par conséquent, les vitesses de dépôt des films ternaires de Cr-Mo-N augmentent. La connaissance de ces vitesses de dépôt des films de CrN, MoN et Cr-Mo-N a permis par la suite de contrôler l'épaisseur des couches à étudier.

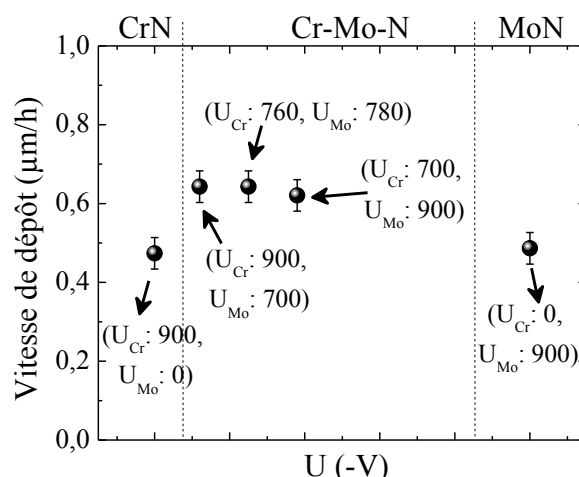


Figure 18. Vitesse de dépôt des films de Cr-Mo-N en fonction de la tension d'auto-polarisation des cibles de Cr et de Mo

III.2. Influence de la tension d'auto-polarisation des cibles sur les propriétés des couches

La tension d'auto-polarisation des cibles de Cr et de Mo constitue un paramètre très important à optimiser. En effet, elle contrôle les taux de pulvérisation du Cr et du Mo, et par conséquent la composition chimique du revêtement Cr-Mo-N.

Afin d'étudier l'influence de la teneur du Mo dans un film Cr-Mo-N, nous avons fait varier la tension d'auto-polarisation de la cible de Mo entre -100 et -900 V (celle de Cr étant fixée à -900 V), et ce en tenant compte des tensions maximales (1 kV) des deux générateurs RF disponibles. Le densité de puissance (ratio puissance/surface-cible) varie entre 0.12 W/cm² (à -100 V) et 0.70 W/cm² (à -900 V).

En tenant compte des résultats précités, nous avons réalisé des films de CrN, MoN et de Cr-Mo-N sur des substrats de Silicium et des plaquettes-outils en WC-Co en faisant varier la tension appliquée sur la cible de Mo dans le but d'étudier l'influence de la composition des films de Cr-Mo-N sur leurs propriétés.

Tous les dépôts ont une même épaisseur de l'ordre de **1.5 µm** afin que leurs propriétés soient comparables.

Les conditions de dépôts sont résumées dans le **Tableau 14**. Les autres paramètres ont été fixés: pression de travail de 0.4 Pa, rapport N₂/Ar de 20/80 pour les films binaires et de 40/60 pour les films ternaires afin d'enrichir ces films en Azote et de densifier leur structure.

Film	U _{Cr} (-V)	U _{Mo} (-V)	N ₂ /Ar (%)
CrN	900	0	20/80
MoN	0	900	
Cr-Mo-N	900	900	40/60
		700	
		500	
		300	
		100	
	760	780	

Tableau 14. Conditions de dépôt des films de CrN, MoN et Cr-Mo-N

III.2.1. Propriétés physico-chimiques et structurales des revêtements CrN, MoN et Cr-Mo-N

La composition chimique du revêtement influe directement sur la nature des phases le constituant, sur la taille des grains et sur sa morphologie. Des analyses par EDS-WDS et XPS ont été réalisées dans le but d'identifier les éléments chimiques présents dans les revêtements de CrN, MoN et Cr-Mo-N, et de déterminer leurs énergies de liaison respectives dans le but de déterminer le milieu chimique dans lequel ils se trouvent. Ceci permettra l'identification des phases chimiques qui constituent les couches. Les spectres obtenus par EDS-WDS des différents éléments présents dans les films de CrN, MoN et Cr-Mo-N sont représentés sur la **Figure 19**.

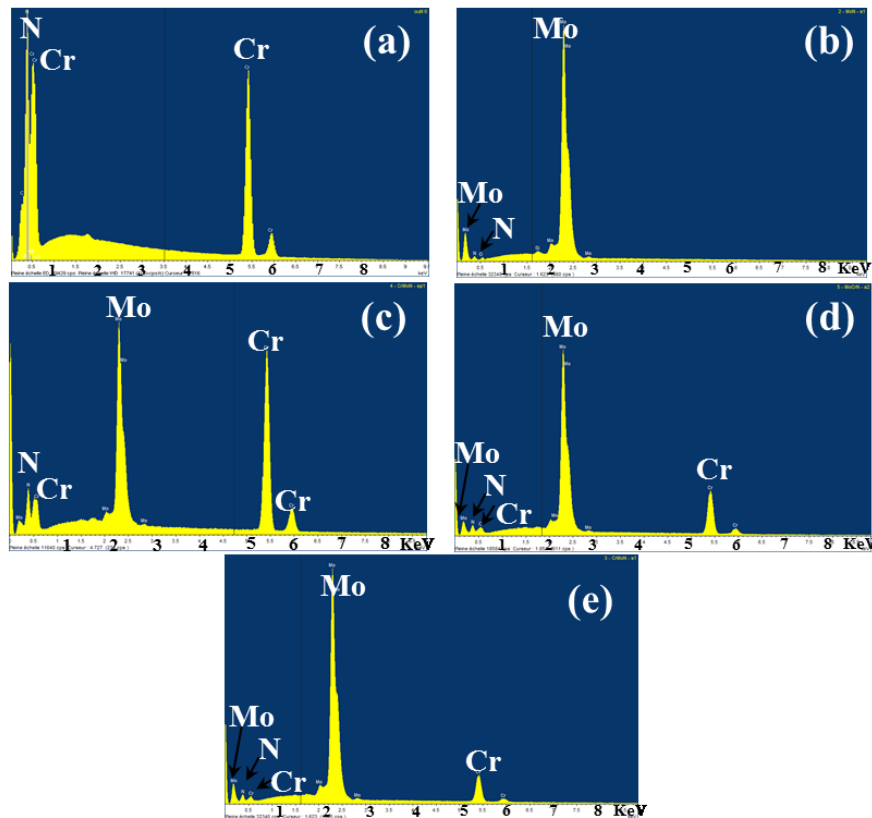


Figure 19. Spectres par EDS des films de a) CrN, b) MoN, c) Cr-Mo(18 % at.)-N, d) Cr-Mo(25 % at.)-N et Cr-Mo(32 % at.)-N

La **Figure 19(a)** montre la présence du Chrome, de l'Azote et de l'Oxygène dans le film de CrN. En effet, nous notons la présence des raies $K\alpha_{1,2}$ à 5.4 keV (la plus probable et donc la plus intense), $L\alpha_1$ à 0.57 keV (de faible probabilité donc de faible intensité) et $M\alpha$ (dont l'intensité est très faible) à 5.87 keV du Cr. La raie $K\alpha$ de l'Azote apparaît à 0.39 keV et celle de l'Oxygène à 0.52 keV. Les teneurs en pourcentages atomiques des éléments Cr, Mo et N obtenus par ces techniques sont présentés dans le **Tableau 15**. L'incertitude relative de calcul de ces teneurs est d'environ 3 %.

Il est à noter que les teneurs de Cr, Mo et N présents dans les films déposés sur des substrats de WC-Co et sur Silicium sont quasiment les mêmes, preuve que la composition des couches ne dépend pas de la nature chimique du substrat. La **Figure 19(b)** montre la présence du Molybdène, de l'Azote et de l'Oxygène dans la couche de MoN. En effet, nous notons la présence de la raie $L\alpha_1$ la plus intense du Mo à 2.30 keV et des raies $K\alpha$ de l'Azote et de l'Oxygène vues précédemment. Les **Figure 19(c)**, **Figure 19(d)** et **Figure 19(e)** représentent les spectres correspondant aux films de Cr-Mo-N. Nous notons la présence des pics du Chrome, du Molybdène et de l'Azote dans ces couches.

Film	U_{Cr} (-V)	U_{Mo} (-V)	Cr (% at)	Mo (% at.)	N (% at.)	O (% at.)
CrN	900	0	51	-	49	< 5
MoN	0	900	-	45	55	
Cr-Mo-N	900	900	30	18	48	
		700	22	25	53	
		500	16	32	52	
		300	9	41	50	
		100	5	44	53	
	760	780	25	25	50	

Tableau 15. Composition chimique des films de CrN, MoN et Cr-Mo-N déposés sur du Silicium

La **Figure 20** représente l'évolution de la composition chimique des revêtements de CrN et de Cr-Mo-N en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Mo (U_{Mo}). La tension d'auto-polarisation de la cible de Cr était de -900V.

Pour $U_{Mo} = 0$ V, le film de CrN présente la composition stœchiométrique ($N/Cr \sim 1$). En faisant varier U_{Mo} , la teneur en Mo dans le film de Cr-Mo-N augmente pour atteindre 32 % at. à -900 V. En revanche, la teneur en Cr décroît avec U_{Mo} à cause de la décroissance du rendement de pulvérisation de la cible de Cr. En effet, la capacité de la cible de Mo à attirer les espèces du plasma est proportionnelle à U_{Mo} ce qui augmente son taux de pulvérisation au détriment de celui du Cr. Par conséquent la teneur en Mo augmente et celle de Cr diminue.

La teneur en N varie très peu avec U_{Mo} et est de l'ordre de 54 % at. Toutefois, pour les tensions proches de -900 V nous observons une légère diminution de la teneur en N dans le film de Cr-Mo-N à cause du phénomène de nitruration des cibles [23,110].

Des évolutions similaires à celle des teneurs de Cr, Mo et de N de nos films de Cr-Mo-N ont été également obtenues par Kim *al.*, [23], dans le cas des films de Cr-Mo-N, et par Hones et *al.*, [124] dans le cas des films de Cr-W-N. Ceci confirme que le taux de pulvérisation d'une cible X donnée, dans le cas des dépôts PVD, dépend principalement de la tension d'auto-polarisation (U_X) de cette dernière. Sous l'effet de l'augmentation de U_X , le nombre d'atomes pulvérisant arrivant sur la cible augmente, conduisant à l'éjection (par le transfert de moment cinétique, effet de carreau des boules de pétanque) de plus d'atomes au niveau de la surface de la cible X. Ce phénomène purement mécanique ne dépend pas alors de la nature chimique de la cible [48], et l'énergie cinétique est presque linéaire par rapport à la masse de l'élément. Nous constatons que la formule chimique des films de Cr-Mo-N est du type $Cr_xMo_{0.5-x}N_{0.5}$, formule que l'on adoptera par la suite pour la nomination des couches de Cr-Mo-N.

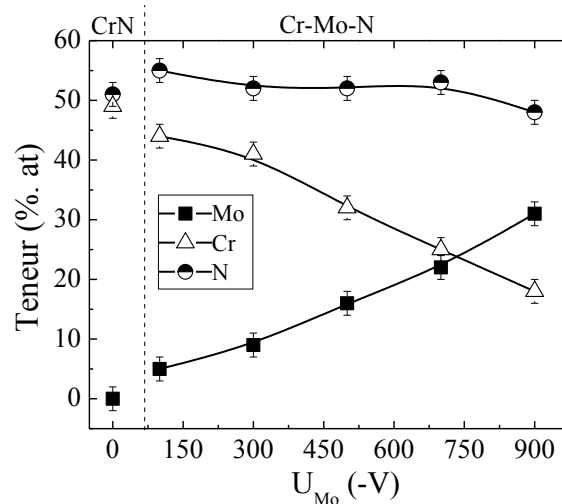


Figure 20. Composition des films de CrN et Cr-Mo-N en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Mo

Des résultats similaires ont été obtenus par Hones, Kim et Gu [8,23,89]. Il est ainsi possible de contrôler la composition des films via les tensions d'auto-polarisation des cibles uniquement, en fixant les autres paramètres de dépôt. La nature chimique du substrat n'influence pas les teneurs des éléments chimiques présents dans la couche. Les films étudiés sont exempts de toute impureté (à l'exception d'une contamination en Oxygène (< 5 % at.) qui pourrait modifier les propriétés mécaniques que l'on veut améliorer.

En complément de ces travaux, des analyses par XPS ont été réalisées dans le but d'identifier la/les phase(s) présente(s) dans les films de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ à travers la quantification des énergies de liaison de Cr, Mo et N. La **Figure 21** représente les énergies de liaison des éléments Mo 3p + N 1s (**Figure 21.a**), Mo 3d (**Figure 21.b**), Cr 2p (**Figure 21.c**), et O 1s (**Figure 21.d**) présents dans les films de Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N et Cr-Mo(32 % at.)-N.

Le pic observé à une énergie de 397.8 eV (**Figure 21.a**) correspond à l'énergie de liaison de l'Azote N 1s provenant de la phase MoN [125], $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ [23,72] ou encore Mo_xN_y [126].

Le pic présent à 394.4 eV correspond à la raie Mo 3p_{3/2} [23,127]. Ce pic peut être attribué à la phase Mo-N [23] plutôt qu'au Molybdène métallique [126]. L'intensité de ce pic augmente sans aucun décalage de sa position avec la teneur en Mo. Les positions des énergies de liaison des raies N 1s et Mo 3p_{3/2} sont très proches [126].

Nous notons (**Figure 21.b**) la présence de deux pics correspondant au Mo qui apparaissent à 231.5 eV et 228.4 eV, correspondant à la raie Mo 3d_{3/2} et à Mo 3d_{5/2}, respectivement. Ces pics peuvent être attribués à la phase MoN [126], $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ [23] ou le Molybdène métallique [126]. L'intensité de ces pics augmente sans aucun décalage de leur position avec la teneur en Mo.

D'après la **Figure 21(c)**, deux pics correspondant au Cr sont observés. Le premier se trouve à 574.8 eV et correspond à la raie Cr 2p_{1/2}, et le second se trouve à 584.2 eV et correspond à Cr 2p_{3/2}. Ces pics peuvent être attribués à la phase Cr-N [23] plutôt qu'au Chrome métallique [126]. L'intensité de ce pic diminue sans aucun décalage de sa position avec la teneur en Mo.

Une contamination surfacique en O est mise en évidence par le pic caractéristique localisé à 531.2 eV (**Figure 21.d**). Nous ne notons aucun décalage de ce pic avec la teneur en Mo dans les revêtements, mais son intensité diminue lorsque la teneur en Mo des couches augmente.

Nous pouvons conclure que les positions inchangées des énergies de liaison des raies Cr 2p, Mo 3d, Mo 3p, N 1s et O 1s avec la teneur en Mo dans les films ne révèlent pas de changement de phase, ce qui signifie que les films ternaires de Cr-Mo-N sont probablement une solution solide constituée d'une seule phase. Ces résultats seront vérifiés par des analyses en diffraction de rayons X.

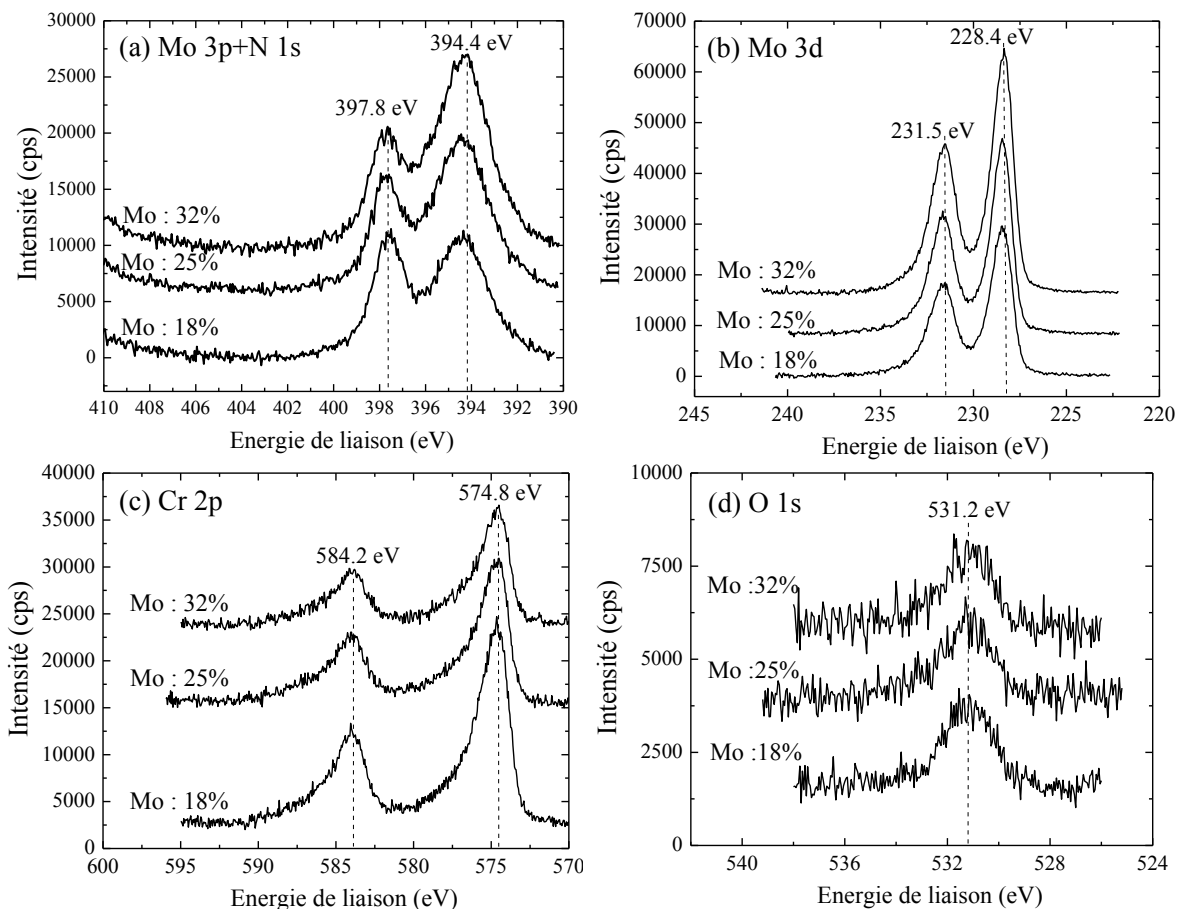


Figure 21. Énergie de liaison par XPS des éléments (a) Mo 3p+N 1s, (b) Mo 3d, (c) Cr 2p et (d) O 1s présents dans les films de Cr-Mo-N

L'homogénéité de la composition chimique des revêtements étudiés a été vérifiée par XPS. La **Figure 22** présente l'évolution des teneurs des éléments Cr, Mo, N et O présents dans le film de Cr-Mo(25 % at.)-N en fonction de la profondeur de pulvérisation de la surface du film par des ions d'Ar (énergie de bombardement jusqu'à 250 eV), et ce, jusqu'au substrat de Si. La vitesse de pulvérisation calculée est d'environ 0.26 nm/s.

Nous notons la présence du Chrome, du Molybdène et de l'Azote dans la couche, en plus d'une faible contamination en Oxygène présente au niveau de la surface du film. En extrême

surface de la couche, la teneur en Oxygène est maximale d'environ 26.5 % at. À une profondeur de quelques nm, cette teneur décroît très rapidement pour atteindre (5.6 ± 3) % at.

Les teneurs en Chrome, Molybdène et en Azote sont de (31.5 ± 3) , (28.5 ± 3) et (32.6 ± 3) % at. respectivement. Seule celle de l'Azote est **sous-estimée** par ces analyses XPS (32 % at.) en comparaison avec les teneurs obtenues par EDS/WDS (50 % at.). Cette sous-estimation de l'Azote peut être expliquée par un bombardement préférentiel des atomes d'Azote par les ions d'Ar car c'est un atome léger (14 uma) comparé au Cr (51 uma) ou au Mo (96 uma). L'Azote se pulvérise facilement et sa teneur mesurée et calculée dans la couche est alors sous-estimée. Ce phénomène de pulvérisation préférentielle par les ions d'Argon a été observé dans le cas de couches de TiO_2 et de Ti-N-O [128], mais ne l'avait pas encore été pour les nitrures.

Les teneurs en Chrome, Molybdène et en Azote fluctuent légèrement en fonction de la profondeur de pulvérisation preuve de l'homogénéité de la composition chimique de ce film. La fluctuation des teneurs de ces éléments peut indiquer un changement de milieu chimique lors d'un basculement d'une phase vers une autre. Ce qui est important à mentionner, c'est que les fluctuations de la courbe de l'Azote sont souvent en phase avec celles du Molybdène ($\text{N}\uparrow \text{Mo}\uparrow$ et $\text{N}\downarrow \text{Mo}\downarrow$), et en déphasage avec celles du Chrome ($\text{N}\uparrow$, $\text{Mo}\uparrow$, $\text{Cr}\downarrow$). Ceci laisse supposer que les atomes d'Azote ne rencontrent pas le même environnement chimique quand nous passons d'un grain à l'autre. En effet, les atomes d'Azote sont plus sensibles à un environnement chimique riche en Molybdène dans un grain de MoN qu'aux atomes de Chrome et vice-versa. Sans quoi, cette relation de proportionnalité entre les courbes de l'Azote et de Molybdène et celle de non proportionnalité entre les courbes de Molybdène et de Chrome n'aurait pas eu lieu. Cependant, comme le bombardement avec de l'Argon modifie localement la composition chimique de la couche analysée, ces fluctuations ne peuvent pas être reliées à un changement de phases dans le matériau.

Nous pouvons conclure alors que le bombardement des couches de Cr-Mo-N avec de l'Argon modifie localement leur composition chimique, ce qui conduit à de faibles fluctuations des teneurs du Chrome, Molybdène et d'Azote à travers ces couches, tout en sous-estimant la teneur de ce dernier élément à cause d'un nouveau phénomène de pulvérisation préférentielle de l'Azote.

Sur la **Figure 22**, une interface film/Si est observée. Sa largeur est estimée à environ 65 nm. Cette interface mixte est composée de Cr, Mo, N, O et Si. La teneur en O augmente légèrement pour atteindre 7.5 % at., dans cette interface et prouve la contamination inévitable du substrat de Silicium avec de l'Oxygène pour former l'oxyde de Silicium (SiO_2). Cette interface s'est générée lors des premières minutes du dépôt par interdiffusion de ces éléments au niveau de la surface du substrat de Si. L'interface influe sur l'adhérence du revêtement, ce qui contribue à l'amélioration de l'ensemble de ses propriétés mécaniques et tribologiques.

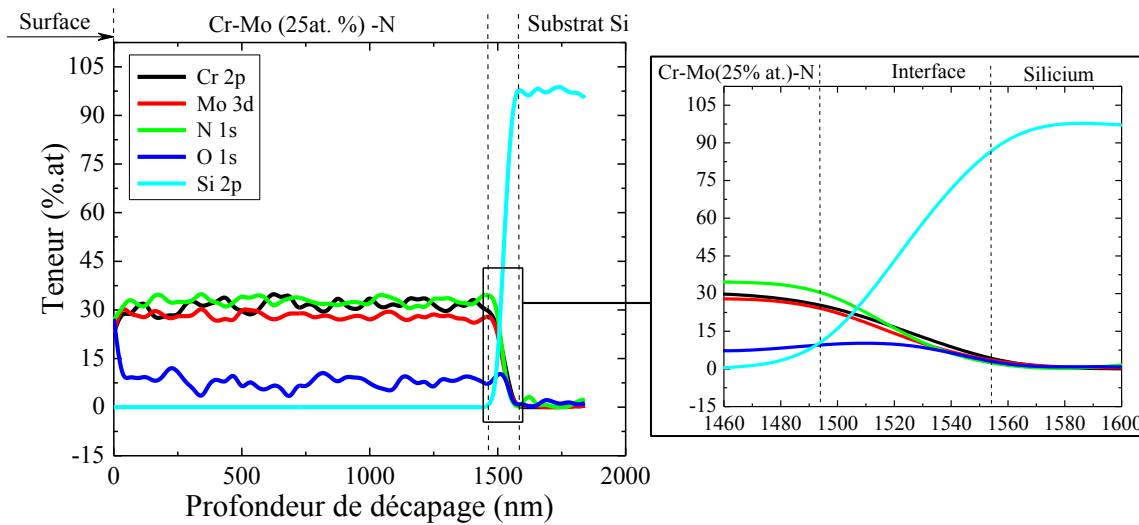


Figure 22. Évolution de la composition chimique par XPS du film de Cr-Mo(25 % at.)-N obtenu sur un substrat de Si en fonction de la profondeur de décapage

Les analyses XPS ont été complétées par l'étude cristallographique des films par diffraction des rayons X en configuration Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$, pénétration profonde des rayons X en volume). Celle-ci n'a révélé que l'existence de pics relatifs aux substrats, ce qui nous a obligés à réaliser des analyses par DRX, mais cette fois-ci en incidence rasante (faible pénétration des rayons X en volume ($< 1\mu\text{m}$ de profondeur de pénétration)). La **Figure 23** représente les diffractogrammes des films de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N et Cr-Mo(32 % at.)-N déposés sur des substrats de Si.

Le diffractogramme du film de CrN montre l'existence de deux pics à des angles de diffraction de 37.8° et 43.7° . Ces pics correspondent respectivement aux plans cristallins (111) et (200) de la phase CrN cubique à faces centrées (CFC, $a = 0.414\text{ nm}$) [8,23,89,90,129]. Ce résultat confirme ceux obtenus par EDS-WDS et XPS qui montraient que le film de CrN est stœchiométrique.

D'autre part, le diffractogramme du film de MoN quasi-stœchiométrique montre l'existence de deux orientations cristallines à des angles de diffraction de 37.0° et 42.8° . Ces orientations peuvent correspondre respectivement aux plans cristallins (111) et (200) de la phase $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ cubique à faces centrées ($a = 0.419\text{ nm}$) [8,23,65,75,89,90,130–132]. Cependant, le pic se trouvant à 37.0° peut correspondre à la phase MoN hexagonale ($a = 0.5725\text{ nm}$, $c = 0.5608\text{ nm}$, groupe = $p6_3\text{mmc}$) [133]. L'existence de ces deux phases peut être expliquée par le fait que les teneurs en Molybdène et en Azote sont aux alentours de 50 % at., ($\text{N/Mo} = 1$) ce qui se traduit par la formation de la phase $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ ($\text{N/Mo} = 1/2$) et de la phase MoN. La phase $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ possède un pouvoir de cristallisation plus important que celui de la phase MoN. De ce fait, nous supposons que le film de MoN est composé des deux phases MoN et $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ semi-cristallisées avec probablement une portion de N « libre » dans le matériau. De plus, sur le diagramme de phase Mo-N ([131], page 216) le domaine de formation de la phase $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ est plus large que celui de la phase MoN, ce qui confirmerait qu'il est plus aisé de l'obtenir.

Le diffractogramme du film Cr-Mo(18 % at.)-N, riche en Cr, n'est composé que d'un seul pic se trouvant à une position très proche de celle de la phase CrN (111) sans aucune trace d'un pic correspondant à la phase Mo_xN . Ce résultat peut être expliqué par la faible teneur en Mo dans le film ne permettant pas la cristallisation de la phase $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, mais cette couche, à la vue de la translation du pic de diffraction vers des angles plus faibles, pourrait contenir des grains de MoN amorphes, modifiant par là-même les contraintes résiduelles de ces couches par la substitution d'atomes de Cr par des atomes de Mo.

Les diffractogrammes des films de Cr-Mo(25 % at.)-N et Cr-Mo(32 % at.)-N sont composés de deux pics situés entre les positions relatives aux films de CrN et MoN. Avec la teneur en Mo, les pics de diffraction des films Cr-Mo-N se décalent graduellement depuis les positions des pics correspondant à la phase CrN vers ceux de la phase Mo_xN .

Nous pouvons conclure alors en s'appuyant sur ces résultats et sur les teneurs du Chrome, Molybdène et d'Azote dans les films obtenues par EDS-WDS, que les films Cr-Mo-N sont très probablement une solution solide de Chrome, Molybdène et d'Azote sous forme d'un composé ternaire Cr-Mo-N. Ce résultat a été également démontré par Kim [23]. La substitution des atomes de Molybdène de plus grande taille que les atomes de Chrome dans la maille de CrN conduit à la formation d'une nouvelle maille déformée, riche en Cr pour les faibles teneurs en Mo (< 18 % at.), et riche en Mo pour les teneurs > 25 % at. Les pics de diffraction de ce ternaire Cr-Mo-N sont proches de ceux relatifs aux phases binaires de CrN et de Mo-N du fait que la phase ternaire de Cr-Mo-N diffracte selon la teneur en Mo à des positions relatives à une phase de CrN ou de MoN déformées à cause de l'incorporation du Mo dans la maille CrN.

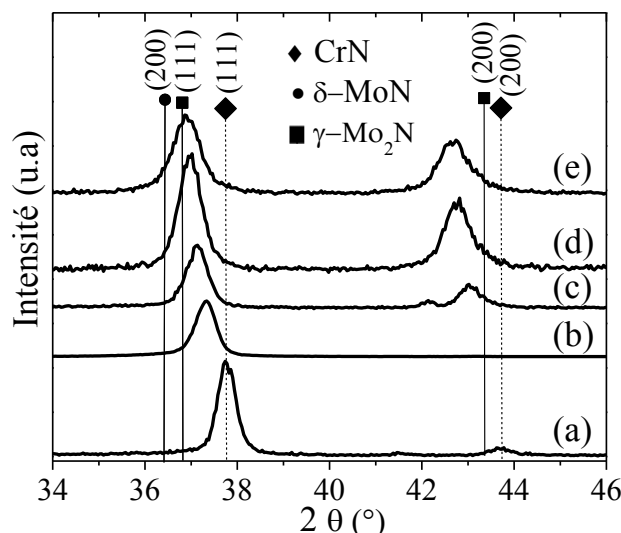


Figure 23. Diffractogrammes de rayons X des films de a) CrN, b) Cr-Mo(18 % at.)-N, c) Cr-Mo(25 % at.)-N, d) Cr-Mo(32 % at.)-N et (e) MoN obtenus sur Si

Pour confirmer ces résultats, d'autres analyses par DRX-rasants ont été réalisées avec des angles de diffraction allant de 10 à 80° . La **Figure 24** représente les diffractogrammes obtenus. Pour le film de CrN, nous observons l'existence des plans cristallins (111), (200) et (220) à des angles de diffraction de 36 , 44 et 62° , respectivement, correspondant à la phase

CrN (CFC) (fiche JCPDS N° 11-0065). Le pic observé à 42° peut être attribué à la phase de CrN (110) [134].

Pour le film de MoN, nous observons l'existence de plusieurs pics à des angles de diffraction de 38, 42.8, 64 et 75°. Ces positions correspondent aux orientations cristallines (200), (220), (222) et (400), correspondant à la structure de la phase MoN en plus des orientations (200) et (220) correspondant à la structure de la phase γ -Mo₂N [8,9,23,65,73,84,132]. En comparaison avec la phase CrN, les phases MoN et γ -Mo₂N semblent être plus cristallisées.

Le film de Cr-Mo(25 % at.)-N diffracte à des positions proches de celles des phases de CrN, MoN et γ -Mo₂N avec un décalage des positions de diffraction d'environ 1°. Ce résultat permet de confirmer à nouveau que le film de Cr-Mo(25 % at.)-N est très probablement une solution solide constituée d'une phase ternaire Cr-Mo-N ou le Mo substitue le Cr dans la maille de CrN.

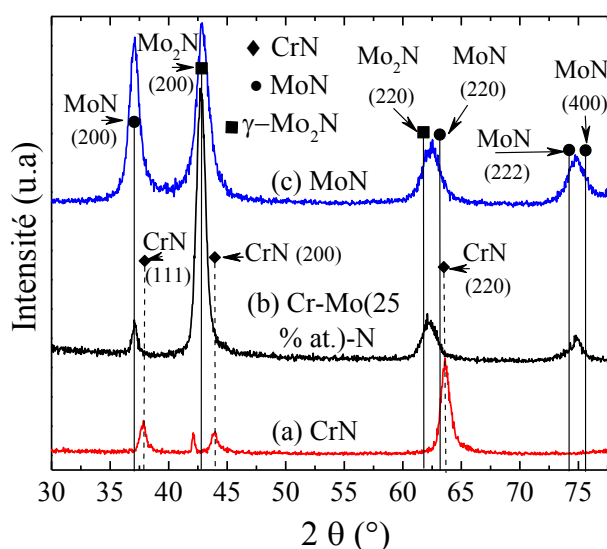


Figure 24. Diffractogrammes de rayons X en incidence rasante des films de a) CrN, b) Cr-Mo(25 % at.)-N et c) MoN obtenus sur Si

Nous nous sommes ensuite intéressés à la microstructure et la morphologie de nos couches qui résultent principalement des interactions complexes entre les espèces gazeuses et la surface du substrat ou du film en croissance à une température d'environ 200 °C (i.e. sans chauffage).

Nous avons réalisé des analyses par AFM et des observations au MEB et au MET dans le but de déterminer la microstructure des couches de CrN, MoN et Cr_xMo_{0.5-x}N_{0.5}.

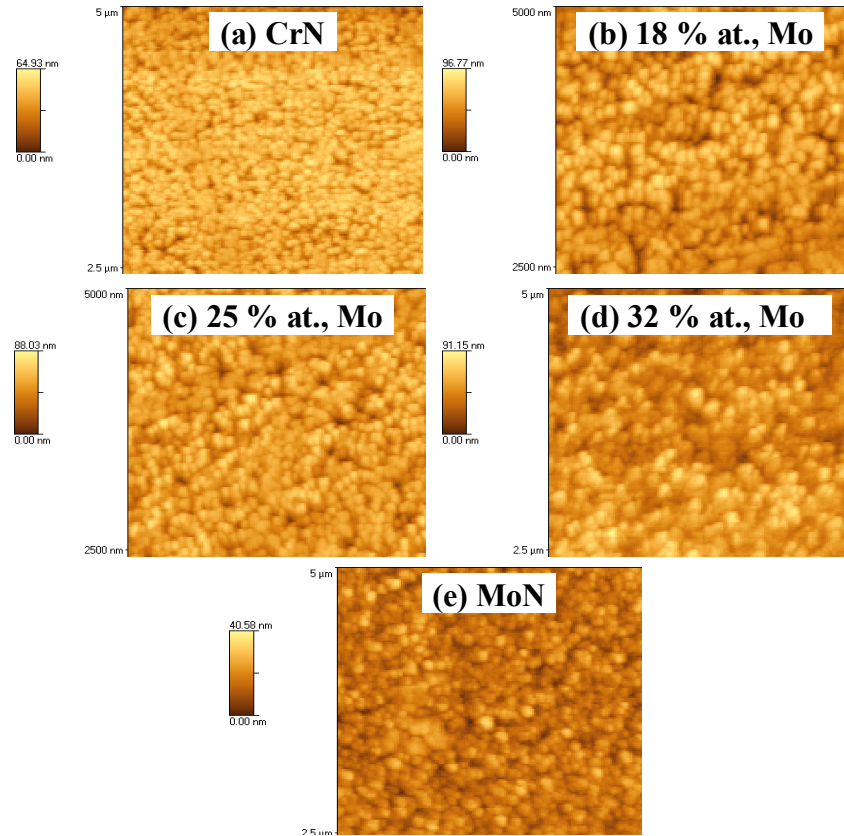


Figure 25. Images AFM (2.5×2.5 μm^2) des films de a) CrN, b) Cr-Mo(18 % at.)-N, c) Cr-Mo(25 % at.)-N, d) Cr-Mo(32 % at.)-N et (e) MoN obtenus sur des substrats de Si

La **Figure 25** représente les images AFM d'une surface de $6.25 \mu\text{m}^2$ des films de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ obtenus sur des substrats de Si.

Nous observons que tous les films présentent une structure fibreuse et homogène, faiblement poreuse dont les nodules sont de taille homogène nanométrique, de géométrie sphérique (de diamètres quasi-identiques). La taille des nodules du film de CrN (**Figure 25.a**) est plus faible que celle du film de MoN (**Figure 25.e**). Les couches de CrN et MoN semblent plus denses que celles de CrMoN, mais les colonnes de MoN sont plus grosses que celles de CrN.

Il semblerait que l'introduction du Mo dans le film de CrN contribue à l'augmentation de la taille des grains dans les couches de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ (**Figure 25(b)**, **Figure 25(c)** et **Figure 25(d)**) qui semblent être plus poreuses que celle des binaires, mais nous ne pouvons pas distinguer correctement le sommet des colonnes constituant les couches, c'est pourquoi nous avons poursuivi par des observations de surface en MEB-FEG (**Figure 26** et **Figure 28**) et en MET (**Figure 29**).

Des observations de la surface et en coupe transverse ont été réalisées par MEB à haute résolution. La **Figure 26** représente les morphologies de surface des films de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$.

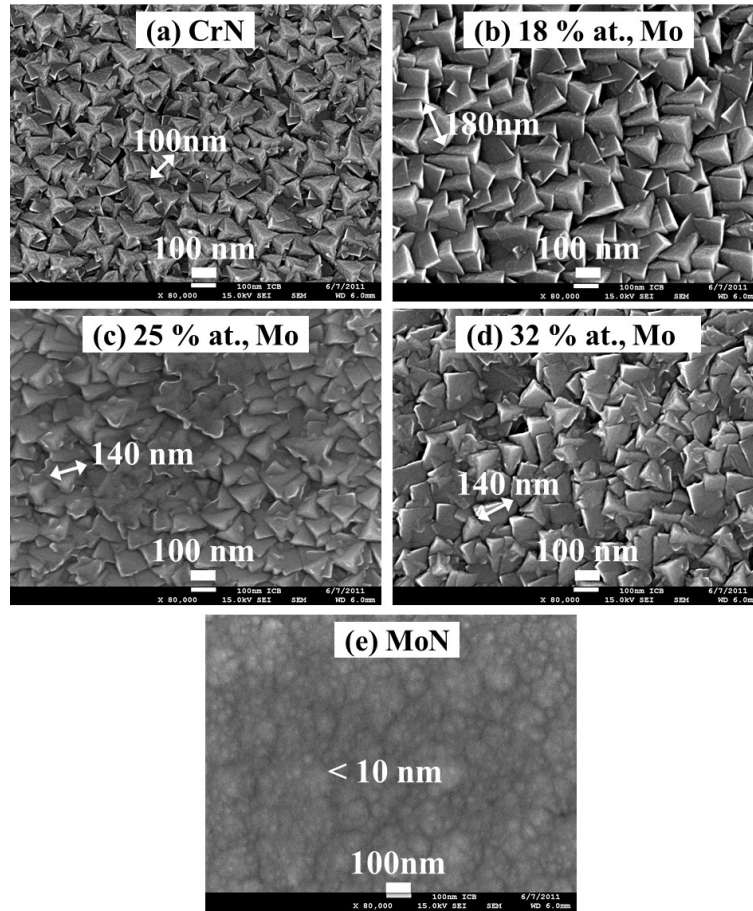


Figure 26. Images MEB ($\times 80\,000$) de la surface des films de a) CrN, b) Cr-Mo(18 % at.)-N, c) Cr-Mo(25 % at.)-N, d) Cr-Mo(32 % at.)-N et (e) MoN obtenus sur Si

La morphologie de surface du film de CrN (**Figure 26.a**) est de type colonnaire : les colonnes présentent des sommets pyramidaux (jusqu'à 100 nm de largeur moyenne). Selon le modèle de zone de structure de Mahieu [115] (**Figure 27**, **Figure 132**), cette morphologie peut être attribuée à la **zone Ic**. En effet, cette zone est caractérisée par des colonnes à facettes généralement polycristallines ne présentant aucune orientation préférentielle. Entre ces colonnes, nous pouvons observer des nanopores en surface générés par l'effet d'ombre dû à la croissance rapide des grands grains au détriment des petits grains durant la formation du film.

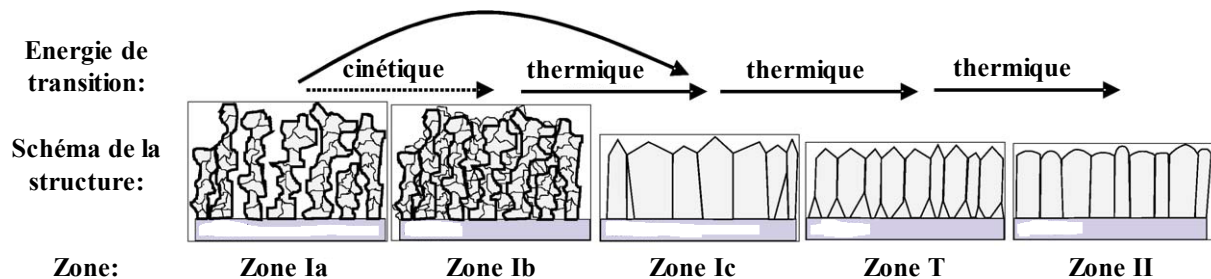


Figure 27. Modèle de zone de structure de Mahieu [115]

En revanche, le film de MoN (**Figure 26.e**) présente une morphologie de surface lisse avec des nodules arrondis très fins comparés au film de CrN (< 10 nm de diamètre). Toujours selon

le MSZ de Mahieu [115], cette structure est très semblable à celle d'une **zone II** car elle est plus dense, plus cristallisée, plus homogène que la **zone Ic**, dont les colonnes sont bien droites grâce à la grande mobilité des atomes durant le processus de dépôt et à la faible énergie de surface de ce film conduisant à une forme arrondie des grains. Le film MoN (**zone II**) est alors de meilleure cristallinité que la couche CrN (**zone Ic**), ce qui confirme les résultats de DRX. Une telle structure fine peut être très utile pour augmenter la résistance à l'usure par fatigue des revêtements [43].

La microstructure de la surface des films de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ est semblable à celle des films de CrN (**zone Ic**), mais avec un élargissement des colonnes et une densification des couches. En effet, les grains constituant le film Cr-Mo(18 % at.)-N (**Figure 26.b**) sont de taille plus importante (jusqu'à 180 nm de cote) que celle du film CrN (jusqu'à 100 nm de cote). Il semblerait que les grains de ce film à faible taux de Mo croissent de façon colonnaire, multidirectionnelle, donc avec des effets d'ombre pour donner en surface des colonnes allongées ce qui laisse supposer que l'énergie de déformation est importante suite à l'incorporation du Mo dans le film provoquant un désordre important et un état hors d'équilibre thermodynamique. Les grains constituant les films Cr-Mo(25 % at.)-N (**Figure 26.c**) et Cr-Mo(32 % at.)-N (**Figure 26.d**) restent colonnaires mais avec un aplatissement de leurs sommets pyramidaux tout comme la surface de la couche de MoN pure qui bien que dense, ne présente pas de sommets pyramidaux mais des colonnes arrondies, rassemblées pour former une structure type « chou-fleur ». L'aplatissement des grains pour les fortes teneurs en Mo est probablement dû à la domination de l'énergie de surface à cause de la domination de la phase Mo-N et/ou $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ (**zone II**) par rapport à celle de CrN (**zone Ic**). Il semblerait que lors de la nucléation et de la coalescence de ces couches, les clusters formés soient beaucoup plus importants que ceux pour les couches à faible taux de Mo. Tout de même, la structure du film Cr-Mo(25 % at.)-N est plus dense et moins poreuse que le film Cr-Mo(32 % at.)-N.

Ainsi, le film de CrN présente des sommets de colonnes pyramidaux à facettes. Selon Pelleg et *al.*, [135] et Valvoda et *al.*, [136] ce serait l'énergie de déformation qui prédomine sur l'énergie de surface alors que pour MoN, le sommet des colonnes est arrondi car nous avons l'effet inverse : c'est l'énergie de surface qui prédomine. Wang et *al.*, [137] et Anitha [68] ont observé la même structure fine et lisse pour le film MoN. Selon nos résultats de DRX (**Figure 24**), les couches de CrN présentent les orientations préférentielles (111) ou (220) qui sont des orientations privilégiant l'énergie de déformation [4,138]. Les couches de MoN présentent une orientation (200) qui est apparemment une orientation privilégiant l'énergie de surface. En effet, selon le diagramme d'Ellingham [131,139], l'énergie de formation de la phase $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ ($\Delta G_{(200^\circ\text{C})} = -19 \text{ kcal/mol}$) est plus faible que celle de CrN ($\Delta G_{(200^\circ\text{C})} = -32 \text{ kcal/mol}$), ce qui induit qu'à même énergie cinétique des adatoms (d'origine thermique selon le MSZ de Mahieu [115]) au niveau de la surface du substrat durant la croissance, l'énergie de surface domine celle de déformation durant le dépôt de la couche de MoN. Pour les teneurs importantes de Mo, la domination de la phase Mo_xN dans les films ternaires de Cr-Mo-N

conduit à la domination de l'énergie de surface, ce qui explique l'aplatissement des sommets pyramidaux des grains des couches $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ à haute teneur en Mo.

La **Figure 28** représente les sections transverses de ces mêmes couches. Nous constatons que la microstructure des films de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ est colonnaire, fibreuse et dense, caractéristique des dépôts PVD et plus spécialement du système Cr-N. Les interfaces entre les couches et le substrat de Silicium sont nettes et sans défauts, même après le clivage des échantillons pour réaliser les observations. Ce résultat est très important du fait que cette interface de bonne qualité (observée aussi par XPS) joue un rôle très important pour l'adhérence des films, et par conséquent l'amélioration de leurs propriétés mécaniques et résistance au frottement. Ces observations en coupe transverse confirment celles obtenues en surface. Par ailleurs, il est net que le dépôt de CrN et celui de Cr-Mo(18 % at.)-N présentent des angles de croissance non perpendiculaires à la surface du substrat. Ceci est dû à l'angle d'incidence des particules arrivant sur le substrat selon la configuration de notre machine de dépôt.

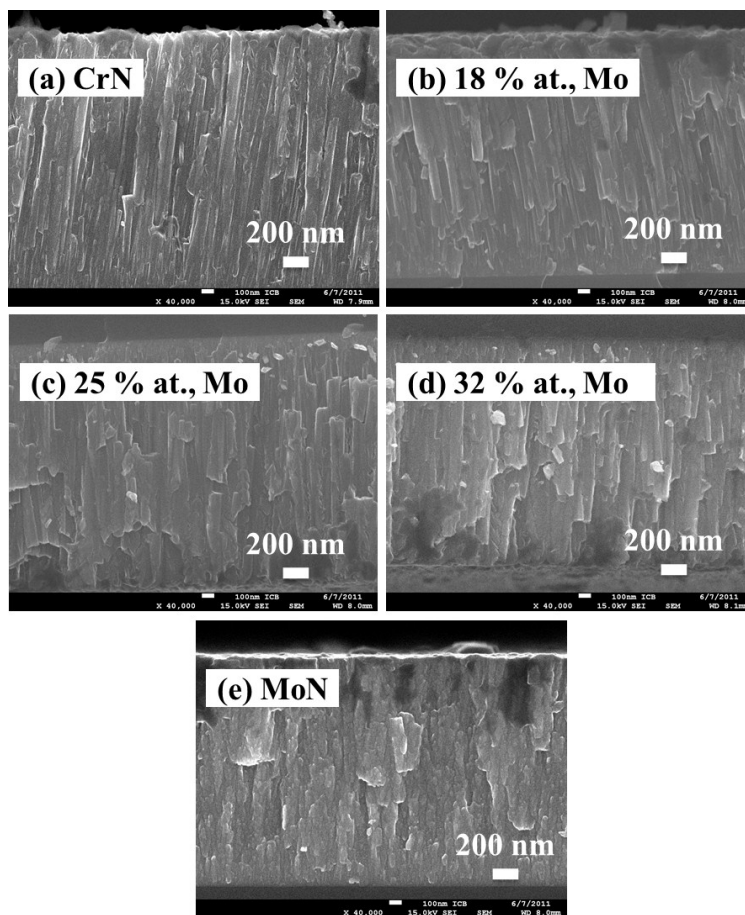


Figure 28. Images MEB ($\times 40\,000$) des sections transverses des films de a) CrN, b) Cr-Mo(18 % at.)-N, c) Cr-Mo(25 % at.)-N, d) Cr-Mo(32 % at.)-N et (e) MoN obtenus sur Si

La **Figure 29** représente les images obtenues par MET-HR de la section transverse du film de Cr-Mo(25 % at.)-N.

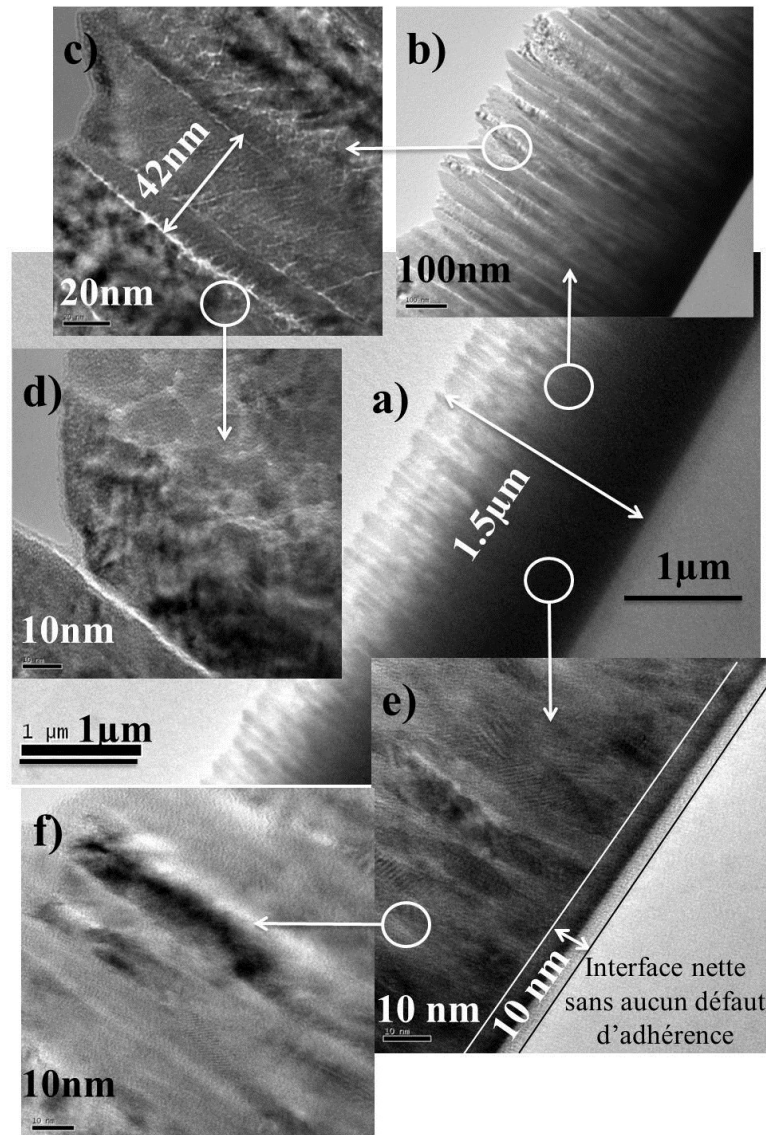


Figure 29. Images obtenues par MET-HR (en coupe transverse) du film de Cr-Mo(25 % at.)-N obtenu sur Si

Nous pouvons clairement identifier les points suivants :

- ✚ la microstructure du film est colonnaire (**Figure 29. (a)** et **Figure 29. (b)**). Les grains sont allongés dans la direction de la croissance (perpendiculaires à la surface du substrat) avec une taille des colonnes comprise entre 20 et 80 nm présentant souvent des orientations préférentielles (**Figure 29. d**),
- ✚ l'épaisseur est bien d'environ 1.5 μm,
- ✚ la largeur des grains est en moyenne de 40 nm (**Figure 29. c**),
- ✚ le film est très dense (**Figure 29. d**),
- ✚ la région à l'interface substrat/film (**Figure 29. e**) est nette et étroite d'environ 10 nm d'épaisseur,
- ✚ l'existence de nanostructures dans le volume de la couche sous forme de nano-plans superposés d'une dizaine de périodes (**Figure 29. f**). Deux familles de nanostructures orientées aléatoirement sont observées. Les distances « inter-plan » correspondantes calculées

directement depuis ces figures sont de (0.6 ± 2) nm et de (1.2 ± 2) nm. Cependant, ces nanostructures peuvent être des formes aléatoires générées lors du polissage de ce film de Cr-Mo-N pour réaliser les observations.

Les résultats issus des observations de la surface et de la coupe transverse des couches de CrN, MoN et Cr-Mo-N peuvent être expliqués par leur mode de croissance en s'appuyant sur les modèles de croissance de Rickerby [140] et Hones [141] adaptés par Nouveau [4,142] au film CrN (**Figure 30**). Il est à noter que le suivi de l'évolution de la microstructure de couches déposées par plasma est une tâche particulièrement difficile. D'après le modèle de Rickerby [140], nous pouvons supposer que la croissance de ce film de Cr-Mo(25 % at.)-N a été cylindrique jusqu'à une épaisseur d'environ 300 nm. Dans ce cas, les contraintes sont maximales et la structure est très dense et semi-cristalline ou cristalline. Au-delà de cette épaisseur, le modèle de Hones [141] se vérifie d'une façon objective quant au mode de croissance du film car nous retrouvons la même forme pyramidale des sommets des colonnes figurant dans ce modèle et dans celui de Mahieu [115]. Nous pouvons conclure que les modèles de Rickerby et Hones modifiés par Nouveau peuvent être adaptés pour expliquer le mode de croissance du film Cr-Mo(25 % at.)-N comme c'est déjà le cas pour les films de Cr-Al-N et Cr-V-N élaborés lors de précédentes études [6,41].

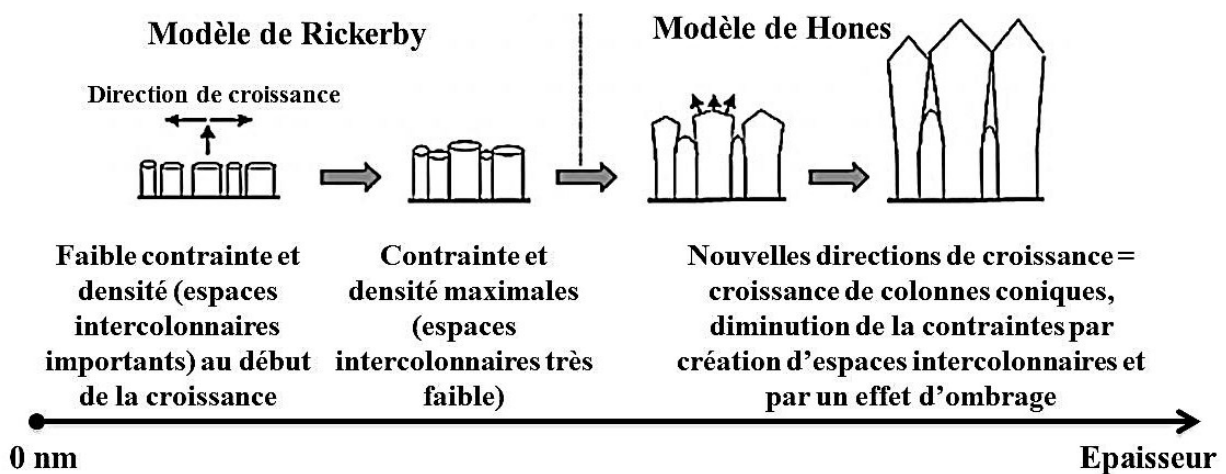


Figure 30. Modèles de croissance selon Rickerby et Hones [4]

La **Figure 31** représente les paramètres R_a , R_q et R_t de la rugosité de surface des films de CrN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ déposés sur les plaquettes-outils en WC-Co en fonction de la teneur en Mo. Ces valeurs sont prises sur un profil linéaire de 300 μm sans filtrage. Nous notons que les valeurs de R_a et R_q sont proches, comprises entre 32 et 300 nm, et ce pour tous les films. Cependant, les valeurs de R_t sont plus importantes. En effet, la valeur de R_t est d'environ 1700 nm pour CrN, et d'environ 1070 nm pour MoN. En ajoutant du Mo dans le système Cr-N, la rugosité R_t des films de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ décroît de 1700 à 1350 nm pour 32 % at., de Mo, ce qui confirme les observations en surface par MEB-FEG. En conclusion, nos couches ne sont pas très rugueuses et recouvrent bien le substrat carbure de WC-Co qui a une rugosité R_t de 750 nm.

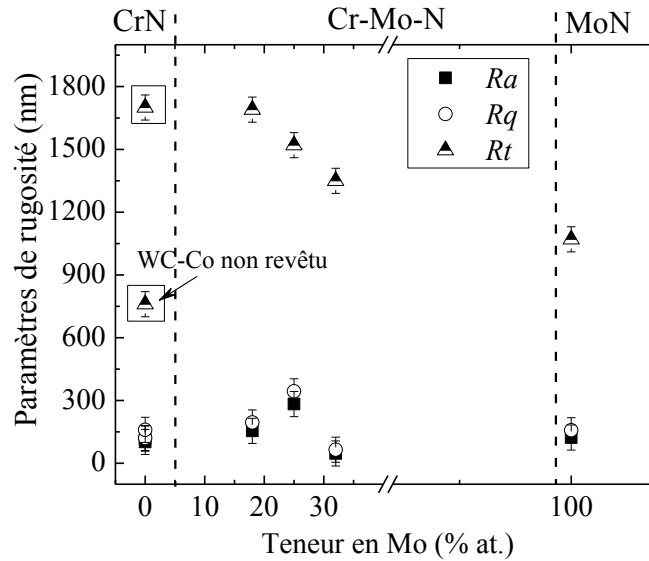


Figure 31. Rugosité de surface obtenue par profilométrie optique des films de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ obtenus sur WC-Co en fonction de la teneur en Mo

Synthèse partielle

Dans la première partie de ce chapitre III, la teneur en Mo dans les films de Cr-Mo-N a été optimisée via l'étude de l'influence de la tension d'auto-polarisation des cibles de Mo et de Cr en fixant les autres paramètres de dépôts. Les microanalyses X par EDS-WDS ont révélé que le ratio atomique (N/Cr) ~ 1 pour CrN, que $(\text{N/Mo}) = 1.22$ pour MoN et que $(\text{N}/(\text{Mo}+\text{Cr})) = 1$ pour les films ternaires $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$. La composition chimique de ces films dépend fortement de la tension appliquée aux cibles. En effet, la teneur en Mo croît et celle de Cr décroît lorsque la tension appliquée au Mo augmente, alors que la teneur en N reste quasiment inchangée. Les analyses par XPS ont révélé que les films ternaires de Cr-Mo-N sont très probablement une solution solide de Chrome, Molybdène et d'Azote sous forme d'un composé ternaire Cr-Mo-N. Une sous-estimation de la teneur en Azote par cette technique a été mise en évidence à cause de la pulvérisation préférentielle de N durant le bombardement des couches par l'Argon. De plus, grâce à ces analyses, l'homogénéité des films dans leur volume a été vérifiée ainsi que l'existence d'une interface de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur entre la couche et son substrat de silicium, ce qui a été révélé par les observations au MET. Les analyses par DRX ont confirmé les résultats XPS quant à la nature du composé ternaire Cr-Mo-N qui est une solution solide de substitution.

Les analyses microstructurales de surface et en coupe transverse par AFM, MEB-FEG et MET ont montré que tous les films de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ recouvrent totalement les surfaces traitées (Silicium, acier, plaquette-outil en WC-Co) grâce à une épaisseur de $1.5 \mu\text{m}$ et à la grande mobilité des adatoms arrivant sur les substrats. Les interfaces avec ces substrats sont nettes, sans défaut particulier de l'ordre d'un dizaine de nanomètres. La morphologie de surface des films de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ est de type colonnaire, dense et sous forme de pyramides. La taille des grains des films de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ est plus importante que celle des films de CrN et de MoN à cause de l'incorporation du Molybdène dans le réseau cristallin de

Cr-N. Cette densification est rendue possible grâce aux propriétés de diffusion et d'insertion connues des atomes de N présents en forte proportion dans le plasma. Avec la teneur en Mo, la structure de ces films se densifie et se cristallise, et les sommets pyramidaux des colonnes s'aplatissent pour devenir similaires à celles du film de MoN. Les analyses par XPS, DRX, AFM, MEB-FEG et par MET que nous avons réalisées laissent fortement supposer que les films de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ sont constitués d'une solution solide composée d'une seule et unique phase ternaire de Cr-Mo-N.

III.2.2. Propriétés mécaniques et comportement tribologique des films de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$

Dans cette seconde partie de ce chapitre III, nous présentons une étude des propriétés mécaniques et tribologiques des films de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$. Il est à mentionner que, contrairement aux propriétés mécaniques, le comportement tribologique n'est pas une propriété intrinsèque des matériaux, mais qu'il dépend des caractéristiques mécaniques et structurales des deux matériaux en frottement et des conditions d'essai. Des hypothèses seront présentées dans le but d'expliquer les comportements tribologiques de nos revêtements et de les corréler à leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques.

Dans le but de caractériser l'adhérence des films et d'identifier l'influence de la teneur en Mo dans les couches de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$, nous avons réalisé des tests de rayage monopasse à charge croissante, ou 'Scratch-test', et ce dans les mêmes conditions pour tous les films déposés sur des plaquettes-outils en WC-Co (**Tableau 11**). Les paramètres de rugosité de ces échantillons ont été présentés sur la **Figure 31**.

La **Figure 32** représente l'évolution de la force normale (L_C) appliquée à la surface des revêtements en fonction de la profondeur d'indentation dans les couches. Grâce au logiciel relié à la machine, nous avons pu enregistrer les valeurs des charges critiques (L_{C1} et L_{C2}). L_{C1} représente l'effort normal correspondant au début de développement des fissures dans la couche. L_{C2} représente l'effort relatif au début de l'arrachage de la couche de son substrat. Nous présentons également les images optiques des zones de début de fissuration et celles de début d'arrachement des revêtements. Ces images ont été comparées aux travaux de Bull [143] afin d'identifier les types et modes d'endommagement des films à la charge L_{C2} .

Malgré les faibles valeurs de L_{C2} pour nos films (8 N pour CrN et 13.3 N pour MoN), l'endommagement du film de CrN (**Figure 32.a**) et du film de MoN (**Figure 32.e**) se fait par arrachement de morceaux et par écaillage le long de la trace et au niveau de ces bords dans des directions aléatoires. En revanche, l'endommagement du film de Cr-Mo(18 % at.)-N (**Figure 32.b**) est moins important (à L_{C2} = 19 N) que celui des films de CrN et MoN. En effet, l'arrachement est cohésif car le substrat n'est toujours pas visible et l'endommagement se fait par craquelures conformes limites ductiles. Ce mode d'endommagement devient très prononcé pour le film de Cr-Mo(32 % at.)-N (**Figure 32.d**) où l'arrachement des morceaux de la couche (à L_{C2} = 30.4 N) se fait le long de la trace et sur les bords. Le film de Cr-Mo(25 % at.)-N (**Figure 32.c**) semble présenter le mode d'endommagement le moins prononcé et être le plus adhérent. En effet, il présente une valeur importante de L_{C2} d'environ 45 N en

comparaison avec les autres films, et l'endommagement de cette couche est de type ductile, en tension avec des craquelures conformes. Il est à noter que la reproductibilité de ces résultats a été vérifiée.

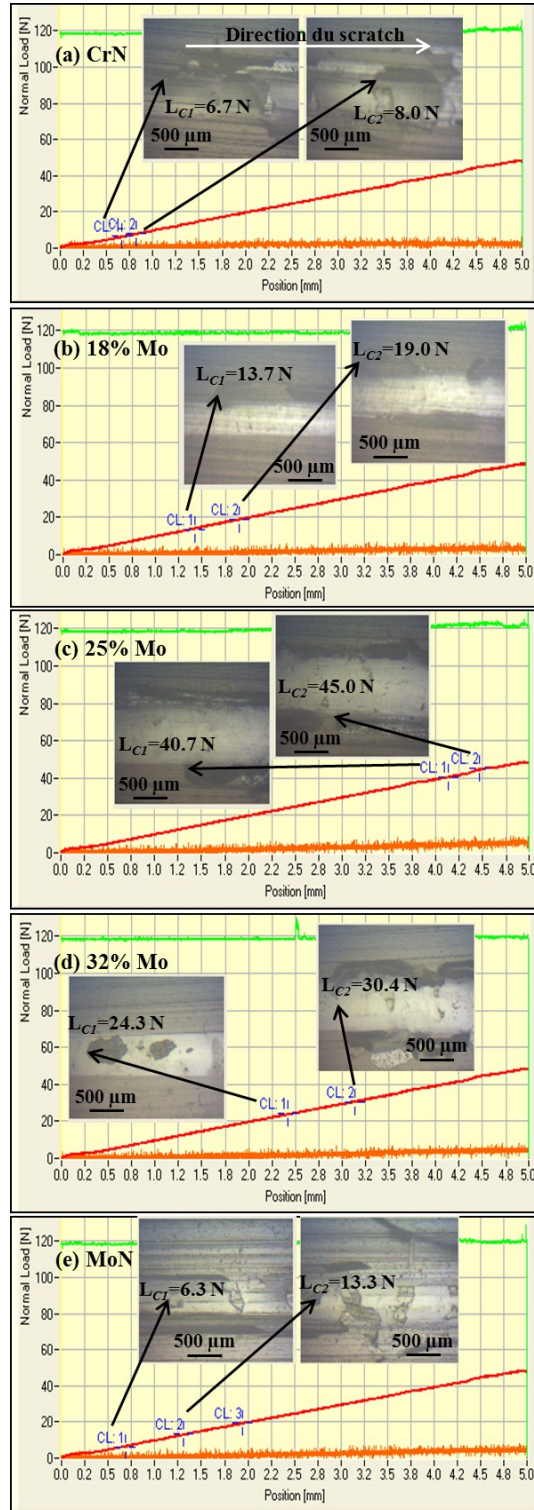


Figure 32. Évolution de la force normale avec le déplacement de l'indenteur appliquée aux outils de WC-Co revêtus de (a) CrN, (b) Cr-Mo(18 % at.)-N, (c) Cr-Mo(25 % at.)-N, (d) Cr-Mo(32 % at.)-N et (e) MoN obtenus sur WC-Co, images optiques (× 200) des zones de début d'endommagement (L_{C1}) et d'arrachement de ces revêtements (L_{C2})

La **Figure 33** illustre l'évolution des charges critiques L_{C1} et L_{C2} en fonction de la teneur en Mo dans les films de CrN, MoN et $Cr_xMo_{0.5-x}N_{0.5}$. Nous constatons que les efforts du début de fissuration (L_{C1}) et celui relatif au début de la délamination des couches (L_{C2}) du film de CrN sont très faibles (< 9 N) comparés aux autres films. Le même constat se fait pour le film de MoN dont les valeurs de L_{C1} et L_{C2} sont respectivement 5 et 12 N.

En revanche, en incorporant du Mo dans le système Cr-N, les valeurs de L_{C1} et L_{C2} relatives aux revêtements de $Cr_xMo_{0.5-x}N_{0.5}$ croissent pour atteindre une valeur optimale respectivement de 41 et 45 N pour une teneur en Mo de 25 % at. Le film de Cr-Mo(25 % at.)-N présente la meilleure adhérence comparée aux autres films de cette série. En effet, à partir de 32% at. de Mo, les efforts L_{C1} et L_{C2} , bien que nettement supérieurs à ceux des dépôts binaires de CrN ou de MoN, décroissent respectivement jusqu'à 25 et 30 N, mais restent tout de même intéressants pour des applications mécaniques.

Nous pouvons conclure que toutes les couches de $Cr_xMo_{0.5-x}N_{0.5}$ adhèrent mieux sur les plaquettes en WC-Co que celles de CrN ou MoN. En effet, l'addition de 25% at. de Mo améliore l'adhérence des couches de CrN d'un facteur 7. Cette amélioration est visible sur l'effort minimal du début de fissuration (L_{C1}) ainsi que sur celui du début d'arrachement de la couche (L_{C2}). Ce résultat est notable, car la très bonne adhérence des films de $Cr_xMo_{0.5-x}N_{0.5}$ sur les outils carbure devrait contribuer certainement à l'amélioration de leur résistance à l'usure.

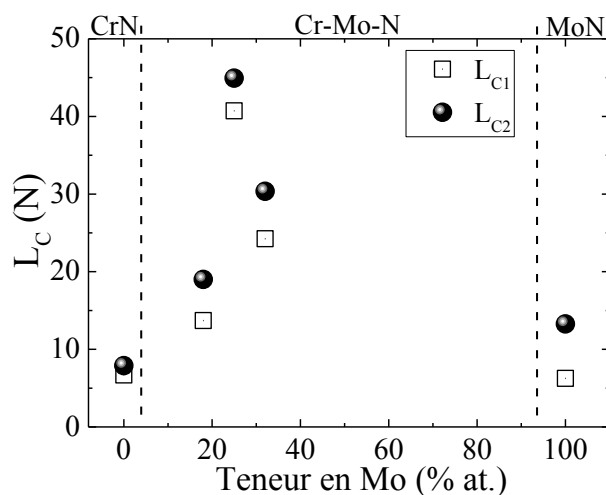


Figure 33. Évolution des charges critiques L_{C1} et L_{C2} relatives aux revêtements de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN obtenus sur WC-Co

La **Figure 34** représente l'évolution des contraintes résiduelles des films de CrN, MoN et $Cr_xMo_{0.5-x}N_{0.5}$ en fonction de la teneur en Mo. Nous notons que le substrat de Silicium est très faiblement contraint avant dépôt, mais qu'il présente des contraintes compressives proches de -0.02 GPa. La contrainte de CrN est de -0.81 GPa et celle de MoN est de -1.57 GPa. En ajoutant du Mo dans le système Cr-N, les contraintes des couches de $Cr_xMo_{0.5-x}N_{0.5}$ augmentent de -0.69 pour atteindre -1.83 GPa pour 32 % at., de Mo.

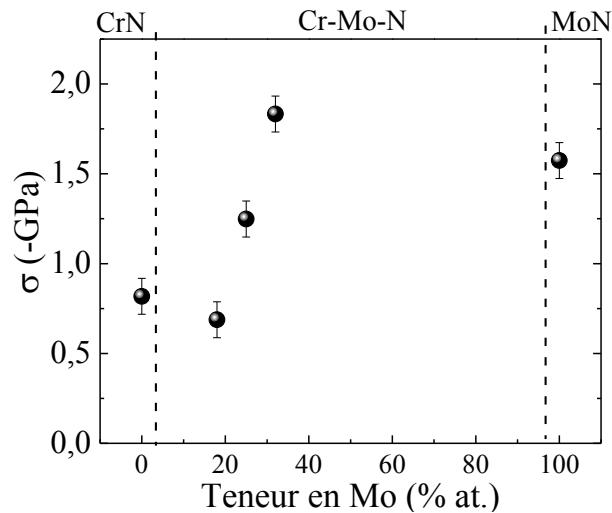


Figure 34. Contraintes résiduelles des films de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0,5-x}\text{N}_{0,5}$ obtenus sur Si en fonction de la teneur en Mo

Ces résultats peuvent être expliqués en partie par la taille des atomes de Mo incorporés dans les films de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0,5-x}\text{N}_{0,5}$. En effet, les atomes de Mo ont une taille et une masse atomique plus importantes que celles du Cr ou de N (**Tableau 2**) et par conséquent leur incorporation dans la matrice contribue à la modification de la géométrie, des paramètres de maille du système et à une distorsion volumique de la couche. Le fait que les atomes de Mo aient un rayon atomique plus important que ceux de Cr ou encore de N modifie le paramètre de maille du réseau final obtenu. La nouvelle maille sera davantage contrainte que celle de CrN ou MoN.

Cette hypothèse peut aussi expliquer l'augmentation des contraintes des films $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0,5-x}\text{N}_{0,5}$ avec la teneur en Mo. En effet, l'augmentation de la substitution des atomes de Cr par des atomes de Mo conduit à l'augmentation de la contrainte des films de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0,5-x}\text{N}_{0,5}$.

En outre, la méthode de Stoney pour la détermination de la contrainte résiduelle équivalente peut être mise en cause dans notre cas car l'homogénéité et l'isotropie des contraintes internes ne semblent pas se vérifier vu les microstructures hétérogènes des grains constituant les revêtements de CrN et de Cr-Mo-N.

Des essais de nanoindentation en mode de pénétration discontinue (multiples cycles de charge-décharge) dans les conditions ambiantes du laboratoire ont été réalisés en utilisant une charge de 5 N permettant d'obtenir l'évolution de la dureté (H) et du module d'élasticité équivalent (E^*) de nos couches en fonction de la profondeur d'indentation. Les paramètres de rugosité de ces échantillons ont été présentés sur la **Figure 31**.

La **Figure 35** représente l'évolution des valeurs moyennes de H et de E^* des dépôts de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0,5-x}\text{N}_{0,5}$ obtenus sur plaquette-outil en WC-Co en fonction de la profondeur d'indentation. Nous rappelons que dix indentations ont été réalisées à différents emplacements sur chaque échantillon. Les écarts types des résultats de H et de E^* pour le même revêtement sont supérieurs à 20 %, ce qui a rendu l'exploitation de ces résultats difficile.

Le contact entre la surface très rugueuse de la plaquette outil en WC-Co revêtue ($R_a \sim 28$ nm, $R_t \sim 160$ nm) et l'indenteur Berkovich pyramidal (pointe de 100 nm de diamètre) peut expliquer la dispersion de ces résultats. En effet, lors de la première centaine de nanomètres de pénétration, la surface de contact est différente d'une indentation à l'autre sur le même échantillon. Par conséquent, l'aire de contact (A) et les valeurs de H et de E^* qui sont calculées (Équation 8, Équation 9) seront fortement dépendantes de l'emplacement de l'indenteur sur la surface. C'est pourquoi les valeurs de H et de E^* seront calculées à partir de mesures d'indentation réalisées sur des revêtements obtenus sur les surfaces de silicium de plus faible rugosité.

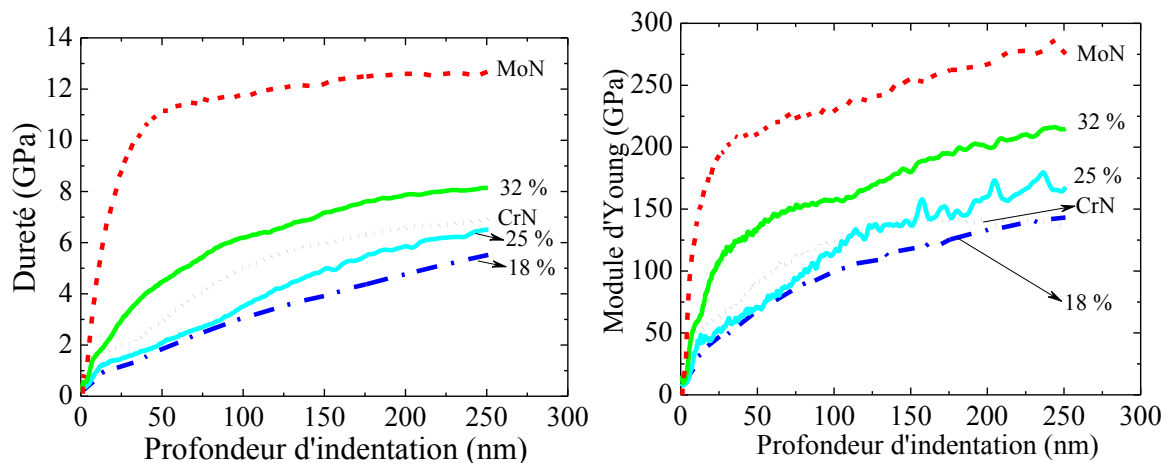


Figure 35. Évolution de la dureté et du module d'élasticité obtenus en mode DSC des couches de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN obtenus sur WC-Co en fonction de la teneur en Mo

Dix indentations en mode de pénétration unique ont été réalisées sur chacun des substrats revêtus. La **Figure 36** représente l'évolution de H et de E^* en fonction de la profondeur de pénétration pour les échantillons de différentes teneurs en Mo. Les évolutions de H et de E^* sont similaires pour les films de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ (de 1500 nm d'épaisseur) sauf pour le film de Cr-Mo(18 % at.)-N.

Concernant la dureté, nous constatons que selon la profondeur de pénétration, il existe deux évolutions distinctes :

- ✚ [0–375] nm : augmentation de la dureté de 0 à (8 ± 1.5) GPa pour les couches de CrN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ alors que la dureté de la couche de MoN est plus importante (15 ± 1) GPa.

- ✚ [375–2000] nm : diminution des courbes moyennes des couches de CrN et de Cr-Mo(32 % at.)-N jusqu'à (7 ± 0.5) GPa, de la couche de Cr-Mo(25 % at.)-N jusqu'à (10 ± 0.5) GPa, et de la couche de MoN jusqu'à (12 ± 0.5) GPa.

Nous pouvons conclure alors que les couches de MoN et de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ riches en Mo sont plus dures que les couches de CrN et de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ pauvres en Mo ce qui démontre que l'addition du Mo dans les couches de CrN permet d'accroître leur dureté.

Concernant E^* , nous constatons également que selon la profondeur de pénétration, il existe deux évolutions distinctes :

✚ [0–160] nm : augmentation de la valeur moyenne de E^* pour atteindre les valeurs maximales de 120 GPa pour les couches de CrN et de Cr-Mo(18 % at.)-N, 145 GPa pour la couche de Cr-Mo(25 % at.)-N, 155 GPa pour la couche de Cr-Mo(32 % at.)-N et jusqu'à 192 GPa pour la couche de MoN.

✚ [160–1800] nm : diminution des courbes moyennes de E^* pour atteindre des valeurs minimales de 50 GPa pour les couches de CrN et Cr-Mo(32 % at.)-N, 85 GPa pour Cr-Mo(25 % at.)-N et jusqu'à 132 GPa pour la couche de MoN. Seule la valeur de E^* relative au revêtement de Cr-Mo(18 % at.)-N augmente pour atteindre 150 GPa.

Nous pouvons conclure alors, comme dans le cas de la dureté, que le module d'élasticité équivalent maximal est enregistré pour les couches de MoN et de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ riches en Mo ce qui démontre que l'addition du Mo dans les couches de CrN permet d'améliorer leur dureté et module d'élasticité équivalent sauf pour la couche Cr-Mo(32 % at.)-N.

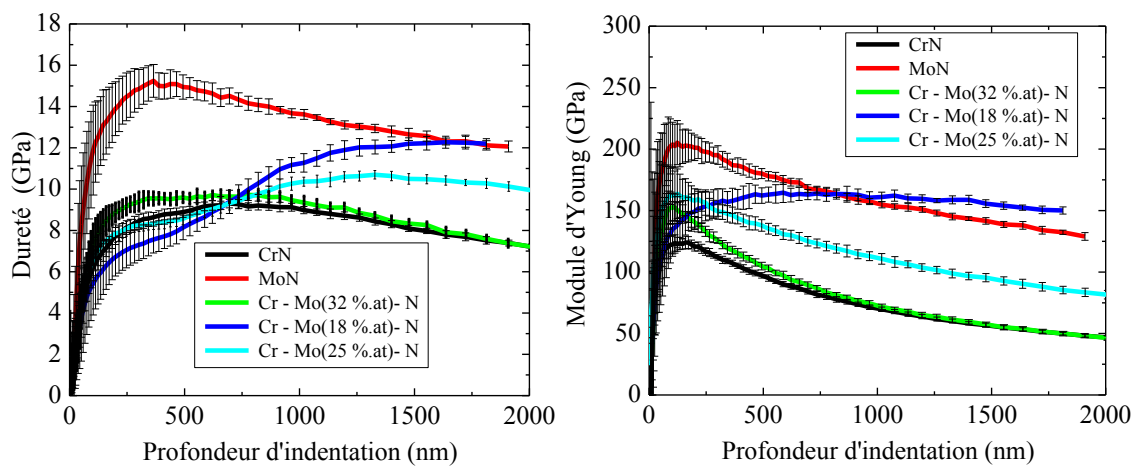


Figure 36. Évolution de la dureté et du module d'élasticité obtenus en mode d'indentation unique des couches de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN obtenus sur Si en fonction de la teneur en Mo

La **Figure 37** regroupe l'évolution des contraintes résiduelles σ , de H et de E^* des films de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ en fonction de la teneur en Mo.

Nous observons une corrélation entre σ , H et E^* des films de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ avec la teneur en Mo (**Figure 37**). En effet, lorsque la teneur en Mo augmente, les contraintes dans les films augmentent grâce à la densification des couches conduisant à l'augmentation de leur dureté et module d'élasticité équivalent. En revanche, ce raisonnement ne s'applique pas pour le film de MoN qui malgré la faible valeur de sa contrainte résiduelle présente la dureté la plus importante et le module d'élasticité équivalent le plus élevé. Par contre, la dureté du MoN est peut être plus élevée par nature liée à sa microstructure fine et plus dense que les autres films de Cr-Mo-N dont la microstructure comprend des porosités dues à leur microstructure colonnaire [115].

Il est à mentionner que la dureté est une propriété du matériau qui peut être évolutive parce que nos revêtements sont contraints en compression. D'autre part, les niveaux de contraintes ne peuvent pas être déterminés de façon fiable par la méthode de Stoney, car les hypothèses ne sont pas vérifiées vu que nos couches sont anisotropes.

L'évolution des modules d'élasticité équivalents de ces films en fonction de la profondeur d'indentation est similaire à l'évolution de la dureté. En effet, le module d'élasticité équivalent des films de CrN et de Cr-Mo(18 % at.)-N est de l'ordre de 120 GPa alors que celui du film de Cr-Mo(25 % at.)-N est d'environ 145 GPa. Le module d'élasticité équivalent des films de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ atteint une valeur de 155 GPa pour 32 % at. de Mo. Cette valeur reste inférieure au module d'élasticité équivalent du film de MoN qui atteint 192 GPa. Ces résultats montrent que le film de MoN est le plus dur avec le module d'Young le plus important.

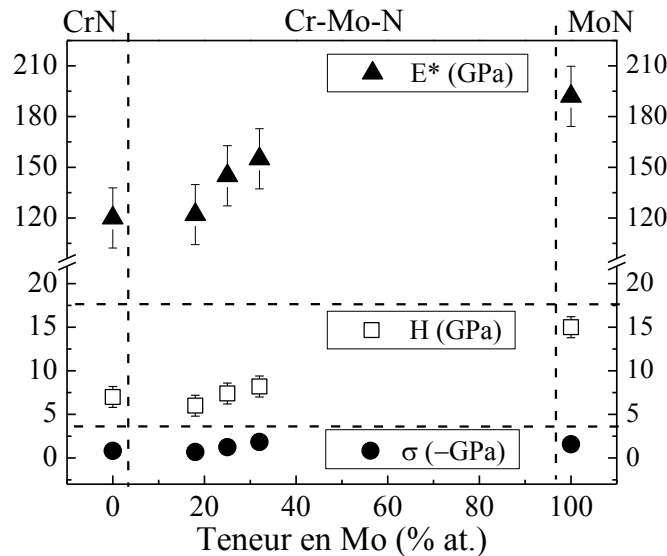


Figure 37. Évolution des contraintes résiduelles, de la dureté et du module d'Young des films des couches de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN obtenus sur Si

Les valeurs de la dureté, du module d'Young et du ratio (H^3/E^2) sont regroupées dans le **Tableau 16**. En comparaison avec le **Tableau 3** établi par Chauhan [58], nous constatons que le ratio (H^3/E^2) pour le film de MoN est le plus élevé (9.3×10^{-2} GPa), comparé à celui des autres films de CrN et de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$. Ceci signifie qu'il présente la meilleure résistance à la déformation plastique, et qu'il pourrait être classé au même rang que le film de WC (13^{ème} rang juste avant le CrN). Ce dernier présente un ratio (H^3/E^2) quatre fois plus faible (2.4×10^{-2} GPa), que le MoN et deux fois plus faible que celui du CrN selon Chauhan [42] (**Tableau 3**). L'addition du Mo dans le système Cr-N ne semble pas favoriser sa résistance à la déformation plastique car le ratio (H^3/E^2) des films de Cr-Mo(32 % at.)-N ne dépasse pas 2.3×10^{-2} GPa.

En conclusion, nous pouvons dire que les faibles valeurs de la dureté des films de CrN et Cr-Mo-N semblent être le résultat direct de la domination de l'énergie de déformation dans ces films. Ceci ne contribue pas à l'amélioration de la résistance à la déformation de ces films, quant à la pénétration de l'indenteur dur durant l'essai d'indentation. En revanche, pour le film MoN, l'énergie de surface domine sur l'énergie de déformation, ce qui peut expliquer les valeurs importantes de H et de E relatives à ce film.

Mo (% at.)	H _{150 nm} (GPa)	H _{400 nm} (GPa)	E* (GPa)	H ³ /E* ² ($\times 10^{-2}$ GPa)
0	7.0	8.8	120.0	2.4
18	6.1	7.4	122.2	1.5
25	7.4	8.3	145.5	1.9
32	8.2	9.5	150.0	2.3
100	15.1	15	192.2	9.3

Tableau 16. Dureté H, Module d'Young E et ratio H^3/E^2 en fonction de la teneur en Mo dans les films de CrN, MoN et de $Cr_xMo_{0.5-x}N_{0.5}$ obtenus sur Si sans chauffage

À partir de ces résultats, nous avons utilisé les valeurs moyennes de E* (convertie en N/m²) pour chaque film pour calculer le travail d'adhérence (W_{Ad}) des films de CrN, MoN et Cr-Mo-N, et ce en utilisant le modèle de Bull et Rickerby [144] et l'Équation 5. Les résultats sont regroupés dans le **Tableau 17**.

Mo (% at.)	h ($\times 10^{-6}$ m)	L _{C2} (N)	d (à L _{C2}) ($\times 10^{-4}$ m)	E ($\times 10^9$ N/m ²)	W _{AD} (J/m ²)
0	1.5	8.0	2.25	120.0	1.0
18		19.0	1.75	122.2	15.3
25		45.0	2.25	145.5	26.4
32		30.4	1.75	155.0	30.9
100		13.3	2.25	192.2	1.7

Tableau 17. Travail d'adhérence selon le modèle de Bull et Rickerby [144]

La **Figure 38** représente l'évolution du travail d'adhérence des films de CrN, MoN et Cr-Mo-N en fonction de la teneur en Mo. Le travail d'adhérence du film de CrN est celui le plus faible comparé aux autres films. Le travail d'adhérence du film de MoN est proche de celui de CrN. En revanche, l'addition du Mo dans le film de CrN permet une réelle augmentation du travail d'adhérence des films de Cr-Mo-N. En effet, à 18 % at. de Mo, le travail d'adhérence est multiplié par 15 comparé au film de CrN, et jusqu'à 30 fois à 32 % at. de Mo dans les films de Cr-Mo-N. Ces résultats démontrent que pour arracher les films de Cr-Mo-N de leurs substrats de WC-Co, il faut fournir un travail 30 fois plus important que celui nécessaire à l'arrachage des films de CrN ou 18 fois plus important que celui de MoN. Ceci démontre une réelle amélioration de l'adhérence des films de Cr-Mo-N grâce à l'addition du Mo dans le film de CrN.

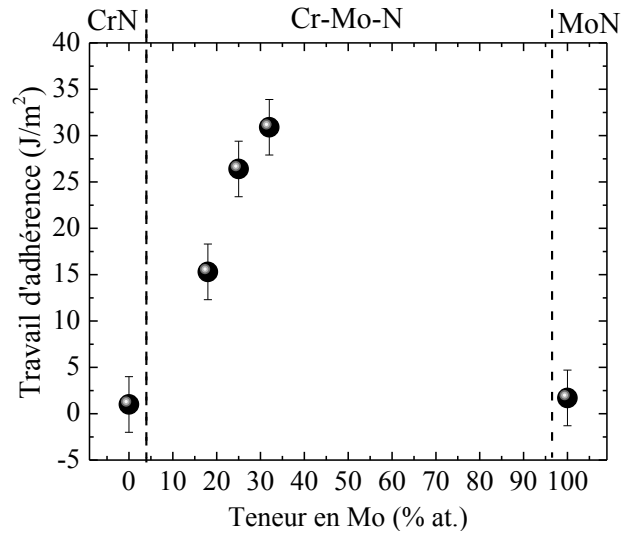


Figure 38. Travail d'adhérence des films CrN, MoN et Cr-MoN en fonction de la teneur en Mo

II.2.1.A. Tribométrie alternative

Dans le but d'étudier le comportement tribologique de nos films, des tests de frottement par tribomètres alternatif et rotatif ont été réalisés.

La **Figure 39** représente les traces d'usure générées par le frottement (**par tribomètre alternatif**) de la bille contre la surface d'outils en WC-Co revêtus de CrN, MoN et de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$. La longueur de ces traces est d'environ 10 mm. Il apparaît clairement que le frottement a conduit à la dégradation des revêtements de CrN (**Figure 39.a**) et MoN (**Figure 39.e**) par enlèvement de la matière sur un volume donné par écaillage et par arrachement adhésif du film le long de la trace et sur les bords. Ce mode d'endommagement a été observé lors de l'étude de l'adhérence de ces films par scratch-test. En revanche, les films de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ semblent s'endommager d'une manière moins prononcée et moins sévère. En effet, l'endommagement de ces couches se fait uniquement le long de la trace de frottement mais pas sur ses bords. Le film de Cr-Mo(18% at.)-N (**Figure 39.b**) semble être celui le plus endommagé en présentant un arrachement adhésif comparé au film de Cr-Mo(32 % at.)-N (**Figure 39.d**). Le revêtement de Cr-Mo(25% at.)-N (**Figure 39.c**) semble être le moins endommagé par arrachement cohésif.

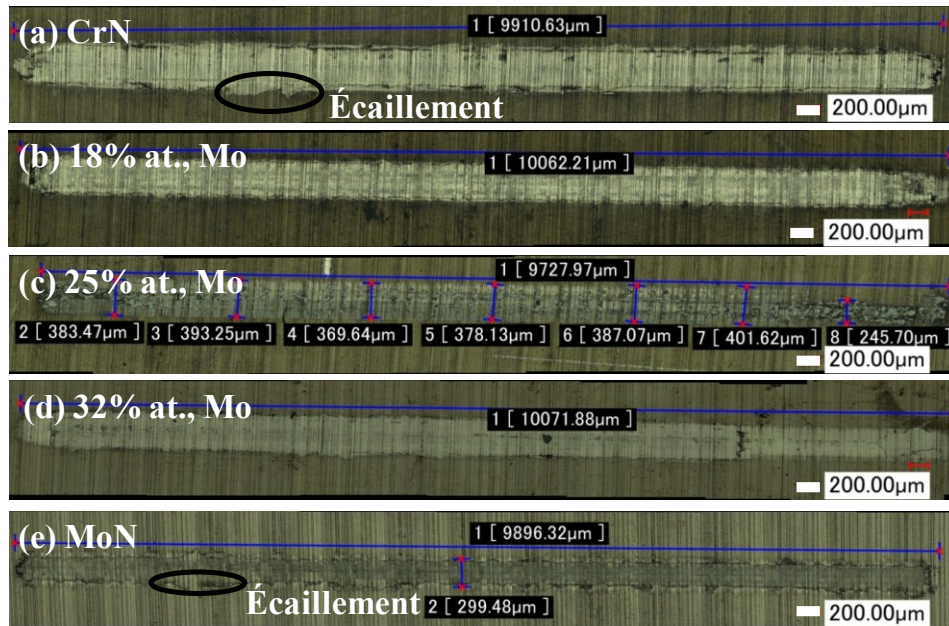


Figure 39. Images par caméra HD des traces d'usure par test de frottement bille-sur-disque sur des plaquettes de WC-Co revêtues de (a) CrN, (b) Cr-Mo(18 % at.)-N, (c) Cr-Mo(25 % at.)-N, (d) Cr-Mo(32 % at.)-N et (e) MoN

Le relevé des forces tangentielles permet de déterminer le coefficient de frottement à un instant t durant le frottement de la bille contre nos revêtements. La **Figure 40** représente l'évolution des coefficients de frottement des films de CrN, MoN et de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ en fonction du nombre de cycles de frottement. Nous relevons les points suivants :

- ✚ (0 - 8 cycles) : existence d'une phase d'accommodation des deux corps en frottement,
- ✚ (8 - 15 cycles) : nous constatons une augmentation brusque du coefficient de frottement des films de CrN (**Figure 40.a**), MoN (**Figure 40.e**) et de Cr-Mo(18 % at.)-N (**Figure 40.b**). Sa valeur est comprise entre 0.5 et 0.7 pour tous ces films, et surtout pour le film de Cr-Mo(18 % at.)-N. Ces valeurs sont considérées comme faibles comparées à TiN (0.9) [60–63] par exemple mais ce sont des valeurs importantes comparées à celles des films de DLC (0.1) [48]. Cette augmentation est très probablement liée à la rupture totale ou partielle de la couche à ce moment-là sous l'effet du frottement. En revanche, le coefficient de frottement du revêtement de Cr-Mo(32 % at.)-N fluctue autour de la valeur 0.5 sans l'apparition d'aucune augmentation brutale, tout comme pour le film de Cr-Mo(25 % at.)-N. En effet, l'évolution du coefficient de frottement de ce dernier reste uniforme,
- ✚ Au-delà de 15 cycles : le coefficient de frottement de tous les films tend vers 0.6 ce qui correspond à celui de la plaquette de WC-Co non revêtue, preuve de la quasi-disparition des couches.

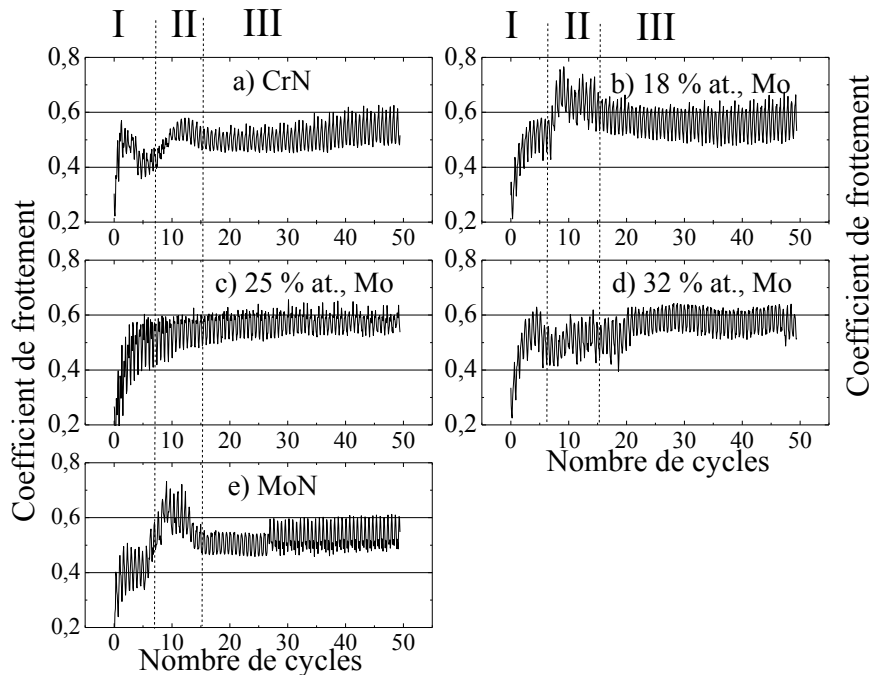


Figure 40. Coefficient de frottement des plaquettes de WC-Co revêtues de (a) CrN, (b) Cr-Mo(18 % at.)-N, (c) Cr-Mo(25 % at.)-N, (d) Cr-Mo(32 % at.)-N et (e) MoN

Des analyses par EDS ont été réalisées dans le but de déterminer la composition chimique dans les traces d'usure. La **Figure 41** représente les images MEB des traces ainsi que les profils des éléments chimiques obtenus par EDS dans les traces de frottement sur les outils en WC-Co revêtus de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$.

Nous constatons (**Figure 41.a**) l'arrachement total du film de CrN car nous ne détectons que le W, relatif au substrat, dans la trace d'usure. Une grande partie de la couche de MoN (**Figure 41.e**) a subi un arrachement partiel tout comme les films de Cr-Mo(18 % at.)-N (**Figure 41.b**) et de Cr-Mo(32 % at.)-N (**Figure 41.d**). En revanche, le film de Cr-Mo(25 % at.)-N (**Figure 41.c**) est encore présent dans la trace car nous détectons la présence de la quasi-totalité de la couche. Les images MEB montrent bien des zones d'écaillage le long des traces d'usure, sauf dans le cas du film de Cr-Mo(25 % at.)-N. Ces observations confirment celles obtenues lors de l'analyse des traces d'usure par microscopie optique (**Figure 39**). Le dépôt de Cr-Mo(25 % at.)-N possède donc une bonne résistance à l'usure à sec qui peut s'expliquer par sa bonne adhérence sur carbure par rapport aux autres films de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$. Afin de confirmer ces résultats, des images en 3D et 2D des traces d'usure ont été réalisées par profilométrie optique (**Figure 42**).

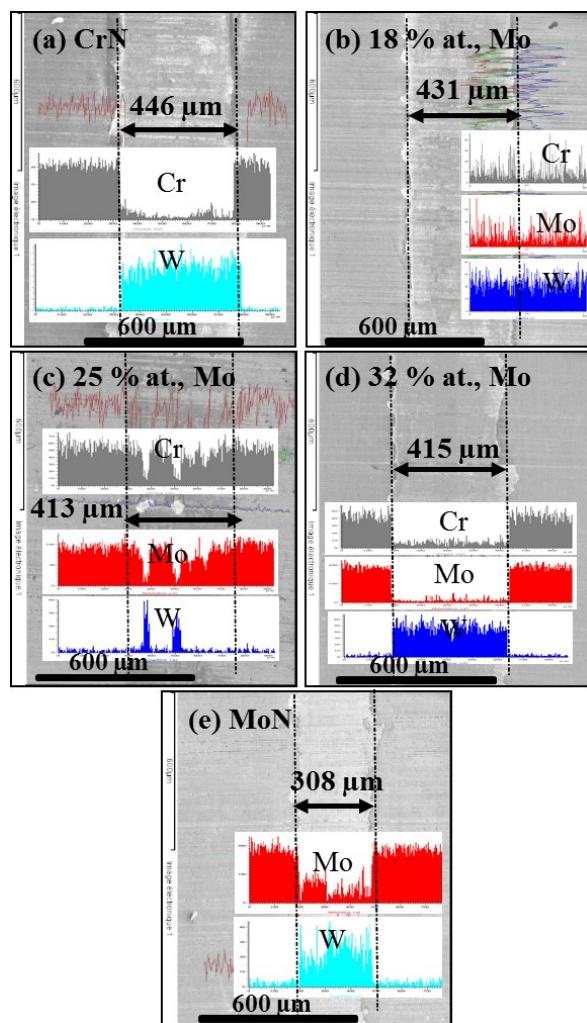


Figure 41. Images MEB et profils de compositions chimiques par EDS dans les traces d'usure obtenues sur des outils de WC-Co revêtus de (a) CrN, (b) Cr-Mo(18 % at.)-N, (c) Cr-Mo(25 % at.)-N, (d) Cr-Mo(32 % at.)-N et (e) MoN après tests en tribométrie alternative

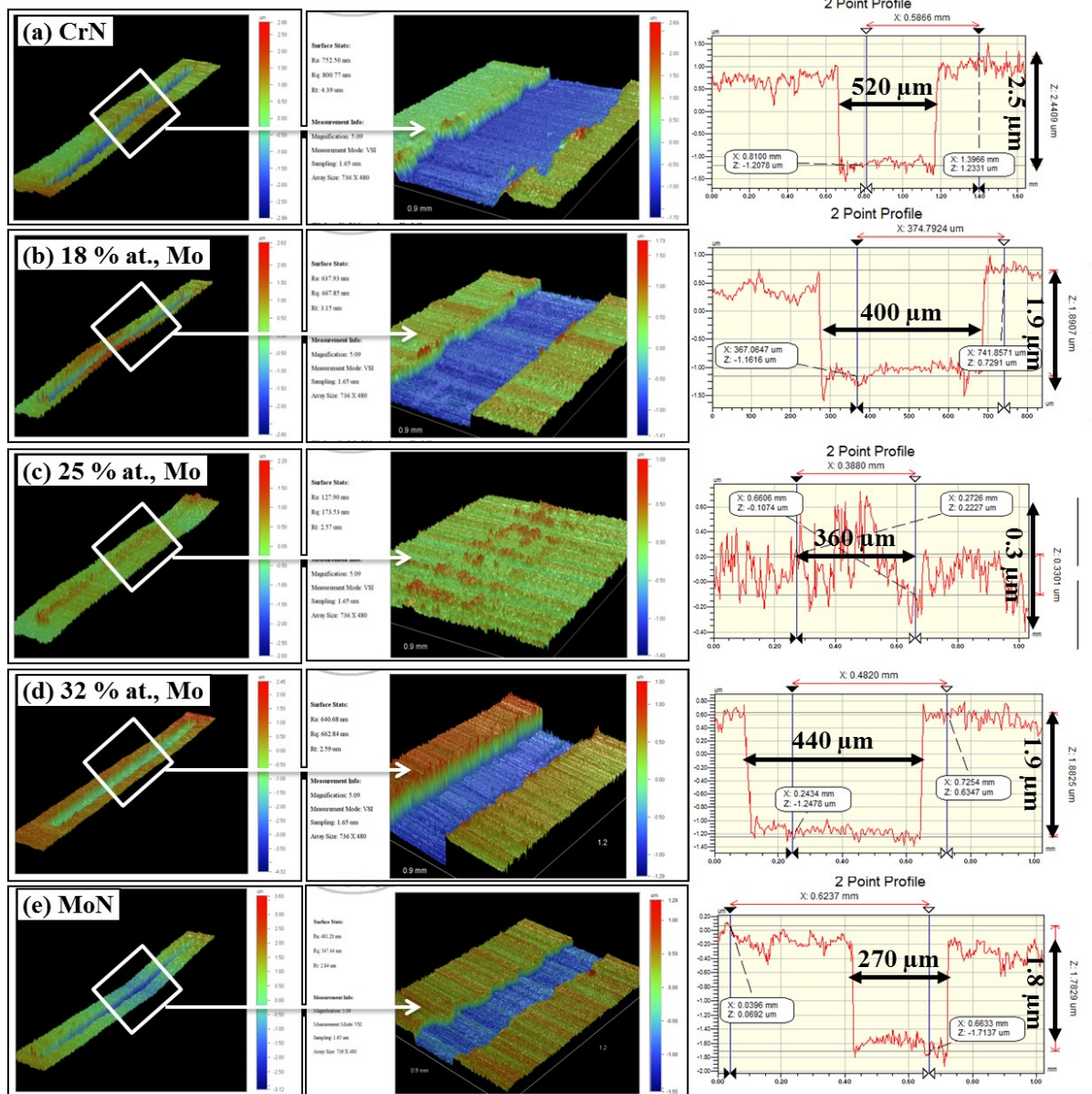


Figure 42. Images en 2D et 3D par profilométrie optique des traces d'usure des outils de WC-Co revêtus de (a) CrN, (b) Cr-Mo(18 % at.)-N, (c) Cr-Mo(25 % at.)-N, (d) Cr-Mo(32 % at.)-N et (e) MoN

Les profondeurs des traces varient d'un revêtement à l'autre (**Tableau 18**). Les traces relatives aux films de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N et Cr-Mo(32 % at.)-N sont les plus larges et ce à cause de l'écaillage de ces couches au niveau du bord de la trace comme déjà observé sur la **Figure 39**. Ce résultat peut être expliqué par la faible adhérence de ces films, et confirme ceux obtenus par Scratch-test. En revanche, la trace du film de MoN est de plus faible largeur. Ceci peut être expliqué notamment par son module d'élasticité plus élevé que les films de CrN et Cr-Mo-N. Le film de MoN semble avoir une meilleure résistance au frottement que le film de CrN. En revanche, seul le film de Cr-Mo(25 % at.)-N semble avoir la trace dont la profondeur est la plus faible comparée aux autres films. Ceci est probablement dû à son importante adhérence et densité qui dominent apparemment la qualité de sa réponse au frottement par rapport à sa dureté et son module d'élasticité. La différence de largeur et de

profondeur des traces d'usure peut s'expliquer d'une part par la différence de résistance à l'usure des couches, mais aussi par le fait que la bille en acier, moins dure que le substrat de carbure, a été usée et a donc usé le couple couche/substrat latéralement et non pas en profondeur, suite à la diminution du chargement mécanique local réparti sur une zone de contact plus large.

En conclusion, nous pouvons dire que les couches contenant 18 et 32 % at., de Mo présentes des traces de frottement à sec dont les largeurs, profondeurs et volume d'usure sont très similaires.

Film	Largeur de la trace (μm)	Profondeur de la trace (μm)	Longueur de la trace (mm)	Volume d'usure ($\times 10^{-3} \text{ mm}^3$)
CrN	520	2.5	10	13.0
Cr-Mo(18 % at.)-N	400	1.9		7.6
Cr-Mo(25 % at.)-N	360	0.3		1.08
Cr-Mo(32 % at.)-N	440	1.9		8.36
MoN	270	1.8		4.86

Tableau 18. Dimensions des traces de frottement des outils de WC-Co revêtus CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN

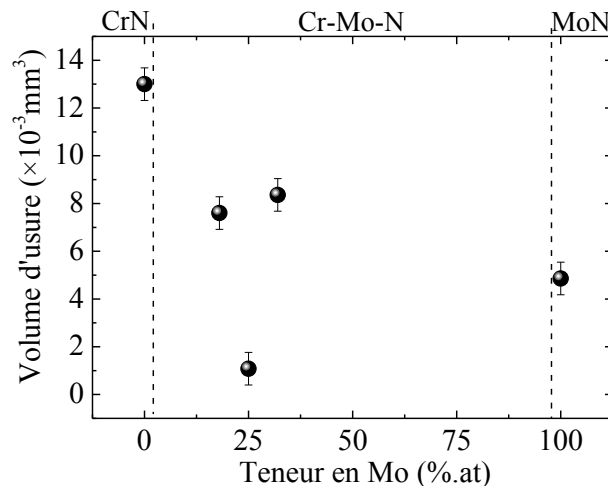


Figure 43. Évolution du volume d'usure des outils de WC-Co revêtus de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN

À partir de ces mesures, et de façon globale, le volume de matière arrachée de chaque échantillon correspondant au volume de chaque trace d'usure a été calculé. La **Figure 43** représente l'évolution du volume d'usure moyen des films de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ en fonction de la teneur en Mo. Le volume d'usure des films de CrN est le plus important (environ $13 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$). Les films de MoN présentent un volume d'usure 2.5 fois moindre de l'ordre de $4.86 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$, ce qui prouve à nouveau la meilleure résistance au frottement de ce film comparé au CrN et même aux films de Cr-Mo(18 % at.)-N et Cr-Mo(32 % at.)-N à cause de sa plus grande dureté, son module d'élasticité élevé et sa résistance aux déformations plastiques. En effet, l'usure des films de Cr-Mo(18 % at.)-N et Cr-Mo(32 % at.)-N est plus importante que celle du film de MoN. En revanche, le revêtement Cr-Mo(25 % at.)-N présente l'usure la plus faible ($\sim 1 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$) : 13 fois plus faible que l'usure du film de CrN

et environ 5 fois plus faible que l'usure du film de MoN. Ceci confirme la bonne résistance de ce revêtement au frottement à sec.

De façon plus fine, nous constatons que la profondeur d'usure reste inférieure à l'épaisseur du revêtement dans le cas du Cr-Mo(32 % at.). Ceci implique que le mécanisme d'usure dans ce cas-là est différent des autres cas. Pour caractériser cela, d'autres tests de frottement ont été réalisés sur les plaquettes de WC-Co revêtues Cr-Mo-N par tribométrie alternative au MSMP d'Aix dans des conditions ambiantes et sur une distance de battement de 5 mm (**Tableau 12**). Les premiers essais réalisés en utilisant des charges allant de 1 à 3 N ont montré que le coefficient de frottement de ces échantillons présente une allure indépendante de la charge appliquée. De ce fait, une seule charge a été retenue (3 N) pour réaliser les essais de frottement à 10, 20 et 40 cycles dans le but de suivre l'évolution du coefficient de frottement et de l'usure des revêtements. La **Figure 44** représente le coefficient de frottement des plaquettes revêtues de Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N et Cr-Mo(32 % at.)-N en fonction du nombre de cycles de frottement.

Après 4 cycles de frottement (**Figure 44.a**), le coefficient de frottement de la plaquette non revêtue augmente rapidement pour atteindre la valeur de 0.45, alors que celui des plaquettes revêtues des films ternaires de Cr-Mo-N est plus faible (entre 0.25 et 0.30). Après 10 cycles, l'emploi des films ternaires de Cr-Mo(18 % at.)-N et Cr-Mo(25 % at.)-N contribue à une réduction de 30 et de 10 % respectivement du coefficient de frottement de la plaquette non revêtue.

Après 20 cycles de frottement, le coefficient de frottement de la plaquette non revêtue se stabilise aux alentours de 0.45, alors que celui des plaquettes revêtues de Cr-Mo(25 % at.)-N et de Cr-Mo(32 % at.)-N augmente linéairement pour atteindre 0.54 à la fin du test. Seul le coefficient de frottement de la plaquette revêtue de Cr-Mo(18 % at.)-N reste faible (0.36). L'endommagement de toutes ces plaquettes non revêtues et revêtues de Cr-Mo-N est à peine visible (**Figure 45**) après les 10 et les 20 cycles de frottement et nous constatons principalement du transfert de la matière au niveau de leurs surfaces respectives.

Après 40 cycles, les coefficients de frottement augmentent considérablement : jusqu'à 0.5-0.55 pour la plaquette non revêtue et pour celle revêtue de Cr-Mo(32 % at.)-N, et jusqu'à 0.6-0.7 pour les plaquettes revêtues de Cr-Mo(18 % at.)-N et Cr-Mo(25 % at.)-N. Nous constatons que l'endommagement de la plaquette non revêtue se fait toujours par le transfert de la matière et de l'oxydation (**Figure 45.a**) car nous détectons par EDS la présence du Tungstène sur la bille. L'endommagement du film de Cr-Mo(18 % at.)-N (**Figure 45.b**) se fait par un léger transfert et de l'oxydation de ce film, suivie par une délamination brutale à 36 cycles sur une largeur d'environ 260 μm . C'est le même mode d'endommagement observé également sur le film de Cr-Mo(32 % at.)-N (**Figure 45.d**) avec une délamination brutale à 40 cycles sur une largeur de 160 μm environ. En revanche, l'endommagement du film de Cr-Mo(25 % at.)-N (**Figure 45.c**) se fait différemment par du transfert de matière et de l'oxydation, suivis par un écaillage très localisé au niveau du milieu de la trace de frottement à 40 cycles sur une largeur inférieure à 35 μm . Ce résultat appuie celui obtenu précédemment (**Figure 41**), démontrant la meilleure résistance au frottement de ce revêtement de Cr-Mo(25 % at.)-N, comparé aux autres films de CrN et MoN.

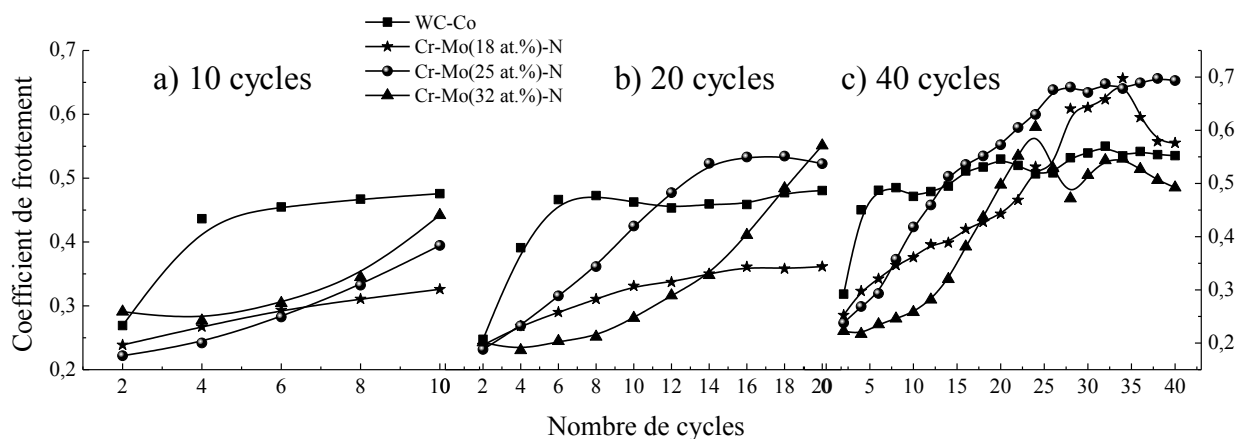


Figure 44. Coefficient de frottement des plaquettes de WC-Co non revêtues, et revêtues de Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N et Cr-Mo(32 % at.)-N en fonction du nombre de cycles

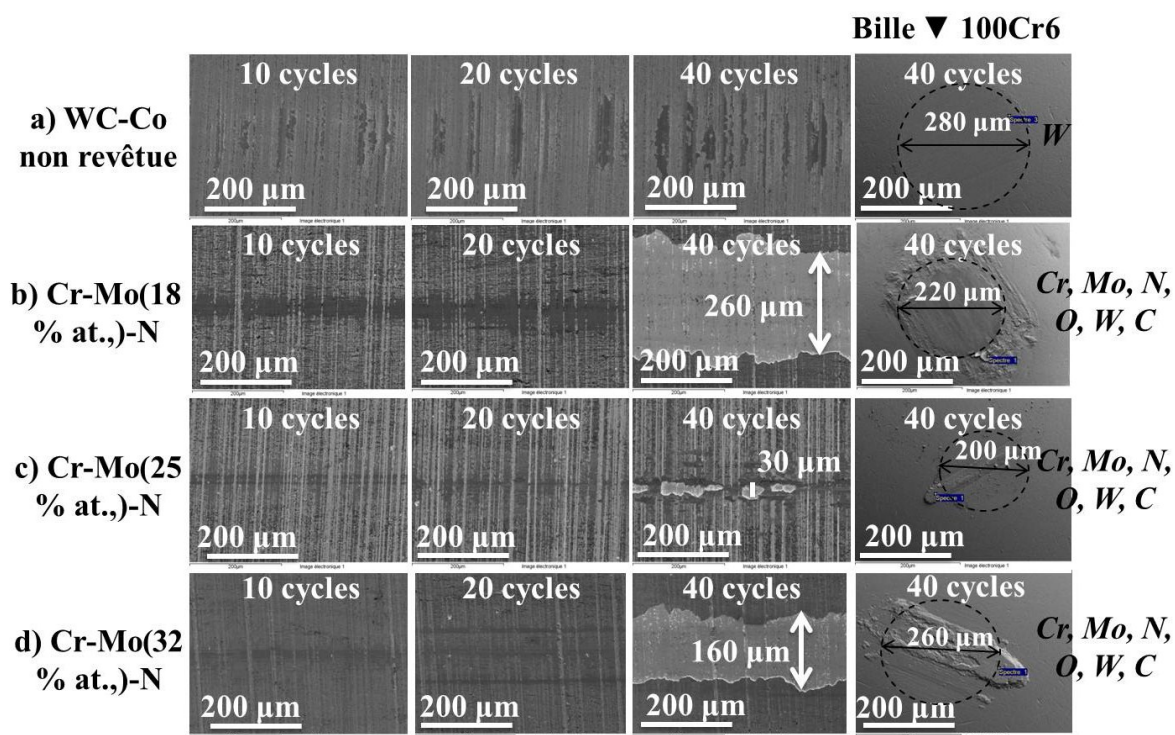


Figure 45. Images MEB des traces d'usure par tribomètre alternatif d'outils WC-Co (a) non revêtus, revêtus de (b) Cr-Mo(18 % at.)-N, (c) Cr-Mo(25 % at.)-N et (d) Cr-Mo(32 % at.)-N

La **Figure 46** représente des images MEB avec les cartographies par EDS des éléments chimiques présents au niveau des traces de frottement. Sur la **Figure 46(a)**, nous constatons l'existence du fer sur la trace de frottement provenant de la bille en 100Cr6 en plus de l'Oxygène. Ceci prouve soit l'oxydation de la bille soit l'oxydation de la plaquette. De plus, nous notons la disparition du Tungstène très localement, preuve de l'usure de la plaquette. Nous constatons également la disparition des couches de Cr-Mo(18 % at.)-N (**Figure 46. b**) et Cr-Mo(32 % at.)-N (**Figure 46.d**), vu que nous ne détectons plus ni le Chrome ni le Molybdène ni l'Azote, mais plutôt du Tungstène et du Cobalt (relatifs aux substrats en WC-

Co) à travers les traces de frottement de ces films. Ces derniers n'ont pas subi d'oxydation vu que nous ne détectons pas la présence d'Oxygène mais plutôt un transfert de fer depuis la bille au niveau des traces. Seul le film de Cr-Mo(25 % at.)-N est toujours présent au niveau de sa trace de frottement, vu la détection du Chrome, Molybdène et de l'Azote. Nous détectons également localement la présence du Tungstène et du Cobalt au niveau des zones d'écaillage de ce film, du fer provenant de la bille et de l'Oxygène preuve de son oxydation partielle. Ces résultats démontrent à nouveau que le film de Cr-Mo(25 % at.)-N a la meilleure résistance au frottement comparé aux films de CrN, MoN, Cr-Mo-N avec 18 et 32 % at., de Mo et que l'emploi de ce film ternaire permet d'améliorer la résistance au frottement d'une plaquette de WC-Co.

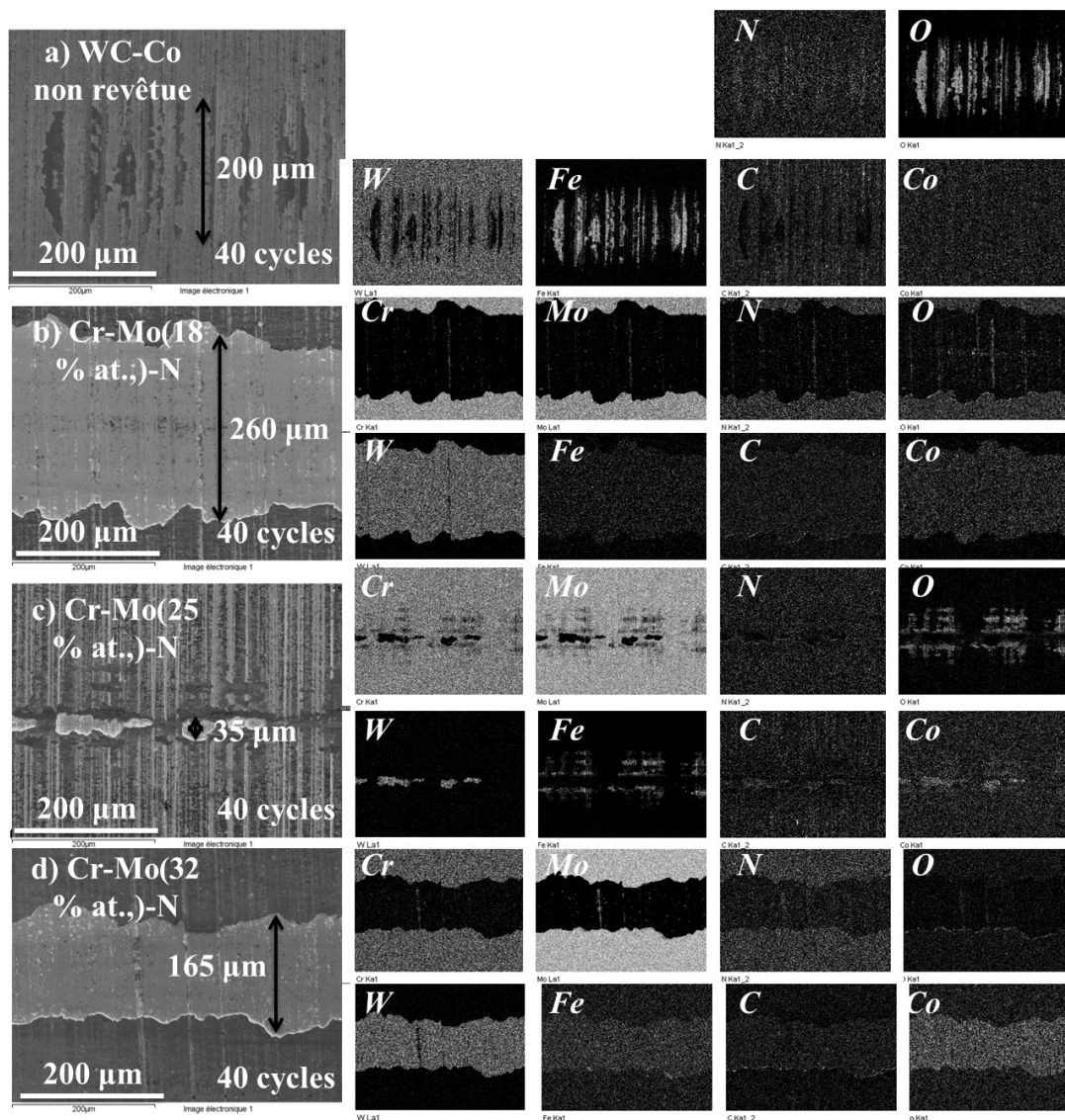


Figure 46. Images MEB des traces de frottement et cartographies X des éléments présents dans ces traces obtenues par tribométrie alternative d'outils WC-Co (a) non revêtus, revêtus de (b) Cr-Mo(18 % at.)-N, (c) Cr-Mo(25 % at.)-N et (d) Cr-Mo(32 % at.)-N

À partir de ces observations au MEB et en utilisant un profilomètre 2D, nous avons pu calculer les volumes d'usure de chaque revêtement et de chaque bille utilisée lors de ces tests

de frottement. Les résultats sont regroupés dans le **Tableau 19**. Il est à noter qu'il a été difficile de déterminer les dimensions de la trace d'usure au niveau de la plaquette non revêtue.

Film	Largeur de la trace (mm)	Profondeur de la trace ($\times 10^{-3}$ mm)	Longueur de la trace (mm)	Volume d'usure de la trace ($\times 10^{-3}$ mm ³)	Volume d'usure de la bille ($\times 10^{-3}$ mm ³)
WC-Co non revêtue	-	-	-	-	3.9
Cr-Mo(18 % at.)-N	0.260	1.6	5	2.1	2.4
Cr-Mo(25 % at.)-N	0.035			0.3	2.0
Cr-Mo(32 % at.)-N	0.165			1.3	3.4

Tableau 19. Dimensions des traces de frottement et volumes d'usure des billes et des outils de WC-Co non revêtus et revêtus Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N et Cr-Mo(32 % at.)-N

La **Figure 47** représente l'évolution du volume d'usure au niveau des outils de WC-Co revêtus de Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N et Cr-Mo(32 % at.)-N. Comparé aux tests réalisés à plus grandes distances (jusqu'à 15.5 m, **Figure 43**), nous constatons que le volume d'usure de ces films est plus faible car la distance de frottement est plus faible (jusqu'à 4 m). Aussi, nous constatons à nouveau que le volume d'usure minimal correspond au film de Cr-Mo(25 % at.)-N, preuve que l'addition du Mo dans le film de CrN jusqu'à 25 % at., contribue à l'amélioration de sa résistance au frottement à sec.

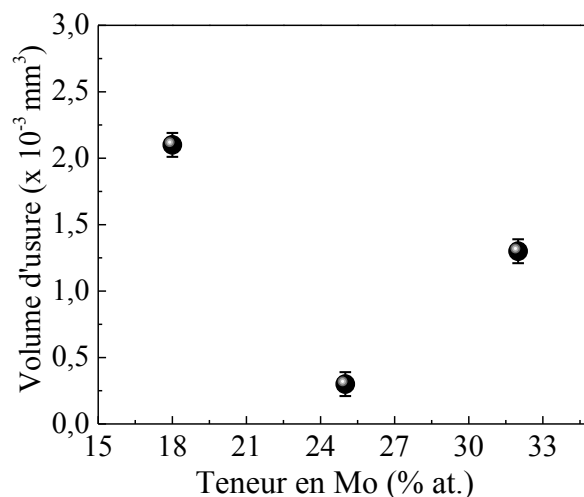


Figure 47. Évolution du volume d'usure des films de Cr-Mo-N par tribomètre alternatif

La **Figure 48** représente l'évolution du volume d'usure des billes utilisées lors de ces tests de frottement. La bille qui frottait contre la plaquette en WC-Co s'est beaucoup usée (jusqu'à 4×10^{-3} mm³), comparé à la même plaquette revêtue Cr-Mo(18 % at.)-N (jusqu'à 2.5×10^{-3} mm³), Cr-Mo(32 % at.)-N (jusqu'à 3.2×10^{-3} mm³), et surtout Cr-Mo(25 % at.)-N (jusqu'à 2×10^{-3} mm³). En effet, ce revêtement de Cr-Mo(25 % at.)-N a permis de réduire l'usure des billes de 50 % environ par rapport à la plaquette non revêtue, preuve de l'amélioration du frottement à sec grâce à ce revêtement.

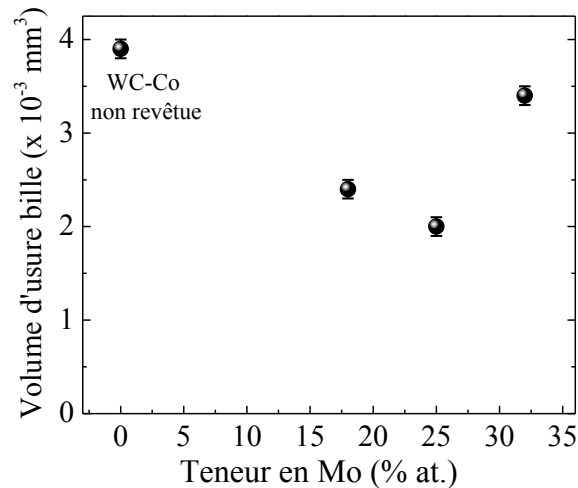


Figure 48. Évolution du volume d'usure des billes de 100Cr6 en contact lors des tests de frottement à sec avec des outils de WC-Co revêtus de Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N et Cr-Mo(32 % at.)-N par tribomètre alternatif

Dans le but de confirmer ces résultats pour de plus grandes distances de frottement (jusqu'à 500 m), des tests ont été réalisés sur des plaquettes-outils revêtues ou non mais cette fois-ci en tribométrie rotative.

II.2.1.B. Tribométrie rotative

Dans le but de confirmer les résultats précédents, une seconde campagne de tests de frottement sur les mêmes outils a été réalisée, mais cette fois avec un **tribomètre rotatif**. Nous avons choisi une distance de frottement égale à 166 fois la distance de frottement choisie lors des précédents tests par tribomètre alternatif, soit 500 m. Tous les tests ont été réalisés dans les conditions présentées dans le **Tableau 12**. Le coefficient de frottement de nos films en fonction du nombre de cycles (jusqu'à 10 000 cycles) est présenté sur la **Figure 49**.

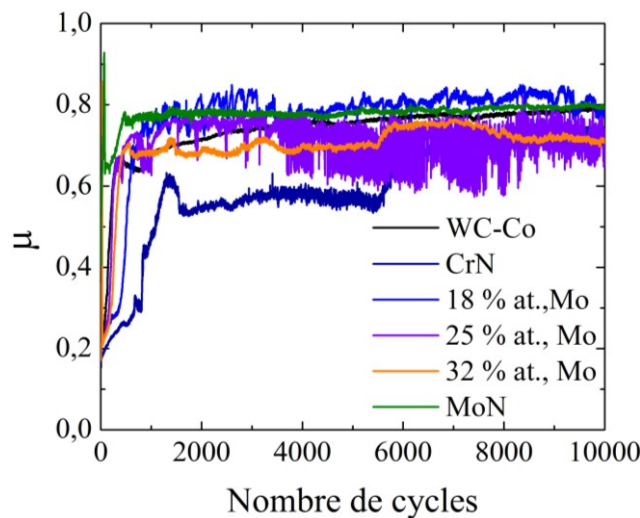


Figure 49. Coefficient de frottement des plaquettes de WC-Co non revêtues, et revêtues de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN

Pour un nombre de cycles compris entre 2000 et 5800, seul le film de CrN présente un coefficient de frottement moyen de 0.58 ± 0.02 . Au-delà de 6000 cycles, le coefficient de frottement pour toutes les autres plaquettes de WC-Co tend vers 0.7 ± 0.1 , proche de celle obtenue avec le tribomètre alternatif.

La **Figure 50** représente les images obtenues au MEB et avec une caméra optique des traces d'usure sur un outil de WC-Co non revêtu, et des outils carbure revêtus de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$.

L'endommagement de la plaquette non revêtue (**Figure 50.a**) est maximal avec une largeur de trace d'environ 630 μm , et a été induit par le frottement tout au long de la trace. À nouveau, le film de CrN (**Figure 50.b**) a été endommagé par arrachement et enlèvement total de la couche dans la trace. Un écaillage important de cette couche est observé sur les bords de la trace qui atteint 800 μm de largeur.

Le film de MoN quant à lui (**Figure 50.f**) montre un arrachement de la couche dans la trace et un écaillage sur ses bords moins prononcé et moins large (435 μm) que le film de CrN, ce qui prouve à nouveau une meilleure résistance au frottement de ce film.

La largeur de la trace du film de Cr-Mo(18 % at.)-N (**Figure 50.c**) (d'environ 440 μm) est plus faible que celle du film de Cr-Mo(32 % at.)-N (680 μm , **Figure 50.e**). En revanche, si nous observons le centre de la trace du dépôt de Cr-Mo(18 % at.)-N (**Figure 50.c**), nous constatons qu'une grande partie de ce film a résisté au frottement. À nouveau, le film de Cr-Mo(25 % at.)-N (**Figure 50.d**) présente la plus faible largeur de trace de frottement d'environ 440 μm , mais aussi l'arrachement de la couche la plus faible, uniquement sur une bande de 189 μm de large dans la trace. Ceci confirme la bonne résistance de ce revêtement au frottement à sec.

Les profondeurs de traces varient d'un revêtement à l'autre, mais à titre comparatif, les traces de la plaquette non revêtue, et revêtue de CrN, MoN, Cr-Mo(18 % at.)-N et de Cr-Mo(32 % at.)-N sont plus profondes que celle relative au film de Cr-Mo(25 % at.)-N. Les mesures en 2D des dimensions de ces traces confirment ces résultats (**Figure 51**).

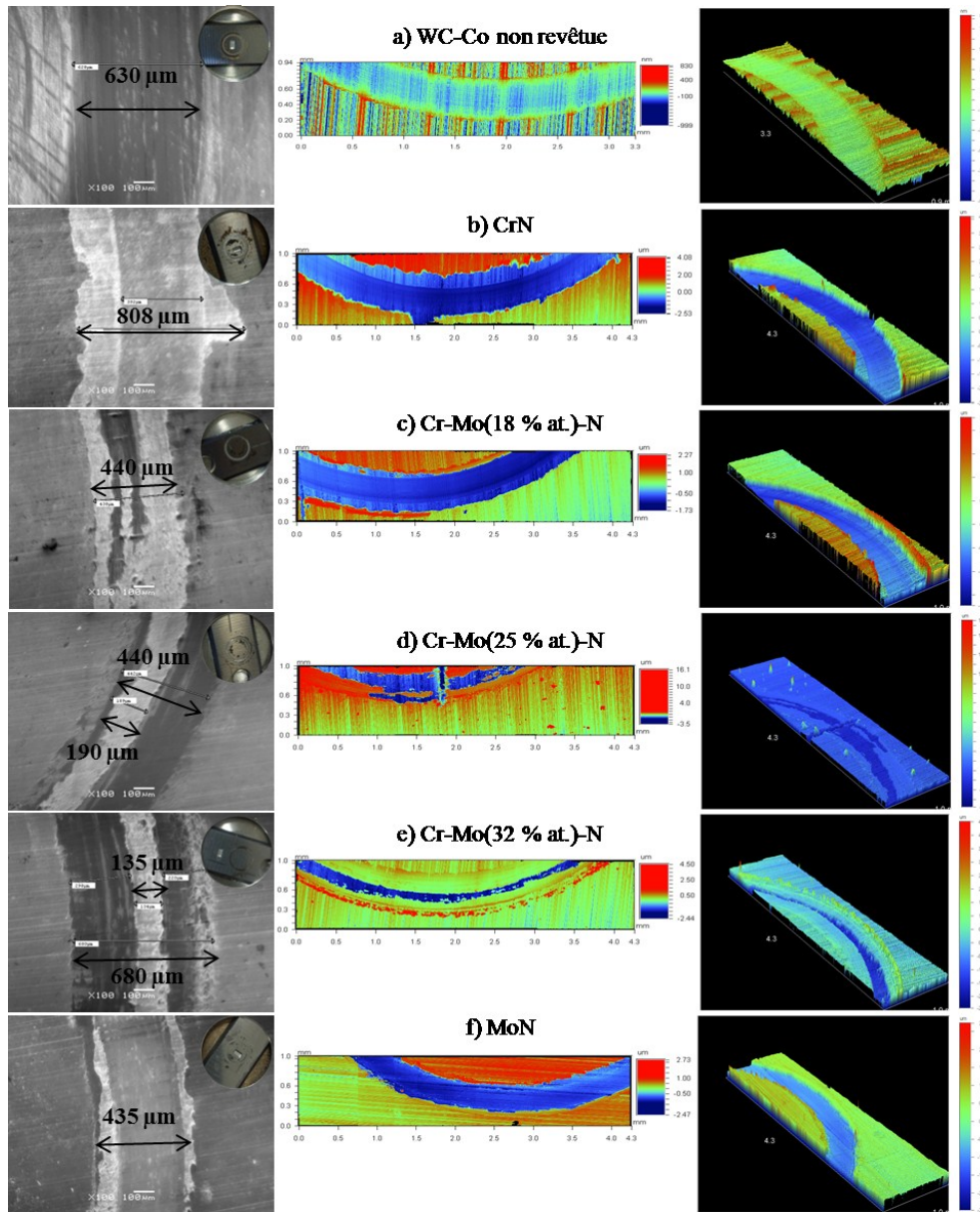


Figure 50. Images obtenues au MEB, par caméra optique, et par profilométrie optique en 2D et en 3D des traces d'usure sur des outils de WC-Co (a) non revêtus, revêtus de (b) CrN, (c) Cr-Mo(18 % at.)-N, (d) Cr-Mo(25 % at.)-N, (e) Cr-Mo(32 % at.)-N et (f) MoN

En effet, la **Figure 51** représente les traces de frottement observées par profilométrie optique. Elle révèle que les largeurs des traces varient d'un revêtement à l'autre. Les traces observées en coupe transverse sont de forme carrée plutôt que courbée, et ce à cause de la délamination totale instantanée de la couche lors du frottement. Les profondeurs des traces relatives à la plaquette non revêtue et à celle revêtue de CrN (3.4 μm environ) sont plus importantes que celles relatives aux autres films (2 μm environ). À partir de ces mesures qui sont regroupées dans le **Tableau 20**, le volume d'usure maximal a été calculé au niveau des zones où la couche s'est totalement enlevée de son substrat, et en prenant comme hypothèse que les traces sont homogènes et de coupe carrée ($L \times P$), ainsi le volume d'usure est le produit de $L \times P \times 2$

$\pi \times R_{\text{trace}}$ dans le but de comparer l'usure des différents systèmes, ce qui justifie le recours à ce calcul dont l'erreur peut être estimée à environ 20 %.

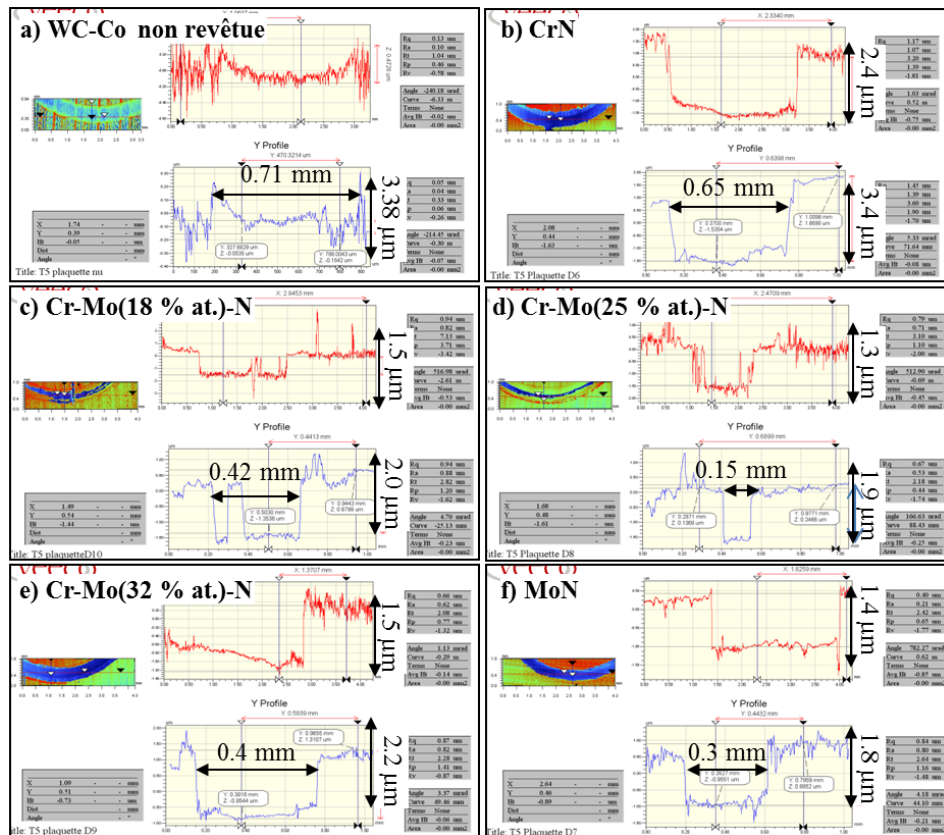


Figure 51. Images en 2D et 3D par profilométrie optique des traces d'usure des outils de WC-Co (a) non revêtus, et revêtus de (b) CrN, (c) Cr-Mo(18 % at.)-N, (d) Cr-Mo(25 % at.)-N, (e) Cr-Mo(32 % at.)-N et (f) MoN

Le volume d'usure de la plaquette non revêtue est de 45.5 mm^3 . L'emploi du revêtement de CrN permet de réduire légèrement cette usure à 42 mm^3 . En revanche, une réduction significative de l'usure des plaquettes se produit grâce à l'emploi du revêtement binaire de MoN (jusqu'à 11 mm^3) et des ternaires de Cr-Mo(18 % at.)-N et Cr-Mo(32 % at.)-N (jusqu'à 16 mm^3). À nouveau, l'emploi du revêtement de Cr-Mo(25 % at.)-N permet une réduction de 80 % environ (jusqu'à 6 mm^3) par rapport à la plaquette non revêtue, ce qui confirme les résultats obtenus par tribométrie alternative.

Film	Largeur maximale de la trace 'L' (mm)	Profondeur maximale de la trace 'P' ($\times 10^{-3}$ mm)	Volume d'usure (mm^3)
WC-Co non revêtue	0.71	3.4	45.50
CrN	0.65	3.4	41.66
Cr-Mo(18 % at.)-N	0.42	2.0	15.83
Cr-Mo(25 % at.)-N	0.15	2.0	5.65
Cr-Mo(32 % at.)-N	0.40	2.2	16.59
MoN	0.33	2.0	11.31

Tableau 20. Dimensions des traces de frottement à sec de l'outil en WC-Co non revêtu, et revêtu de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN

L'usure des billes en acier 100Cr6 utilisées pour la réalisation des tests de frottement a également été étudiée. La **Figure 52** représente les images optiques des traces de frottement sur les billes utilisées pour réaliser les tests.

La trace d'usure de la bille en contact avec le WC-Co non revêtu (**Figure 52.a**) est maximale (diamètre D de 970 μm), car la plaquette outil est plus dure que la bille en acier. L'usure de cette dernière en contact avec le film de CrN (**Figure 52.b**) est également importante (D = 940 μm) ce qui prouve que ce revêtement n'améliore pas le frottement et est peu résistant.

En revanche, l'usure des billes en contact avec les films de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ est plus faible, preuve du meilleur frottement de la bille en acier avec ces films. En effet, les diamètres des traces d'usure des billes en contact avec les films de Cr-Mo(18 % at.)-N (**Figure 52.c**), de Cr-Mo(25 % at.)-N (**Figure 52.d**) et de Cr-Mo(32 % at.)-N (**Figure 52.e**) varient de 640 à 700 μm . La plus faible valeur est celle relative au contact avec le film de Cr-Mo(32 % at.)-N, mais reste plus importante que le diamètre de la trace sur la bille en contact avec le film de MoN (560 μm). Les billes en contact avec les films de Cr-Mo(18 % at.)-N (**Figure 52.c**) et de Cr-Mo(25 % at.)-N (**Figure 52.d**) présentent beaucoup de débris à leur surface, provenant probablement d'un transfert entre les billes et les dépôts. Cette usure adhésive est probablement due à la forte adhésion de ces revêtements sur les plaquettes carbures. En revanche, nous ne trouvons pas de débris sur les billes en contact avec les outils revêtus de CrN (**Figure 52.b**), MoN (**Figure 52.f**) et Cr-Mo(32 % at.)-N (**Figure 52.e**).

Grâce aux mesures des diamètres de ces traces, et en connaissant le diamètre des billes (6 mm), nous avons pu calculer le volume d'usure des billes (**Équation 3**), qui est représenté par le volume des calottes disparues sous l'effet du frottement contre les outils revêtus (**Tableau 21**).

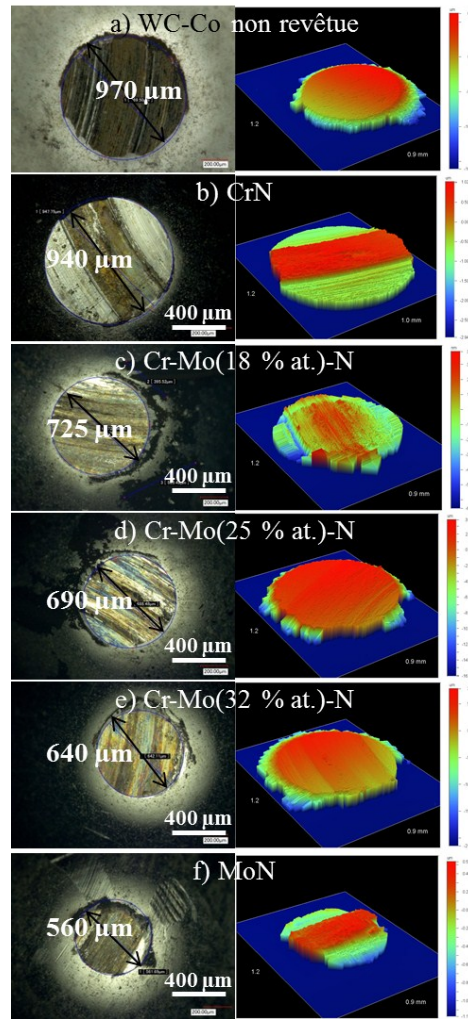


Figure 52. Images optiques ($\times 10$) et par profilomètre optique des traces d'usure des billes de 100Cr6 en contact lors des tests de frottement avec l'outil WC-Co (a) non revêtu et revêtu de (b) CrN, (c) Cr-Mo(18 % at.)-N, (d) Cr-Mo(25 % at.)-N, (e) Cr-Mo(32 % at.)-N et (f) MoN

Dimensions de la bille	d_{trace} (mm)	R_{bille} (mm)	h_{trace} (mm)	$V_{\text{bille}} (\times 10^{-3} \text{ mm}^3)$
Revêtement				
WC-Co non revêtu	0.97	3	0.04	14.6
CrN	0.94	3	0.04	12.9
Cr-Mo(18 % at.)-N	0.64	3	0.02	4.5
Cr-Mo(25 % at.)-N	0.56	3	0.01	3.7
Cr-Mo(32 % at.)-N	0.75	3	0.02	2.8
MoN	0.70	3	0.02	1.6

Tableau 21. Dimensions des traces et volume d'usure des billes utilisées lors des tests de frottements à sec

La **Figure 53** représente les volumes d'usure calculés. Nous constatons que le volume d'usure de la bille en contact avec l'outil non revêtu est plus important ($14.6 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$) que celui des billes en contact avec les outils revêtus. En effet, l'usure de la bille en frottement contre la plaquette revêtue de CrN est moins importante ($12.9 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$). L'emploi de films ternaires

contribue à réduire considérablement l'usure des billes, qui diminue linéairement avec la teneur en Mo. Le volume d'usure le plus faible est obtenu avec le film de MoN.

Les films de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ et MoN ont donc un meilleur comportement au frottement avec les billes en 100Cr6 car les volumes d'usure de ces dernières sont les plus faibles. L'ajout de Mo dans le système Cr-N permet d'améliorer son comportement lors du frottement à sec. Selon les résultats obtenus en tribométrie rotative, le film de Cr-Mo(25 % at.)-N serait un très bon candidat pour remplacer le CrN pour des applications tribologiques.

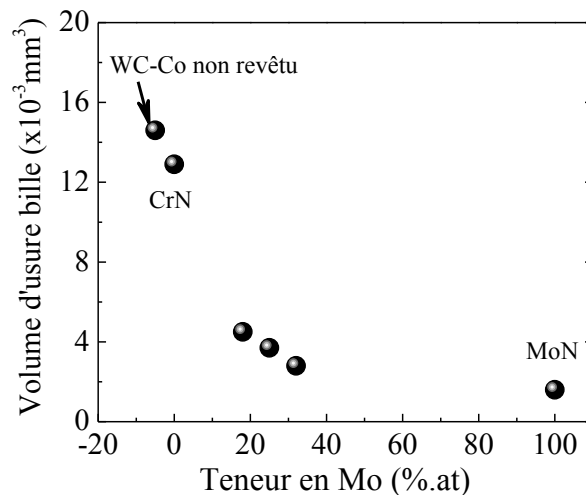


Figure 53. Évolution du volume d'usure des billes de 100Cr6 en contact lors des tests de frottement à sec avec des outils de WC-Co revêtus de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN

II.2.1.C. Comparaison tribométrie alternative et rotative

La **Figure 54** représente les largeurs des traces de frottement par tribométrie rotative et alternative (contre des billes en 100Cr6) des outils de WC-Co revêtus de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN. Nous constatons que les largeurs des traces obtenues par les deux techniques sont similaires pour les films de Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN.

Pour le film de CrN, la largeur de la trace de frottement obtenue par tribométrie rotative est plus importante que celle obtenue par tribométrie alternative probablement à cause de l'écaillement de ce film au niveau des bords de la trace, comme nous pouvons le voir sur la **Figure 50(b)**. Inversement, la largeur de la trace de frottement obtenue par tribométrie rotative est 2.3 fois moins importante que celle obtenue par tribométrie alternative dans le cas de la couche de Cr-Mo(25 % at.)-N. Ceci confirme que ce dépôt est efficace contre l'usure. En plus, le mécanisme d'accommodation n'est pas le même car soit la compliance des tribomètres est différente, soit le chargement alterné a un effet plus agressif que le chargement continu dû à son changement de direction périodique.

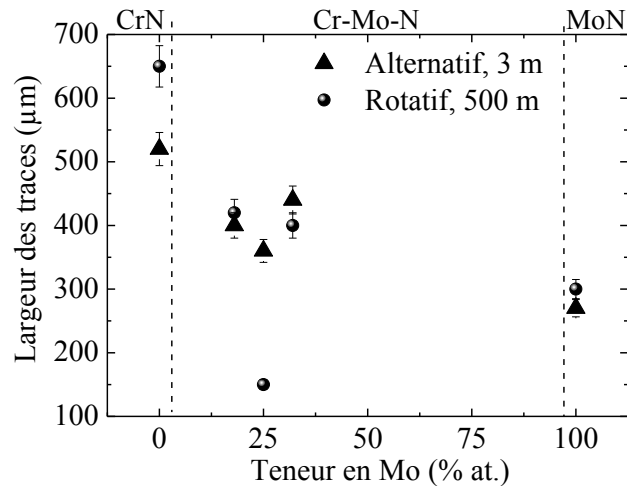


Figure 54. Comparaison des largeurs des traces de frottement par tribométrie rotative et alternative (contre des billes en 100Cr6) des outils de WC-Co revêtus de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN

La **Figure 55** représente les volumes d'usure obtenus par tribométrie rotative et alternative de ces systèmes. Bien que le test par tribométrie rotative se révèle être beaucoup plus sévère (volumes d'usure compris entre 5000 et $45000 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$) que celui par tribométrie alternative (volumes d'usure compris entre 1 et $13 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$), quel que soit le mode de frottement (alternatif ou rotatif), et même à distances de frottement différentes (3 et 500 m), l'évolution du volume d'usure avec la teneur en Mo est identique. En effet, le volume d'usure du film de CrN est plus important comparé aux films de MoN et Cr-Mo-N.

L'addition du Molybdène permet une réduction importante de l'usure surtout à 25 % at. Ces résultats prouvent que la résistance au frottement des films de CrN, MoN et Cr-Mo-N contre des billes en 100Cr6 est indépendante du mode de frottement et que l'addition du Mo permet d'améliorer la résistance au frottement à sec du film de CrN. A nouveau, quelle que soit la technique utilisée, le revêtement qui s'use le moins est toujours celui qui contient 25 % at., de Mo, ce qui confirme les résultats précédents.

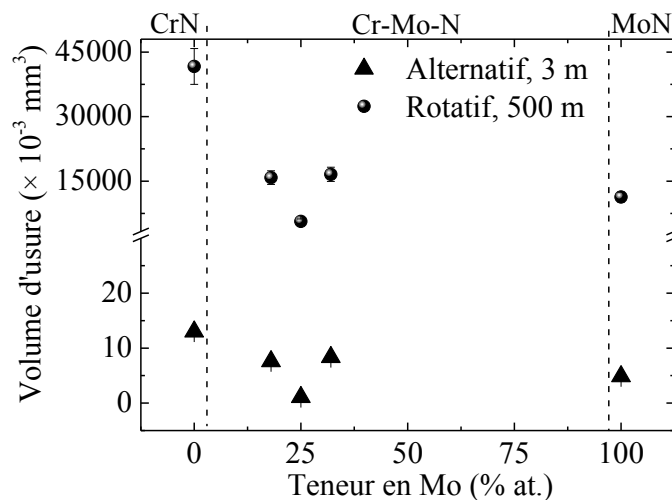


Figure 55. Comparaison des volumes d'usure par tribométrie rotative et alternative des outils de WC-Co revêtus de CrN, Cr-Mo(18 % at.)-N, Cr-Mo(25 % at.)-N, Cr-Mo(32 % at.)-N et MoN

Synthèse partielle

Dans la seconde partie de ce chapitre III, plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser les propriétés mécaniques et le comportement tribologique des revêtements de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$.

L'adhérence des couches de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ sur les plaquettes de WC-Co est meilleure que celle des films de CrN et MoN. L'endommagement de ces films induit lors du Scratch test se fait par arrachement par morceaux et par écaillage le long et aux bords de la trace. Celui des films de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ contenant 18 et 32 % at., de Mo, se fait plutôt par arrachement cohésif et par craquelures conformes limite ductiles. L'addition de 25 % at., de Mo permet d'améliorer jusqu'à 3.5 fois l'adhérence d'un dépôt de CrN ou MoN et réduit le mode d'endommagement, qui devient ductile en tension avec des craquelures conformes le long de la trace.

La contrainte de CrN est de -0.81 GPa et celle de MoN est de -1.57 GPa. En ajoutant du Mo dans le système Cr-N, les contraintes des couches de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ augmentent jusqu'à atteindre -1.83 GPa pour 32 % at., de Mo. Cette augmentation de la contrainte est probablement induite par l'incorporation du Molybdène dans la maille cristalline de CrN, dont le rayon atomique est plus important que celui du Chrome. Ceci conduit à la déformation de la maille de ce système ternaire et à l'augmentation de la contrainte.

Le film de MoN est plus dur que celui de CrN, d'où l'augmentation de la dureté et du module d'Young des films de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ jusqu'à 8 et 200 GPa, respectivement grâce à l'ajout de Mo dans le système Cr-N. Toutefois, le film de MoN présente la plus grande dureté (14 GPa). Une relation de proportionnalité entre la dureté, le module d'Young et les contraintes des films de Cr-Mo-N a été montrée.

Par ailleurs, le comportement tribologique de nos films est très varié. Le coefficient de frottement (par tribométrie alternative) de tous nos films est compris entre 0.5 et 0.6. Le volume usé des films de CrN est le plus important comparé aux autres revêtements. Seul le revêtement de Cr-Mo(25 % at.)-N présente l'usure la plus faible: 8 fois plus faible que celle de CrN et 4 fois plus faible que celle de MoN. Cette faible usure prouve la bonne résistance de ce revêtement à l'usure due au frottement à sec liée essentiellement à sa bonne adhérence. Ces résultats ont été obtenus en tribométrie alternative et rotative.

III.3. Influence de la température du recuit

Dans le but d'étudier leur stabilité thermique, des films de CrN, MoN et de Cr-Mo(25 % at.)-N ont été déposés (sans chauffage) sur des substrats de Si, WC-Co et XC100. Par la suite, ces films ont été recuits pendant 1 h à des températures de 400, 600 et 700 °C **sous vide** (jusqu'à 100 Pa). Le cycle thermique se composait d'une rampe de 10 °C/min, suivie d'un maintien à la température souhaitée pendant 1 h. Enfin, le refroidissement s'est déroulé sous vide à une vitesse d'environ -10 °C/min. Les paramètres de dépôt et de recuit de ces films sont présentés dans le **Tableau 22**.

La composition chimique et l'état de surface de ces films recuits ont été étudiés par EDS-WDS et par MEB. Des images de la surface ont été prises à différents endroits sur chaque échantillon.

Film	P (Pa)	t (mn)	% Ar	% N ₂	U _{Cr} (-V)	U _{Mo} (-V)	e (μm)	Substrat	T (°C)
Cr-Mo(25 % at.)-N	0.4	142	60	40	760	780	1.5 à 1.8	Si	400
MoN		185	75	25	0	900		WC-Co	600
CrN		190	75	25	900	0		XC100	700

Tableau 22. Paramètres de dépôt et de recuit sous vide des films de CrN, MoN et de Cr-Mo(25 % at.)-N

La **Figure 56(a)** représente la teneur en pourcentages atomiques de Cr, N et O présents dans le film de CrN/Si non recuit, et recuit à 400, 600 et 700 °C.

Avec la température du recuit, la teneur en Cr reste quasiment inchangée aux alentours de 45 % at. La teneur en N du film de CrN non recuit et recuit à 400 °C est d'environ 55 % at. En revanche, à 600 et 700 °C, cette teneur diminue d'environ 10 % à cause de l'oxydation de ce film. La teneur en O est d'environ 10 % at., dans le film recuit à 600 et 700 °C.

Des résultats similaires sont obtenus pour ce même film déposé sur des outils en WC-Co (**Figure 56.b**).

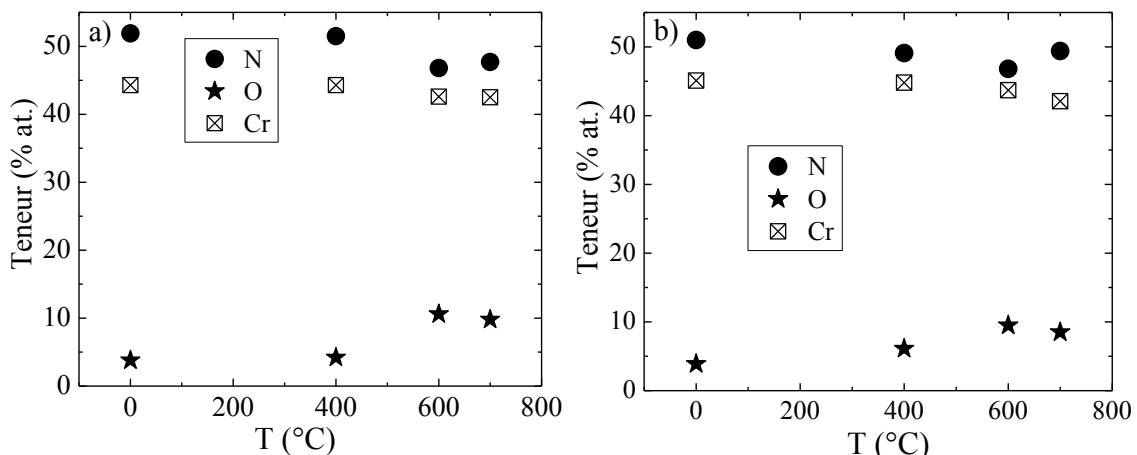


Figure 56. Composition chimique du film de CrN en fonction de la température du recuit déposé sur a) Silicium et b) WC-Co

La **Figure 57** représente les imageries de surface par MEB du film de CrN non recuit et recuit à 400, 600 et 700 °C déposé sur du Silicium (**Figure 57(a)** à **Figure 57(d)**) et sur des outils en WC-Co (**Figure 57(e)** à **Figure 57(h)**). La surface de ce film non recuit (**Figure 57(a)** et **Figure 57(e)**) est recuit à 400 °C (**Figure 57(b)** et **Figure 57(f)**) est exempte de fissures et ce quelle que soit la nature du substrat.

En revanche, des fissures micrométriques se développent très localement au niveau de la surface du film recuit à 600 °C s'il est déposé sur du WC-Co (**Figure 57.g**), mais pas s'il est obtenu sur Si (**Figure 57.c**).

Le recuit de ce film à 700 °C (**Figure 57(d)** et **Figure 57(h)**) conduit à l'apparition de fissures larges au niveau de sa surface, et ce quelle que soit la nature du substrat (Si, WC-Co ou encore acier XC100). Ces fissures sont probablement dues à l'oxydation de ce film de CrN et à la différence entre les coefficients de dilatation thermique de ce film par rapport à son substrat (voir **Tableau 23**). La dilatation différentielle a été trop importante générant un champ de contrainte excessif qui a provoqué la rupture de la couche à 600 °C, et donc forcément un rééquilibrage différent lors du retour à la température ambiante.

Matériaux	Si	WC-Co	CrN	MoN
Coefficient de dilatation thermique ($\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)	3 [145]	5 – 40 [44,48,58,59]	2.3 [59]	9.41 [4,8,23,89,90]

Tableau 23. Coefficients de dilatation thermique du Si, WC-Co, CrN et MoN

Almer et *al.*, [146] ont également étudié la stabilité thermique du film de CrN obtenu par évaporation par arc électrique. La structure de ce film non recuit est de type CFC et il présente des contraintes compressives. En revanche, après son recuit à 400 °C durant 3 h sous air ambiant, la formation de grains équiaxiaux de Cr₂N et une réduction des défauts dans ce matériau ont été révélées. Ceci a conduit à une relaxation des contraintes et à l'apparition de zones de fissuration dans ce film [146,147].

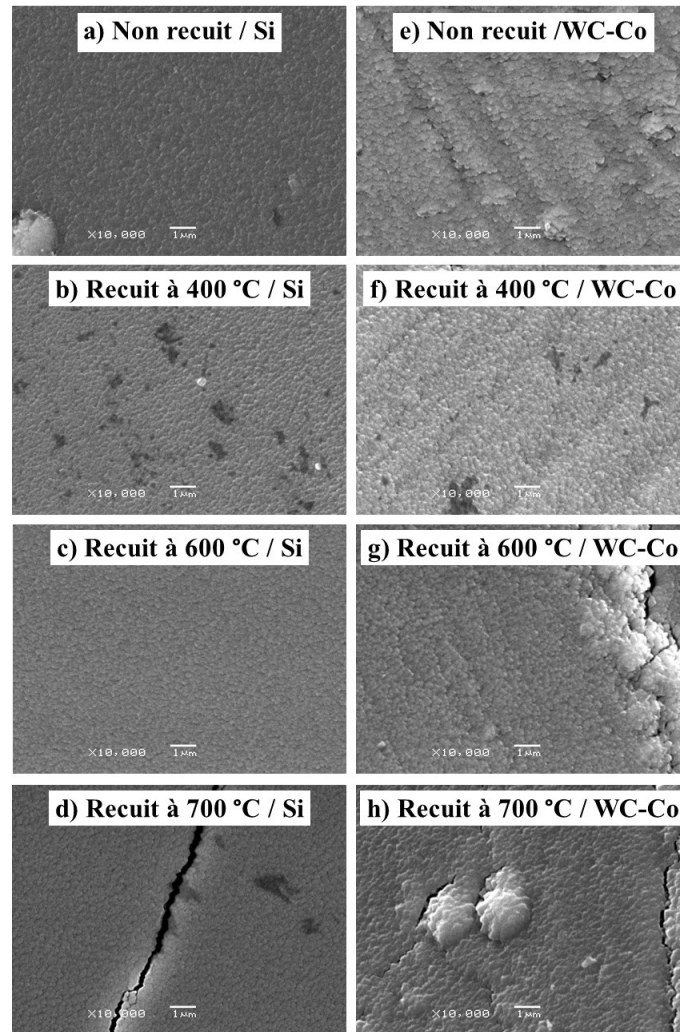


Figure 57. Images MEB ($\times 10\,000$) de la surface du film de CrN déposé sur Si et sur WC-Co en fonction de la température du recuit

Nous pouvons conclure alors que le film de CrN est stable thermiquement sous-vide jusqu'à une température de 600 °C. Des résultats similaires ont été reportés dans la littérature [13,61]. Toutefois, aucun grossissement des grains constituant ce matériau n'a été constaté avec la température du recuit.

Nous allons nous intéresser maintenant à la stabilité thermique du film de MoN. La **Figure 58(a)** représente la teneur de Mo, N et O présents dans le film de MoN/Si non recuit, et recuit à 400, 600 et 700 °C. La teneur en Mo et en N dans le film non recuit et recuit à 400 °C reste inchangée d'environ 45 - 50 % at. En revanche, la teneur en N diminue alors que celle de Mo croît pour les températures de 600 et 700 °C. Ceci est probablement dû à une diffusion des atomes de N présents dans le film, qui peuvent aussi se volatiliser dans l'atmosphère sous l'effet de la température du recuit, comme l'ont déjà constaté Vaz et *al.*, [148] dans le cas des films de Ti-Al-N.

La teneur en O est inférieure ou égale à 5 % at., quelle que soit la température du recuit ce qui montre la stabilité thermique face à l'oxydation du film de MoN jusqu'à 700 °C.

Des résultats similaires ont été obtenus pour ce même film déposé sur des outils en WC-Co (**Figure 58.b**) et sur de l'acier XC100.

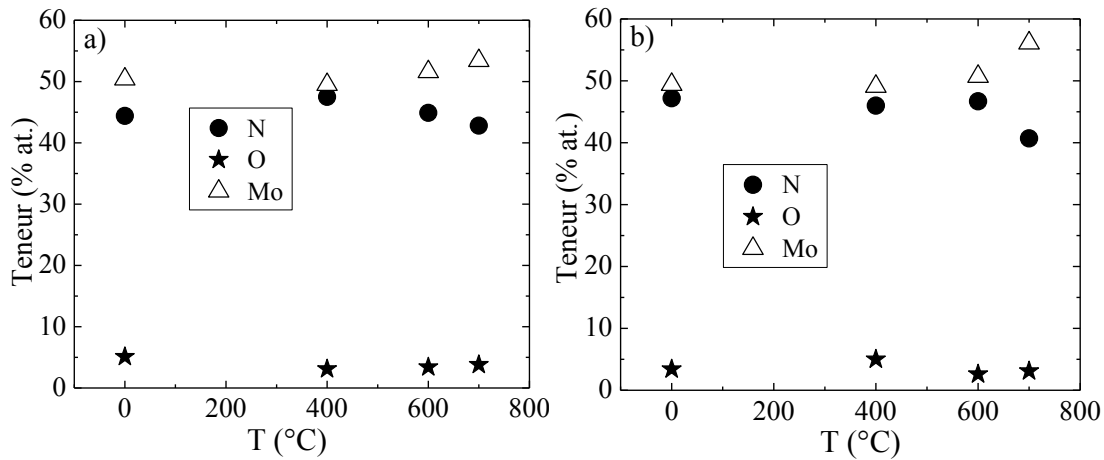


Figure 58. Composition chimique du film de MoN en fonction de la température du recuit déposé sur a) Silicium et b) WC-Co

La **Figure 59** représente les images MEB de la surface du film de MoN/Si (**Figure 59(a)** à **Figure 59(d)**) et de MoN/WC-Co (**Figure 59(e)** à **Figure 59(h)**), non recuit et recuit à 400, 600 et 700 °C. La surface du film de MoN déposé sur Si est stable thermiquement jusqu'à 700°C. En effet, aucune apparition de fissure n'est observée à cette température. En revanche, des fissures apparaissent sur la surface de ce film déposé sur carbure et recuit à 700 °C (**Figure 59.h**). Le film de MoN ne serait donc stable thermiquement sur WC-Co pour une température inférieure à 700 °C. L'origine de cette instabilité est liée à la différence notoire de coefficient de dilatation thermique entre le revêtement et le substrat en WC-Co.

Comparé au CrN, qui semble être stable thermiquement sur Si jusqu'à 600 °C comme le MoN, néanmoins le film de MoN serait plus stable thermiquement sur WC-Co que CrN, dont la stabilité est mise à défaut pour des températures de recuit supérieures à 400 °C, mais inférieures à 600 °C. Ceci peut être expliqué par la valeur importante du coefficient de dilatation thermique de ce film ($9.41 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) [4,8,23,89,90] comparé par exemple à celui de CrN ($2.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ [59]).

En conclusion, nous pouvons dire que le film de MoN semble présenter une meilleure résistance aux fissures à 700°C par rapport au film de CrN (qui s'oxyde le plus).

Le recuit ne semble pas affecter la morphologie de surface du film de MoN obtenu sur Si ou WC-Co malgré le fait que des droplets soient parfois observables (**Figure 59(c)** et **Figure 59(g)**). Ces gouttelettes (droplets) se sont probablement formés lors de la croissance du dépôt avant le recuit de ce film, phénomène typique des dépôts PVD [112].

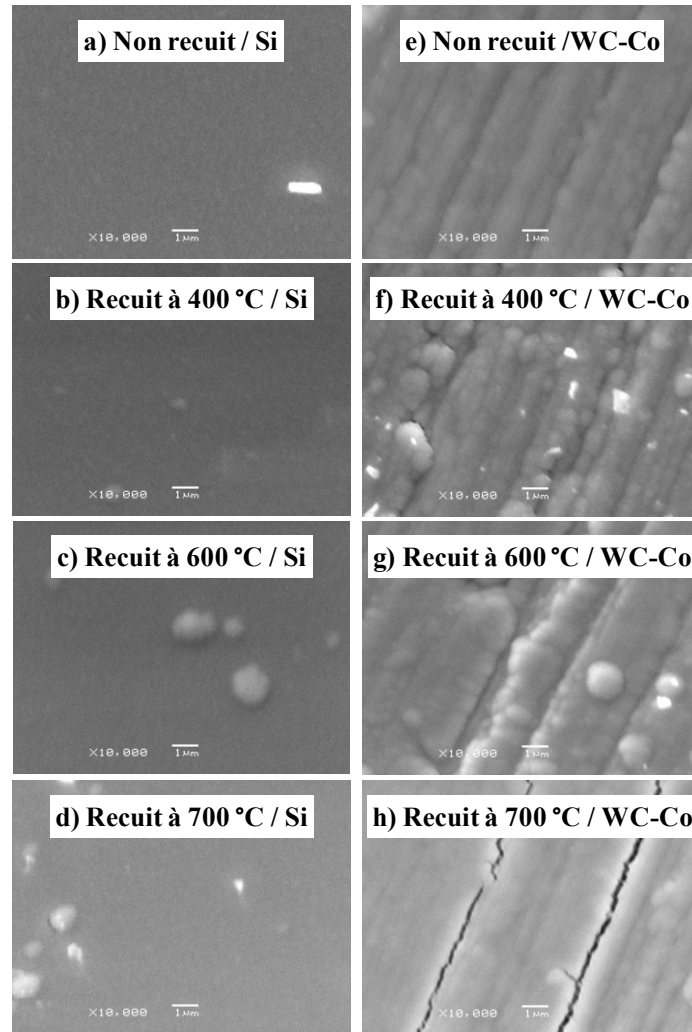


Figure 59. Images MEB ($\times 10\,000$) de la surface du film de MoN déposé sur Si et sur WC-Co en fonction de la température du recuit

La **Figure 60** représente les teneurs des éléments Cr, Mo, N et O présents dans le film de Cr-Mo(25 % at.)-N déposé sur Si, non recuit et recuit à 400, 600 et 700 °C. Avec la température du recuit, la teneur en N fluctue légèrement autour de la valeur (45 ± 4) % at., alors que celle de Cr et de Mo fluctue vers (24 ± 2) % at. La teneur en Oxygène reste inférieure à 7 % at., et ce quelle que soit la température de recuit (**Figure 60.a**).

Des résultats similaires ont été obtenus sur substrat de XC100 et sur outil en WC-Co (**Figure 60.b**).

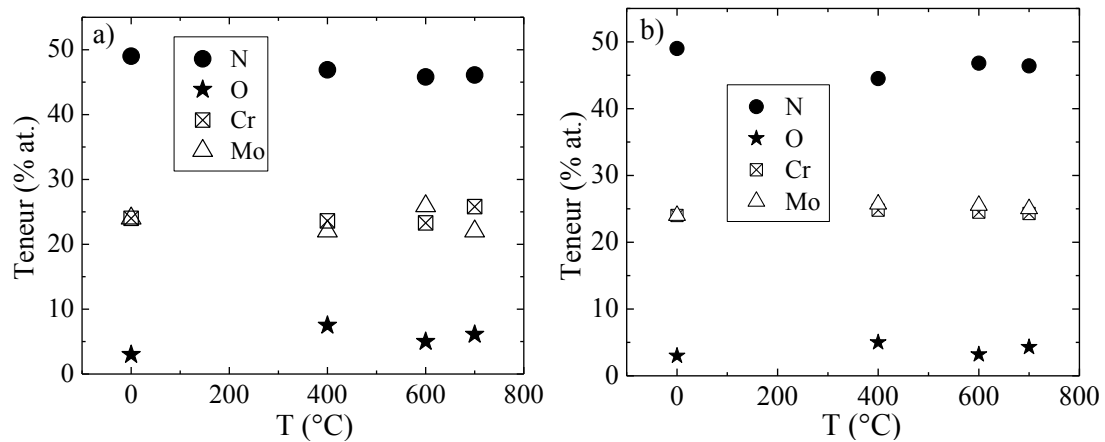


Figure 60. Composition chimique du film de Cr-Mo(25 % at.)-N en fonction de la température du recuit déposé sur a) Silicium et b) WC-Co

La **Figure 61** représente les imageries de surface du film de Cr-Mo(25 % at.)-N déposé sur du Silicium (**Figure 61(a)** à **Figure 61(d)**) et sur des outils en WC-Co (**Figure 61(e)** à **Figure 61(h)**), non recuit et recuit à 400, 600 et 700 °C.

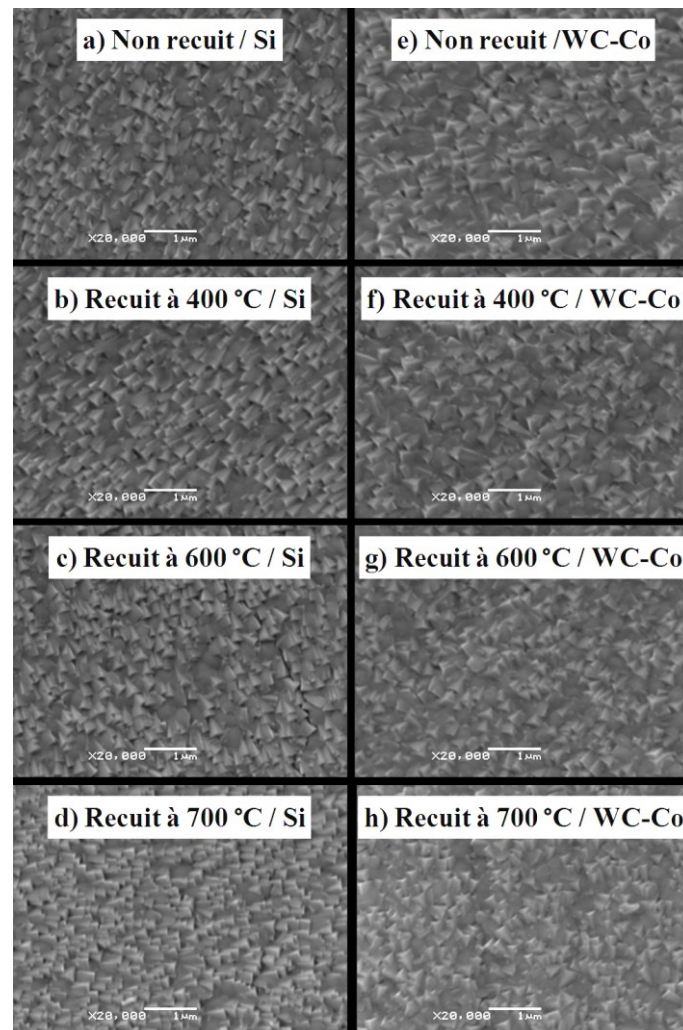


Figure 61. Images MEB ($\times 10\,000$) de la surface du film de Cr-Mo(25 % at.)-N déposé sur Si et sur WC-Co en fonction de la température du recuit

Comparé aux films binaires CrN et MoN, ce film ternaire de Cr-Mo(25 % at.)-N est stable thermiquement jusqu'à 700 °C. En effet, sa surface est exempte de toute fissuration, et ce quelle que soit la nature du substrat. Cependant, et à cause du mode de prise de vue, une fissure entre quelques grains de forme pyramidale est visible localement sur la **Figure 61(c)**. Aucun grossissement des grains n'est également observé.

Dans le but de vérifier les phases en présence, des analyses par DRX ont été réalisées en configuration Bragg Brentano. Les diffractogrammes de rayons X n'ont révélé que l'existence de pics relatifs aux substrats de Si, de WC-Co et de XC100, et ce quelle que soit la température du recuit. Ceci révèle que cette configuration n'est pas adaptée à nos couches minces vu leurs faibles épaisseurs.

D'autres recuits ont été réalisés en collaboration avec l'UAB [116]. Les films de CrN, MoN et de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ déposés sur des substrats de Silicium ont été recuits **sous air ambiant** à 600 et 700 °C. Le cycle thermique se compose d'une rampe de 10 °C/min, suivie d'un maintien à la température souhaitée pendant 1 h. Le refroidissement s'est déroulé sous air ambiant à une vitesse de refroidissement d'environ 17 °C/min.

La **Figure 62** représente les diffractogrammes de rayons X rasants des films de CrN, MoN et de Cr-Mo-N déposés sur Si non recuits et recuits sous air.

Les diffractogrammes du film de CrN recuit à 600 (**Figure 62.B(a)**) et 700 °C (**Figure 62.C(a)**) révèlent l'existence des phases de CrN (111), et de CrN (200) (observés à $2\theta = 37.8$ et 43.6° , respectivement) et des oxydes de Chrome (observés à $2\theta = 36.2$ et 41.5°). En comparaison avec les fiches JCPDS, il peut s'agir de l'oxyde de CrO [fiche JCPDS N°08-0254], de CrO_2 [fiche JCPDS N°89-3079], de Cr_2O_3 [fiche JCPDS N°38-1479], ou encore de CrO_3 [fiche JCPDS N°65-1388], ce qui prouve à nouveau l'oxydation du film de CrN à ces températures et donc que ce film résiste après un recuit sous air à 700 °C.

Les diffractogrammes du film de MoN recuit à 600 °C (**Figure 62.B(e)**) révèlent l'existence d'oxydes de Mo (à $2\theta = 29.5, 34, 39.4, 39.8$ et 45.8°). Il peut s'agir de l'oxyde de MoO_3 [fiche JCPDS N°84-1360, 89-5109], de Mo_4O_{11} [fiche JCPDS N°89-5108] ou encore de Mo_5O_{14} [fiche JCPDS N°74-1415]. Nous notons l'apparition d'un pic à 23.3° dont l'intensité augmente fortement avec la température du recuit, preuve de la bonne cristallisation de cette phase qui peut être identifiée en tant que Mo métallique (200) [fiche JCPDS N°01-1205] plutôt qu'en tant qu'oxyde de Mo.

Contrairement à cette couche, les films de Cr-Mo(18 % at.)-N et de Cr-Mo(25 % at.)-N recuits à 600 °C ne sont pas oxydés. En effet, sur leurs diffractogrammes respectifs (**Figure 62.B(b)**) et (**Figure 62.B(c)**) aucune apparition de pics relatifs aux oxydes de Cr ou aux oxydes de Mo n'a été révélée. Ces oxydes apparaissent plutôt à une température de recuit de 700 °C (**Figure 62.C(b)**) et (**Figure 62.C(c)**). Le film de Cr-Mo(32 % at.)-N riche en Mo (**Figure 62.B(d)**) s'oxyde tout comme le film de MoN à 600 °C, vu la présence d'oxyde de Mo et de Cr dans le film. L'oxydation forte de ces deux films peut être expliquée par l'affinité chimique entre les atomes/molécules d'Oxygène et le Mo.

Les films ternaires de Cr-Mo-N diffractent à des positions proches de celles des deux phases CFC de CrN et de MoN. Le pic proche de la phase CrN (111), observé à 37.8° , se cristallise fortement à 600°C pour le film de Cr-Mo(25 % at.)-N (**Figure 62.B(c)**) et pour le film de CrN recuit à 700°C (**Figure 62.C(a)**). Ce résultat peut être expliqué par la cristallisation de cette phase à températures élevées.

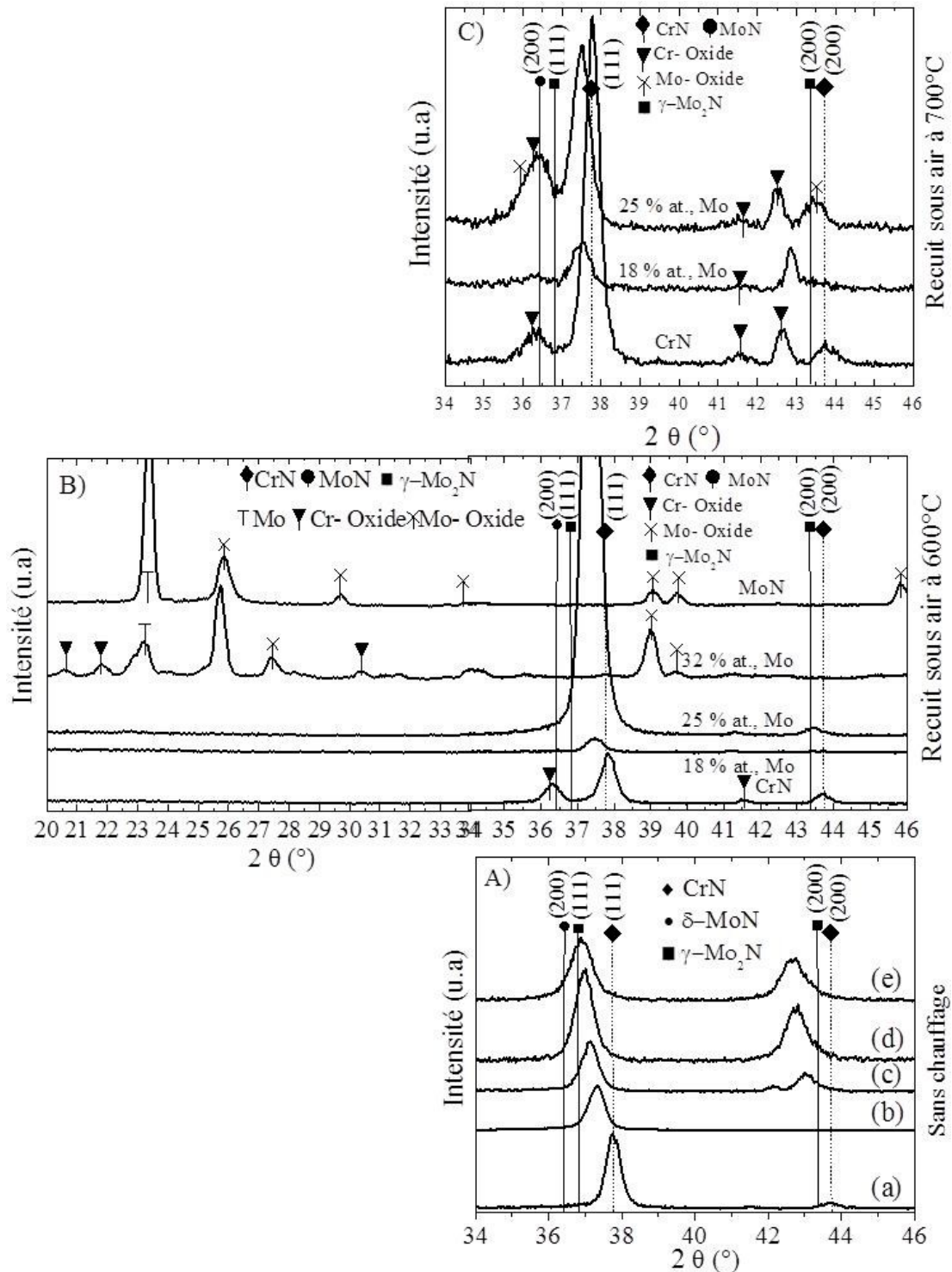


Figure 62. Diffractogrammes de rayons X des films de a) CrN, b) Cr-Mo(18 % at.)-N et c) Cr-Mo(25 % at.)-N, d) Cr-Mo(32 % at.)-N et (e) MoN, non recuits (A), recuits à 600°C (B) et à 700°C (C) sous air sur des substrats de Si

En comparaison avec les recuits sous vide, nous constatons également que les films de Cr-Mo-N résistent mieux que les films de CrN et de MoN aux recuits à l'air ambiant preuve que l'addition du Mo dans le film de CrN permet une réelle amélioration de sa stabilité thermique et ce jusqu'à une température de 700 °C.

En conclusion, les films de CrN et de Cr-Mo-N avec une teneur en Mo ≤ 25 % at., ont une meilleure résistance à l'oxydation sous air et ce jusqu'à 700 °C en comparaison avec les films de MoN et de Cr-Mo-N riches en Mo.

Ce résultat est d'importance majeure pour nous, car dans la littérature, plusieurs chercheurs ont démontré que certains revêtements utilisés pour la protection contre l'usure ne résistent pas à de telles températures de recuit. Par exemple, Vaz et *al.*, [148] ont démontré que la composition chimique du film de Ti-Al-N obtenu par PVD et recuit à l'air ambiant à 700 °C, change à cause de la disparition de l'Azote présent dans ce film.

La **Figure 63** représente les imageries par AFM ($2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$) des surfaces des films de CrN, de Cr-Mo(18 % at.)-N et Cr-Mo(25 % at.)-N non recuits et recuits à 600 et 700 °C.

Les surfaces de tous ces films ne présentent aucune fissuration. La taille des grains constituant les films de CrN (**Figure 63.d**) et de Cr-Mo(18 % at.)-N (**Figure 63.e**), ne change pas pour le recuit à 600 °C comparée aux films non recuits. En revanche, la taille des grains constituant le film de Cr-Mo(25 % at.)-N (**Figure 63.f**) augmente à partir de cette température à cause de la diffusion des atomes constituant ce film mais aussi à cause de la relaxation des contraintes et diminution de la densité. L'augmentation de la taille de grains constituant ce film apparaîtrait plus vite, comparé au film de Cr-Mo(18 % at.)-N contenant moins de Mo.

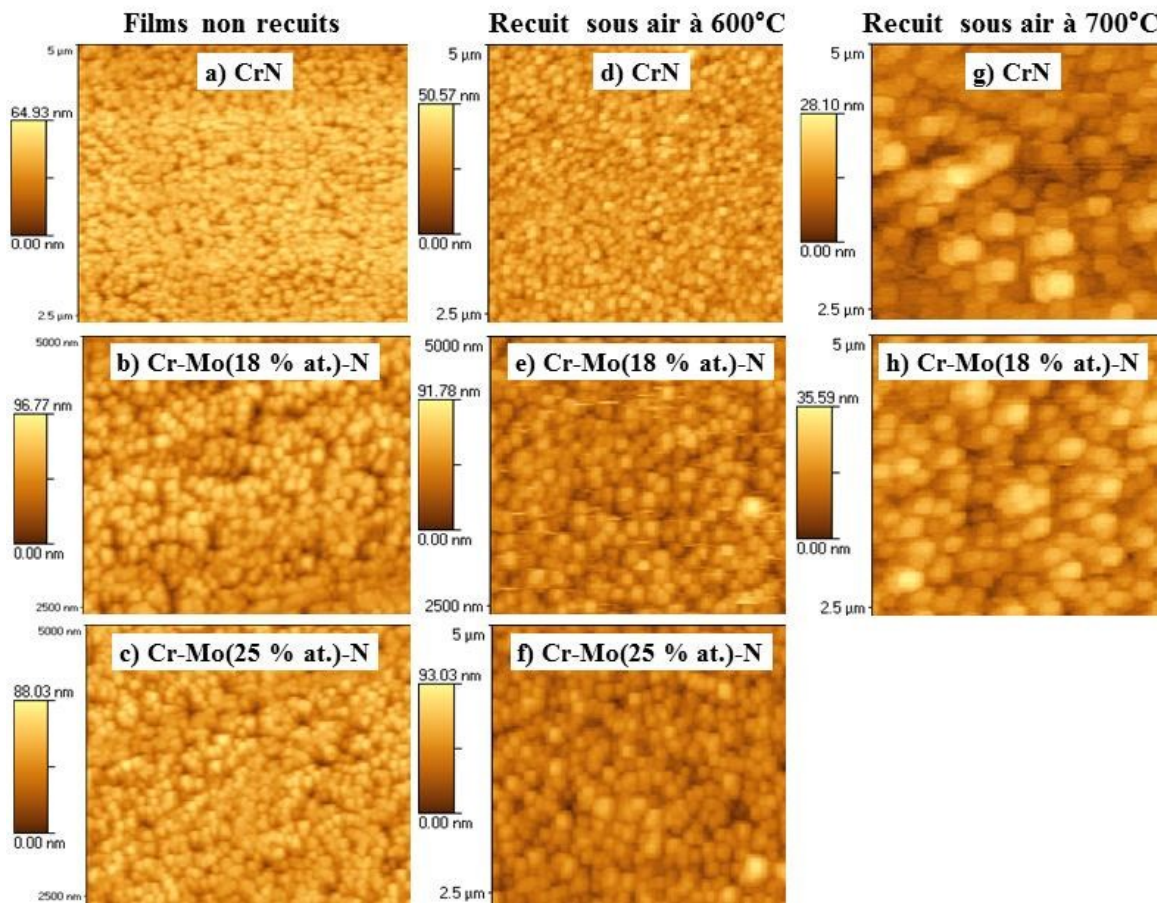


Figure 63. Imageries par AFM ($2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$) des films obtenus sur Si de a) CrN, b) Cr-Mo(18 % at.)-N et c) Cr-Mo(25 % at.)-N, après un recuit pendant 1h sous air ambiant à 600 et 700 °C

Le recuit à 700 °C conduit également à l'augmentation de la taille des grains des films de CrN (**Figure 63.g**) et de Cr-Mo(18 % at.)-N (**Figure 63.h**) d'environ 4 fois. Ce résultat peut être expliqué par une diffusion des atomes en surface engendrée par la température et l'oxydation des films.

À partir de ces analyses, nous pouvons dire que ces recuits ont conduit à l'augmentation de la rugosité de surface des films probablement due à l'augmentation de la taille des grains à 600 et surtout 700 °C.

Nous allons à présent nous intéresser aux propriétés mécaniques, dureté (H) et module d'élasticité (E), de ces films recuits ou non (**Tableau 24**). Le recuit sous air à 600 °C a conduit à l'amélioration de la dureté et du module d'élasticité des films de CrN, de Cr-Mo(18 % at.)-N et de Cr-Mo(25 % at.)-N. En effet, la dureté a été améliorée d'environ 50 % pour CrN, d'environ 20 % pour Cr-Mo(18 % at.)-N, et d'environ 30 % pour Cr-Mo(25 % at.)-N par rapport à ces mêmes films non recuits.

De plus, le module d'élasticité a été amélioré d'environ 50 % pour CrN, d'environ 40 % pour Cr-Mo(18 % at.)-N, et d'environ 24 % pour Cr-Mo (25 % at.)-N. Ce résultat peut être expliqué par la formation des oxydes de Cr connus pour être durs dans le film de CrN. En revanche, la bonne stabilité thermique du film de Cr-Mo(25 % at.)-N couplée à une meilleure adhérence peut expliquer l'amélioration de sa dureté et de son module d'Young. Cependant,

seule l'amélioration de H et de E relatifs au film de CrN a été conservée après le recuit à 700 °C. En effet, ce film bien oxydé, présente de bonnes caractéristiques mécaniques grâce aux oxydes de Cr formés contrairement aux autres films. En revanche, les films de MoN et de Cr-Mo (32 % at.)-N n'ont pas résisté aux recuits sous air.

Film (e = 1.5 - 1.8 µm)	CrN		Cr-Mo (18 % at.)-N		Cr-Mo (25 % at.)-N	
Propriété	H (GPa)	E (GPa)	H (GPa)	E (GPa)	H (GPa)	E (GPa)
Non recuit	9	125	12	160	10	165
Recuit à l'air à 600°C	13.5	185	14.5	225	13	205
Amélioration (%) / film non recuit	50	48	21	41	30	24
Recuit à l'air à 700°C	13	185	12	175	-	-
Amélioration (%) / film non recuit	44	48	0	9	-	-

Tableau 24. Dureté et module d'élasticité des films de CrN, MoN et de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ non recuits et recuits sous air à 600 et 700 °C

Nous pouvons conclure qu'à partir de ces travaux de recuit sous vide et sous air, les films de CrN et de Cr-Mo(25 % at.)-N semblent être de bons candidats pour des applications à température avoisinant les 600 °C, d'où l'intérêt de les tester en usinage bois à sec dans le **Chapitre V** de ce document.

Synthèse partielle

À partir des résultats obtenus après recuits sous vide et sous air réalisés à 600 et 700 °C, les points suivants peuvent être dégagés :

- ✚ bien que le film ternaire de Cr-Mo(25 % at.)-N déposé sur Si et sur WC-Co puis recuit **sous vide** s'oxyde dès 400 °C, celui-ci, contrairement aux couches de CrN et de MoN ne présente aucune fissure,
- ✚ le film de CrN recuit **sous air** à 700 °C présente toujours un pic (111) bien cristallisé malgré l'apparition d'oxydes de Cr,
- ✚ la formation d'oxydes de Cr et de Mo lors des recuits peut contribuer à l'amélioration des propriétés tribologiques des films étudiés (notamment CrN et Cr-Mo-N) grâce aux propriétés mécaniques connues de ces oxydes [15,19,20,149],
- ✚ la taille des grains des films peut être contrôlée via la température de recuit sous air,
- ✚ la dureté et le module d'élasticité des films de CrN et de Cr-Mo-N ont été améliorés après recuits sous air,
- ✚ les films de Cr-Mo-N, avec des teneurs en Mo inférieures ou égales à 25 % at., ont une meilleure résistance à l'oxydation sous air par rapport au film contenant 32 % at., de Mo et au film de MoN.

Bien que ces résultats soient prometteurs en vue de l'application de nos revêtements CrN, Cr-Mo-N en usinage du bois, l'étude de l'effet de la température du dépôt sur les propriétés des films a également été réalisée afin de comprendre les processus physiques sous-jacents. Celle-ci est décrite dans le paragraphe qui suit.

III.4. Influence de la température du dépôt

Dans le but d'étudier l'influence de la température du substrat sur les propriétés des films de CrN, MoN et de Cr-Mo-N, le porte-substrats a été équipé d'un système de chauffage. Ce dispositif est alimenté par un courant de 5 A (22 V) pour tous les films.

À l'aide d'un thermocouple, la température du substrat durant le dépôt est estimée à environ 400 °C. Les fluctuations de la température sont probablement dues au dépôt se formant sur le thermocouple pendant le procédé d'élaboration. Les films ont été déposés sur des substrats de Silicium et d'acier (XC100) (**Tableau 25**). Une sous-couche de Cr (150 nm), déposée pendant 10 min, à -900 V (500 W), et à une pression d'Ar d'environ 0.6 Pa a été réalisée afin d'améliorer l'adhérence des films sur leurs substrats qui pourrait être affectée par le chauffage de ceux-ci lors du dépôt.

Film	Gaz		Cr		Mo		T° (C)	t (min)	e (µm)
	P(Pa)	Ar / N ₂	P _{Cr} (W)	U _{Cr} (-V)	P _{Mo} (W)	U _{Mo} (-V)			
CrN	0.6	75 / 25	450	900	-	-	400	210	2.3
MoN			-	-	500	900			2.2
Cr-Mo-N		60 / 40	500	900	200	500			3.4
Cr-Mo-N			350	720	400	780			3.4
Cr-Mo-N			200	500	500	900			3.3

Tableau 25. Conditions de dépôt des films de Cr-Mo-N obtenus avec chauffage du porte-substrats

La **Figure 64** représente les spectres, obtenus par EDS-WDS, des différents éléments présents dans les films de CrN, MoN et Cr-Mo-N. Nous notons la présence du Chrome et de l'Azote dans le film de CrN, du Molybdène et de l'Azote dans le film de MoN et la présence du Chrome, du Molybdène et de l'Azote dans les films de Cr-Mo-N.

En comparaison avec les films déposés sans chauffer le porte-substrats (**Figure 19**), nous pouvons conclure que la température du dépôt ne favorise pas l'apparition d'impuretés (Oxygène, par exemple). Les teneurs en pourcentages atomiques des éléments Cr, Mo et N sont présentées dans le **Tableau 26**. Pour tous les films, la teneur en N varie de 41 à 48 % at. et celle de l'Oxygène est d'environ 2 % at. La teneur en Mo croît avec la tension d'auto-polarisation de la cible de Mo, alors que celle du Cr diminue.

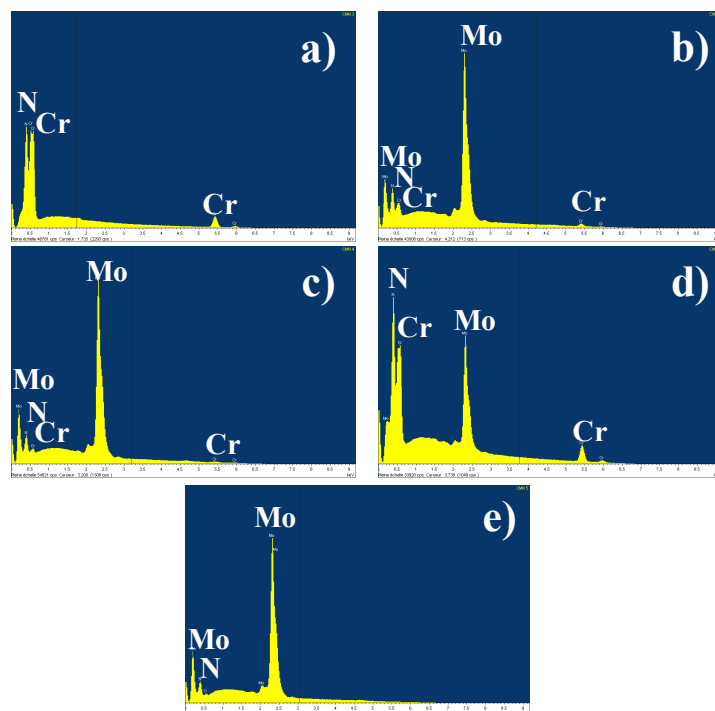


Figure 64. Spectres par EDS-WDS des films de a) CrN, b) Cr-Mo(10 % at.)-N, c) Cr-Mo(35 % at.)-N, d) Cr-Mo(45 % at.)-N et e) MoN

Dépôt	Cr (% at.)	Mo (% at.)	N (% at.)	O (% at.)
CrN	57	0	41	2
Cr-Mo(10 % at.)-N	40	10	48	2
Cr-Mo(35 % at.)-N	15	35	48	2
Cr-Mo(45 % at.)-N	8	45	45	2
MoN	0	52	46	2

Tableau 26. Composition chimique des films de CrN, MoN et Cr-Mo-N déposés sur Si à 400 °C

La **Figure 65** représente les énergies de liaison (par XPS) des éléments Mo 3p + N 1s, Cr 2p, Mo 3d, Cr 2p, O 1s et C 1s présents dans les films.

Il est à noter que le Carbone (C 1s) détecté à 283.8 eV (**Figure 65.e**) en XPS provient probablement d'une contamination durant la préparation des échantillons pour l'analyse.

Nous retrouvons des résultats similaires à ceux obtenus sur les films déposés sans chauffer le porte-substrats (**Figure 21**). En effet, nous détectons la présence des éléments suivants : Mo 3d_{3/2} à 231 eV et Mo 3d_{5/2} à 227.8 eV (**Figure 65.b**), Cr 2p_{1/2} à 584.2 eV et Cr 2p_{3/2} à 574.8 eV (**Figure 65.c**) et de O 1s à 529.8 eV (**Figure 65.d**) [126]. Comparés aux films de Cr-Mo-N obtenus sans chauffage, nous ne retrouvons pas ici exactement les mêmes pics des énergies de liaison des éléments de Cr, Mo, N à cause des différences des teneurs de ces éléments dans ces films.

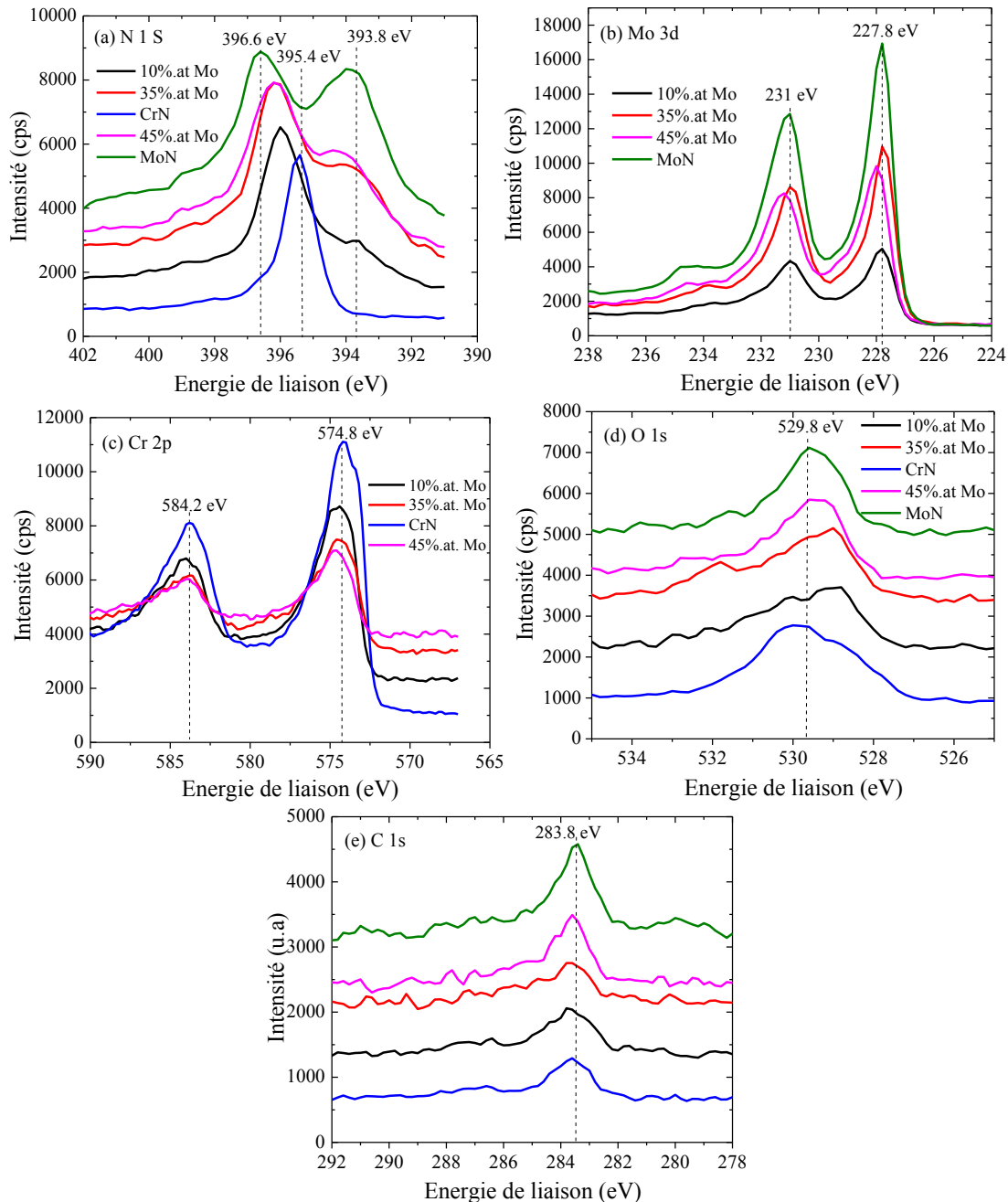


Figure 65. Énergie de liaison par XPS des éléments (a) N 1s, (b) Mo 3d, (c) Cr 2p, (d) O 1s et (e) C 1s présents dans les films de CrN, MoN et Cr-Mo-N déposés sur Si à 400 °C

La position de ces éléments de Cr, Mo, O et C ne change pas avec la teneur en Mo. En revanche, une évolution très prononcée des énergies de liaison de l'élément N 1s est observée (**Figure 65.a**).

Le spectre correspondant au film de CrN révèle l'existence d'un pic à 395.4 eV relatif au N 1s présent dans le composé cubique CrN. En ajoutant du Mo, deux phénomènes se produisent. Le premier est le décalage de ce dernier pic vers les plus grandes énergies pour atteindre la position relative au N 1s (à 396.6 eV) présent dans le composé MoN. De plus, un second pic relatif à N1s (à 393.8 eV) présent dans le composé MoN apparaît dès l'ajout du Mo dans le film de CrN. Son intensité augmente avec la teneur en Mo dans les films. Ces résultats

laissent supposer que les films ternaires de Cr-Mo-N sont une solution solide de substitution où l'addition du Mo conduit à une modification du milieu chimique des atomes d'Azote liée au changement de la composition chimique de ces films.

Pour confirmer ces résultats, des analyses par DRX rasants ont été réalisées. La **Figure 66** représente les diffractogrammes de ces films. Le diffractogramme du film de CrN ne révèle que la présence de la phase de CrN (200), alors que celui de MoN révèle l'existence des phases de MoN (200) et Mo₂N (111).

Comparées aux films déposés sans chauffer le porte-substrats (**Figure 23**), nous constatons à nouveau que les positions de diffraction des films de Cr-Mo-N sont proches de celles des phases de CrN (111), CrN (200), MoN (200) et Mo₂N (111). Ce résultat laisse supposer à nouveau que les films de Cr-Mo-N sont une solution solide de substitution de (Cr, Mo) N et ce quelle que soit la température du dépôt (sans chauffage donc environ 200 °C ou 400 °C).

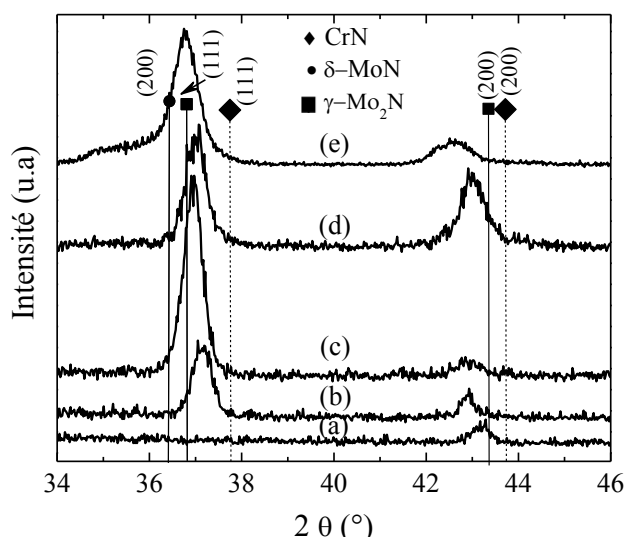


Figure 66. Diffractogrammes de rayons X des films de a) CrN, b) Cr-Mo(10 % at.)-N, c) Cr-Mo(35 % at.)-N, d) Cr-Mo(45 % at.)-N et e) MoN obtenus sur Si à 400 °C

La **Figure 67** représente les imageries par MEB-FEG ($\times 100\,000$) des surfaces des films déposés à 400 °C. À cette température de dépôt, la surface des films de CrN (**Figure 67 (a)**) et de Cr-Mo-N (**Figure 67(b)**, **Figure 67(c)** et **Figure 67(d)**) est constituée de grains à facettes de forme pyramidale dont la taille moyenne des grains est légèrement plus grande que celle des films déposés sans chauffer le porte-substrats (**Figure 26**). Selon le MSZ de Mahieu [115] (**Figure 132**), cette morphologie peut être attribuée à la **zone Ic** ou à la **zone T**.

L'ajout du Mo jusqu'à 45 % at., conduit à l'aplatissement des sommets des colonnes et à la densification de la structure qui devient ainsi semblable à celle du film de MoN. La structure de ce dernier est constituée de grains de forme aléatoire. Cette morphologie peut être attribuée à la **zone II** (Mahieu [115] (**Figure 132**)). En revanche, la taille des grains du film de MoN (**Figure 67.e**) augmente d'environ **6 fois** par rapport au même film déposé sans chauffer le porte-substrats ceci étant probablement dû à la température de dépôt qui est un facteur connu

pour favoriser l'augmentation de la grosseur des grains. Ceci conduit à la diminution de l'énergie de déformation et ainsi à une domination de l'énergie de surface.

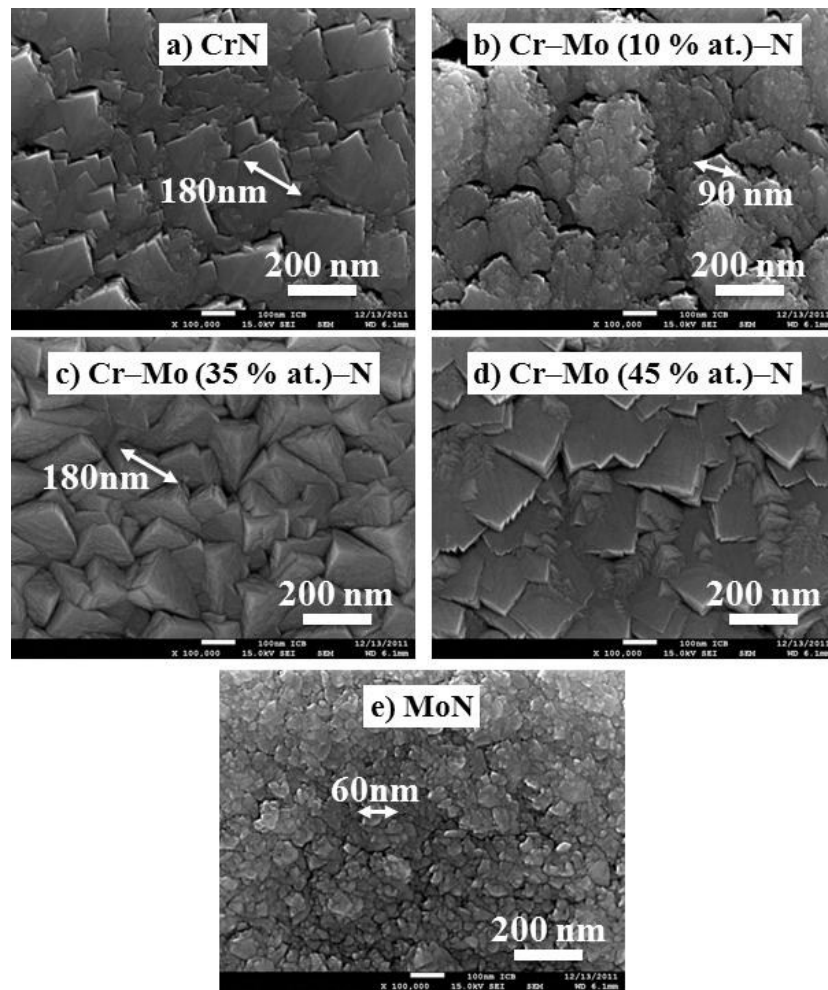


Figure 67. Imageries par MEB-FEG ($\times 100\,000$) des surfaces des films de a) CrN, b) Cr-Mo(10 % at.)-N, c) Cr-Mo(35 % at.)-N, d) Cr-Mo(45 % at.)-N et e) MoN obtenus sur Si à 400 °C

La **Figure 68** représente les imageries par MEB-FEG ($\times 100\,000$) des coupes transverses de ces films déposés à 400 °C. Nous constatons que la microstructure des films de CrN et de Cr-Mo-N est colonnaire, fibreuse et dense. Celle du film de MoN est colonnaire et dense mais pas fibreuse. Les interfaces entre les couches et le substrat de Silicium sont nettes et sans défaut particulier. Les traces du clivage des échantillons sont observables sur ces coupes. Nous remarquons également très bien la présence de la sous-couche de Cr de l'ordre de 150-200 nm d'épaisseur, elle aussi colonnaire.

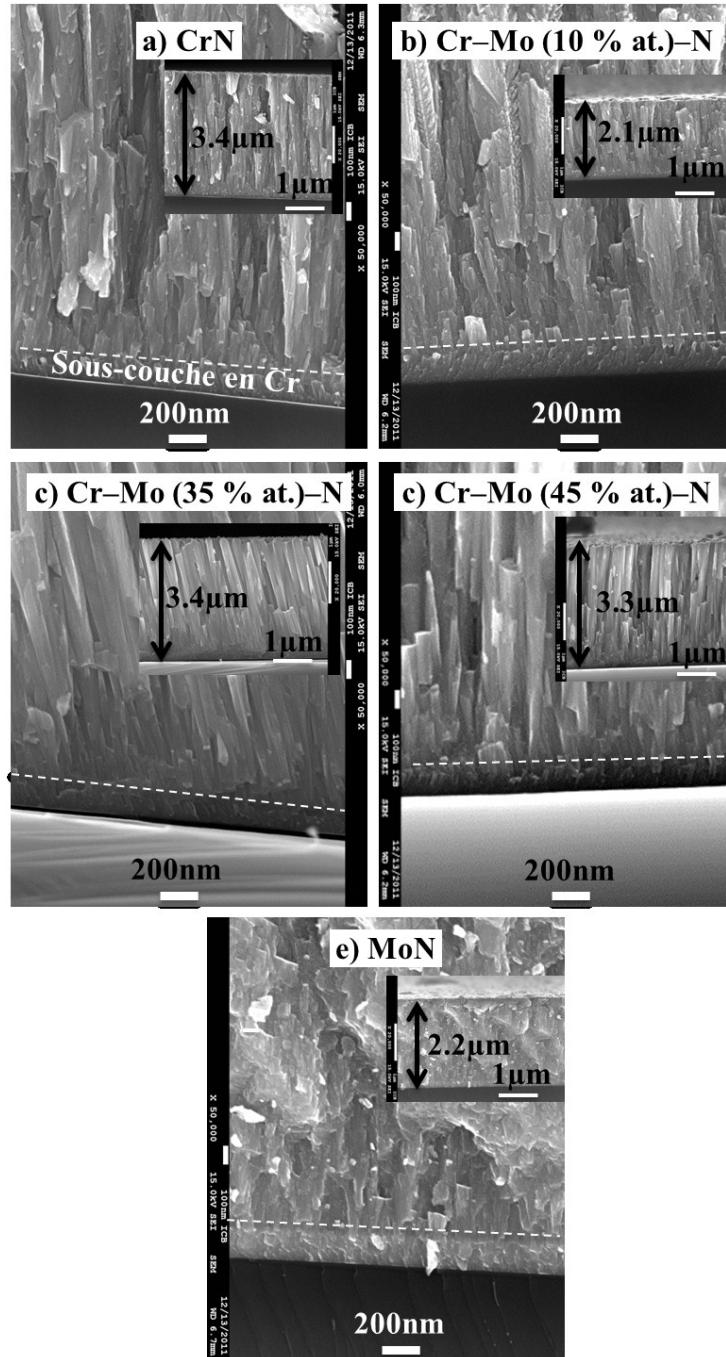


Figure 68. Imageries par MEB-FEG des coupes transverses des films de a) CrN, b) Cr-Mo(10 % at.)-N, c) Cr-Mo(35 % at.)-N, d) Cr-Mo(45 % at.)-N et e) MoN obtenus sur des substrats de Si à 400 °C

Nous constatons que la croissance s'est déroulée perpendiculairement au substrat et que les colonnes à facettes sont sous forme de « V ».

En se référant au MSZ de Mahieu (**Figure 132**), la structure des films de CrN (**Figure 68.a**) et de Cr-Mo-N (**Figure 68.b à d**) peut être attribuée à celle de la zone T et non plus à la **zone Ic** comme pour les films obtenus sans chauffage. En effet, selon les résultats obtenus par DRX ci-dessus, les films sont cristallisés, polycristallins et semblent présenter une orientation préférentielle ((200) pour CrN et (111) pour Cr-Mo(35 % at.)-N).

En revanche, bien que la structure du film de MoN reste une structure de type **zone II** selon Mahieu (**Figure 68.e**), celle-ci est plus dense par rapport aux films de CrN et de Cr-Mo-N. Le processus thermique semble avoir favorisé la densification et l'homogénéité de ce film grâce à la grande mobilité et diffusion de ces atomes d'un grain à l'autre. Ceci peut expliquer l'augmentation de la taille des grains de MoN en comparaison avec ce même film déposé sans chauffer le porte-substrats.

Nous allons nous intéresser maintenant aux propriétés mécaniques de ces films. La **Figure 69** représente les traces de l'indenteur Brinell (bille, $\phi = 2.5$ mm) après essai Daimler. Les essais réalisés avec une charge de 1860 N présentent une faible différence de comportement entre les revêtements.

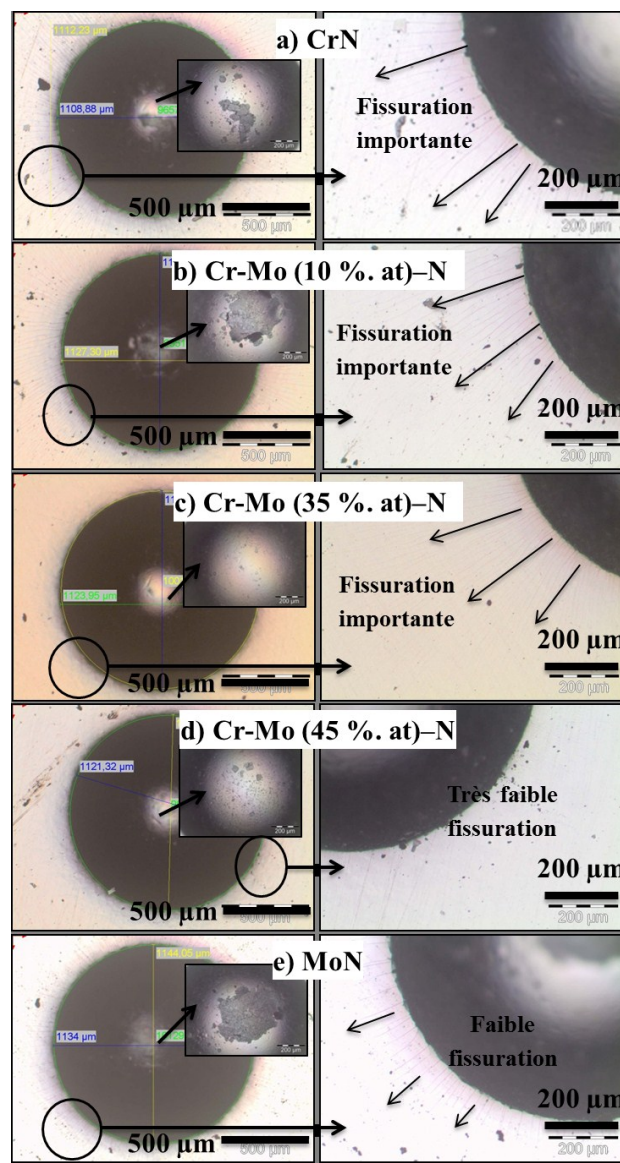


Figure 69. Imageries de surface par microscope optique des traces d'indentation des films de a) CrN, b) Cr-Mo(10 % at.)-N, c) Cr-Mo(35 % at.)-N, d) Cr-Mo(45 % at.)-N et e) MoN obtenus sur des substrats de acier XC100 à 400 °C

Nous distinguons trois zones d'endommagement :

a) Centre de l'empreinte : les films de MoN et de Cr-Mo(10 % at.)-N sont les plus endommagés au niveau de cette zone. Le décollement de la couche est très important avec écaillage très prononcé au bord de la trace. Le film de CrN subit un endommagement moyen comparé à ces deux films. Le film Cr-Mo(45 % at.)-N subit un endommagement plus faible alors que le film Cr-Mo (35% .at)-N ne subit aucun endommagement.

b) Bord de l'empreinte : les films de CrN, de MoN et de Cr-Mo(10 % at.)-N subissent un écaillage très localisé dans cette zone. En revanche, les films de Cr-Mo (35 % at.)-N et de Cr-Mo (45% .at)-N ne subissent pas ce type d'endommagement.

c) Extérieur de l'empreinte : seul le film de Cr-Mo(45 % at.)-N ne présente aucune fissuration radiale. Le film de MoN se fissure radialement sur une zone d'environ 80 μm autour de la trace circulaire. Des fissures radiales importantes se manifestent au niveau des surfaces des autres films.

En comparaison avec la **Figure 13**, nous pouvons en conclure que ce type d'endommagement reste acceptable pour ces revêtements, ce qui montre leur bonne adhérence sur leurs substrats respectifs, même à une charge aussi importante que celle que nous avons utilisée (1860 N). Le **Tableau 27** résume les différents endommagements observés sur ces films.

Niveau	Critère	CrN	Cr-Mo (10 % at.)-N	Cr-Mo (35 % at.)-N	Cr-Mo (45 % at.)-N	MoN
1	Aucun endommagement visible	non	non	non	non	non
2	Aucune fissuration visible à l'intérieur de l'empreinte	non	non	oui	non	non
3	Aucune fissure radiale à l'extérieur de l'empreinte	non	non	non	oui	non
4	Fissures radiales à l'extérieur de l'empreinte	oui	oui	oui	non	non
5	Fissurations importantes aux bords de l'empreinte provoquant un écaillage	non	non	non	non	non
6	Décollement du revêtement sur une large zone en partie à l'extérieur de l'empreinte	non	non	non	non	non
7	Décollement net du revêtement autour et dans l'empreinte par manque d'adhésion	oui	oui	non	oui	oui

Tableau 27. Tableau donnant les critères d'endommagement par essai Daimler.

La **Figure 70** représente les contraintes résiduelles des films de CrN, MoN et de Cr-Mo-N en fonction de leur teneur en Mo. Contrairement aux films déposés sans chauffer le porte-substrats (**Figure 34**) qui présentaient des contraintes en compression, les contraintes de ces films déposés à 400 °C sont en tension. Ceci peut favoriser la genèse des fissures lors d'éventuelles sollicitations mécaniques. De plus, les valeurs absolues de ces contraintes sont importantes, probablement dues à l'augmentation de la contrainte thermique durant le dépôt des films.

La contrainte macroscopique du film de CrN est importante. Sa valeur est d'environ 4.5 GPa. L'addition du Mo contribue à une baisse significative de celle-ci. En effet, ajoutant du Mo, les

contraintes en tension diminuent pour atteindre une valeur minimale d'environ 1.8 GPa. Seul le film de MoN présente une contrainte en compression d'environ -3.4 GPa. Ces résultats peuvent expliquer les fissures observées sur la **Figure 69**. En effet, nous avons constaté que les films de CrN et de Cr-Mo-N riches en Cr se fissuraient d'une manière importante car leurs contraintes en tension sont importantes comparées à celles des films de Cr-Mo-N riches en Mo et de MoN.

Ainsi, l'élaboration des couches de CrN et de Cr-Mo-N à 400 °C conduirait à augmenter et à modifier leur état de contraintes de compression vers la traction, ce qui n'est pas souhaitable pour leur application mécanique notamment sur des outils de coupe. Le chauffage a cependant eu un effet positif sur les propriétés des couches de MoN qui conservent des contraintes en compression et du même ordre de grandeur que celles obtenues sans chauffage, grâce à l'augmentation de la taille des grains.

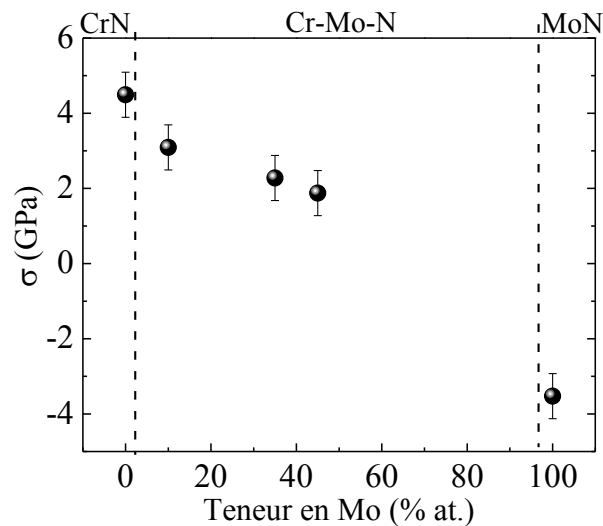


Figure 70. Contraintes résiduelles des films de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ obtenus sur des substrats de Si à 400 °C en fonction de la teneur en Mo.

La dureté et le module d'élasticité des films déposés à 400 °C ont été également étudiés (**Figure 71**).

À nouveau, en comparaison avec la **Figure 37**, nous notons une même évolution de σ , H et E en fonction de la teneur en Mo pour les films de CrN et de Cr-Mo-N. Une amélioration importante de H et de E en comparaison avec les films déposés sans chauffer le porte-substrats est observée. En effet, la dureté du film de CrN est passée de 5 à 18 GPa et celle du film de MoN est passée de 12 à 22 GPa. De plus, le module d'élasticité du film de CrN est passé de 125 à 280 GPa et celui de MoN est passé de 230 à 330 GPa. Ce résultat peut être expliqué par la densification de ces couches et surtout par le changement de mode de structure (**zone T** et non plus **zone Ic**).

La dureté des films de Cr-Mo-N est comprise entre 10 et 12 GPa, et leurs modules d'Young sont compris entre 260 et 221 GPa. Toutefois, nous constatons une légère diminution de H et de E avec la teneur en Mo. Le film de MoN présente la plus grande dureté et le module d'Young le plus important. Ce même résultat a été obtenu pour les films déposés sans

chauffer le porte-substrats. Ainsi, un film présentant une structure de type **zone II** selon Mahieu, présentera toujours de meilleures propriétés mécaniques qu'un film ayant une structure de type **zone Ic** ou **T**.

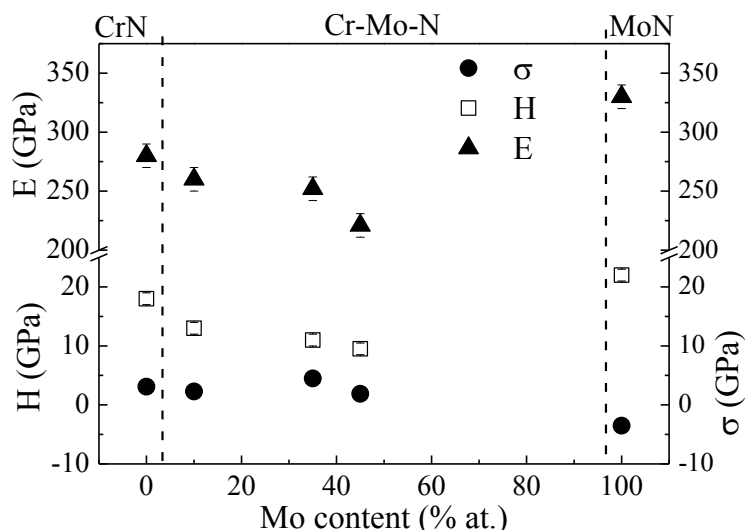


Figure 71. Évolution des contraintes résiduelles, de la dureté et du module d'Young des films de CrN, Cr-Mo(10 % at.)-N, Cr-Mo(35 % at.)-N, Cr-Mo(45 % at.)-N et MoN déposés à 400 °C

La dureté, le module d'Young et le ratio (H^3/E^2) des films déposés à 400 °C sont regroupés dans le **Tableau 28**. Nous constatons que les grandeurs relatives aux films de CrN et de MoN ont été améliorées (par un facteur de 7 et de 4, respectivement) par rapport à ces mêmes films obtenus sans chauffer le porte-substrats. Ceci est dû à la densification de la microstructure de ces couches et à la migration des défauts avec la température de dépôt (400 °C).

En comparaison avec le **Tableau 3** établi par Chauhan [58], nous constatons que le ratio (H^3/E^2) pour le film de MoN (de 0.098) est proche des films durs de SiB₆, TiC ou encore ZrC. Le ratio (H^3/E^2) relatif au film de CrN a également augmenté de 0.011 GPa (sans chauffage) vers 0.074 (à 400 °C), ce qui améliore son classement qui se rapproche de celui du CrN de Chauhan (13^{ème} rang, **Tableau 3**).

De plus, pour les films ternaires, le ratio (H^3/E^2) relatif au film de Cr-Mo(10 % at.)-N est celui le plus élevé (0.033 GPa) en comparaison avec les films de Cr-Mo(35 % at.)-N (0.021 GPa) et de Cr-Mo(45 % at.)-N (0.018 GPa). Le ratio (H^3/E^2) décroît avec la teneur en Mo, ce qui signifie que son addition ne semble pas améliorer la résistance à la déformation plastique du système Cr-N. L'effet inverse avait été observé pour les couches de Cr-Mo-N obtenues sans chauffage : en effet, le ratio (H^3/E^2) était alors compris entre 0.004 et 0.012 GPa pour des % at., de Mo allant de 18 à 32 (**Tableau 16**).

À nouveau, le changement de type de structure des couches de Cr-Mo-N obtenues en chauffant doit avoir une influence ici sur leur énergie de surface qui doit décroître alors que leur énergie de déformation croît (les sommets pyramidaux des colonnes observées au MEB-FEG (**Figure 67(b)**, **Figure 67(c)** et **Figure 67(d)**) sont en effet plus arrondis et/ou aplatis que ceux des couches obtenues sans chauffage et donc leur résistance à la déformation plastique.

Mo (% at.)	Dureté, H (GPa)		Module d'Young, E (GPa)		H^3/E^2 (GPa)	
	Sans chauffage	400 °C	Sans chauffage	400°C	Sans chauffage	400 °C
0	6.0	18.0	142.4	280	0.011	0.074
10	-	13.0	-	260	-	0.033
35		11.0		252		0.021
45		9.5		221		0.018
100	12.2	22.0	253.9	330	0.028	0.098

Tableau 28. Dureté H, module d'Young E et ratio H^3/E^2 en fonction de la teneur en Mo dans les films de CrN, MoN et Cr-Mo-N déposés sans chauffage et à 400 °C

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés tribologiques de ces films. Des tests de frottement par tribomètre rotatif ont été réalisés contre une bille en 100Cr6. Le **Tableau 29** résume les conditions des tests effectués.

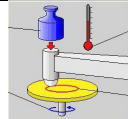
Elément	Propriétés		Elément	Propriétés	Valeur
Bille	Matériau	Acier 100Cr6	Environnement	T° début (°C)	21
	Géométrie	Sphère		T° fin (°C)	24
	Diamètre	6000 μm		Humidité (%)	40
	Dureté	700 HV _{0.2}		Atmosphère	Air
	Module d'Young	196.2GPa		Lubrification	Non
	Coefficient de Poisson	0.29			
Test	Charge normale	5N			
	Vitesse	10cm/s			
	Longueur totale	300m			

Tableau 29. Paramètres du test de frottement en tribomètre rotatif

Le **Tableau 30** représente le coefficient de frottement moyen des films de CrN, MoN et Cr-Mo-N obtenus sur des substrats de XC100 à 400°C. Nous constatons que le coefficient de frottement de ces films est compris entre 0.5 et 0.6, ce qui représente des valeurs similaires comparées aux films déposés sans chauffer le porte-substrats.

Film	Coefficient de frottement
CrN	0.58 ± 0.4
Cr-Mo(10 % at.)-N	0.55 ± 0.4
Cr-Mo(35% at.)-N	0.56 ± 0.4
Cr-Mo(45% at.)-N	0.60 ± 0.4
MoN	0.50 ± 0.4

Tableau 30. Coefficient de frottement moyen des films de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ obtenus sur des substrats de XC100 à 400 °C

La **Figure 72** représente les images MEB des traces de frottement obtenues par tribométrie rotative et les cartographies X des éléments présents dans ces traces. Le film de CrN (**Figure 72.a**) s'est complètement décollé de son substrat de XC100 car nous ne détectons plus de Chrome ni d'Azote au niveau de la trace de frottement (430 μm de largeur) mais plutôt du fer relatif au substrat en XC100 et de l'Oxygène, preuve de l'oxydation du matériau.

En revanche, le film de MoN (**Figure 72.d**) n'a pas subi ce même endommagement car une partie de ce revêtement est toujours présente au niveau de la trace (515 μm de largeur). Ces résultats ont été démontrés aussi pour les films de CrN et de MoN obtenus sur des outils en WC-Co sans chauffer le porte-substrats et après un test de frottement par tribomètre alternatif et rotatif. Nous pouvons alors conclure que quelle que soit la température du dépôt (avec ou sans chauffage) et la nature du substrat (WC-Co ou XC100), le film de CrN ne résiste pas au frottement, alors que celui de MoN présente une bonne résistance au frottement à sec contre de l'acier 100Cr6.

L'addition de 10 % at., de Mo dans le film de CrN (**Figure 72.b**) permet d'améliorer nettement la résistance au frottement de ce film. En effet, à travers la trace (590 μm de largeur), nous détectons le Chrome et le Molybdène, preuve que ce film ne s'est décollé que localement. Dans les zones d'écaillage, nous détectons du fer et de l'Oxygène preuve de l'oxydation partielle du matériau.

L'addition de 35 % at., de Mo ne semble pas améliorer la résistance au frottement du CrN car la couche a été très endommagée au niveau de la trace de frottement (450 μm de largeur) dans laquelle nous ne détectons qu'une faible quantité de Chrome et de Molybdène. En revanche, nous détectons une plus grande quantité de fer et d'Oxygène comparé au film à 10 % at., de Mo. À 45 % at., de Mo, la couche présente une plus faible résistance au frottement en comparaison de celle du film de CrN car nous ne détectons plus de Chrome dans la trace (550 μm de largeur) mais seulement du fer et de l'Oxygène.

Ainsi, pour des couches obtenues sans chauffage du substrat, la plus résistante au frottement à sec était la couche contenant 25 % at., de Mo. Lorsque nous les avons chauffé pendant leur dépôt, c'est la couche qui ne contient que 10 % at., de Mo qui semble être la plus résistante. Nous pouvons donc supposer que pour améliorer les propriétés du système de Cr-N il faut lui ajouter une teneur de Mo de l'ordre de 10 % at., si nous souhaitons chauffer les substrats durant le dépôt, et une teneur de l'ordre de 25% at., si nous ne souhaitons pas chauffer les substrats durant le dépôt. Autrement, il faut trouver un optimum en termes de température en fonction de l'appareillage utilisé pour le traitement

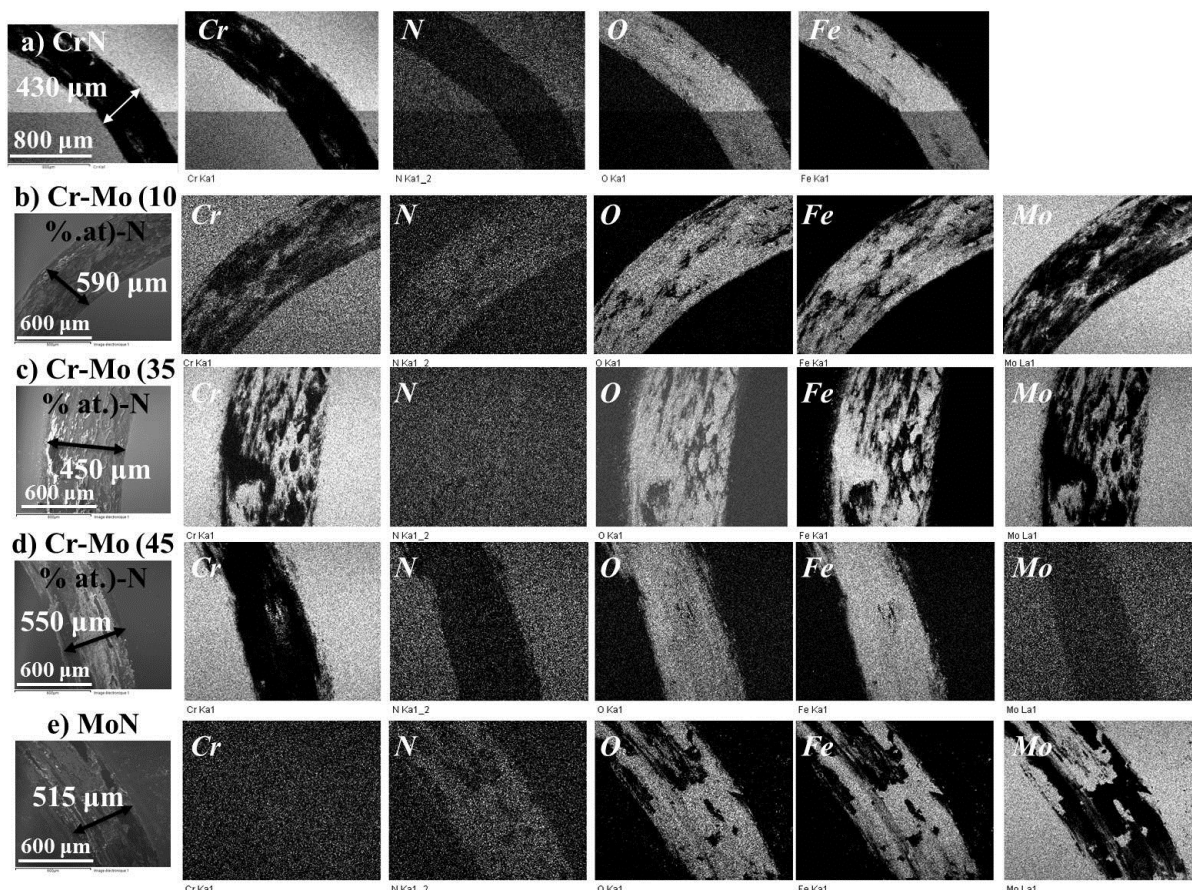


Figure 72. Cartographie X des éléments présents dans les traces de frottement obtenues par tribométrie rotative (Tableau 30) des films de a) CrN, b) Cr-Mo(10 % at.)-N, c) Cr-Mo(35 % at.)-N, d) Cr-Mo(45 % at.)-N et e) MoN déposés à 400 °C

La **Figure 73** représente les imageries par profilomètre optique des traces de frottement observées après tribomètre rotatif au niveau des surfaces des films de CrN, de MoN et de Cr-Mo-N.

Nous constatons l'endommagement de tous les films par leur décollement partiel de leurs substrats respectifs. L'usure s'est manifestée au niveau de la trace de frottement des films de CrN et de Cr-Mo-N par craquelures et écailllements partiels dans la trace. L'endommagement des films de Cr-Mo-N décroît et leur résistance à l'usure s'améliore lorsque le taux de Mo augmente.

L'endommagement le plus faible est observé pour le film de MoN, dont la contrainte est en compression et dont la dureté est la plus importante. La largeur des traces des autres films est plus importante que celle du film de MoN. Il semblerait que l'ajout du Mo jusqu'à 45 % at., permette de réduire la largeur de la trace d'usure d'environ 170 µm, comparée à celles des films de Cr-Mo(10 % at.)-N et de Cr-Mo(35 % at.)-N.

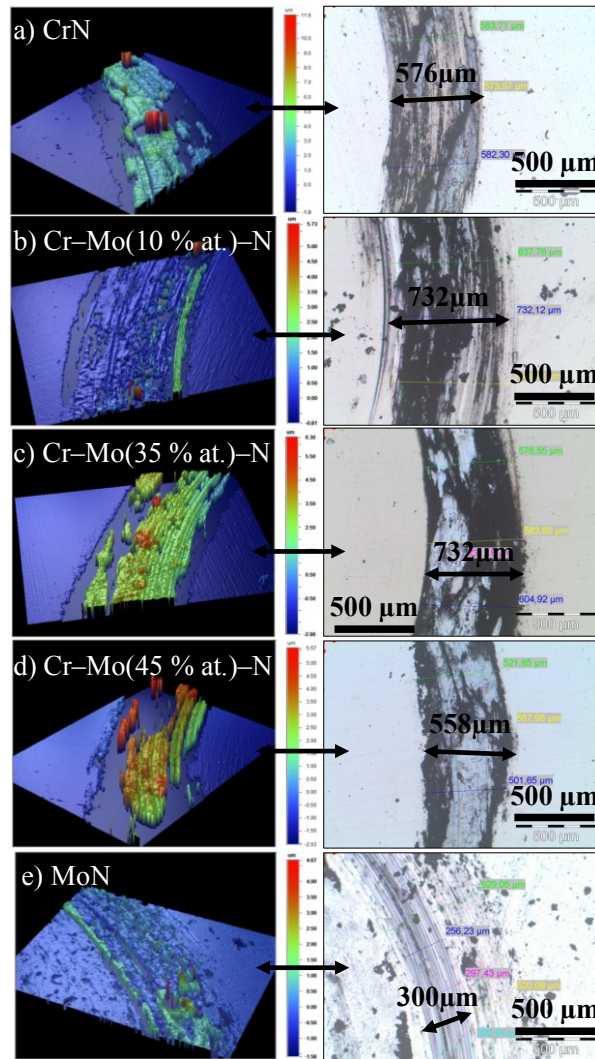


Figure 73. Imageries par profilomètre optique des traces de frottement par tribomètre rotatif au niveau des surfaces des films de a) CrN, b) Cr-Mo(10 % at.)-N, c) Cr-Mo(35 % at.)-N, d) Cr-Mo(45 % at.)-N et e) MoN obtenus sur des substrats de XC100 à 400 °C

L'usure des billes en 100Cr6 utilisées pour réaliser ces tests de frottement a également été étudiée. La **Figure 74** représente les traces de frottement au niveau des billes en contact avec les films de CrN, MoN et de Cr-Mo-N.

Nous observons que les traces sont parfaitement circulaires. Leurs diamètres varient de 1.12 mm pour CrN à 1 mm pour Cr-Mo(35 % at.)-N. Le **Tableau 31** représente les dimensions de ces traces et le volume d'usure des billes calculé.

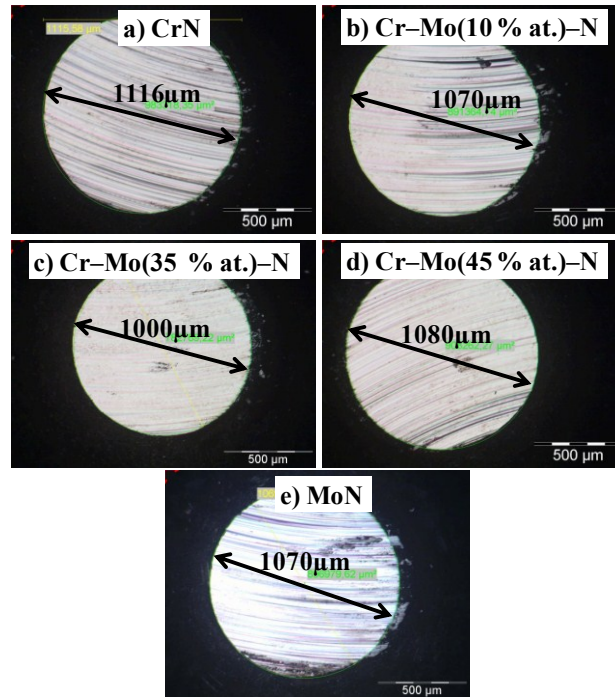


Figure 74. Imageries par microscope optique des traces de frottement par tribomètre rotatif au niveau des surfaces des billes en contact avec les films de a) CrN, b) Cr-Mo(10 % at.)-N, c) Cr-Mo(35 % at.)-N, d) Cr-Mo(45 % at.)-N et e) MoN obtenus sur des substrats de XC100 à 400 °C

Film	S_{Bille} (mm ²)	d_{trace} (mm)	R_{bille} (mm)	h_{trace} (mm)	$V_{\text{bille}} (\times 10^{-3} \text{ mm}^3)$
CrN	0.98	1.115	3	0.052	26
Cr-Mo(10 % at.)-N	0.90	1.070		0.048	22
Cr-Mo(35% at.)-N	0.78	1.000		0.042	17
Cr-Mo(45% at.)-N	0.91	1.080		0.049	23
MoN	0.89	1.070		0.048	21

Tableau 31. Dimensions des traces de frottement des billes de 100Cr6 en contact avec les films de CrN, MoN et de Cr-Mo-N obtenus sur des substrats de XC100 à 400 °C

L'évolution de ce dernier en fonction de la teneur en Mo est illustrée sur la **Figure 75**. L'usure de la bille en frottement avec le CrN est maximale, et probablement due à l'endommagement important de ce film, ce qui signifie que la bille est en contact avec le substrat, ce qui accélère son usure.

L'addition du Mo dans les films diminue l'usure de la couche (**Figure 73.b** et **Figure 73.c**) et celle de la bille. Ceci peut être expliqué par l'amélioration de l'adhérence et la diminution des contraintes en tension dans ces films de Cr-Mo-N avec la teneur en Mo.

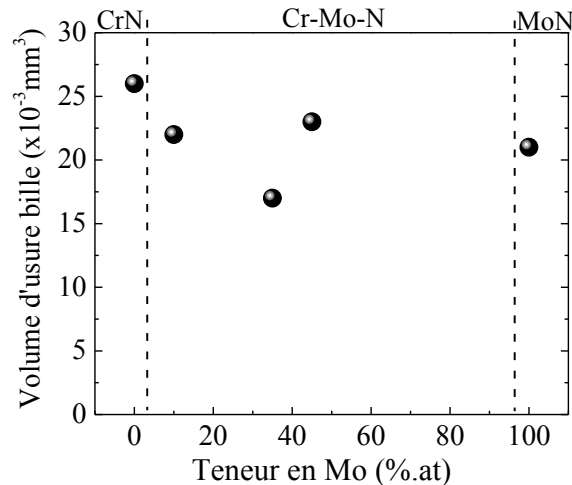


Figure 75. Évolution du volume d'usure des billes de 100Cr6 en contact lors des tests de frottement à sec avec des aciers en XC100 revêtus de CrN, Cr-Mo(10 % at.)-N, Cr-Mo(35 % at.)-N, Cr-Mo(45 % at.)-N à 400 °C

Synthèse partielle

Dans cette quatrième partie du chapitre III, nous avons étudié l'impact de la température du dépôt sur les propriétés des films de CrN, MoN et Cr-Mo-N. Pour cela, le porte-substrats a été équipé d'un système de chauffage, permettant de chauffer les substrats à une température d'environ 400 °C durant le dépôt. L'épaisseur des films binaires de CrN et de MoN est d'environ 2.3 μm , alors que celle des films ternaires de Cr-Mo-N est d'environ 3.4 μm . Tous ces films contiennent une quantité en Oxygène très faible, d'environ 3 % at.

Les analyses par XPS ont révélé l'existence d'une évolution très intéressante des énergies de liaison de l'Azote avec la teneur en Mo dans les films ternaires. En effet, en ajoutant du Mo au système Cr-N, nous avons observé l'apparition d'un pic relatif à l'Azote lié à la phase MoN, pic dont la position se translate vers celle de l'Azote lié à la phase MoN lorsque la teneur en Mo augmente. Ces résultats prouvent que les films ternaires de Cr-Mo-N sont composés des deux phases de CrN et de MoN, ce qui a été également vérifié par DRX. La température ne semble pas favoriser la formation d'une phase ternaire car ce même résultat a été trouvé dans le cas des films déposés sans chauffer le porte-substrats.

La morphologie de surface et la taille des grains n'ont pas beaucoup évolué par rapport aux films déposés sans chauffer le porte-substrats, sauf pour le film de MoN dont la taille de grains a été augmentée par un facteur 6. En revanche, les observations en coupes transverses ont montré une évolution de la microstructure des films de CrN et de Cr-Mo-N de la **zone Ic** (sans chauffer le porte-substrats) vers la **zone T** [115]. Ce changement est principalement dû à la température qui favorise la diffusion des adatoms permettant une meilleure densification des couches. Seule la microstructure du film de MoN est restée inchangée à 400 °C (**zone II**).

L'adhérence des films a été qualifiée en utilisant l'essai Daimler et une charge de 1860 N. Tous les films ont présenté une adhérence acceptable sur leur substrat en acier XC100. Les films de MoN et de Cr-Mo (45% .at)-N seraient les plus adhérents.

Les contraintes résiduelles macroscopiques faibles en compression présentes dans les films de CrN et de Cr-Mo-N déposés sans chauffer le porte-substrats ont évolué à 400 °C pour devenir des contraintes élevées en tension. Ceci peut être expliqué par l'évolution de leur microstructure, par l'augmentation de la contrainte thermique et par la différence entre les coefficients de dilatation thermique entre ces films et leur substrat de Silicium (**Tableau 23**). Seul le film de MoN présente une contrainte en compression car sa microstructure n'a pas évolué avec la température.

En comparaison avec les films déposés sans chauffer le porte-substrats, nous constatons à nouveau que les évolutions des contraintes résiduelles, de la dureté et du module d'élasticité sont corrélées et que le film de MoN présente la meilleure dureté et le module d'Young le plus important. Il semblerait que les valeurs de H et E des films de CrN et de MoN déposés à 400 °C aient été améliorées. Ces valeurs restent plus importantes que celles des films ternaires de Cr-Mo-N. Le ratio (H^3/E^2) des films de Cr-Mo-N décroît lorsque la teneur en Mo augmente, preuve qu'aucune amélioration de la résistance à la déformation plastique de ces revêtements n'est avérée à haut taux de Mo. L'effet inverse avait été observé pour les dépôts obtenus sans chauffer le porte-substrats : plus le taux de Mo était important, plus la résistance à la déformation plastique était grande. A nouveau, l'influence du type de microstructure des couches a été mise en évidence ici.

Le coefficient de frottement des films ne dépend pas de la température du dépôt. Sa valeur est comprise entre 0.5 et 0.6, quel que soit le revêtement. L'usure des films de Cr-Mo-N diminue lorsque la teneur en Mo augmente, notamment grâce à des duretés plus importantes que celles des dépôts obtenus sans chauffer le porte-substrats.

En conclusion, nous pouvons dire que nous avons démontré que l'obtention de films de Cr-Mo-N en chauffant les substrats durant le dépôt conduit à une réelle amélioration de leur dureté et module d'Young, comparé aux films de Cr-Mo-N non recuits. Cependant, la réponse au frottement à sec du film de Cr-(25 % at.)-N obtenu sans chauffage est semblable à celle du film de Cr-(10 % at.)-N obtenu avec chauffage. Dans un contexte économique alors, le plus judicieux est d'obtenir sans chauffage et de tester en usinage le film de Cr-(25 % at.)-N. c'est ce que nous allons présenter dans le **chapitre V** de ce mémoire.

III.5. Conclusion

Dans la première partie du chapitre III, l'étude des propriétés des films de CrN, MoN et $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ (d'environ 1.5 μm d'épaisseur) élaborés par PVD sur des substrats de Si a permis de faire des avancées majeures dans la détermination de leurs propriétés physico-chimiques et structurales et dans la compréhension de leur mode de croissance.

Nous avons présenté les propriétés physico-chimiques et microstructurales de ces revêtements en fonction de leur teneur en Mo dans le but d'identifier une amélioration éventuelle de leurs propriétés grâce à l'ajout du Mo.

Tout d'abord, nous avons explicité le protocole d'optimisation des paramètres de dépôt (pression de travail, ratio des gaz plasmagènes, vitesse de dépôt). Ces paramètres influencent fortement les propriétés de nos revêtements et plus spécialement leur adhérence qui constituait le premier critère de sélection des meilleurs films. La présentation de ce protocole a pour but d'expliquer la démarche simplifiée que nous avons adoptée en nous appuyant sur la physique des particules et sur les résultats d'études antérieures pour réduire le nombre d'essais au vu de la forte interdépendance des paramètres de dépôt et des propriétés du revêtement. Par exemple, nous avons choisi un ratio des gaz (N_2/Ar) de sorte à avoir une teneur en N dans nos films de l'ordre de 50% at., dans le but de densifier leur structure et de n'avoir que l'influence de la teneur en Mo dans les films à étudier (même teneur en N).

Par la suite, la teneur en Mo dans les films de Cr-Mo-N a été optimisée via l'étude de l'influence de la tension d'auto-polarisation des cibles de Mo et de Cr (en fixant les autres paramètres de dépôts). Les microanalyses X par EDS-WDS ont révélé un ratio atomique (N/Cr) de 1 pour CrN, (N/Mo) de 1.22 pour MoN et (N/(Mo+Cr)) de 1 pour les films ternaires $Cr_xMo_{0.5-x}N_{0.5}$.

La composition chimique de ces films dépend fortement de la tension appliquée aux cibles. En effet, la teneur en Mo croît et celle de Cr décroît avec la tension appliquée au Mo alors que la teneur en N reste quasiment inchangée. Les analyses par XPS ont révélé que les films ternaires de Cr-Mo-N sont très probablement une solution solide de Chrome, Molybdène et d'Azote sous forme d'un composé ternaire Cr-Mo-N. Une sous-estimation de la teneur en Azote par cette technique a été démontrée à cause notamment de la pulvérisation préférentielle de N durant le bombardement des couches avec de l'Argon. De plus, grâce à ces analyses, l'homogénéité des films dans leur volume a été mise en évidence ainsi que l'existence d'une interface de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur entre la couche et son substrat (révélée par les observations au MET). Les analyses par DRX ont confirmé les résultats XPS quand à la nature du composé ternaire Cr-Mo-N qui serait une solution solide de substitution.

Les analyses microstructurales de surface et en coupe transverse par AFM, MEB-FEG et MET ont montré que tous les films de CrN, MoN et $Cr_xMo_{0.5-x}N_{0.5}$ recouvrent totalement les surfaces traitées (Silicium, acier, plaquette-outil en WC-Co) grâce à une épaisseur de 1.5 μm mais aussi grâce à la grande mobilité des adatoms arrivant sur les substrats. Les interfaces avec ces substrats sont nettes, sans défaut particulier de l'ordre d'une dizaine de nanomètres.

La morphologie de surface des films de $Cr_xMo_{0.5-x}N_{0.5}$ est de type colonnaire, dense et sous forme de pyramides. La taille des grains des films de $Cr_xMo_{0.5-x}N_{0.5}$ est plus importante que celle des films de CrN et de MoN à cause de l'incorporation du Molybdène dans le réseau cristallin du système Cr-N. Cette densification est rendue possible grâce aux propriétés de diffusion et d'insertion connues des atomes de N présents en forte proportion dans le plasma. Avec la teneur en Mo, la structure de ces films se densifie, se cristallise et les sommets

pyramidaux des colonnes s'aplatissent pour devenir similaires à celles du film de MoN. Les analyses par XPS, DRX, AFM, MEB-FEG et par MET que nous avons réalisées, laissent fortement supposer que les films de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ sont constitués d'une solution solide composée d'une seule et unique phase ternaire de Cr-Mo-N.

L'adhérence des couches de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ sur les plaquettes de WC-Co est meilleure que celle des films de CrN et MoN. L'endommagement de ces films induit par le frottement de la pointe dure lors de scratch-tests se fait par arrachement par morceaux et par écaillage le long et aux bords de la trace. Celui des films de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ contenant 18 et 32 % at., de Mo, se fait plutôt par arrachement cohésif et par craquelures conformes limite ductiles. L'addition de 25 % at., de Mo permet d'améliorer jusqu'à 4 fois l'adhérence d'un dépôt de CrN ou MoN et réduit le mode d'endommagement qui devient ductile en tension avec des craquelures conformes le long de la trace.

La contrainte de CrN est de -0.81 GPa et celle de MoN est de -1.57 GPa. En ajoutant du Mo dans le système Cr-N, les contraintes des couches de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ augmentent en valeur absolue pour atteindre -1.83 GPa pour 32 % at., de Mo. Cette augmentation de la contrainte de compression est probablement induite par l'incorporation du Mo dans la maille cristalline de CrN, dont le rayon atomique est plus important que celui du Cr. Ceci conduit à la déformation de la maille de ce système et à l'augmentation de sa contrainte.

Le film de MoN est plus dur que celui de CrN d'où l'augmentation de la dureté et du module d'Young des films de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ jusqu'à 8 et 200 GPa, respectivement grâce à l'ajout de Mo dans le système Cr-N. Toutefois, le film de MoN présente la plus grande dureté (14 GPa).

Le coefficient de frottement (par tribométrie alternative) de tous nos films est compris entre 0.5 et 0.6. Le volume usé des films de CrN est le plus important comparé aux autres revêtements. Seul le revêtement de Cr-Mo(25 % at.)-N présente l'usure la plus faible: 8 fois plus faible que celle de CrN et 3.5 fois plus faible que celle de MoN. Cette faible usure prouve la bonne résistance de ce revêtement au frottement à sec liée à sa bonne résistance à l'usure et à la formation d'une interface mixte par diffusion avec son substrat. Ces résultats ont été démontrés par tribométrie alternative et rotative à faible et grande distance de frottement (jusqu'à 500 m).

À partir des travaux de recuit sous vide et sous air réalisés à 600 et à 700 °C, le film ternaire de Cr-Mo (25 % at.)-N déposé sur Si et sur WC-Co a présenté la meilleure stabilité thermique après un recuit **sous vide** à 600 et à 700 °C comparé aux films de CrN et de MoN. Cependant, ce film ne résiste pas au recuit sous air ambiant à ces deux températures.

Une amélioration de la dureté et du module d'élasticité des films de CrN et de Cr-Mo-N a été démontrée grâce aux recuits. Toutefois, d'autres recherches sont nécessaires pour comprendre les processus physiques sous-jacents.

L'obtention de films de Cr-Mo-N en chauffant (à 400 °C) les substrats durant le dépôt a conduit à une réelle amélioration de leur dureté et module d'Young, comparé aux films de Cr-Mo-N non recuits. Cependant, la réponse au frottement à sec du film de Cr-(25 % at.)-N obtenu sans chauffage est semblable à celle du film de Cr-(10 % at.)-N obtenu avec chauffage.

Nous pouvons conclure que l'addition de 25 % at., de Mo dans le système Cr-N a permis d'améliorer sa microstructure, sa densité, son adhérence, ses propriétés mécaniques, sa résistance au frottement à sec, sa stabilité thermique. Comme il sera présenté au Chapitre V de ce mémoire, les films de CrN et de Cr-(25 % at.)-N ont été appliqués sur des outils de coupe type canters qui ont été testés en usinage industriel de l'épingle noire.. Les résultats obtenus ont été plus que prometteurs. Toutefois, les outils les plus performants sont ceux qui avaient été revêtus par des dépôts de Ti-W-C et Ti-W-C-N, il nous est donc apparu intéressant d'optimiser ces deux systèmes. Ceci constitue l'objet d'étude du **chapitre IV** suivant.

Propriétés	Eléments	Technique d'analyse	CrN	MoN	Cr _x Mo _{0.5-x} N _{0.5}		
Composition chimique	Cr (% at.)	EDS-WDS	51	-	30	22	16
	Mo (% at.)		-	45	18	25	32
	N (% at.)		49	55	52	53	52
	O (% at.)		5				
Propriétés physiques et structurales	Taille des grains moyenne en surface (nm)	MEB-FEG	100	10	180	140	
	Rugosité de surface (nm)	Profilométrie optique	1700	1070	1700	1520	1350
Propriétés mécaniques	Contraintes résiduelles (-GPa)	Profilométrie optique + Formule de Stoney	0.81	1.57	0.69	1.25	1.83
	H (GPa)	Indentation	5	12	3	4	6.5
	E (GPa)		125	230	100	120	155
	Adhérence	Scratch-Test	6.7	6.3	13.7	40.7	24.2
			7.9	13.3	19	44.9	30.4
Comportement tribologique	Coefficient de frottement (μ)	Tribométrie alternative	0.5 - 0.6				
	Volume d'usure (×10 ⁻³ mm ³)	Profilométrie optique	9.5	5.6	6.6	0.6	9.0
	Mode d'endommagement	Microscopie optique	E ₁ *		E ₂ **	E ₃ ***	E ₂ **
Stabilité thermique	1/ Recuit sous air (600 °C) 2/ Recuit sous vide (600 °C)	Four et dilatomètre	1 + 2/ oui	1/ oui 2/ non	1/ - 2/ oui	1/ oui 2/ oui	1/ - 2/ non

Tableau 32. Synthèse des propriétés des films de CrN, MoN et Cr_xMo_{0.5-x}N_{0.5}.

(*E₁ : arrachement par morceaux, écaillage le long de la trace et le long de ses bords, **E₂ : arrachement cohésif + craquelures conformes limite ductiles, ***E₃ : ductile en tension avec des craquelures conformes)

Chapitre IV. Étude des propriétés physico-chimiques et tribologiques des films de Ti-W-C et de Ti-W-C-N

Introduction

Dans ce 4^{ème} chapitre, nous présentons une étude des propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques des films de Ti-W-C et de Ti-W-C-N. Les objectifs de cette partie sont les suivants :

- ✚ identifier l'effet de l'addition du Titane sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques du système WC et WCN,
- ✚ identifier l'effet de l'enrichissement en Carbone par l'addition du CH₄ dans le plasma lors du dépôt de ces revêtements sur leurs propriétés respectives.

Pour atteindre ces objectifs, divers dépôts de Ti-W-C et de Ti-W-C-N ont été obtenus par pulvérisation magnétron sur des substrats de Silicium et d'acier XC100. Leurs propriétés ont été systématiquement étudiées en utilisant diverses techniques, en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane et de l'addition ou non de Méthane dans le plasma. Il est à noter que nous n'avons pas pu étudier l'influence de la tension d'auto-polarisation de la cible de WC sur les propriétés de ces revêtements de Ti-W-C et de Ti-W-C-N à cause de la délamination des films obtenus en faisant varier la tension de cette cible entre -200 et -900 V. C'est pourquoi nous allons nous intéresser uniquement à l'effet de la variation de la tension d'auto-polarisation de la cible en Titane. La résistance au frottement à sec de ces revêtements a été le premier critère que nous avons pris en compte pour les classer.

IV.1. Elaboration et caractérisation des revêtements Ti-W-C

IV.1.1. Influence de la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane

Dans un premier temps, nous présentons l'influence de la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane sur les propriétés des films de Ti-W-C. Pour cela, la tension d'auto-polarisation de la cible de WC a été fixée à -900 V et celle de la cible de Titane a été variée entre -200 et -900 V (**Tableau 33**). Cinq différentes compositions des films de Ti-W-C ont été réalisées en fonction de la teneur en Titane. Tous ces revêtements ont été déposés à une pression de travail de 1 Pa dans une atmosphère constituée uniquement d'Argon sans sous-couche d'accrochage.

U _{Ti} (-V)	U _{WC} (-V)	Temps (mn)
0	900	180
200		350
260		345
500		330
700		315
900		300

Tableau 33. Conditions de dépôts des films de Ti-W-C

IV.1.1.A. Propriétés physico-chimiques et microstructurales

Après le dépôt, les proportions des éléments Ti, W, C, O et Co présents dans les revêtements de Ti-W-C ont été quantifiées par EDS-WDS (**Figure 76**). Nous détectons la présence des

raies L et K du Titane (à 0.5, 4.5 et 4.8 keV), des raies M_α et M_β du Tungstène (à 1.4, 1.7 et 2 keV) et de la raie K du Carbone (à 0.28 keV).

Nous détectons également une contamination en Oxygène d'environ 3 % at., et du Cobalt (environ 7 % at.) provenant de la cible de WC. En effet, la cible de WC que nous avons utilisée contenait du Co comme liant.

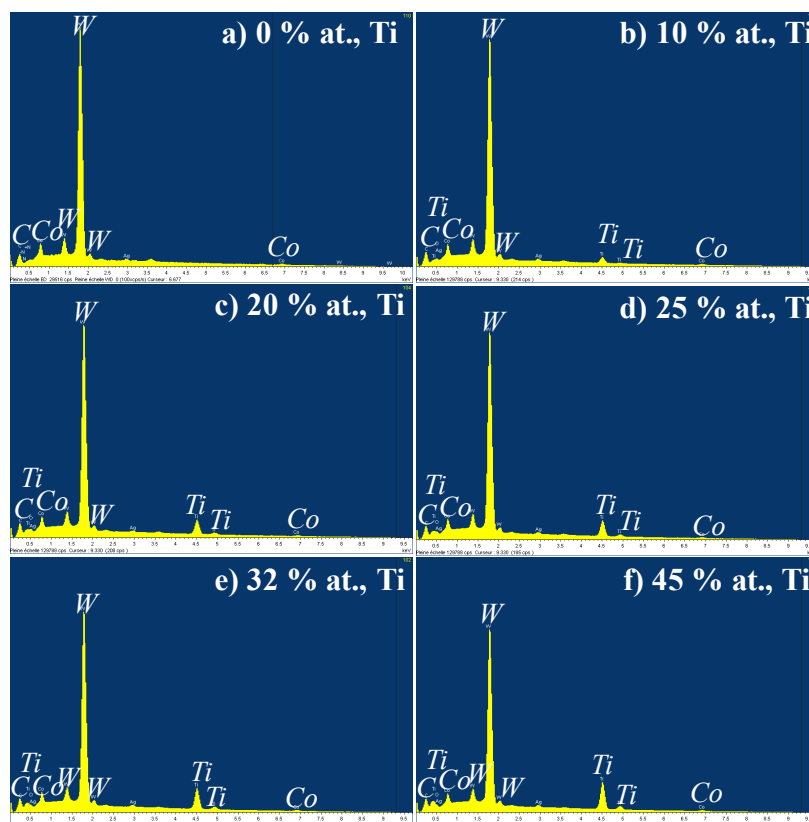


Figure 76. Spectres par EDS-WDS (à 10 kV) des films de a) W-C, b) Ti(10 % at.)-W-C, c) Ti(20 % at.)-W-C, d) Ti(25 % at.)-W-C, e) Ti(32 % at.)-W-C a) et f) Ti(45 % at.)-W-C obtenus sur Si

Le **Tableau 34** représente les teneurs en pourcentages atomiques, du Titane, du Tungstène et du Carbone présents dans les films de Ti-W-C en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane.

U_{Ti} (-V)	Ti (% at.)	W (% at.)	C (% at.)	O+Co (% at.)	W/Ti	C/Ti	C/W	C/(W+Ti)
0	0	48	43	9	-	-	0.9	0.9
200	10	40	36	14	4.0	3.6	0.9	0.7
260	20	34	30	16	1.7	1.5	0.9	0.6
500	25	34	29	12	1.4	1.2	0.9	0.5
700	32	31	26	11	1.0	0.8	0.8	0.4
900	45	27	24	4	0.6	0.5	0.9	0.3

Tableau 34. Teneurs et ratios des éléments de Ti, W et C (à 10 kV) en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Ti

La **Figure 77** représente l'évolution de ces teneurs avec la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane. La teneur en Titane croît de 10 % at., (-200 V) à 45 % at., (-900 V) et ce à

cause de l'augmentation du rendement de pulvérisation de la cible de Titane (de 0.6 atomes/ion (à 600 V) ([150,151]). En revanche, les teneurs en Tungstène et en Carbone diminuent linéairement de 40 % at., (-200 V) à 25 % at., (-900 V). Les teneurs de ces éléments sont proches car la cible composée de WC contient quasiment autant de W que de C.

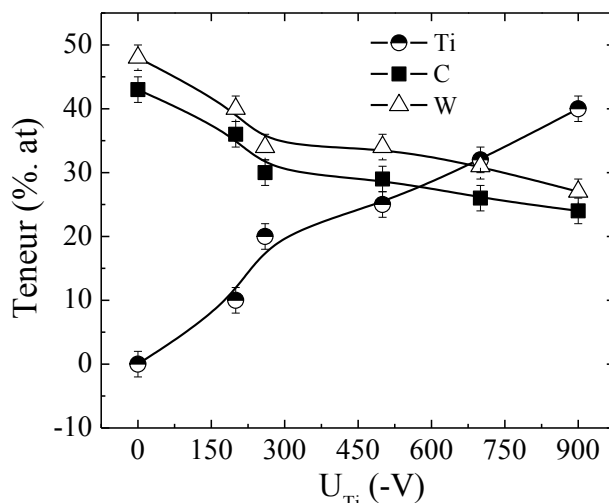


Figure 77. Composition chimique des films de Ti-W-C en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Ti

La **Figure 78** représente l'évolution des ratios de la teneur des éléments Ti, W et C en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane.

Les ratios W/Ti et C/Ti sont très proches (la proportion de W et de C étant quasiment la même dans la cible composée de WC) et diminuent fortement de 4 à 2 quand la tension passe de -200 à -260V pour atteindre la faible valeur de 0.5 à -900V. Le ratio C/(W+Ti) est de 0.9 pour le film de WC. Ce ratio diminue linéairement avec la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane pour atteindre 0.3 à -900 V.

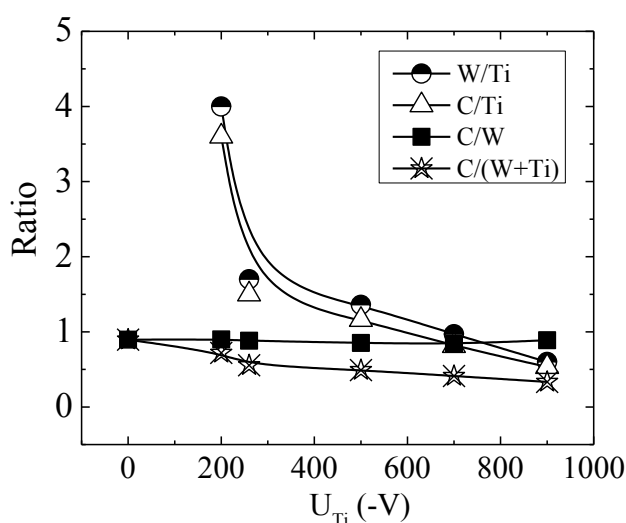


Figure 78. Ratio des éléments constituant les films de Ti-W-C en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Ti

En revanche, le ratio C/W est quasiment stable autour de la valeur 0.9 car sa valeur ne dépend pas de la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane mais plutôt de la composition chimique et de la tension d'auto-polarisation de la cible de WC qui reste inchangée durant le dépôt (- 900 V).

Dans le but de déterminer les phases en présence dans les films de Ti-W-C, des analyses par DRX rasants ont été réalisées. La **Figure 79** représente les diffractogrammes de ces films en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane.

Nous détectons la présence de deux pics à 37.6 et 41.6°. Ces pics sont proches des positions de diffraction des phases ternaires Ti-W-C (111) et (200) [106,151]. Le pic relatif à TiWC (200) est présent pour les films contenant 10 et 20 % at. de Titane. Le pic de TiWC (111) n'est présent que pour le film contenant 20 % at. de Ti. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que les ratios W/Ti sont les plus grands pour ces teneurs de Ti dans les films.

Les diffractogramme des films Ti(25 % at.)-W-C, Ti(32 % at.)-W-C et Ti(45 % at.)-W-C sont constitués d'un pic très élargi preuve du caractère quasi amorphe de ces films. L'aspect amorphe peut être expliqué par la composition chimique de ces couches et par [28] la différence entre les rayons atomiques du Titane ($R_{Ti} = 0.147$ nm) qui s'incorpore par substitution dans la maille du WC ($R_W = 0.139$ nm) provoquant une distorsion de la maille cristalline et un changement de ces paramètres.

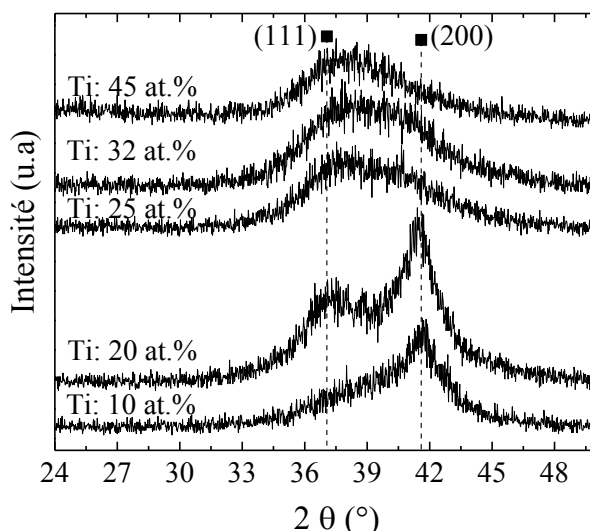


Figure 79. Diffractogrammes de rayons X des films de Ti-W-C obtenus sur Si en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Ti

Comme la teneur en Titane dans le film de Ti-W-C augmente avec la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane, davantage de liaisons chimiques entre le Titane et le Carbone sont créées, à cause de la forte affinité chimique entre ces deux éléments (**Tableau 5**) mais aussi entre le Titane et le Tungstène au détriment des liaisons entre le Tungstène et le Carbone ce qui provoque un désordre dans la maille cristalline et réduit la stabilité thermodynamique du système W-C. En effet, il est connu que lors de dépôts réalisés par PVD à basse pression la mobilité des adatoms à la surface des substrats est trop faible pour qu'ils

diffusent suffisamment et qu'une structure thermodynamiquement stable et cristallisée soit obtenue.

Nous pouvons alors conclure que les films de Ti-W-C seraient des solutions solides de (Ti,W)C composées de phases ternaires Ti-W-C.

La **Figure 80** représente la morphologie de surface (par images MEB) de ces revêtements en fonction de la teneur en Titane. La surface du film de WC (0 % at., de Titane) est lisse avec des grains très fins et à peine visibles. Ce résultat peut être expliqué par la faible enthalpie de formation de ce revêtement (- 37.7 kJ/g ([29], p114)), ce qui permet une meilleure mobilité et diffusion des adatoms à la surface des échantillons durant le dépôt. Ceci laisse supposer que l'énergie de surface est minimale pour ce film dont l'état thermodynamique est proche de celui de l'équilibre.

L'addition du Titane permet d'augmenter la taille des grains jusqu'à 100 nm de diamètre (à 20 % at., de Titane), et jusqu'à 360 nm (à 25 % at., de Titane). Ceci est dû à l'incorporation du Titane ($R_{Ti} = 0.147$ nm) dans ce film conduisant à un désordre (état hors équilibre thermodynamique) à cause de la domination de l'énergie de déformation par rapport à celle de surface (Pelleg et *al.*, [135] et Valvoda et *al.*, [136]). La microstructure, de type **zone II** (selon le diagramme de Mahieu [115]), devient ainsi « gonflée » et plus rugueuse. Ce résultat est confirmé par les analyses de diffraction X (**Figure 79**) qui montre la perte du caractère cristallin et ainsi l'amorphisation des films de Ti-W-C avec un ratio (W/Ti) ≥ 1.4 .

En revanche, la taille des grains des films contenant 32 et 45 % at., de Titane diminue jusqu'à 50 nm. La structure de ces films est de type colonnaire dont les nodules sont arrondis sous forme de têtes de « chou-fleur ». Les grains constituant chaque film sont orientés vers la même direction de croissance selon l'angle d'incidence des particules du plasma durant le dépôt. Ji [106] a observé la même forme arrondie des grains constituant un film de Ti-W(20 % at.)-C. La diminution de la taille des grains pour ces fortes teneurs en Titane est probablement due à la domination de l'énergie de surface (**zone II**, selon le diagramme de Mahieu [115]). Il semblerait que lors de la nucléation et de la coalescence de ces couches, les clusters formés soient beaucoup plus nombreux que ceux pour la couche de Ti(25 % at.)-W-C.

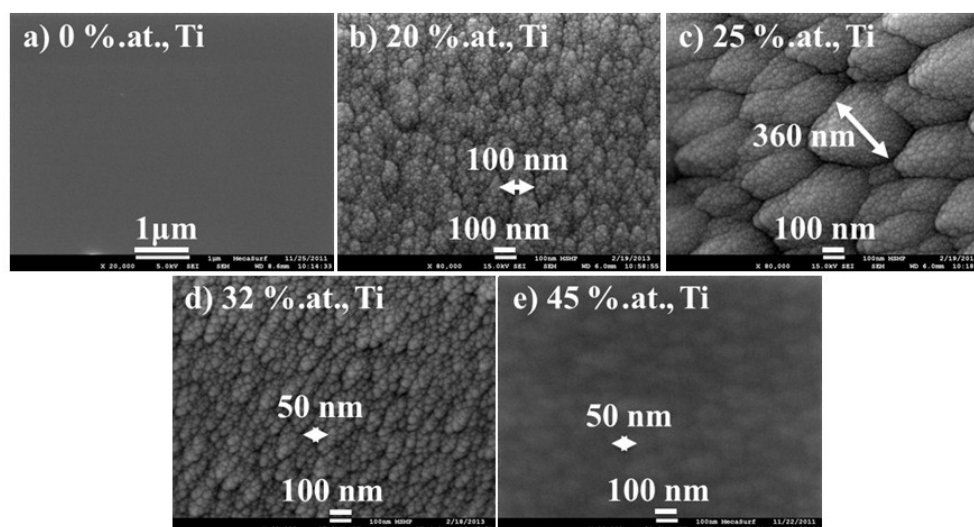


Figure 80. Images MEB ($\times 80\,000$) de la surface des films de a) W-C, b) Ti(20 % at.)-W-C, c) Ti(25 % at.)-W-C, d) Ti(32 % at.)-W-C et e) Ti(45 % at.)-W-C obtenus sur Si

À partir de ces observations, il semblerait aussi que le ratio $(W/Ti) = 1.4$ constitue une valeur critique pour la taille des grains constituant le système Ti-W-C. Pour des ratios supérieurs à 1.4, ce matériau est plus riche en Tungstène (**Tableau 34**) ce qui explique sa microstructure fine proche de celle de WC. Cependant, pour les ratios (W/Ti) inférieurs ou égaux à 1.4, le film de Ti-W-C est riche en Titane et en Tungstène ce qui conduit à un désordre important causé par l'incorporation du Titane. Le désordre devrait être plus important dans ce cas (selon les résultats DRX) mais ceci ne permet pas d'expliquer la diminution de la taille des grains de ces films qui devrait être plus importante. En outre, un problème lors du dépôt du film de Ti-W-C contenant 25 % at. de Titane peut être à l'origine d'une taille de grain aussi importante comparé aux autres films de Ti-W-C.

Ces observations par MEB des surfaces de ces films corroborent les analyses de rugosité obtenues par interféromètre optique (valeurs prises sur un profil linéaire de 300 μm sans filtrage). En effet, nous constatons sur la **Figure 81** que les paramètres de rugosité R_a , R_q , R_z et R_t sont plus importants pour le film de Ti(25 % at.)-W-C comparé aux autres films de Ti-W-C.

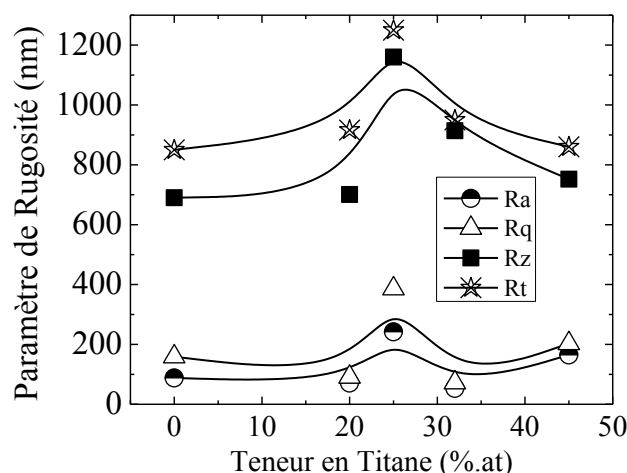


Figure 81. Rugosité de surface des films de Ti-W-C obtenus sur Si en fonction de la teneur en Titane dans ces films

IV.1.1.B. Propriétés mécaniques et comportement tribologique

L'adhérence des films de Ti-W-C a été qualifiée par essai Daimler. Les essais ont été réalisés avec une charge de 1860 N. La **Figure 82** représente les images par microscope optique des empreintes obtenues sur les surfaces des différents films en fonction de la teneur en Ti.

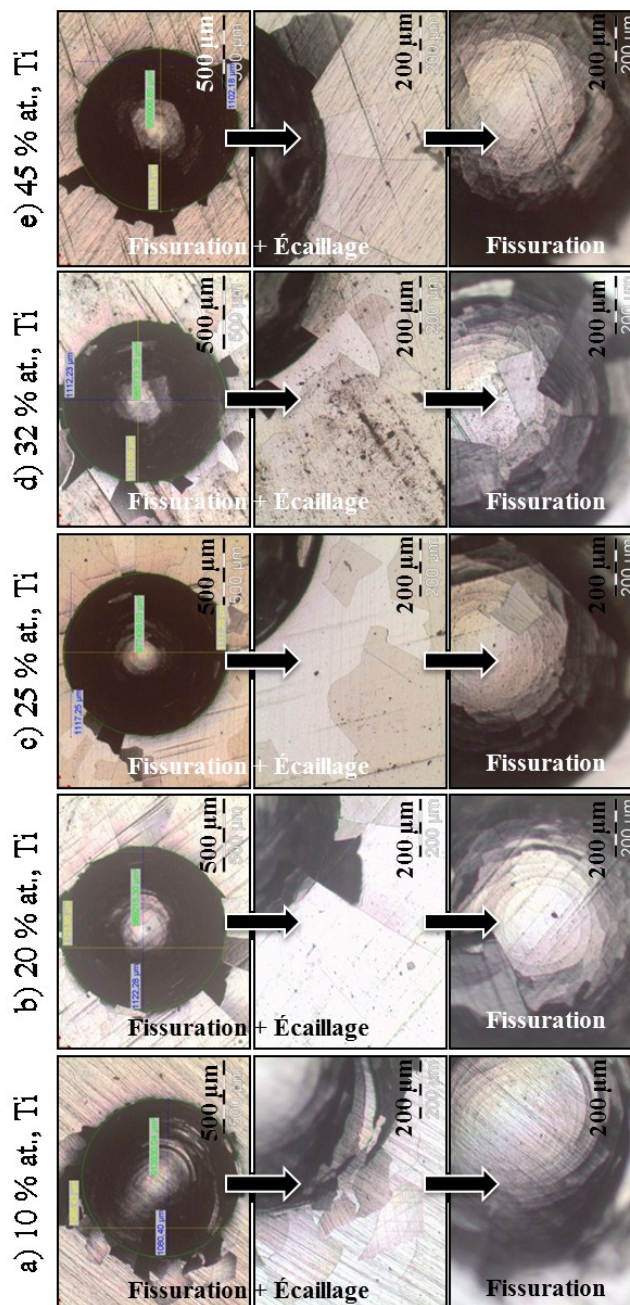


Figure 82. Images par microscopie optique ($\times 5$, $\times 20$) des empreintes obtenues par indentation au niveau des surfaces des films de a) Ti(10 % at.)-W-C, b) Ti(20 % at.)-W-C, c) Ti(25 % at.)-W-C, d) Ti(32 % at.)-W-C et e) Ti(45 % at.)-W-C obtenus sur acier XC100

Nous constatons que tous les films de Ti-W-C subissent un écaillage important au niveau des bords des différentes empreintes. Au niveau des centres des empreintes, les parties restantes de ces films sont fissurées. Suivant les critères présentés dans la **Figure 13**, nous

pouvons conclure que ce type d'endommagement reste toléré pour ces revêtements, donc que leur adhérence est moyenne sur leur substrat respectif mais suffisante, même à une charge aussi importante que celle que nous avons utilisée (1860 N).

Le comportement tribologique de ces films a été étudié sur tribomètre rotatif contre des billes en acier 100Cr6 et sous une charge de 5 N. La distance totale de frottement est de 300 m. Les conditions des tests de frottement sont présentées dans le **Tableau 12**.

La **Figure 83** représente le coefficient de frottement de ces revêtements en fonction de la teneur en Titane.

Les valeurs du coefficient de frottement augmentent régulièrement pour les films de Ti(10 % at.)-W-C et de Ti(20 % at.)-W-C et se stabilisent après 1000 cycles vers 0.6. L'ensemble des trois autres revêtements se comportent d'une manière différente : l'évolution du coefficient de frottement est plus perturbée lors des premiers cycles, pour atteindre la valeur stabilisée de 0.6.

En revanche, les coefficients de frottement relatifs aux films de Ti(25 % at.)-W-C, de Ti(32 % at.)-W-C et de Ti(45 % at.)-W-C augmentent pour atteindre 0.8 pour des cycles de frottement inférieurs à 5000. Au-delà de cette valeur, ces coefficients se stabilisent également autour de 0.6. Au final donc, les coefficients de frottement de tous ces revêtements tendent vers 0.6. Cette valeur représente le coefficient de frottement du substrat d'acier XC100 non revêtu. Mellor [3] ont reporté que le coefficient de frottement contre de l'alumine des films de Ti-W-C obtenus sur des substrats d'acier est compris entre 0.11 et 0.25. L'écart entre ces valeurs et celles que nous avons obtenues se justifie par la différence entre les conditions des deux tests (paramètres différents, billes de matériaux différents).

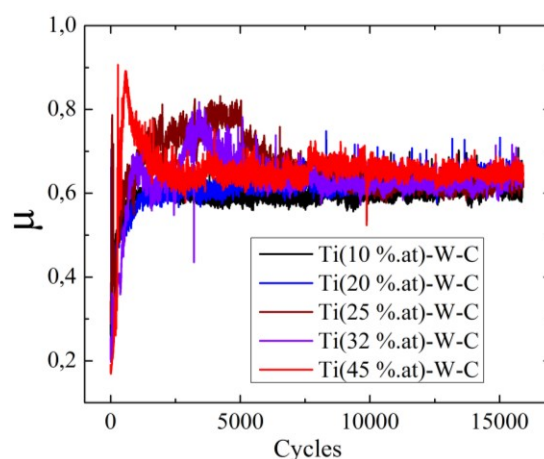


Figure 83. Coefficient de frottement des disques d'acier XC100 revêtus des films de Ti(10 % at.)-W-C, Ti(20 % at.)-W-C, Ti(25 % at.)-W-C, Ti(32 % at.)-W-C et de Ti(45 % at.)-W-C

Dans le but de compléter ces résultats, les traces de frottements de ces films ont été observées par microscope optique, MEB et analysées par EDS-WDS (**Figure 84**). Les points suivants peuvent être dégagés de ces observations et analyses :

✚ Pour les films de Ti(10 % at.)-W-C (**Figure 84.a**) et de Ti(20 % at.)-W-C (**Figure 84.b**) l'usure se manifeste par écaillage total dans la zone de contact. Nous ne détectons plus de

Titane ou de Tungstène au niveau de ces traces mais plutôt du fer relatif au substrat d'acier, et une quantité importante d'Oxygène prouve de l'oxydation dans les traces. Aucun écaillage aux bords des traces n'est observé. Les largeurs des traces correspondantes sont moins importantes comparées aux autres films de Ti-W-C,

✚ Pour les films de Ti(25 % at.)-W-C (**Figure 84.c**), Ti(32 % at.)-W-C (**Figure 84.d**) et Ti(45 % at.)-W-C (**Figure 84.e**) l'usure est légèrement moins importante, et se manifeste principalement par écaillage partiel le long et aux bords des traces de frottement. Nous détectons encore du Titane et du Tungstène, localement, dans les traces relatives aux films de Ti(25 % at.)-W-C et de Ti(32 % at.)-W-C, sauf pour le film de Ti(45 % at.)-W-C, du fer et une faible quantité d'Oxygène. Les largeurs de ces traces sont néanmoins plus importantes comparées aux films contenant 10 et 20 % at., de Titane.

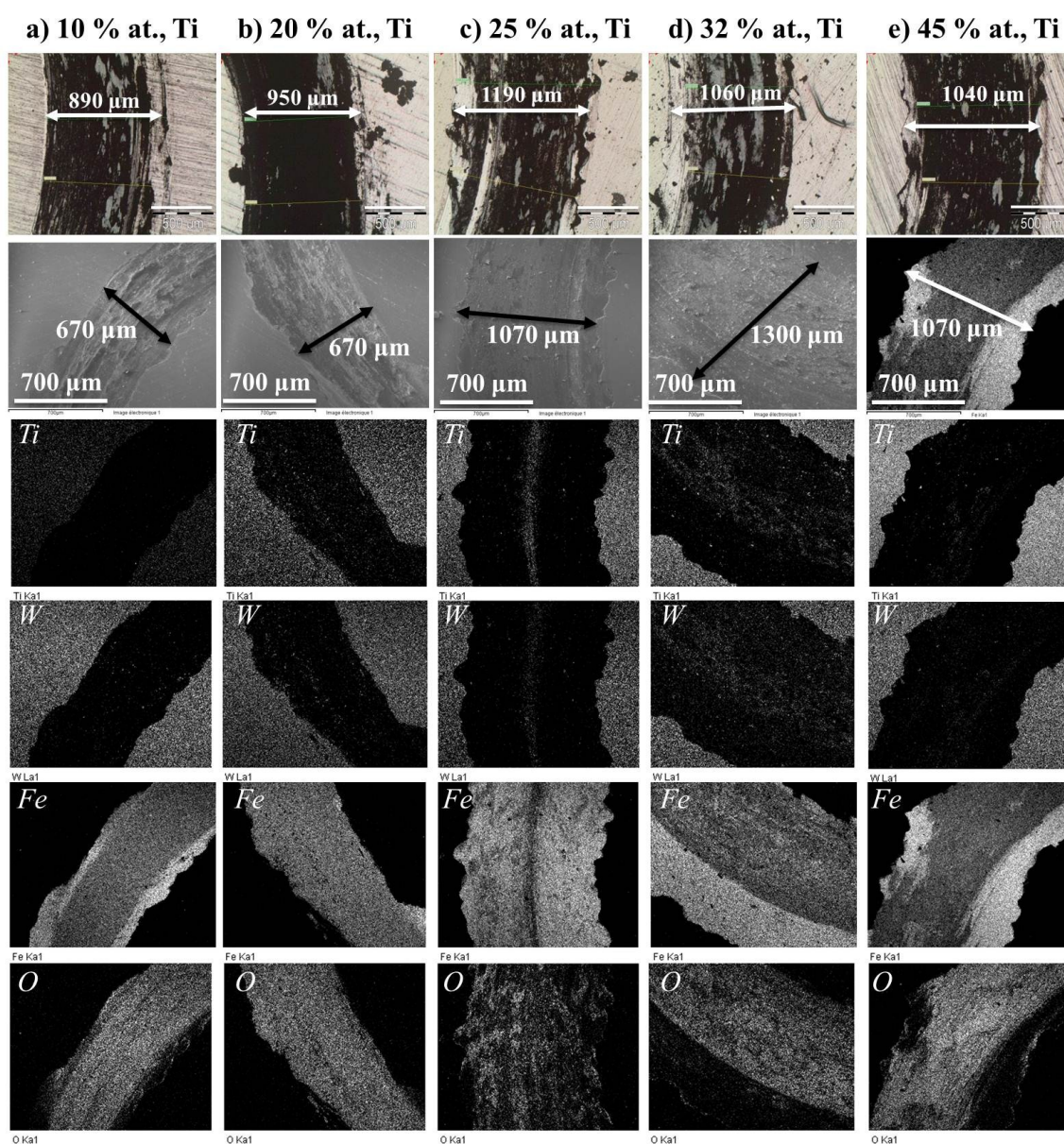


Figure 84. Images par microscope optique ($\times 5$), images MEB et cartographies X des traces de frottement au niveau des surfaces des films de a) Ti(10 % at.)-W-C, b) Ti(20 % at.)-W-C, c) Ti(25 % at.)-W-C, d) Ti(32 % at.)-W-C et e) Ti(45 % at.)-W-C obtenus sur acier XC100

Il est à noter qu'il a été difficile de quantifier les largeurs par microscopie optique à cause des irrégularités des bords des traces de frottement. Pour interpréter de façon plus sûre les zones d'usure irrégulières (**Figure 84(a)**, **Figure 84(b)**, **Figure 84(c)**, et **Figure 84(d)**), une analyse en MEB et EDS-WDS a permis de voir que la largeur des zones sans revêtement sur ces figures sont très différentes.

Ces traces ont été analysées par profilomètre optique dans le but de déterminer leurs dimensions respectives (**Figure 85**). À l'aide des mesures en 2D, nous avons pu déterminer les dimensions de chaque trace (résumées dans le **Tableau 35**).

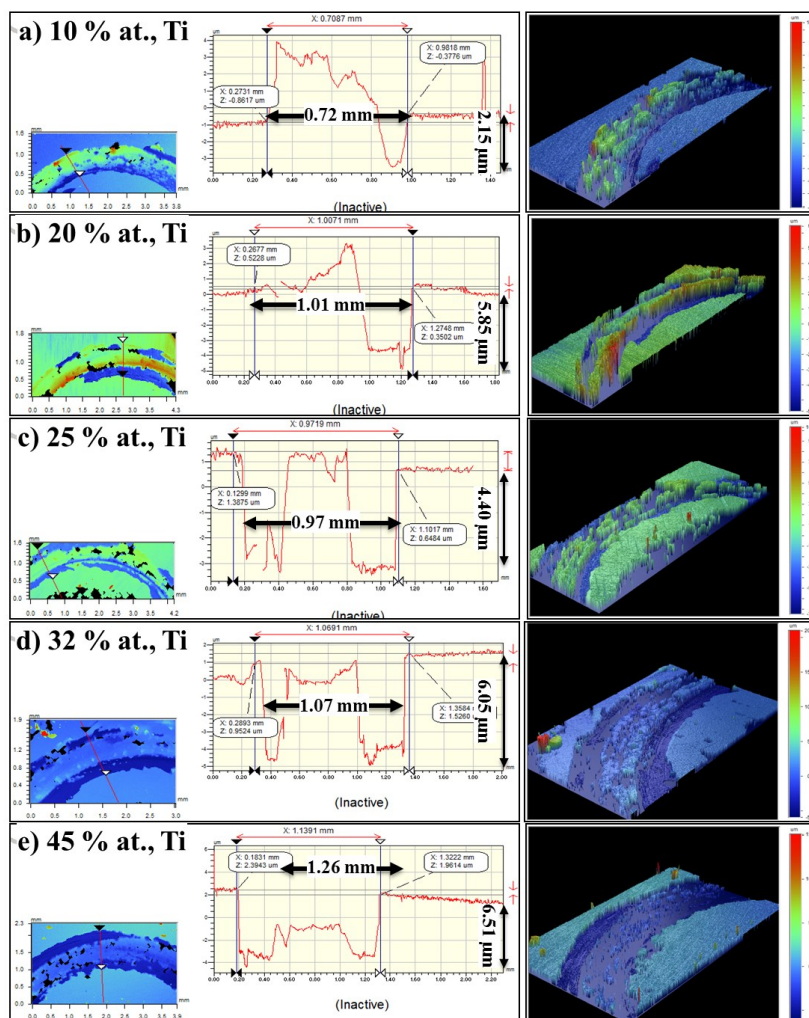


Figure 85. Images en 2D et en 3D par profilométrie optique des traces d'usure des films de a) Ti(10 % at.)-W-C, b) Ti(20 % at.)-W-C, c) Ti(25 % at.)-W-C, d) Ti(32 % at.)-W-C et e) Ti(45 % at.)-W-C obtenus sur acier XC100

Nous constatons que les dimensions des traces varient d'un revêtement à l'autre et que les largeurs de ces traces sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par MEB. Des saillies sont détectées sur chaque trace preuve que les couches sont encore présentes localement au niveau de ces zones, visibles aussi sur les images obtenues en 3D. Etant donné que les traces de frottement ne sont pas uniformes, il a été difficile de calculer le volume d'usure de ces traces. En effet, nous constatons l'existence du transfert depuis les billes sur les

échantillons ce qui explique les zones surélevées sur les images 2D et 3D, sauf pour le film de Ti-W-C contenant 45 % at., de Titane.

Mesure	Microscope optique	MEB	Profilomètre optique	
Ti (% at.)	Largeur (μm)		Profondeur (μm)	
10	890	670	720	2.16
20	950	670	1010	5.86
25	1190	1070	970	4.40
32	870	1300	1070	6.00
45	1030	1070	1260	6.52

Tableau 35. Dimensions des traces de frottement à sec des disques d'acier XC100 revêtus de Ti(10 % at.)-W-C, Ti(20 % at.)-W-C, Ti(25 % at.)-W-C, Ti(32 % at.)-W-C et de Ti(45 % at.)-W-C

Il est à noter que le volume d'usure des traces de frottement n'a pas pu être calculé à cause des géométries non uniformes de ces traces. La principale conclusion qui peut être tirée de ces analyses est que tous les revêtements de Ti-W-C contenant différentes teneurs en Titane qui ont été testés en frottement à sec contre de l'acier 100Cr6 n'ont pas résisté à ce test. Ceci ne démontre aucune amélioration de la résistance au frottement par l'addition du Titane dans le système W-C.

La **Figure 86** représente les traces de frottement sur les billes en 100Cr6 utilisées pour réaliser ces tests tribologiques. La largeur de la trace d'usure de la bille en contact avec l'acier non revêtu est maximale (1400 μm de diamètre). En revanche, l'emploi du revêtement de Ti-W-C conduit à la diminution de l'usure des billes, et plus la teneur en Titane dans ces revêtements augmente, moins le diamètre des traces de frottement est grand (1250 μm pour 10 % at., de Ti contre 1135 μm pour 45 % at., de Ti).

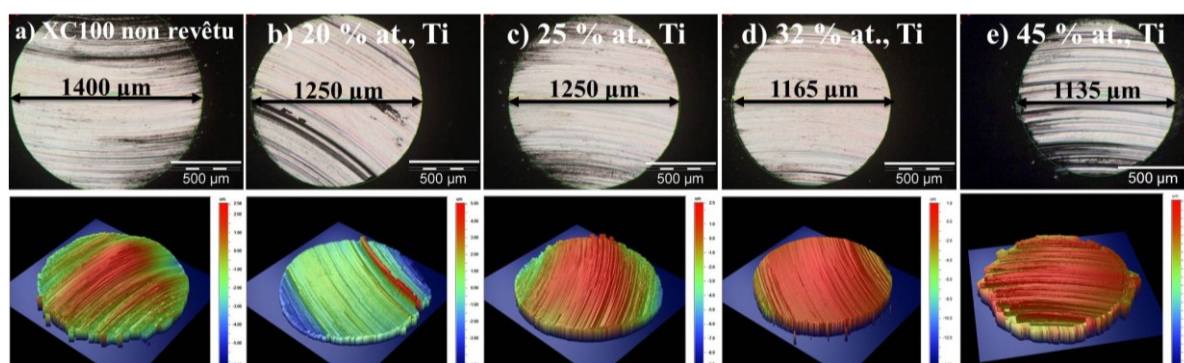


Figure 86. Imageries par microscope optique et par profilomètre optique (3D) des traces de frottement par tribomètre rotatif au niveau des surfaces des billes en contact avec a) l'acier XC100 non revêtu, et revêtu de b) Ti(20 % at.)-W-C, c) Ti(25 % at.)-W-C, d) Ti(32 % at.)-W-C et e) Ti(45 % at.)-W-C

Matériau	d_{trace} (mm)	R_{bille} (mm)	h_{trace} (mm)	V_{bille} ($\times 10^{-3}$ mm ³)
XC100	1400	3000	82.81	64.04
Ti(20 % at.)-W-C	1250		65.83	40.54
Ti(25 % at.)-W-C	1250		65.83	40.54
Ti(32 % at.)-W-C	1165		57.09	30.53
Ti(45 % at.)-W-C	1135		54.17	27.48

Tableau 36. Dimensions des traces de frottement à sec des billes en 100Cr6 en contact avec les films de Ti(20 % at.)-W-C, Ti(25 % at.)-W-C, Ti(32 % at.)-W-C et de Ti(45 % at.)-W-C obtenus sur acier XC100

Le **Tableau 36** regroupe les dimensions des traces d'usure et les volumes d'usure respectifs, représentés sur la **Figure 87**. Le volume d'usure de la bille en contact direct avec l'acier XC100 est maximal. L'emploi des revêtements de Ti-W-C permet de réduire cette usure de 37 % pour les films de Ti-W-C contenant 20 et 25 % at., de 52 % pour le film de Ti(32 % at.)-W-C et jusqu'à 57 % pour le film de Ti(45 % at.)-W-C. Nous pouvons alors conclure que l'addition du Titane dans les films de W-C permet de réduire presque linéairement l'usure en fonction de la teneur en Titane dans les films, d'améliorer le contact et de réduire l'usure lors du frottement à sec avec l'acier 100Cr6.

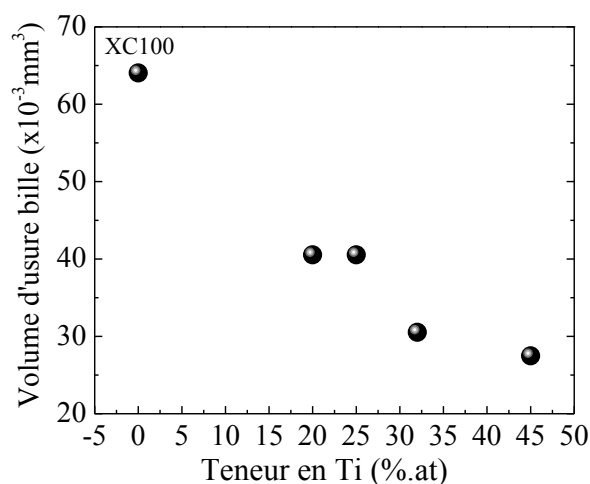


Figure 87. Évolution du volume d'usure des billes de 100Cr6 en contact lors des tests de frottement à sec avec des aciers en XC100 revêtus de Ti(20 % at.)-W-C, Ti(25 % at.)-W-C, Ti(32 % at.)-W-C et de Ti(45 % at.)-W-C

Synthèse partielle

Des films de Ti-W-C ont été élaborés par pulvérisation magnétron en faisant varier la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane de -200 à -900 V et en fixant celle de WC à -900 V. Le but de ces travaux est d'étudier l'influence de la teneur en Titane sur les propriétés des films de Ti-W-C. Pour cela, diverses techniques de caractérisation physico-chimiques, microstructurales, mécaniques et tribologiques ont été employées.

Les films obtenus semblent être une solution solide de (Ti,W) C. Ces revêtements sont semi-cristallins pour les teneurs en Titane inférieures à 20 % at., et quasi-amorphes au-delà de cette teneur. Le désordre causé par l'incorporation du Titane provoque un état de plus en plus hors

équilibre. Ce dernier est responsable de l'évolution de la forme des grains de géométrie en têtes de « chou-fleur », dont la taille décroît de 100 nm (pour 20 % at., de Titane) à 50 nm pour les teneurs en Titane supérieures ou égales à 32 % at.

Les films obtenus lors de ces essais préliminaires présentent une adhérence médiocre (selon les critères de Daimler). Leur coefficient de frottement contre des billes en 100Cr6 est compris entre 0.6 et 0.8, et ils s'usent totalement au niveau du contact avec la bille lors des tests de frottement à sec. Les dimensions des traces d'usure relatives aux films contenant une faible teneur en Titane (10 % at.) sont les plus faibles. Avec la teneur en Titane de 45 % at., le volume d'usure des billes utilisées pour le test de frottement se voit réduit d'environ 60 % par rapport à la bille en frottement avec l'acier non revêtu. Cependant, ceci ne démontre aucune amélioration de la résistance au frottement par l'addition du Titane dans les films de W-C élaborés dans une atmosphère constituée uniquement d'Argon. Ces essais préliminaires ne nous ont pas permis de déduire les conditions optimales permettant d'élaborer des films de meilleure adhérence et résistance au frottement à sec. Ceci nous a incités à enrichir ces films avec du Carbone grâce à l'introduction de Méthane (CH_4) dans le plasma durant le dépôt. L'objectif de la partie qui suit est de démontrer une éventuelle amélioration des propriétés mécaniques et de la résistance au frottement à sec des films de Ti-W-C grâce à leur enrichissement en Carbone.

IV.1.2. Choix des conditions optimales et influence de l'addition du CH_4

Dans cette partie, nous avons choisi deux tensions d'auto-polarisation des deux cibles de Titane et de WC, -400 et -800 V, pour l'élaboration des films de Ti-W-C avec et sans présence de CH_4 dans le plasma. L'addition du Méthane (CH_4) en plus de l'Argon dans le plasma, a pour but d'enrichir les films de Ti-W-C en Carbone. Les molécules de CH_4 se décomposent pour libérer les atomes de Carbone qui se déposent par la suite sur nos substrats alors que les atomes d'Hydrogène seront pompés ([3] page 217). Un mélange gazeux composé de 90 % d'Argon et de 10 % de CH_4 a été utilisé pour obtenir ces revêtements car ceux obtenus à 15 % de CH_4 se sont décollés de leurs substrats (Silicium et acier XC100). Le **Tableau 37** résume les conditions de dépôt des revêtements Ti-W-C que nous avons étudiés dans cette partie.

Tous les films ont été obtenus en réalisant au préalable une sous-couche d'accrochage de Titane pur déposée dans un plasma d'Argon, à une pression de 0.5 Pa, une tension d'auto-polarisation de la cible de Titane de -700 V, pendant 20 min.

U _{Ti} (-V)	U _{WC} (-V)	P (Pa)	Ar (%)	CH ₄ (%)	Temps (mn)	Epaisseur (μm)
400	800	0.8	100	0	245	2.8
800	400					3.4
800	400		90	10		2.4
400	800					2.7

Tableau 37. Conditions de dépôts des films de Ti-W-C avec un mélange gazeux Ar+ CH_4

Nous présentons, dans ce qui suit, les propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques des revêtements obtenus dans le but d'identifier des éventuelles améliorations de leur résistance au frottement en comparaison avec les films obtenus sans CH_4 dans le plasma.

IV.1.2.A. Propriétés physico-chimiques

La **Figure 88** représente les spectres EDS des films obtenus en fonction de la teneur en Titane. Pour tous ces films, nous détectons la présence de la raie K du Carbone (0.28 keV), des raies M_α et M_β du Tungstène (1.4, 1.7 et 2 keV) et des raies L et K du Titane (0.5, 4.5 et 4.8 keV). Nous ne détectons plus de Cobalt et une très faible contamination en Oxygène (< 3 % at.), et ce, grâce à l'utilisation d'une cible de WC de pureté plus élevée que celle utilisée lors des essais préliminaires. L'addition du CH_4 dans le plasma conduit à l'augmentation des intensités des raies relatives au Carbone preuve de l'enrichissement des couches en cet élément.

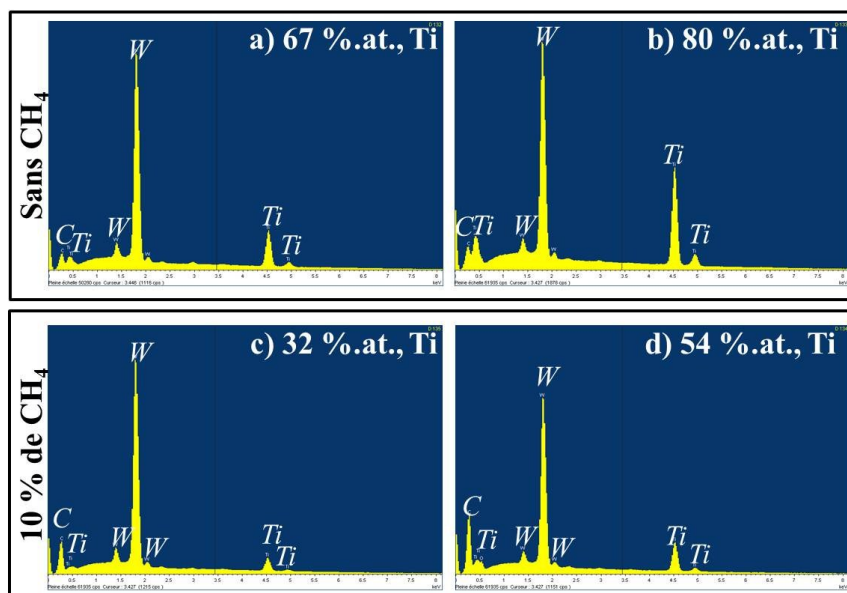


Figure 88. Spectres par EDS-WDS (à 10 kV) des films réalisés sur Si de a) Ti(67 % at.)-W-C, b) Ti(80 % at.)-W-C obtenus sans Méthane, et de c) Ti(32 % at.)-W-C et d) Ti(54 % at.)-W-C obtenus avec 10 % de Méthane dans le plasma

Le film de Ti-W-C déposé à une tension d'auto-polarisation de la cible de WC de -800 V dans une atmosphère constituée uniquement d'Argon (**Figure 88.a**) est composé de 67 % at. de Titane, 21 % at. de Tungstène et de 12 % at. Carbone (**Tableau 38**). La reproduction de ce même film dans une atmosphère constituée de 10 % de CH_4 conduit à la diminution de la teneur en Titane et à l'augmentation légère de celle du Tungstène (jusqu'à 24 % at.) et de celle en Carbone (jusqu'à 41 % at.).

Le film de Ti-W-C déposé à une tension d'auto-polarisation de la cible de Titane de -800 V sans Méthane dans le plasma (**Figure 88.b**) est constitué de 80 % at. de Titane, 12 % at. de Tungstène et 7 % at. de Carbone (**Tableau 38**). La reproduction de ce même film en présence de 10 % de CH_4 dans le plasma conduit à la diminution des teneurs en Titane (jusqu'à 54 % at.) et en Tungstène (jusqu'à 10 % at.) et à l'enrichissement de ce film en Carbone (jusqu'à 33

% at.). Ces tendances sont dues à la diminution du rendement de pulvérisation des cibles de Titane et de WC par un phénomène de modification de la composition chimique de leurs surfaces respectives par une adsorption du Carbone, c'est le phénomène de carburation. Ceci conduit à un durcissement des cibles et par conséquent à la diminution de leur rendement de pulvérisation respectif, tout comme le phénomène de nitruration des cibles [141].

Ce résultat démontre l'enrichissement en Carbone des films de Ti-W-C ce qui peut améliorer leurs propriétés mécaniques et comportement tribologique.

U_{Ti} (-V)	U_{WC} (-V)	CH_4 (%)	Ti (% .at)	W (% .at)	C (% .at)	W/Ti	C/Ti	C/W	C/(W+Ti)
400	800	0	67	21	12	0.3	0.2	0.6	0.1
		10	32	24	41	0.8	1.3	1.7	0.7
800	400	0	80	12	7	0.2	0.1	0.6	0.1
		10	54	10	33	0.2	0.6	4.1	0.5

Tableau 38. Teneurs et ratios des éléments de Ti, W et C (à 10 kV) en fonction de la tension d'auto-polarisation des cibles de Ti et de WC et du pourcentage de Méthane dans le plasma

Il est à noter que la présence de Méthane dans le plasma joue un rôle prépondérant sur les teneurs en Ti et en C des couches. Nous pouvons considérer que les teneurs en W sont similaires quelle que soit la tension d'auto-polarisation de la cible de WC (21 et 24 % at. à -800V ; 12 et 10 % at. à -400 V).

Lorsque la cible de Ti est deux fois moins polarisée que le WC, l'introduction de 10 % de Méthane diminue de façon significative la teneur en Ti des couches (on passe de 67 à 32 % at.) et augmente de façon moins spectaculaire la teneur en C (on passe de 12 à 41 % at.). Par contre, lorsque le Ti est deux fois plus polarisé que le WC, nous avons l'effet inverse : l'introduction de 10 % de Méthane fait davantage croître la teneur en C des couches (on passe de 7 à 33% at.) qu'elle ne fait diminuer celle en Ti (de 80 à 54 % at.).

Nous constatons que les ratios C/Ti, C/W et C/(W+Ti) sont les plus importants, donc que la teneur en C des couches est la plus grande, lorsque la cible de Ti est deux fois moins polarisée que celle de WC. Nous devrions donc vérifier dans ce qui suit que ces couches présentent de meilleures propriétés mécaniques et tribologiques que les autres grâce à ce taux élevé de Carbone, notamment par une évolution des propriétés intrinsèques qui sont bien connues (faible coefficient de frottement, grande dureté, bonne résistance à l'usure, etc.).

La **Figure 89** représente l'évolution des ratios des teneurs des éléments de Ti, W et C présents dans les films de Ti-W-C déposés avec et sans Méthane dans le plasma en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane. Les ratios W/Ti, C/Ti, C/W et C/(W+Ti) des films déposés en présence du Méthane dans le plasma sont plus importants que ceux relatifs aux films déposés uniquement dans un plasma d'Argon. Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation de la teneur en Carbone grâce à la décomposition du Méthane dans l'enceinte de dépôt et adsorbé au niveau des surfaces des substrats, ce qui induit la diminution des teneurs en Titane dans les films à cause de la carburation de la cible métallique de Titane.

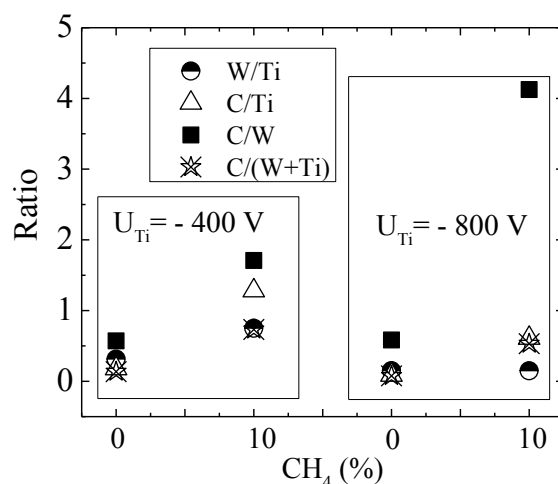


Figure 89. Ratios des éléments constituant les films de Ti-W-C en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Ti et du pourcentage de Méthane dans le plasma

Nous allons maintenant nous intéresser à la morphologie de surface de ces revêtements (**Figure 90**). La microstructure du film contenant 67 % at., de Titane est homogène de type colonnaire dont les grains sont sous forme de nodules sphériques d'environ 10 nm de diamètre (**Figure 90.a**). L'incorporation de Carbone grâce à l'addition du Méthane dans le plasma conduit à l'augmentation de la taille des grains, toujours sphériques, jusqu'à 250 nm (**Figure 90.c**).

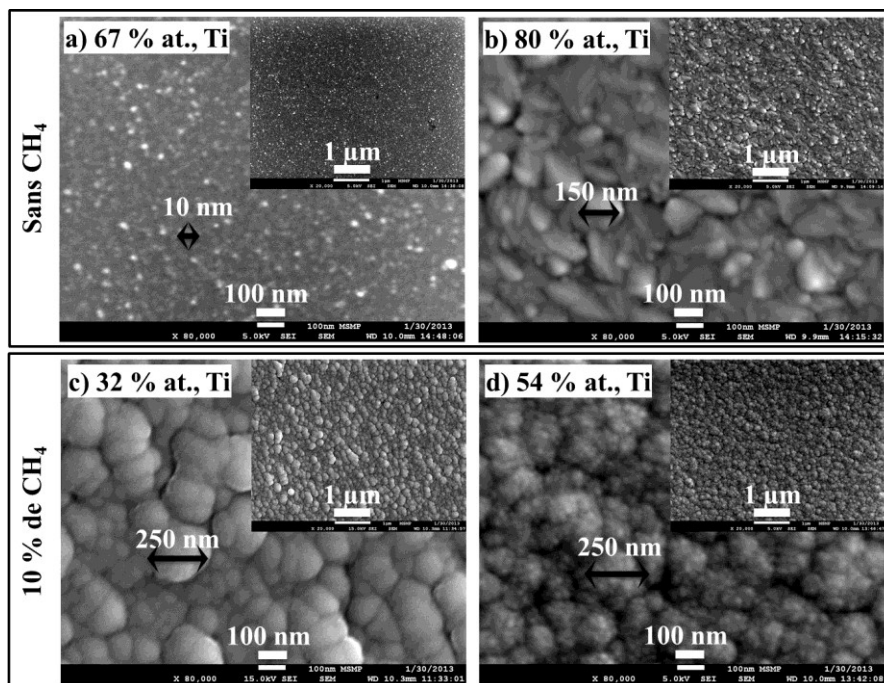


Figure 90. Images MEB ($\times 80\,000$) de la surface des films (obtenus sur Si) de a) Ti(67 % at.)-W-C, b) Ti(80 % at.)-W-C obtenus sans Méthane, c) Ti(32 % at.)-W-C et d) Ti(54 % at.)-W-C obtenus avec 10 % de Méthane dans le plasma

Le film contenant 80 % at., de Titane (**Figure 90.b**) est constitué de grains de formes irrégulières dont la longueur varie entre 40 et 150 nm. L'enrichissement en Carbone de ce film conduit à un changement de cette forme conique des grains vers une forme sphérique de

type têtes de « chou-fleur » (**Figure 90.d**) mais leur microstructure est toujours de type « **zone II** » selon le diagramme de Mahieu [115]. La forme sphérique des grains est un résultat direct de la domination de l'énergie de surface sur l'énergie de déformation et le système semble être dans un état thermodynamique proche de l'état d'équilibre, et ce grâce à l'enrichissement en Carbone des films de Ti-W-C (Pelleg et *al.* [135] et Valvoda et *al.* [136]).

La **Figure 91** représente les images MEB-FEG des coupes transverses des films de WC et de Ti(54 % at.)-W-C. Le film de WC (**Figure 91.a**) est dense. Sa microstructure n'est pas colonnaire. En revanche, le film de Ti(54 % at.)-W-C (**Figure 91.b**) est bien colonnaire (colonnes de quelques centaines de nanomètres de diamètre), ce qui est en accord avec les observations précédentes de surface (**Figure 90.d**). L'interface entre ce film et son substrat semble également être nette sans défaut particulier. Nous notons également la présence de la sous-couche de Ti dans ce film, dont l'épaisseur est de l'ordre de 100 nm.

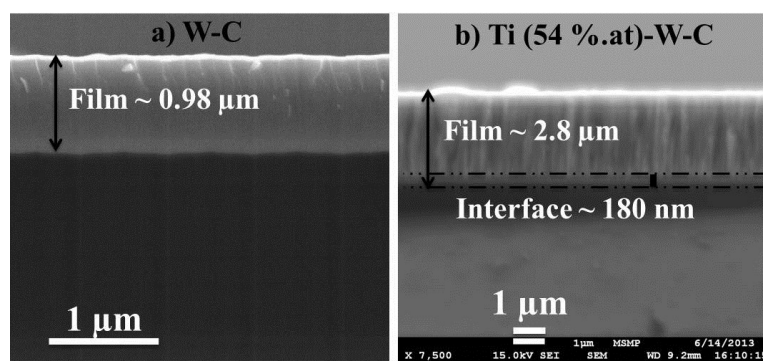


Figure 91. Images MEB des coupes transverses des films de a) WC et b) Ti(54 % at.)-W-C obtenus sur Si

Dans ce qui suit, l'influence de cet enrichissement en Carbone sur les propriétés mécaniques et le comportement tribologique de ces films sera étudiée.

IV.1.2.B. Propriétés mécaniques et comportement tribologique

L'adhérence de ces films a été qualifiée par essai Daimler en utilisant une charge de 1860 N. La **Figure 92** représente les images par microscope optique des traces obtenues par indentation au niveau des surfaces des disques d'acier XC100 revêtus de Ti-W-C.

L'adhérence du film contenant 67 % at., de Titane (**Figure 92.a**) et obtenu sans Méthane est meilleure que celle du film contenant 80 % at., de Titane (**Figure 92.b**). Ce dernier subit un écaillage important au niveau des bords de l'empreinte. En revanche, l'emploi de la sous-couche d'accrochage en Titane pur et l'enrichissement de ce film en Carbone (**Figure 92.d**) ont permis d'améliorer l'adhérence de ces films comparés aux films obtenus lors des essais préliminaires. En effet, le film ne subit aucun endommagement par fissuration ou par écaillage.

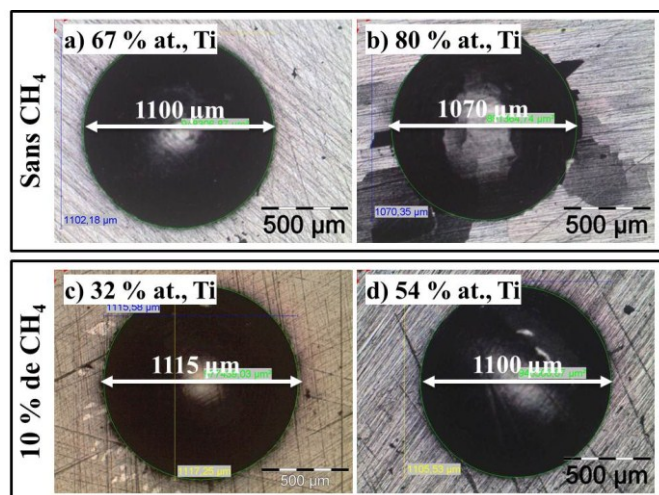


Figure 92. Images par microscopie optique ($\times 5$) des empreintes obtenues par indentation au niveau des surfaces des films (obtenus sur acier XC100) de a) Ti(67 % at.)-W-C, b) Ti(80 % at.)-W-C obtenus sans Méthane, c) Ti(32 % at.)-W-C et d) Ti(54 % at.)-W-C obtenus avec 10 % de Méthane dans le plasma

Ces observations peuvent également être expliquées par les niveaux de contraintes résiduelles macroscopiques dans ces films représentées dans le **Tableau 39**.

La contrainte macroscopique du film contenant 67 % at. de Titane est compressive et sa valeur est maximale (-7.63 GPa) comparée aux autres films ce qui peut expliquer sa bonne adhérence et résistance à l'indentation avec une charge aussi importante que celle utilisée lors de ce test. Ce film est constitué de grains très fins, est donc dense, ce qui peut expliquer le fait qu'il soit aussi contraint.

L'enrichissement de ce film avec du Carbone conduit à une diminution de ces contraintes jusqu'à -2.21 GPa. Ce résultat peut être expliqué probablement par le fait que ce film est constitué de plus gros grains, ce qui augmente la porosité dans ce film qui devient ainsi moins dense. En revanche, la contrainte du film contenant 80 % at. de Titane est en tension (0.83 GPa) car il est constitué de grains de tailles différentes ce qui provoque la dominance de l'énergie de déformation. Cependant, l'augmentation de la quantité de Carbone dans ce film conduit à la diminution de sa contrainte jusqu'à -3.38 GPa et celle-ci devient en compression grâce à un affinement et une homogénéisation de sa microstructure par dominance de l'énergie de surface. Ceci explique sa bonne adhérence sur son substrat et sa résistance à l'écaillement.

U_{Ti} (V)	U_{WC} (V)	CH_4 (%)	Ti (% .at)	W (% .at)	C (% .at)	σ (GPa)
400	800	0	67	21	12	-7.63
		10	32	24	41	-2.21
800	400	0	80	12	7	0.83
		10	54	8	33	-3.32

Tableau 39. Contraintes résiduelles déterminées par la méthode de Stoney des films de Ti-W-C obtenus sur acier XC100

Nous retrouvons ici ce qui avait été observé dans le cas des couches de CrN, MoN et Cr-Mo-N au **Chapitre III**. En effet, lorsque les couches avaient une structure plutôt de type **zone T** selon Mahieu (comme c'est le cas ici de la couche à 80% at. de Ti), elles présentaient des contraintes en tension alors que les couches qui avaient une contrainte de compression (comme MoN) avaient une structure de type **zone II**.

La différence de comportement lors de l'essai Daimler des couches de TiWC comparées avec celles de CrN, MoN et Cr-Mo-N provient probablement de la sous-couche d'accrochage de Ti et d'une dureté plus grande. En effet, sur la **Figure 93.a**, nous constatons que la dureté du Silicium non revêtu est de (15 ± 1) GPa, alors que celle du film de Ti(54 % at.)-W-C est plus importante (17.5 ± 1 GPa). Le module d'élasticité du Silicium non revêtu (**Figure 93.b**) est de (125 ± 10) GPa alors que celui du film de Ti(54 % at.)-W-C est plus important (190 ± 10 GPa).

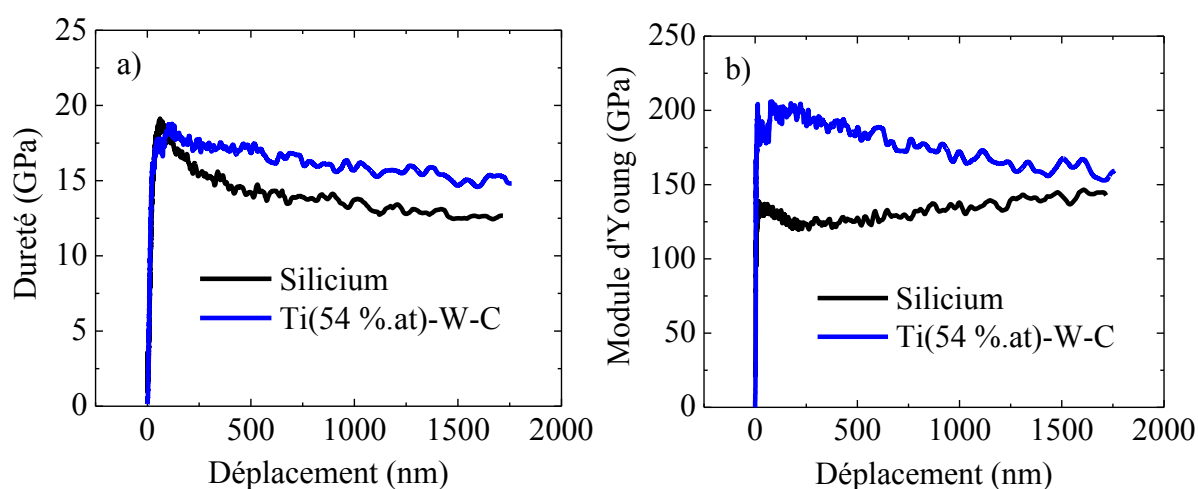


Figure 93. Dureté et Module d'Young de substrats de Silicium non revêtus et revêtus de Ti(54 % at.)-W-C obtenu avec 10 % de Méthane dans le plasma

L'amélioration de l'adhérence et l'augmentation de la dureté des films de Ti-W-C s'accompagne par une amélioration du frottement à sec de ces films contre des billes de 100Cr6. En effet, sur la **Figure 94**, nous constatons que le coefficient de frottement des films obtenus sans apport de Carbone est d'environ 0.63 alors que celui des films enrichis en Carbone est de l'ordre de 0.4 pour le film de Ti-(32 % at.)-W-C et 0.3 pour le film de Ti-(54 % at.)-W-C.

Ces films ont des contraintes en compression du même ordre de grandeur toutefois, la couche contenant 32 % at. de Ti est moins contrainte donc devrait être moins dure que celle contenant 54 % at. de Ti, ce qui pourrait expliquer un frottement moins important avec la bille en 100Cr6. La différence de dureté entre ces deux couches peut être qualifiée par le diamètre des empreintes obtenues après essai Daimler (**Figure 92(c)** et **Figure 92(d)**) : la couche contenant 32 % at., de Ti a un diamètre d'empreinte de 1115 μm contre 1100 μm pour la couche contenant 54 % at., de Ti, elle serait probablement donc un peu moins dure.

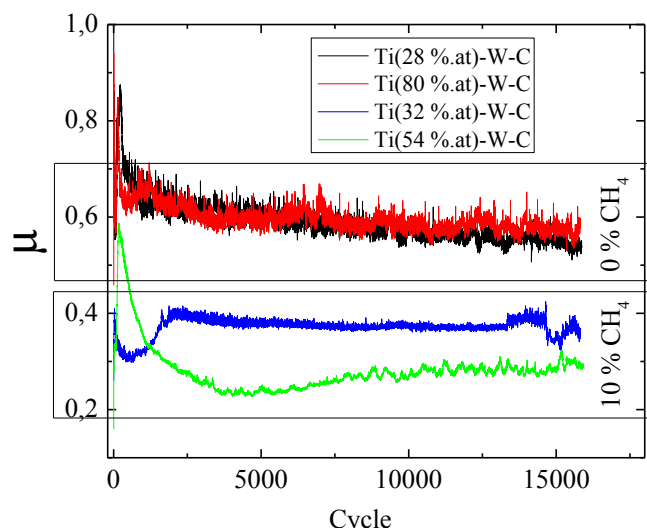


Figure 94. Coefficient de frottement des films de Ti-W-C obtenus sur acier XC100 avec ou sans Méthane

Les traces de frottement sur les surfaces de ces films ont été observées par microscope optique, MEB et analysées par EDS-WDS (**Figure 95**).

L'endommagement des films obtenus sans apport de Carbone dans le plasma s'est fait par écaillage des couches dans et aux bords des traces d'usure. En effet, les cartographies X des éléments constituant ces couches ne révèlent que l'existence du fer relatif aux substrats d'acier et de l'Oxygène dans ces traces. En revanche, les films enrichis en Carbone se comportent différemment. Leur endommagement est beaucoup plus faible que les précédents car nous ne détectons que des écailllements très locaux dans les traces de frottement correspondantes. L'apport en Carbone permet ainsi d'améliorer la résistance à l'usure des films de Ti-W-C.

Le film contenant 54 % at. de Ti semble le plus résistant, ce qui corrobore les résultats précédents car c'est celui qui a le plus faible coefficient de frottement et qui devrait être le plus dur.

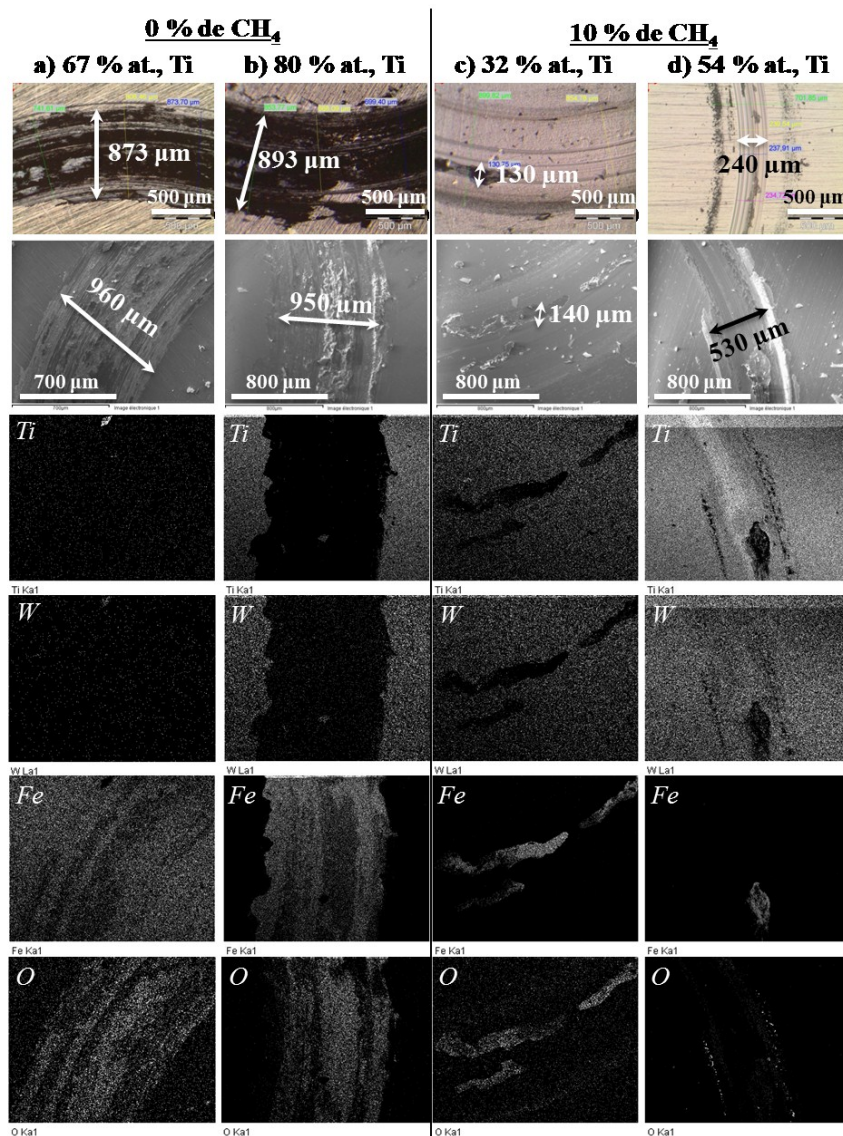


Figure 95. Images par microscope optique ($\times 5$), images MEB et cartographies X des traces de frottement au niveau des surfaces des films (obtenus sur acier XC100) de a) Ti(67 % at.)-W-C, b) Ti(80 % at.)-W-C obtenus sans Méthane, c) Ti(32 % at.)-W-C et d) Ti(54 % at.)-W-C obtenus avec 10 % de Méthane dans le plasma

La **Figure 96** représente les images en 2D et 3D par profilomètre optique des revêtements de Ti-W-C. Nous constatons l'endommagement important des deux films obtenus sans apport de Carbone (**Figure 96(a)** et **Figure 96(b)**) alors que celui correspondant aux deux films enrichis en Carbone (**Figure 96(c)** et **Figure 96(d)**) est plus faible preuve de leur meilleure résistance au frottement à sec contre de l'acier 100Cr6. Toutefois, les traces de frottement ne sont pas nettes et leurs formes sont irrégulières.

Nous allons nous intéresser maintenant aux dimensions de ces traces d'usure. Le **Tableau 40** regroupe les largeurs et les profondeurs déterminées par diverses techniques.

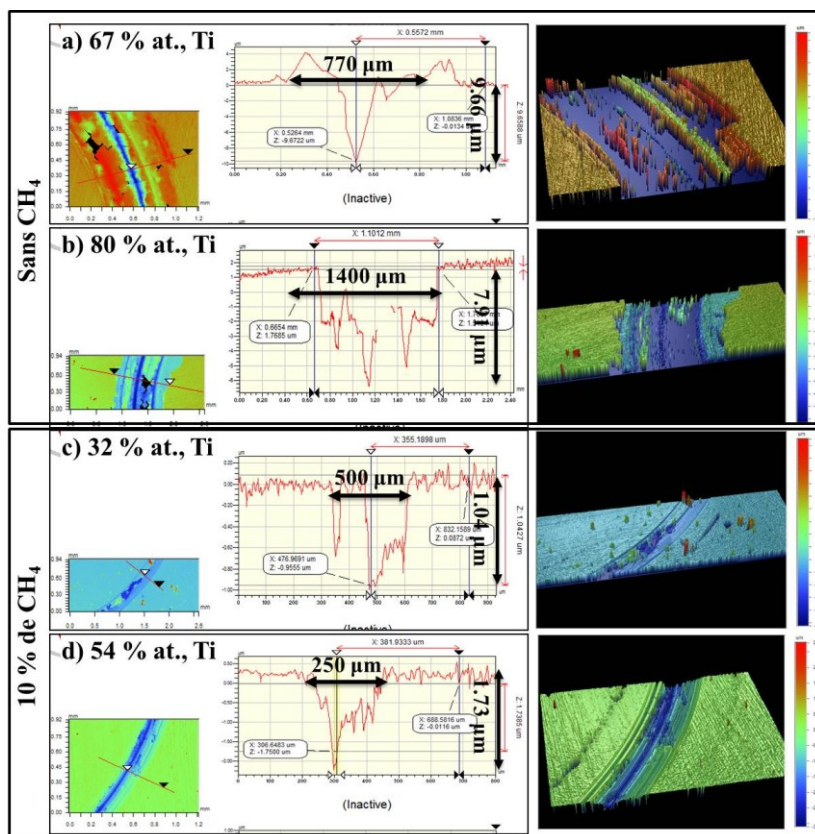


Figure 96. Images en 2D et 3D par profilométrie optique des traces d'usure des films (obtenus sur acier XC100) de a) Ti(67 % at.)-W-C, b) Ti(80 % at.)-W-C obtenus sans Méthane, c) Ti(32 % at.)-W-C et d) Ti(54 % at.)-W-C obtenus avec 10 % de Méthane dans le plasma

CH ₄ (%)	Ti (% at.)	Largeur (µm)		Profondeur (µm)	
		Microscope optique	MEB	Profilomètre optique	
0	67	873	960	770	9.66
	80	893	950	1400	7.91
10	32	130	140	500	1.04
	54	240	530	250	1.73

Tableau 40 . Dimensions des traces de frottement à sec des disques d'acier XC100 revêtus de Ti-W-C avec ou sans Méthane

La largeur et la profondeur des traces relatives aux films de Ti(32 % at.)-W-C et de Ti(54 % at.)-W-C enrichis en Carbone sont beaucoup plus faibles comparées à celles des films de Ti(67 % at.)-W-C et Ti(80 % at.)-W-C, et ce quelle que soit la technique de mesure employée. Ceci confirme bien leur meilleure résistance à l'usure lors du frottement à sec contre de l'acier 100Cr6. Le film qui semble être le plus résistant au frottement à sec semble à nouveau être celui contenant 54 % at., de Ti si l'on calcule le volume moyen d'usure obtenu le long d'une section des traces d'usure par profilométrie optique (largeur $\times$ profondeur : 520 μm^2 pour le film contenant 32 % at., de Ti et 432.5 μm^2 pour le film contenant 54 % at., de Ti). Ceci confirmerait le fait que le film à 54 % at. de Ti soit un peu plus dur que celui ne contenant que 32 % at., de Ti et qu'il présente les meilleures propriétés mécaniques et tribologiques.

Les images optiques des traces d'usure des billes en 100Cr6 utilisées pour réaliser les essais de frottement contre les films de Ti-W-C sont présentées sur la **Figure 97**. Les diamètres des traces sur les billes (en moyenne de l'ordre de 1110 μm) en contact avec les films de Ti(67 % at.)-W-C (**Figure 97.a**) et de Ti(80 % at.)-W-C (**Figure 97.b**) non enrichis en Carbone sont les plus importants. En revanche, grâce à l'enrichissement de ces films en Carbone, ce diamètre des traces d'usure des billes en 100Cr6 (en moyenne de l'ordre de 495 μm) a été réduit de plus de 50 % (**Figure 97(c) et Figure 97(d)**). Ces résultats confirment à nouveau l'amélioration du frottement des films de Ti-W-C par leur enrichissement en Carbone. Par ailleurs, si la couche contenant 32 % at., de Ti est bien un peu moins dure que celle qui en contient 54 % at., il est normal d'obtenir un diamètre d'usure de la bille en contact avec cette couche plus grand (540 au lieu de 450 μm) d'où une usure de la bille plus importante (**Figure 97.c**) et une trace d'usure de cette couche plus large (**Figure 96.c**). Grâce à ces mesures, le volume d'usure des billes a été calculé (**Tableau 41**).

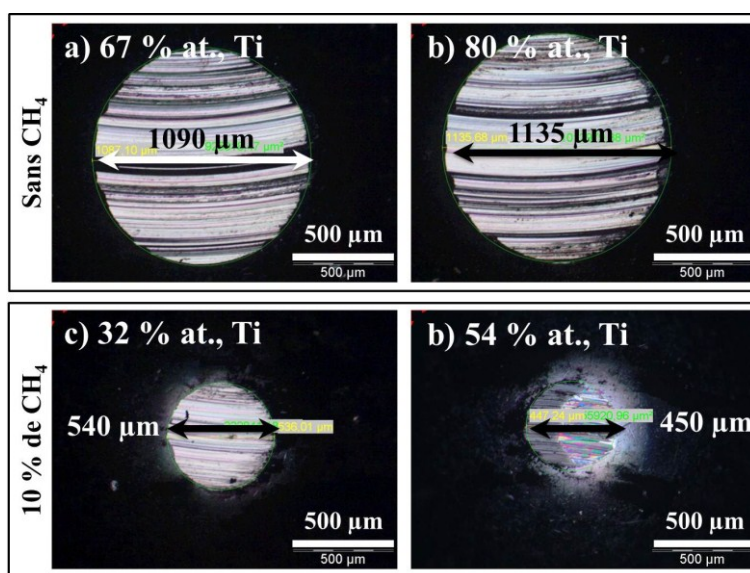


Figure 97. Imageries par microscope optique des traces de frottement par tribomètre rotatif au niveau des surfaces des billes de 100Cr6 en contact avec les films (obtenus sur acier XC100) de a) Ti(67 % at.)-W-C, b) Ti(80 % at.)-W-C obtenus sans Méthane, c) Ti(32 % at.)-W-C et d) Ti(54 % at.)-W-C obtenus avec 10 % de Méthane dans le plasma

CH ₄ (%)	Matériau	d _{trace} (mm)	R _{bille} (mm)	h _{trace} (mm)	V _{bille} ($\times 10^{-3}$ mm ³)
0	XC100	1400	3000	82.81	64.04
	Ti(67 % at.)-W-C	1090		49.92	23.36
	Ti(80 % at.)-W-C	1135		54.17	27.48
10	Ti(32 % at.)-W-C	540		12.17	1.40
	Ti(54 % at.)-W-C	450		8.45	0.67

Tableau 41. Dimensions des traces de frottement à sec des billes en 100Cr6 en contact avec les films de Ti-W-C obtenus sur acier XC100 avec ou sans Méthane

La **Figure 98** représente l'évolution du volume d'usure des billes en fonction de la teneur en Titane dans les films de Ti-W-C obtenus avec ou sans Méthane dans le plasma. Le volume d'usure de la bille en contact direct avec l'acier XC100 est maximal. L'emploi des

revêtements de Ti(67 % at.)-W-C et de Ti(80 % at.)-W-C permet de réduire cette usure jusqu'à 50 %. En revanche, l'enrichissement de ces films en Carbone permet de réduire cette usure jusqu'à 90 %. Nous confirmons ici le fait que la couche contenant 32 % at., de Ti use davantage la bille de 100Cr6 que celle en contenant 54 % at., de Ti.

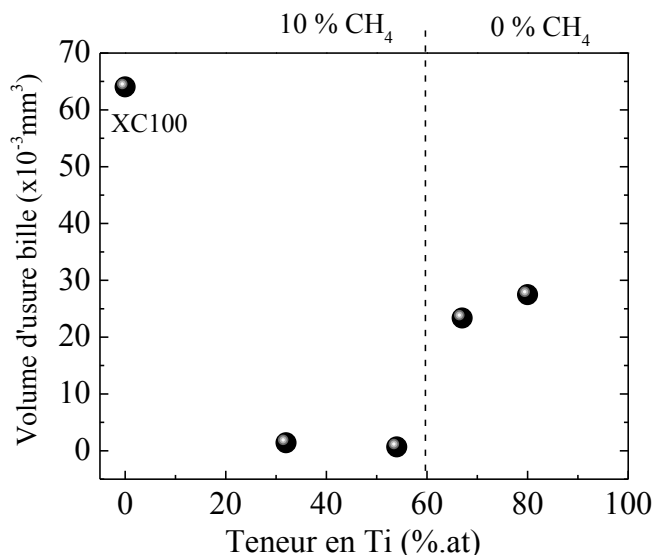


Figure 98. Évolution du volume d'usure des billes de 100Cr6 en contact lors des tests de frottement à sec avec des aciers en XC100 revêtus de Ti-W-C avec ou sans Méthane

Nous pouvons conclure à nouveau que l'addition du Titane dans les films de Ti-W-C permet d'améliorer leur frottement contre des billes en acier 100Cr6 et que l'enrichissement en Carbone le permet encore plus en réduisant de façon très significative non seulement l'usure des billes mais aussi l'usure des couches elles-mêmes. Par ailleurs, la couche optimale de Ti-W-C (présentant les meilleures propriétés physico-chimiques, mécaniques, structurales et tribologiques) semble être celle obtenue avec 10 % de Méthane dans le plasma et contenant 54 % at., de Ti.

Enfin, les résultats précédents nous ont permis de vérifier l'hypothèse que nous avons faite auparavant, à savoir que les couches obtenues dans un plasma Argon + Méthane ont des propriétés mécaniques et tribologiques bien meilleures que celles des couches obtenues seulement dans un plasma d'Argon.

Synthèse partielle

Le but était ici d'obtenir des films de Ti-W-C présentant de meilleures propriétés en comparaison aux films élaborés lors des essais préliminaires et d'identifier l'effet de l'enrichissement en Carbone de ces films.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons déposé deux films de Ti-W-C dans un plasma purement constitué dans un premier temps d'Argon puis, d'Argon et de CH₄. Les propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques de ces films ont été étudiées par diverses techniques.

Pour rappel, les deux films de Ti-W-C obtenus dans un plasma purement constitué d'Argon ont une meilleure adhérence que les films obtenus lors des essais préliminaires. Ils présentent des états de contraintes élevés en compression ou faibles en tension. Leur coefficient de frottement contre de l'acier 100Cr6 est d'environ 0.63 et leurs traces d'usure respectives sont très larges, preuve de leur faible résistance à l'usure lors des tests en frottement à sec.

La reproduction de ces mêmes films mais cette fois-ci dans un plasma constitué de 10 % de Méthane et 90 % d'Argon permet de les enrichir en Carbone d'un facteur allant de 3 à 4. Cet enrichissement en Carbone conduit à un grossissement de la taille des grains, à l'amélioration de l'adhérence, à la diminution du coefficient de frottement de 50 % et à l'amélioration de la résistance à l'usure lors du frottement à sec des films obtenus (**Tableau 42**).

Caractéristiques	Ti-W-C	
	0 % CH ₄	10 % CH ₄
Taille des grains (nm)	10 - 150	50 - 250
Adhérence	+	++
Contraintes résiduelles (GPa)	-7.6 à 0	-3.2 à - 2.2
Dureté (GPa)	*	17.5
Module d'Young (GPa)	*	190
Coefficient de frottement	0.63	0.30 – 0.40
Largeur des traces de frottement (μm)	950	130 - 240
Profondeur des traces de frottement (μm)	8 - 9	1 - 2
Réduction de l'usure des billes en 100Cr6 (%)	50	98

Tableau 42. Synthèse de l'effet de l'enrichissement en Carbone des films de Ti-W-C
(Faible amélioration +, forte amélioration ++)

Nous avons alors démontré que l'addition du Titane et l'enrichissement en Carbone des films de WC améliorent leurs propriétés mécaniques et leur résistance au frottement à sec contre de l'acier 100Cr6.

Il est indéniable que pour de futures applications mécaniques, notamment sur des outils de coupe, nous privilégierons le dépôt de Ti-W-C obtenu avec 10 % de Méthane et contenant 54 % at., de Ti. En effet, lors de l'usinage de l'épinière noire en industrie (voir pages 161 et 165), une couche de Ti-W-C de 4.12 μm d'épaisseur obtenue dans un plasma d'Argon pur, à 0.4 Pa et contenant 72 % at., de Ti, 16 % at., de C et 12 % at., de W ($U_{Ti} = -800$ V et $U_{WC} = -600$ V) a permis d'améliorer la durée de service de l'outil de 77 % et ce dans des conditions extrêmes de coupe. Nous pouvons donc espérer obtenir des résultats identiques voire même meilleurs avec la couche optimisée de Ti-W-C (avec une sous-couche d'accrochage de Ti pur d'environ 150 nm) contenant 54 % at., de Ti, 10 % at. de W, enrichie en Carbone (jusqu'à 33 % at.) ($U_{Ti} = -800$ V et $U_{WC} = -400$ V) et obtenue à 0.8 Pa dans un plasma constitué de 90 % Ar + 10 % CH₄.

Comme nous avons obtenu de bien meilleures propriétés mécaniques et tribologiques des couches de WC en leur ajoutant du Ti et en les enrichissant en C, il nous a semblé intéressant de poursuivre sur cette voie mais cette fois-ci en étudiant l'effet de l'addition d'Azote dans les revêtements de Ti-W-C.

IV.2. Elaboration et caractérisation des revêtements Ti-W-C-N

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser aux films de Ti-W-C-N car ces films ont été peu étudiés jusqu'à présent dans la littérature. La combinaison du Titane, du Tungstène du Carbone et de l'Azote peut donner naissance à un revêtement quaternaire de Ti-W-C-N avec des propriétés intéressantes voire meilleures que les films de W-C et W-C-N en vue de leur application en usinage (bois et métal).

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons dans un premier temps, déposé des films de Ti-W-C-N par pulvérisation dual magnétron sur des substrats de Silicium et en acier XC100 dans un plasma constitué uniquement d'Argon et d'Azote. Les propriétés physico-chimiques et mécaniques et le comportement tribologique de ces films ont été systématiquement étudiés en utilisant diverses techniques de caractérisation.

Suite à ces essais préliminaires, les conditions optimales d'obtention des couches de Ti-W-C-N dans un mélange Ar + N₂ ont été définies. Les nouveaux films ont, dans un second temps, été reproduits mais cette fois-ci dans un plasma constitué de 10 % de Méthane dans le but de les enrichir en Carbone et d'améliorer leurs propriétés intrinsèques, notamment leur résistance à l'usure lors du frottement à sec.

IV.2.1. Influence de la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane

Dans un premier temps, nous présentons l'influence de la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane sur les propriétés des films de Ti-W-C-N. Pour cela, nous avons fixé la tension appliquée à la cible de WC à -900 V et nous avons fait varier celle du Titane entre -320 et -900 V (**Tableau 43**). La pression de travail a été fixée à 1 Pa, le ratio des gaz Argon et Azote à 40/60 et la durée du dépôt à 240 min pour tous ces films et sans sous-couche d'accrochage.

U _{Ti} (-V)	U _{WC} (-V)	Temps (mn)
320	900	240
500		
700		
900		

Tableau 43. Conditions de dépôts des films de Ti-W-C-N

IV.2.1.A. Propriétés physico-chimiques et microstructurales

La quantification des éléments de Ti, W, C, N, O et Co présents dans les revêtements de Ti-W-C-N a été réalisée par EDS-WDS (**Figure 99**). Nous détectons la présence des raies L et K du Titane (à 0.5, 4.5 et 4.8 keV), des raies M_α et M_β du Tungstène (à 1.4, 1.7 et 2 keV), de la raie K du Carbone (à 0.28 keV) et de la raie K_α de l'Azote (à 0.3924 keV). Etant donné les positions des raies relatives à l'Azote, au Titane et au Carbone, nous estimons l'incertitude sur les teneurs de ces éléments à 10 %, ce qui n'est pas négligeable.

Le **Tableau 44** résume les teneurs en pourcentages atomiques du Titane, du Tungstène, du Carbone et de l'Azote présents dans les films de Ti-W-C-N en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane. Nous détectons une contamination en Oxygène d'environ 3 % at., et 7 % at., de Cobalt provenant de la cible de WC.

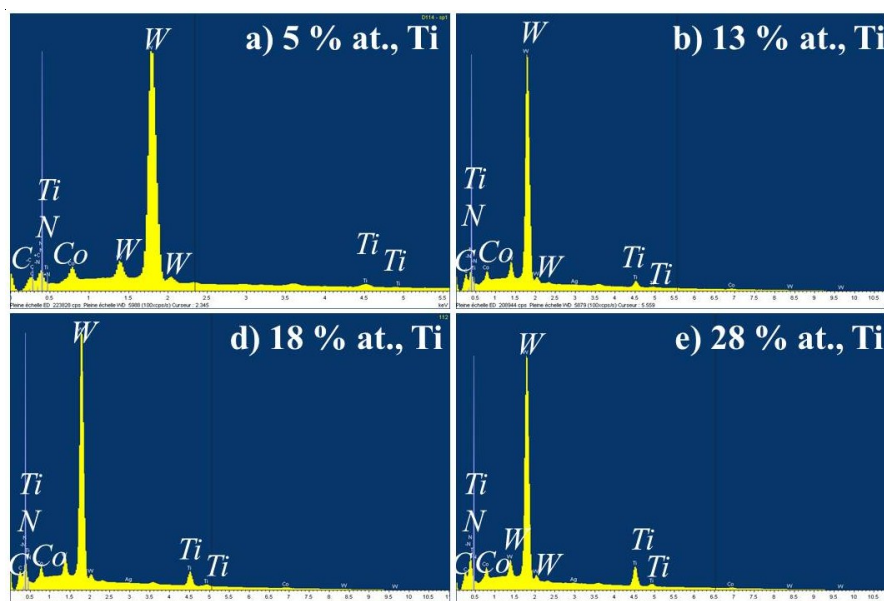


Figure 99. Spectres par EDS-WDS (à 10 kV) des films de a) Ti(5 % at.)-W-C-N, b) Ti(13 % at.)-W-C-N, c) Ti(18 % at.)-W-C-N et d) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sur Si

U_{Ti} (-V)	Ti (% at.)	W (% at.)	C (% at.)	N (% at.)	W/Ti	C/Ti	C/W	C/(W+Ti)	N/Ti	N/W	N/(W+Ti)	N/C
0	0	29	21	40	-	-	0.7	0.7	-	1.4	1.4	1.9
320	5	19	11	62	3.8	2.2	0.6	0.5	12.4	3.3	2.6	5.6
500	18	16	13	60	0.9	0.7	0.8	0.4	3.3	3.8	1.8	4.6
700	13	14	9	64	1.1	0.7	0.6	0.3	4.9	4.6	2.4	7.1
900	28	18	15	36	0.6	0.5	0.8	0.3	1.3	2.0	0.8	2.4

Tableau 44. Teneurs et ratios des éléments de Ti, W, C et N (à 10 kV) en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Ti

La **Figure 100** représente l'évolution des teneurs en Ti, W, C et N avec la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane.

La teneur en Titane croît pour atteindre 28 % at., à une tension d'auto-polarisation de la cible de Titane de -900 V et ce à cause de l'augmentation de son rendement de pulvérisation. En revanche, avec la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane, les teneurs en Tungstène et en Carbone diminuent.

En outre, la teneur en Azote dans ces films augmente de 40 % at., dans le film de W-C-N pour atteindre 64 % at., pour les tensions d'auto-polarisation de la cible de Titane de -320, -500 et -700 V. Cependant, le taux d'Azote diminue d'environ 50 % à -900V probablement à cause du phénomène de nitruration des cibles de Titane et de WC.

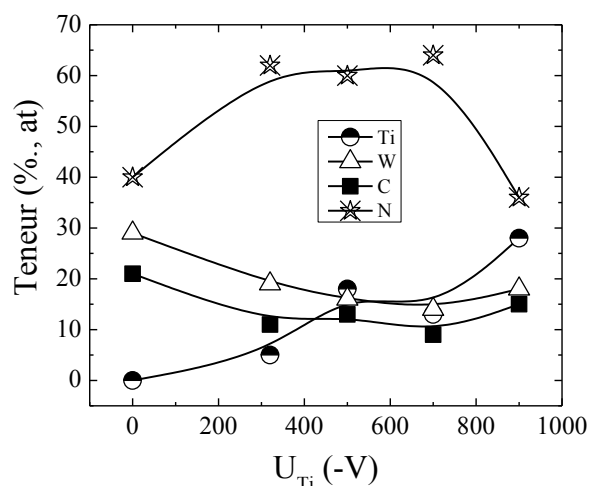


Figure 100. Composition chimique des films de Ti-W-C-N en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Ti

La **Figure 101** représente l'évolution des ratios des teneurs des éléments de Ti, W, C et N en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane.

Le ratio C/W est de 0.9 et celui de N/W est de 1.4 pour le film de W-C-N. Pour les films de Ti-W-C-N, les ratios W/Ti, C/Ti, N/Ti, C/(W+Ti) et N/(W+Ti) diminuent lorsque la tension d'auto-polarisation du Ti augmente, car les couches s'enrichissent en Ti au détriment des autres éléments. En revanche, le ratio C/W reste inchangé autour de 0.6 ± 0.1 , car sa valeur ne dépend pas de la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane mais que de la composition et de la tension d'auto-polarisation de la cible de WC qui restent inchangées durant le dépôt. Le ratio N/W fluctue légèrement avec la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane. Le phénomène de nitruration des cibles à hautes tensions peut être à l'origine de la diminution de la teneur en Azote dans les films.

Enfin, pour le film de W-C-N, le ratio N/C vaut 1.7. Ce ratio augmente ensuite avec la tension appliquée à la cible de Ti pour atteindre un maximum à -700 V, puis diminue pour une tension de -900 V probablement à nouveau, à cause de la nitruration des cibles.

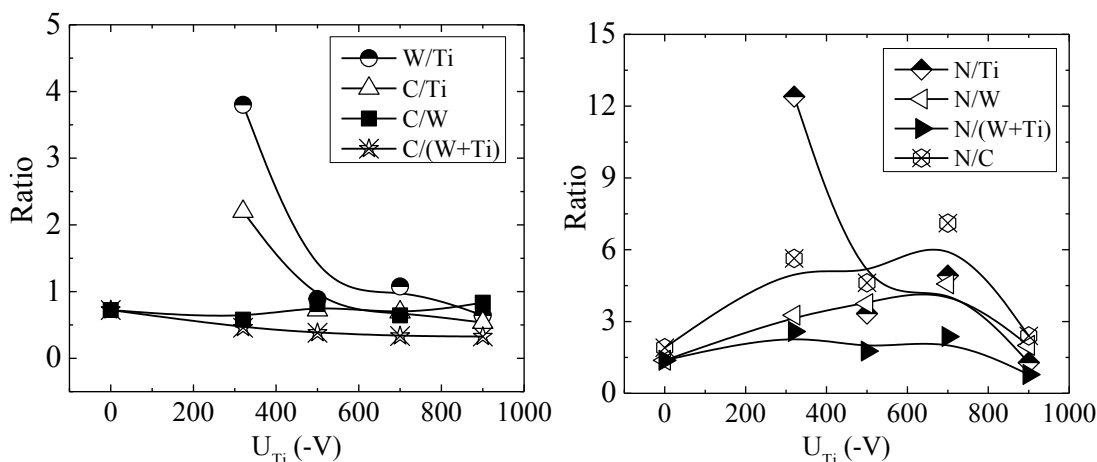


Figure 101. Ratios des éléments constituant les films de Ti-W-C-N en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Ti

Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution de la microstructure de ces films avec la teneur en Titane en l'observant par MEB (**Figure 102**).

Les surfaces des films de W-C-N et de Ti (5 % at.)W-C-N (**Figure 102.a**) sont lisses et constituées de grains très fins (quelques nanomètres de diamètre) semblables à la microstructure du film de WC observée précédemment.

L'addition du Titane permet d'augmenter la taille des grains de quelques dizaines de nanomètres (**Figure 102.b**) à quelques centaines de nanomètres (**Figure 102.c** et **Figure 102.d**). La structure de ces films est de type colonnaire dont les nodules sont arrondis sous forme de têtes de « chou-fleur » orientés aléatoirement. L'incorporation des atomes de Titane, dont la taille est importante comparée à celle du Tungstène (**Tableau 2**) conduit à un changement de la morphologie des grains constituant les films de Ti-W-C-N. Cette morphologie est semblable à celle des films de Ti-W-C : les grains constituant ce revêtement sont de formes sphériques de type têtes de « chou-fleur » et sa microstructure est de type « **zone II** » selon le diagramme de Mahieu [115]. La forme sphérique des grains à partir de 13 % at., de Titane dans les films de Ti-W-C-N est le résultat direct de la domination de l'énergie de surface sur l'énergie de déformation (Pelleg *et al.*, [135] et Valvoda *et al.*, [136]). Ainsi, l'incorporation de l'Azote en plus du Carbone ne conduit pas à un changement de la structure des films de Ti-W-C-N car la taille des atomes d'Azote (0.073 nm) est similaire à celle des atomes de Carbone (0.076 nm, **Tableau 2**).

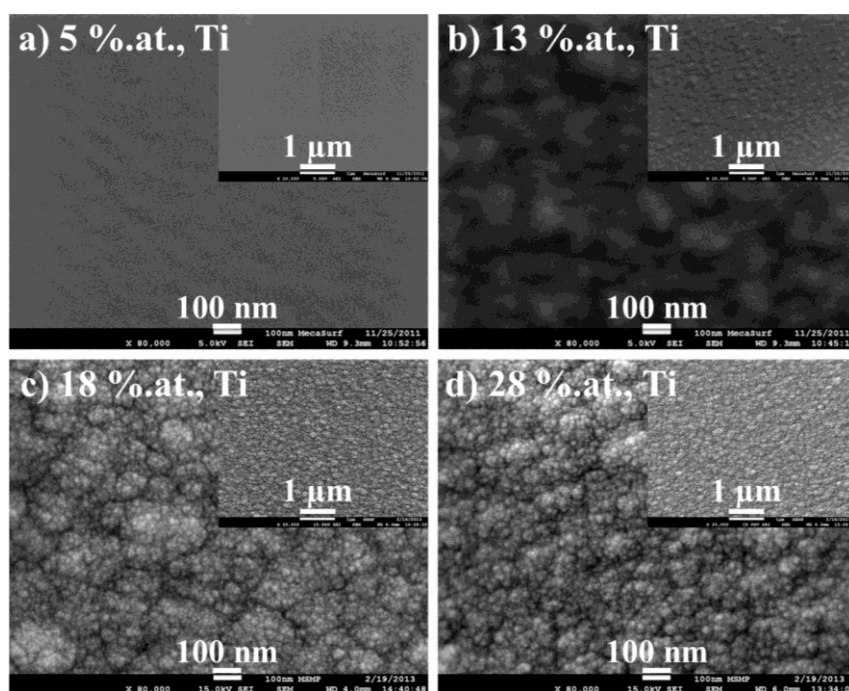


Figure 102. Images MEB ($\times 20\,000$, $\times 80\,000$) de la surface des films de a) Ti(5 % at.)-W-C-N, b) Ti(13 % at.)-W-C-N, c) Ti(18 % at.)-W-C-N et d) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sur Si

La **Figure 103** représente les diffractogrammes de rayons X rasants des films de Ti-W-C-N en fonction de la teneur en Titane. Nous détectons la présence de deux pics larges à 36 et 42°. Ces pics se trouvent à des positions de diffraction proches de celles relatives aux phases

ternaires Ti-W-C (100) et (200) [103,155]. Lorsque la teneur en Titane augmente dans les couches, leur cristallinité devient meilleure. En effet, le pic de diffraction se trouvant à 36° devient plus étroit et l'intensité du pic se trouvant à 42° augmente. La mauvaise cristallinité de la couche ne contenant que 5 % at., de Ti, peut être expliquée par sa grande densité et des grains très fins, à la limite de la détection en DRX. Le changement de structure de nos couches permet d'avoir une meilleure cristallinité dès 13 % at., de Ti.

Comparés aux films de Ti-W-C, nous constatons que l'addition de l'Azote conduit à la déformation de la maille cristalline de ce revêtement provoquant la translation des pics de diffraction des phases (100) et (200) vers les plus grands angles donc des distances interréticulaires plus faibles. Ceci peut révéler des contraintes en compression dans les films. Ces pics ne correspondent pas aux phases de TiN, TiC, WN, ou encore WC ce qui laisse supposer que les films seraient des solutions solides de (Ti, W) (C, N) avec les atomes de Ti en substitution et les atomes d'Azote en insertion dans la maille de WC.

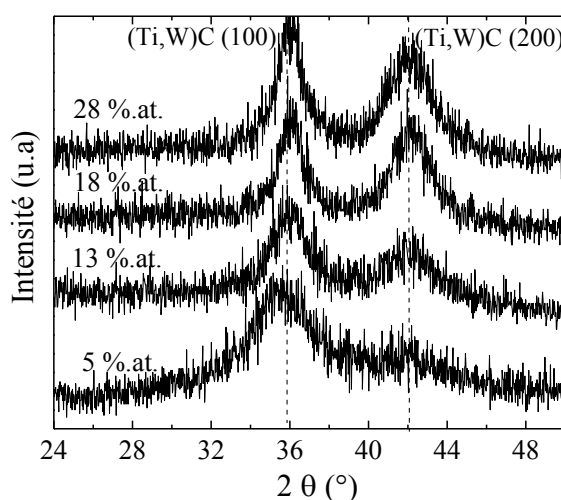


Figure 103. Diffractogrammes de rayons X des films de Ti-W-C-N obtenus sur Si en fonction de la teneur en Ti

IV.2.1.B. Propriétés mécaniques et comportement tribologique

L'adhérence des films de Ti-W-C-N a été qualifiée par essai Daimler (avec une charge de 1860 N). La **Figure 104** représente les images par microscope optique des empreintes obtenues sur la surface des films contenant 13 et 28 % at., de Titane.

Ces empreintes montrent que l'adhérence de ces films est plutôt médiocre et similaire à celle des films de Ti-W-C (**Figure 82**). Nous constatons l'écaillage important au niveau des bords des différentes empreintes accompagné de fissurations.

Au centre des empreintes, les parties résiduelles de ces films sont fissurées. L'endommagement du film contenant 28 % at., de Titane est moins important que celui du film n'en contenant que 13. Ceci peut provenir de la différence de structure de ces deux couches (**Figure 102(b)** et (**Figure 102(d)**) mais aussi du fait que la couche contenant 28 % at., de Ti soit mieux cristallisée que celle n'en contenant que 13 (**Figure 103**).

Les propriétés de la couche contenant le taux maximal de Ti doivent être meilleures que celles des autres couches, grâce au fait que ce revêtement contient davantage de C (élément améliorant de façon significative les propriétés des couches), que d'Azote (ratio N/C de 2.4 pour 28 % at., de Ti contre 7.4 dans la couche contenant 13 % at., de Ti). Ceci reste à vérifier ultérieurement.

L'endommagement par écaillage des films peut être en partie lié à l'absence d'une interface de bonne qualité et qui pourrait contribuer à une bonne adhésion des atomes de Titane, de Tungstène, de Carbone et d'Azote à la surface du substrat en acier. C'est pourquoi une sous-couche d'accrochage en Titane pur sera réalisée lors de l'étude des dépôts optimaux.

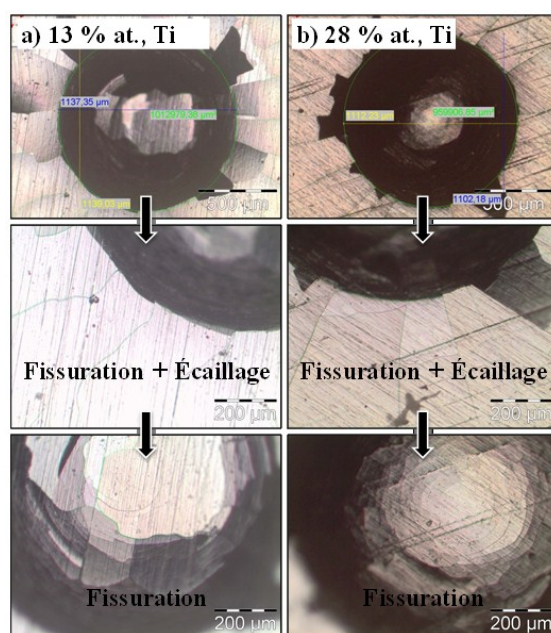


Figure 104. Images par microscopie optique ($\times 500$, $\times 200$) de la surface des films de a) Ti(13 % at.)-W-C-N et b) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sur acier XC100

Le comportement tribologique de ces films a été étudié par tribomètre rotatif dans les mêmes conditions que celles utilisées pour tester les films de Ti-W-C (voir le **Tableau 12**). La distance totale de frottement est de 300 m.

La **Figure 105** représente le coefficient de frottement de ces revêtements en fonction de la teneur en Titane qui évolue selon les intervalles de cycles suivants:

- ✚ de 0 à 3000 cycles : le coefficient de frottement des films de Ti-W-C-N contenant 5 et 13 % at. de Titane est le plus important (0.78) en comparaison avec les autres films. Le coefficient de frottement de ces derniers est respectivement de 0.65 à 18 % at., de Titane et de 0.63 à 28 % at., de Titane,

- ✚ Au-delà de 3000 cycles : les coefficients de frottement de tous les films tendent vers 0.6, valeur qui représente le coefficient de frottement relatif au substrat d'acier XC100.

Le coefficient de frottement des films de Ti-W-C-N est similaire à celui des films de Ti-W-C sans différence notable pouvant se produire par l'addition de l'Azote dans ces films.

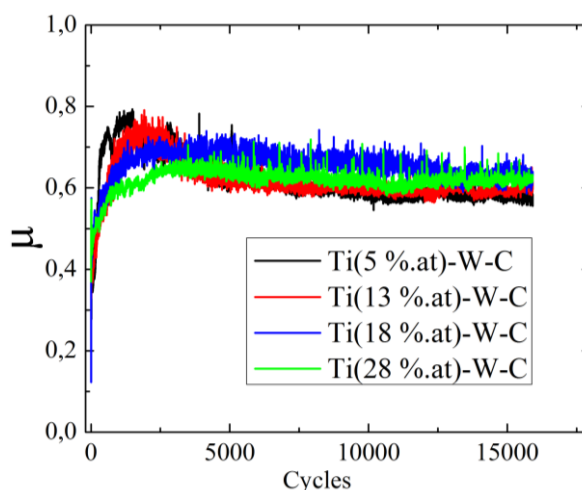


Figure 105. Coefficient de frottement des disques d'acier XC100 revêtus de Ti(5 % at.)-W-C-N, Ti(13 % at.)-W-C-N, Ti(18 % at.)-W-C-N et de Ti(28 % at.)-W-C-N

Nous pouvons alors conclure que l'augmentation brusque du coefficient de frottement des couches de Ti-W-C-N provient de l'endommagement subi par les couches lors du contact par frottement avec les billes en acier. Après quelques milliers de cycles, les revêtements se décolle de leurs substrats et le frottement devient du type bille-acier XC100 d'où un coefficient de frottement du système couche/bille similaire à celui de l'acier XC100.

Dans le but de vérifier la délamination des couches, les traces de frottement de ces films ont été observées par microscope optique, MEB et analysées par EDS-WDS (**Figure 106**). Nous constatons l'endommagement et la délamination quasi-totale de tous les films de Ti-W-C-N dans et aux bords des traces de frottement car nous ne détectons que la présence du fer relatif au substrat d'acier XC100 et de l'Oxygène au niveau de ces zones d'endommagement, preuve de leur oxydation.

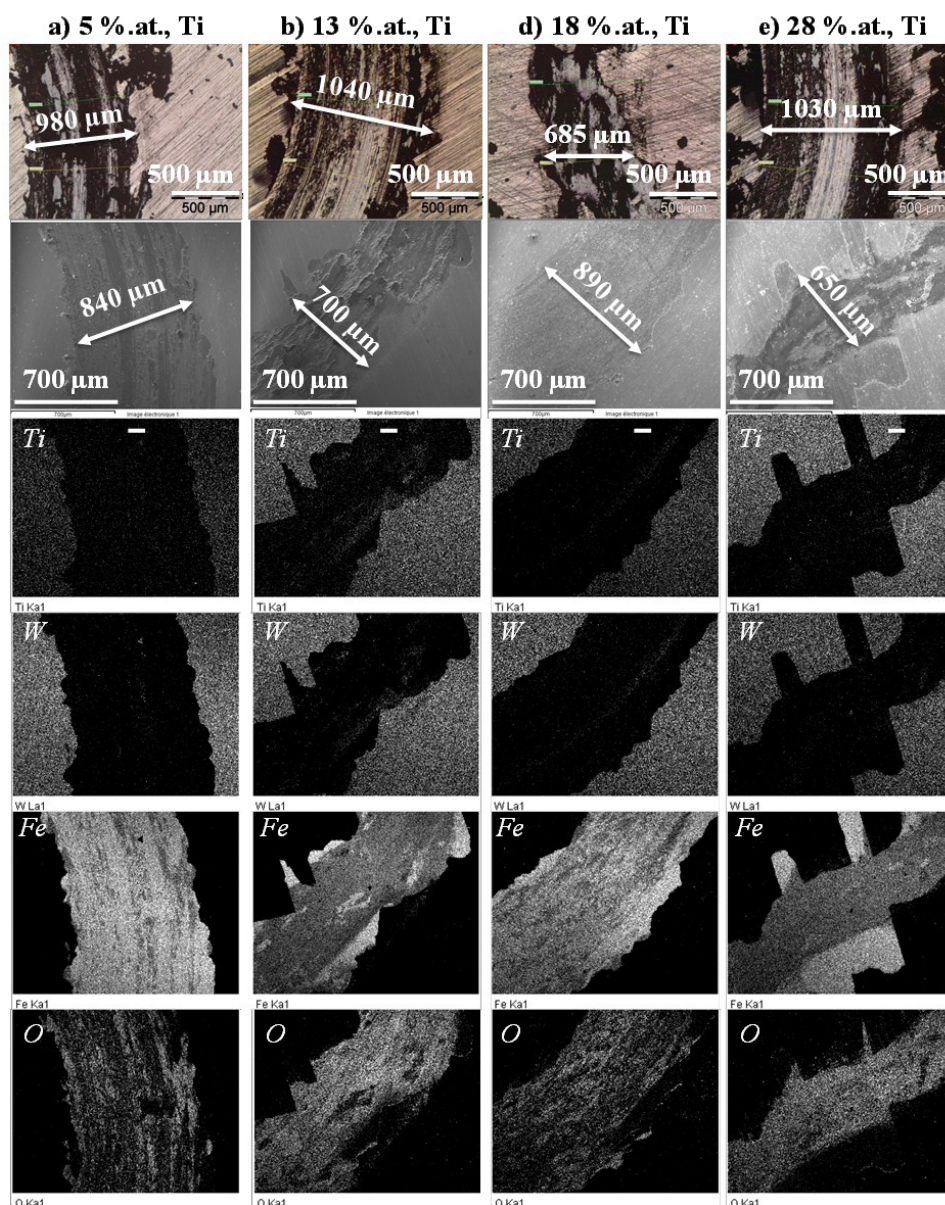


Figure 106. Images par microscope optique ($\times 5$), images MEB et cartographies X des traces de frottement au niveau des surfaces des films de a) Ti(5 % at.)-W-C-N, b) Ti(13 % at.)-W-C-N, c) Ti(18 % at.)-W-C-N et d) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sur acier XC100

Ces traces ont également été analysées par profilomètre optique dans le but de déterminer leurs dimensions respectives (**Figure 107**) et de les comparer à celles obtenues par microscope optique et MEB. Nous vérifions bien l'écaillage de tous les films de Ti-W-C-N dans et aux bords des traces de frottement. Le **Tableau 45** regroupe les dimensions de ces traces de frottement obtenues par microscope optique, MEB et profilomètre optique. Nous constatons que les dimensions des traces varient d'un revêtement à l'autre. Des saillies sont détectées sur chaque trace ce qui prouve que les couches sont encore présentes localement dans certaines zones. Ces observations sont visibles sur les images obtenues en profilométrie 3D. Etant donné que les traces de frottement ne sont pas uniformes, il a été difficile de calculer le volume d'usure de ces traces. Des constatations similaires ont été faites dans le cas des films de Ti-W-C.

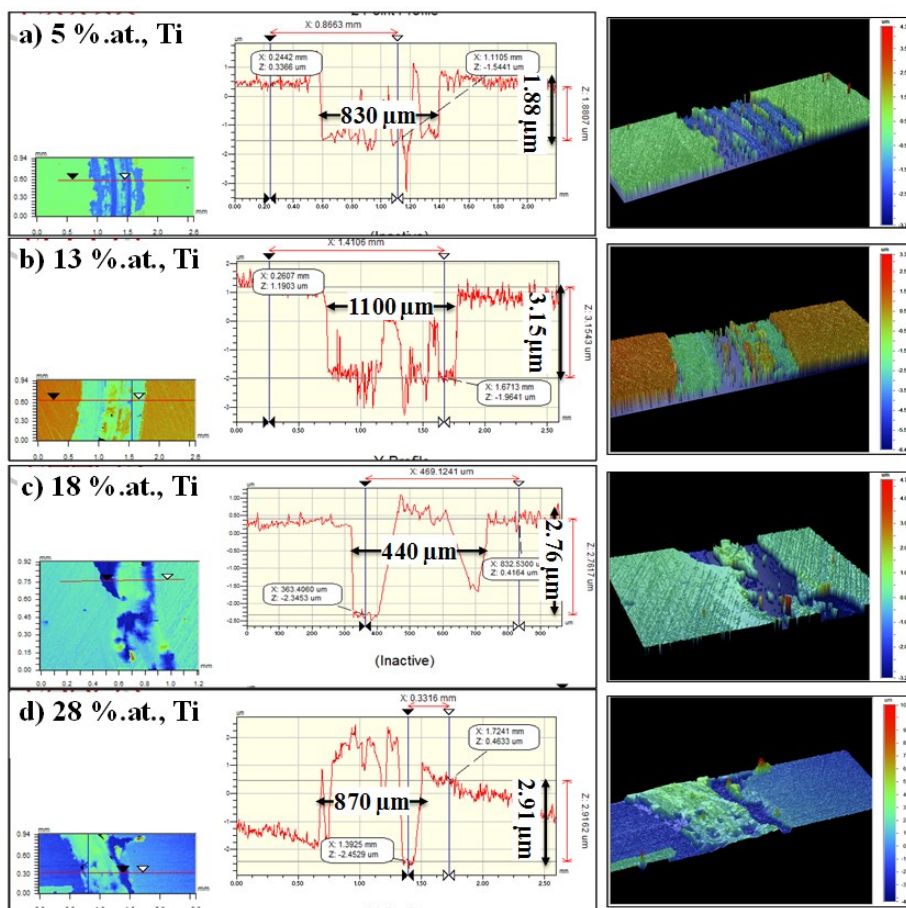


Figure 107. Images en 2D et 3D par profilométrie optique des traces d'usure des films de a) Ti(5 % at.)-W-C-N, b) Ti(13 % at.)-W-C-N, c) Ti(18 % at.)-W-C-N et d) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sur acier XC100

Mesure	Microscope optique	MEB	Profilomètre optique	
Ti (% at.)	Largeur (μm)			Profondeur (μm)
5	980	840	830	1.88
13	1040	700	1100	3.15
18	685	890	440	2.76
28	1030	650	870	2.91

Tableau 45. Dimensions des traces de frottement à sec des disques d'acier XC100 revêtus de Ti-W-C-N

Les diamètres des traces de frottement des billes en contact avec les films de Ti (5 % at.)-W-C-N (**Figure 108.a**) et Ti-(13 % at.)-W-C-N (**Figure 108.b**) sont moins importants que ceux relatifs aux films contenant 18 et 28 % at., de Titane (**Figure 108(c)** et **Figure 108(d)**) ce qui prouve que la résistance à l'usure par frottement ne s'est pas améliorée avec l'addition de Titane. Nous ne vérifions donc pas ici le fait que la couche contenant le plus de C (celle avec 28 % at., de Ti) est la plus résistante, l'ajout d'Azote doit diminuer l'apport du Carbone généralement observé dans ce type de couche.

En revanche, ces diamètres mesurés restent moins importants que celui de la bille en acier XC100 non revêtue (1400 μm de diamètre) et proches des diamètres des billes en contact avec les revêtements de Ti-W-C. À partir de ces mesures, le volume d'usure de chaque bille a été calculé (**Tableau 46**).

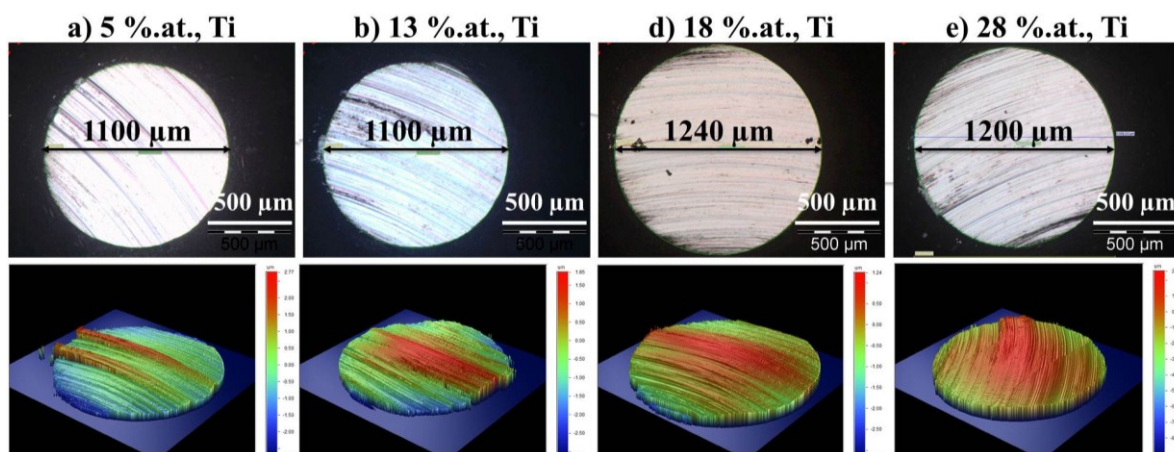


Figure 108. Imageries par microscope optique et profilomètre optique des traces de frottement par tribomètre rotatif au niveau des surfaces des billes en contact avec les films de a) Ti(5 % at.)-W-C-N, b) Ti(13 % at.)-W-C-N, c) Ti(18 % at.)-W-C-N et d) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sur acier XC100

Matériau	d_{trace} (mm)	R_{bille} (mm)	h_{trace} (mm)	$V_{\text{bille}} (\times 10^{-3} \text{ mm}^3)$
XC100 non revêtu	1400	3000	82.81	64.04
Ti(5 % at.)-W-C/XC100	1100		50.85	24.23
Ti(13 % at.)-W-C/XC100	1100		50.85	24.23
Ti(18 % at.)-W-C/XC100	1240		64.77	39.25
Ti(28 % at.)-W-C/XC100	1200		60.61	34.39

Tableau 46. Dimensions des traces de frottement à sec des billes en 100Cr6 en contact avec les films de Ti-W-C-N obtenus sur acier XC100

Le volume d'usure de la bille en contact direct avec l'acier XC100 est maximal (**Figure 109**). Revêtir cet acier avec un film de Ti-W-C-N conduit à la diminution considérable du volume d'usure des billes en frottement à sec avec ce matériau de près de 60 % et plus spécialement les films de Ti-W-C-N contenant 5 et 13 % at., de Ti.

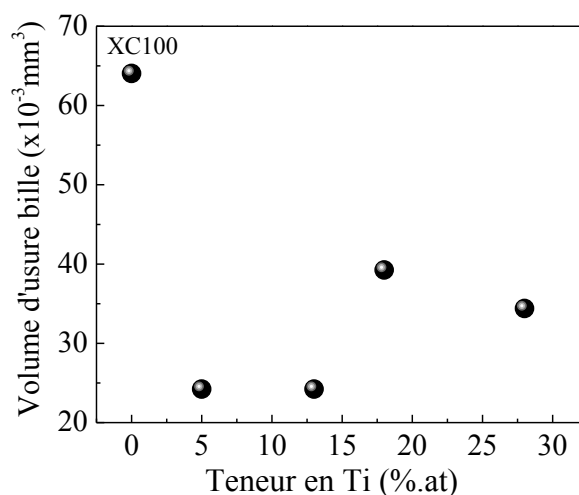


Figure 109. Évolution du volume d'usure des billes de 100Cr6 en contact lors des tests de frottement à sec avec des aciers en XC100 revêtus de Ti(5 % at.)-W-C-N, Ti(13 % at.)-W-C-N, Ti(18 % at.)-W-C-N et de Ti(28 % at.)-W-C-N

Synthèse partielle

Des films de Ti-W-C-N ont été élaborés par pulvérisation dual magnétron en faisant varier la tension d'auto-polarisation de la cible de Titane de -320 à -900 V et en fixant celle du WC à -900 V. Le but de ces travaux est d'étudier l'influence de la teneur en Titane et de l'addition de l'Azote sur les propriétés des films de Ti-W-C-N. Pour cela, diverses techniques de caractérisation physico-chimiques, microstructurales, mécaniques et tribologiques ont été employées.

Les films obtenus diffractent à des positions proches de celles des phases ternaires de Ti-W-C d'orientation (111) et (200) ce qui laisse supposer que ces films sont constitués d'une solution solide de (Ti, W) (C, N). La cristallinité des films augmente avec la teneur en Titane. La microstructure évolue de lisse à grains très fins (quelques nanomètres de diamètre) vers une microstructure à grains beaucoup plus gros (de quelques dizaines de nanomètres de diamètre) et en forme de tête de « chou-fleur ». Les films obtenus lors de ces essais préliminaires présentent une adhérence médiocre, un coefficient de frottement contre des billes en 100Cr6 compris entre 0.6 et 0.8 et s'usent totalement lors de tests de tribométrie rotative. Ce comportement est similaire à celui des films de Ti-W-C obtenus lors d'essais préliminaires.

Les dimensions des traces d'usure et le volume d'usure des billes utilisées en contact par frottement avec les films contenant une teneur en Titane de 5 et 13 % at., sont les plus faibles. À nouveau, et comparés aux films de Ti-W-C, ces essais préliminaires ne nous ont pas permis de déduire les conditions permettant d'élaborer des films qui auront une meilleure adhérence et résistance au frottement à sec. Tout comme nous l'avons fait pour les films de Ti-W-C, nous allons à présent enrichir les films « optimaux » de Ti-W-C-N avec du Carbone en introduisant du Méthane lors de leur dépôt, dans le but d'étudier une éventuelle amélioration de leurs propriétés mécaniques et résistance au frottement à sec.

IV.2.2. Choix des conditions optimales et influence de l'addition du CH₄ dans le plasma

La proportion de Carbone dans les films sera augmentée grâce à l'addition de Méthane (CH₄) dans le plasma durant le dépôt.

Dans ce qui suit, nous présentons une comparaison des propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques des dépôts « optimaux » obtenus sans ou avec 10 % de Méthane dans le plasma. Tous ces films ont été déposés avec une sous-couche d'accrochage en Titane pur déposée dans un plasma d'Argon, à une pression de 0.5 Pa, une tension d'auto-polarisation de la cible de Titane de -700 V et pendant 20 min. Le **Tableau 47** résume les conditions de dépôts réalisées. Les épaisseurs des films sont comprises entre 2 et 2.5 µm.

Série	U _{Ti} (-V)	U _{WC} (-V)	Pr (Pa)	Ar (%)	N ₂ (%)	CH ₄ (%)	t (mn)	Epaisseur (μm)
WCN	0	840	0.8	70	20	10	245	1.1
TiWCN	800	400	0.8	80		0	245	2.2
	400	800						2.4
	800	400	0.8	70		10		2.4
	400	800						2.5

Tableau 47. Conditions de dépôts des films de Ti-W-C-N optimaux

IV.2.2.A. Propriétés physico-chimiques et microstructurales

La **Figure 110** représente les spectres EDS des films de Ti-W-C-N obtenus en fonction de la teneur en Titane.

Pour tous ces films de Ti-W-C-N, nous détectons la présence des raies L et K du Titane (à 0.5, 4.5 et 4.8 keV), des raies M_{α} et M_{β} du Tungstène (à 1.4, 1.7 et 2 keV), la raie K du Carbone (à 0.28 keV) et la raie K_{α} de l'Azote (à 0.3924 keV).

Les intensités des raies relatives au Carbone dans les films déposés en présence de Méthane (**Figure 110(d)** et **Figure 110(e)**) sont plus importantes, comparées à celles des films obtenus sans Méthane (**Figure 110(b)** et **Figure 110(c)**). Ce résultat prouve l'enrichissement de ces couches en Carbone ce qui, nous l'espérons, contribuera à l'amélioration de leurs propriétés mécaniques et comportement tribologique comme dans le cas des films de Ti-W-C. Nous détectons également une contamination en Oxygène d'environ 3 % at., et toujours la présence d'environ 8 % at., de Cobalt provenant de la cible de WC.

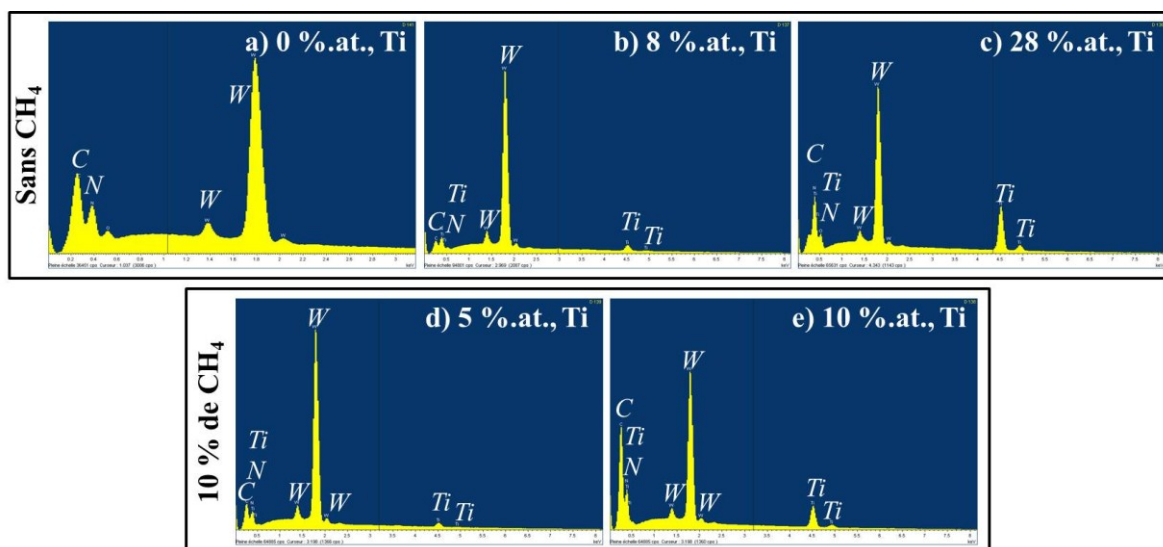


Figure 110. Spectres par EDS-WDS (à 10 kV) des films sur Si de a) W-C-N, b) Ti(8 % at.)-W-C-N et c) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sans Méthane et de d) Ti(5 % at.)-W-C-N et e) Ti(10 % at.)-W-C-N obtenus avec 10 % de Méthane dans le plasma

Le **Tableau 48** résume les teneurs en Titane, Tungstène, Carbone et Azote dans les films de Ti-W-C-N. Le film de W-C-N est constitué de 26 % at., de Tungstène, 30 % at., de Carbone et 40 % at., d'Azote.

Le film de Ti-W-C-N déposé à une tension d'auto-polarisation de la cible de Titane de -400 V sans la présence de Méthane dans le plasma est composé d'une faible quantité de Titane (8 % at.), de 29 % at., de Tungstène, de 17 % at., de Carbone et de 46 % at., d'Azote. Le même film de Ti-W-C-N obtenu en présence de Méthane conduit à l'augmentation de sa teneur en Carbone de 17 à 34 % at., preuve de l'enrichissement de ce matériau en cet élément.

Un enrichissement plus spectaculaire est obtenu pour le film de Ti-W-C-N déposé à une tension d'auto-polarisation de la cible de Titane de -800 V : la teneur en C passe de 6 à 49 % at. En plus, nous constatons la diminution d'environ 65 et 40 % des teneurs en Titane et en Azote respectivement.

Ces résultats montrent alors l'enrichissement en Carbone des films de Ti-W-C-N optimaux grâce à l'introduction de 10 % de Méthane dans le plasma.

U_{Ti} (-V)	U_{WC} (-V)	CH_4 (%)	Ti % a t.)	W (% at.)	C (% at.)	N (% at.)	W/Ti	C/Ti	C/W	C/(W+Ti)	N/Ti	N/W	N/(W+Ti)	N/C
0	840	0	0	26	30	40	-	-	1.2	1.2	-	1.5	1.5	1.3
400	900	0	8	29	17	46	3.6	3.6	0.6	0.5	5.8	1.6	1.2	2.7
		10	5	22	34	39	3.7	3.7	1.5	1.2	6.5	1.8	1.4	1.1
800	400	0	28	11	6	57	0.4	0.4	0.5	0.2	2.0	5.2	1.5	9.5
		10	10	7	49	35	0.8	0.8	7.0	3.1	3.9	5.0	2.2	0.7

Tableau 48. Teneurs et ratios des éléments de Ti, W, C et N en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Ti et de WC

La **Figure 111** représente l'évolution des ratios des teneurs des éléments de Ti, W, C et N présents dans les films de Ti-W-C-N. À nouveau comme observé dans le cas des films de Ti-W-C, les ratios W/Ti, C/Ti, C/W et C/(W+Ti) des films de Ti-W-C-N déposés en présence de Méthane dans le plasma sont plus importants que ceux relatifs aux films déposés sans CH_4 . Les ratios N/Ti et N/(W+Ti) augmentent légèrement alors que celui de N/W diminue. En revanche, le ratio N/C diminue à cause de l'augmentation de la teneur en Carbone dans les films. Ce ratio est égal à 1 pour le film de Ti-W-C-N, déposé à une tension d'auto-polarisation de la cible de Titane de -400 V et sa valeur diminue jusqu'à 0.7 à -800 V.

En conclusion, l'addition du CH_4 dans le plasma semble diminuer le taux de pulvérisation des cibles de Titane et de WC d'où la diminution des teneurs en Titane et en Tungstène dans les films, et diminue aussi la quantité d'Azote adsorbée dans les films de Ti-W-C-N. En revanche, nous confirmons l'enrichissement important de ces films en Carbone ce qui, comme pour les films de Ti-W-C, peut contribuer à une importante amélioration de leur résistance au frottement à sec.

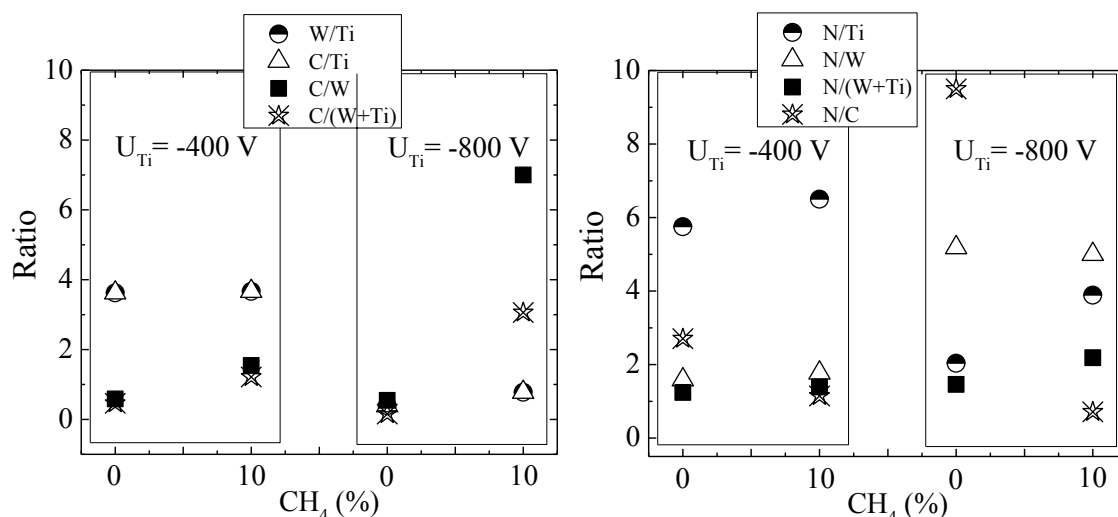


Figure 111 . Ratios des éléments constituant les films de Ti-W-C-N en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Ti et du pourcentage de Méthane dans le plasma

La microstructure de ces films a été observée par MEB (**Figure 112**). Le film de W-C-N (**Figure 112.a**) est constitué de grains orientés dont les sommets sont de forme quasi-sphérique et de diamètre variant entre 10 et 120 nm. Ce type de structure montre la prédominance de l'énergie de surface sur l'énergie de déformation de cette couche (Pelleg *et al.*, [135] et Valvoda *et al.*, [136]), mais tout en étant certainement proches l'une de l'autre. Il s'agirait donc ici plutôt d'une structure de type **zone Ic** ou **zone T** (selon Mahieu [115], **Figure 132**) avec des effets d'ombre bien visibles ainsi qu'une rugosité non négligeable de la couche.

L'addition de 8 % at. de Titane dans ce film (**Figure 112.b**) conduit à un allongement et un grossissement des grains constituant le revêtement de Ti(8 % at.)-W-C-N. L'ajout de 28 % at. de Titane dans la couche de WCN (**Figure 112.c**) conduit à un affinement de la microstructure dont les grains sont sous forme de têtes de « chou-fleur » d'une dizaine de nanomètres de diamètre et l'on assiste ici au passage d'une structure de type **zone Ic** ou **zone T** à une structure de type **zone II** (selon Mahieu [115], **Figure 132**) dans laquelle l'énergie de surface prédomine.

L'enrichissement en Carbone des films de Ti-W-C-N (**Figure 112.d** et **Figure 112.e**) conduit à un affinement encore plus important de la microstructure où des grains de taille inférieure à 10 nm sont à peine visibles. La structure colonnaire semble même disparaître pour un pourcentage atomique de Ti de 10 et ces deux couches sont alors très denses.

L'affinement observé des grains de certains films est probablement dû à leur taux élevé de Carbone qui, en plus de l'Azote, comble les vides interstitiels alors libres lors de la croissance et diminue ainsi l'énergie de surface permettant au système un état thermodynamique proche de celui de l'équilibre.

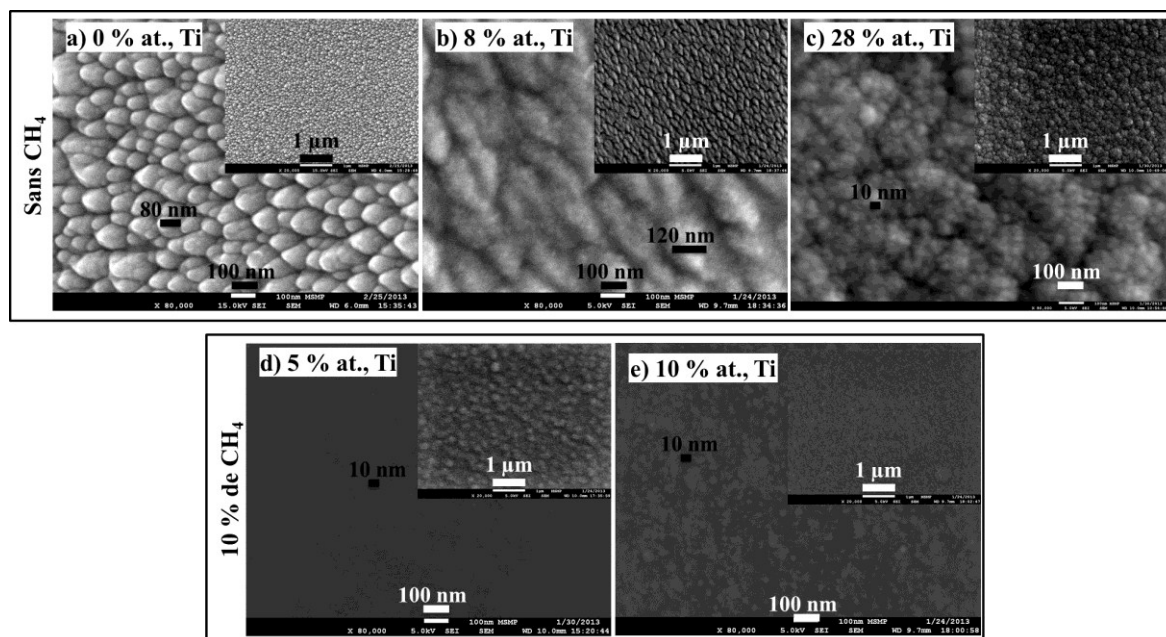


Figure 112. Images MEB ($\times 80\,000$) de la surface des films sur Si de a) W-C-N, b) Ti(8 % at.)-W-C-N et c) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sans Méthane et de d) Ti(5 % at.)-W-C-N et e) Ti(10 % at.)-W-C-N obtenus avec 10 % de Méthane dans le plasma

La **Figure 113** représente les images MEB-FEG des coupes transverses des films de W-C-N et de Ti(10 % at.)-W-C-N obtenu avec du Méthane. Nous vérifions bien ici que les microstructures des films de W-C-N et de Ti-W-C-N sont très denses, non colonnaires avec des interfaces ne présentant aucun défaut avec le substrat de Silicium. Nous notons également la présence de la sous-couche de Ti pur pour le film de Ti-W-C-N qui se révèle colonnaire et dont l'épaisseur est de l'ordre de 180 nm.

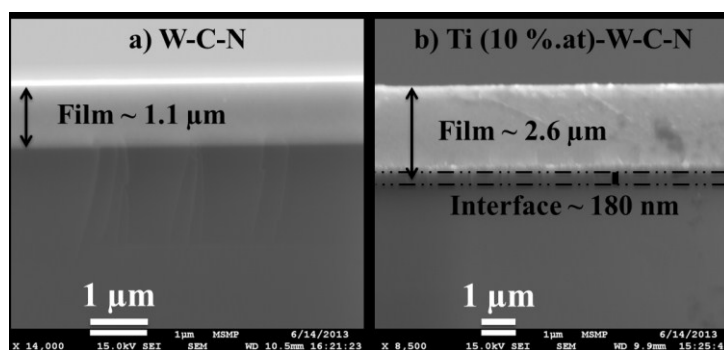


Figure 113. Images MEB des coupes transverses des films de a) W-C-N et b) Ti(10 % at.)-W-C-N obtenus sur Si

IV.2.2.B. Propriétés mécaniques et comportement tribologique

Dans ce qui suit, l'influence de l'enrichissement en Carbone sur les propriétés mécaniques et le comportement tribologique de ces films est étudiée.

L'adhérence des films a été qualifiée par essai Daimler en utilisant une charge de 1860 N. La **Figure 114** représente les images par microscope optique des traces obtenues par indentation au niveau des surfaces des disques d'acier XC100 revêtus de Ti-W-C-N.

L'adhérence du film de W-C-N (**Figure 114.a**) est mauvaise car l'écaillage du revêtement est visible au niveau des bords de la trace de frottement sur une zone importante, et ce malgré l'utilisation d'une sous-couche en Titane dans le but d'améliorer l'adhérence. En revanche, l'adhérence des films de Ti-W-C-N est très correcte car aucun endommagement ni fissure ne sont observables et ce quel que soit le film (**Figure 114**).

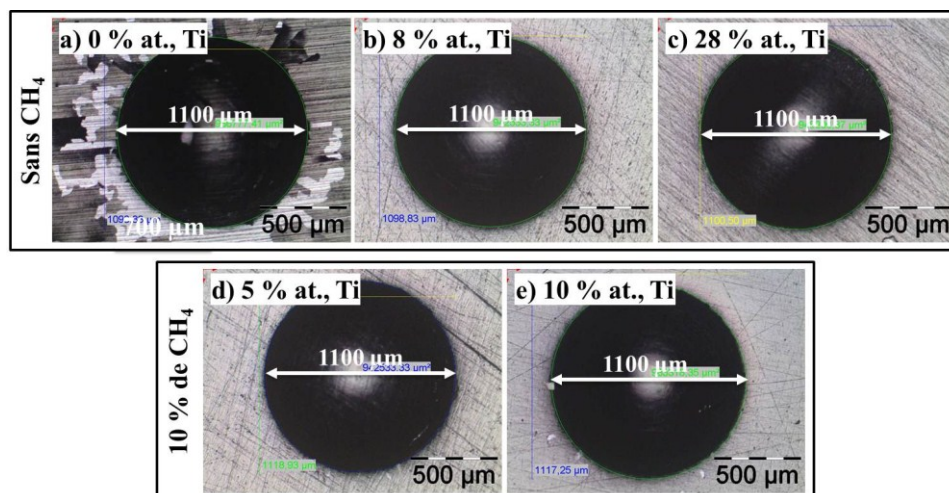


Figure 114. Imageries de surface par microscope optique ($\times 5$) des traces d'indentation des films sur acier XC100 de a) W-C-N, b) Ti(8 % at.)-W-C-N et c) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sans Méthane et de d) Ti(5 % at.)-W-C-N et e) Ti(10 % at.)-W-C-N obtenus avec 10 % de Méthane dans le plasma

Les contraintes résiduelles macroscopiques des films sont résumées dans le **Tableau 49**. La contrainte macroscopique compressive du film de W-C-N est importante (-8.7 GPa) alors que celui-ci est constitué de gros grains et est donc peu dense. Ceci peut expliquer sa fragilité lors de l'essai Daimler sous une charge de 1860 N. Par ailleurs, la microstructure de cette couche de type **zone Ic** ou **zone T** (selon Mahieu [115], **Figure 132**), laisse à penser qu'elle est à la transition entre la prédominance de l'énergie de déformation par rapport à l'énergie de surface, ce qui expliquerait qu'elle ne supporte pas de déformation plastique si c'est bien son énergie de déformation qui prédomine. Dans ce cas, et selon la nature des contraintes compressives de cette couche, nous serions plutôt enclin à lui attribuer une structure de type **zone Ic** et non **zone T** selon les résultats vu précédemment pour les films de Ti-W-C. En revanche, les contraintes compressives des films de Ti-W-C-N variant de -2.4 à -4.5 GPa, sont moins importantes que celles du film de W-C-N. De plus, ces couches sont constituées de grains très fins et sont donc très denses, dures et résistent bien sous la charge de 1860 N qui leur est appliquée.

U_{Ti} (V)	U_{WC} (V)	CH_4 (%)	Ti (% .at)	W (% .at)	C (% .at)	N (% .at)	σ (GPa)
0	840	0	0	26	30	40	-8.69
400	900	0	8	29	17	46	-4.51
		10	5	22	34	39	-3.52
800	400	0	28	11	6	57	-2.42
		10	10	7	49	35	-3.44

Tableau 49. Contraintes résiduelles des films de WCN et Ti-W-C-N déterminées par profilomètre optique

La dureté du film de Ti(10 % at.)-W-C-N est de (12.5 ± 1) GPa (**Figure 115.a**). Cette valeur est inférieure à celle du Silicium non revêtu, de (15 ± 1) GPa d'environ et nettement inférieure à la dureté du film de Ti(54 % at.)-W-C (17.5 ± 1 GPa).

Les modules d'élasticité (**Figure 115.b**) du Silicium non revêtu et revêtu de Ti(10 % at.)-W-C-N sont quasi-identiques (125 ± 10 GPa). À nouveau, cette valeur est nettement inférieure à celle du film de Ti(54 % at.)-W-C (190 ± 10 GPa).

Cette différence peut être expliquée par une perte des fortes liaisons chimiques homogènes que le Carbone établit avec le Titane et le Tungstène pour former le film de Ti-W-C dans le cas du film de Ti-W-C-N à cause de l'addition de l'Azote dans ce film. Ce dernier semble provoquer un désordre dans les liaisons chimiques du Carbone ce qui réduit la dureté du film de Ti(10 % at.)-W-C-N. Trindade et *al.*, [152] ont démontré que les matériaux à faible taille de grains (comprise entre 5 et 17 nm) sont plus durs que les matériaux à plus gros grains. En regardant la taille des grains respectifs, le film de Ti(10 % at.)-W-C-N est constitué de grains très fins (< 10 nm de diamètre) ce qui explique sa plus grande dureté comparé au film de Ti(54 % at.)-W-C, qui est constitué de grains légèrement plus gros.

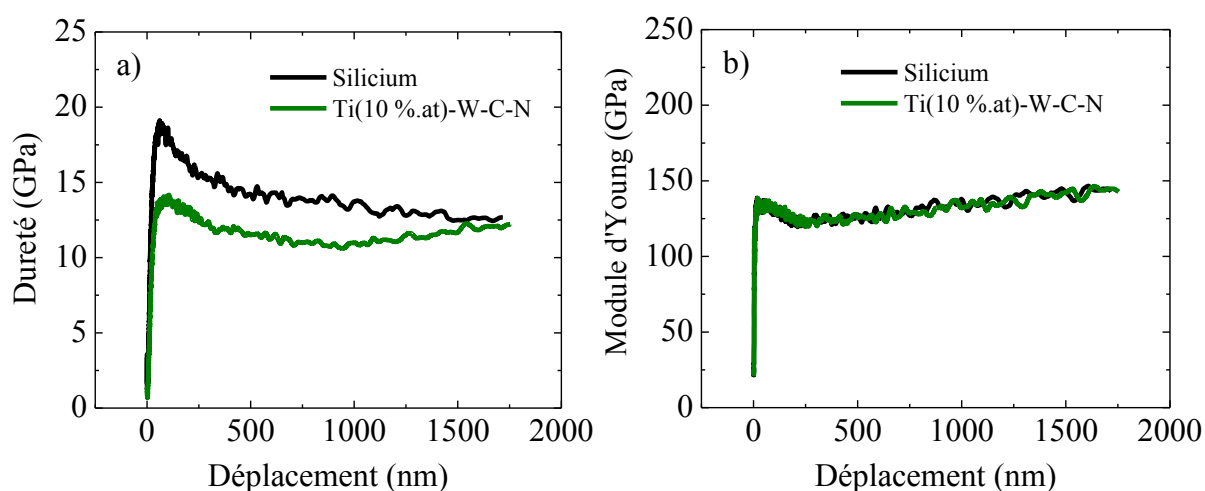


Figure 115. Dureté et Module d'Young de substrats de Silicium non revêtus et revêtus de Ti(10 % at.)-W-C-N obtenu avec 10 % de Méthane dans le plasma

En plus de leur bonne adhérence sur l'acier XC100, une amélioration du frottement à sec des films de Ti-W-C-N enrichis en Carbone contre des billes en acier 100Cr6 (**Tableau 12**, distance de frottement = 300 m) a été observée. Il est à noter que le film de W-C-N n'a pas résisté à ce test de frottement. Nous constatons (**Figure 116**) que le coefficient de frottement des films de Ti(8 % at.)-W-C-N et Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sans apport de Carbone est de 0,6 - 0,7. À nouveau, comme déjà observé dans le cas des films de Ti-W-C, les coefficients de frottements des films de Ti(5 % at.)-W-C et de Ti(10 % at.)-W-C enrichis en Carbone sont beaucoup plus faibles (0,3 - 0,45).

L'enrichissement en Carbone a donc contribué à diminuer de façon très significative le coefficient de frottement des couches de Ti-W-C-N. Nous noterons que la couche qui présente le coefficient de frottement le plus faible (de l'ordre de 0,3) est celle qui contient le taux maximal de Carbone (49 % at.) et donc le ratio N/C le plus faible.

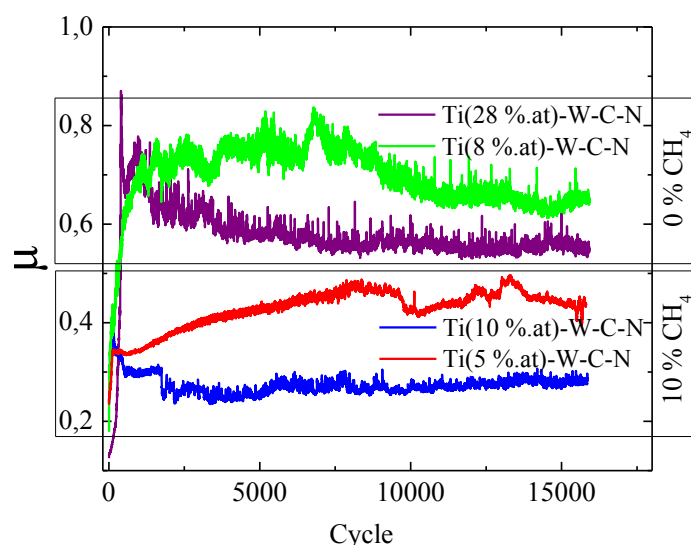


Figure 116. Coefficient de frottement de disques d'acier XC100 revêtus de Ti(8 % at.)-W-C-N et Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sans Méthane, et de Ti(5 % at.)-W-C-N et Ti(10 % at.)-W-C-N obtenus avec 10 % de Méthane dans le plasma

Les traces de frottement sur les surfaces de ces films ont été observées par MEB et analysées par EDS-WDS (**Figure 117**). L'endommagement des films obtenus sans présence de Méthane dans le plasma s'est fait par écaillage dans la trace de frottement et un peu sur ses bords. Les cartographies X des éléments constituant ces couches ne révèlent que l'existence du fer relatif aux substrats d'acier et de l'Oxygène montrant l'oxydation au niveau de ces traces de frottement. En revanche, l'endommagement des films enrichis en Carbone est beaucoup plus faible car nous ne détectons que des écailllements très locaux dans les traces de frottement correspondantes. L'apport en Carbone permet alors d'améliorer la résistance à l'usure des films de Ti-W-C-N tout comme pour les films de Ti-W-C.

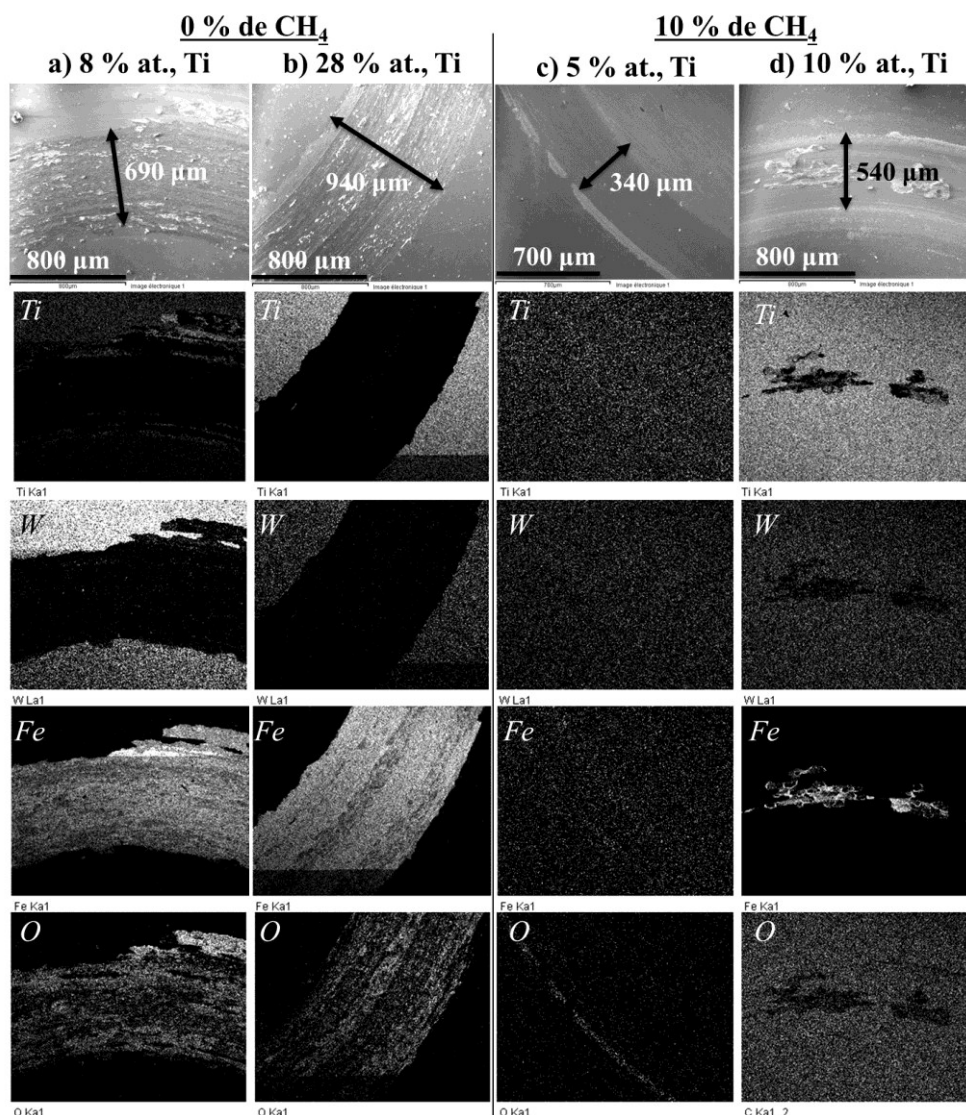


Figure 117. Images MEB et cartographies des traces de frottement au niveau des surfaces des films (obtenus sur acier XC100) de a) Ti(8 % at.)-W-C-N. b) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sans Méthane et de c) Ti(5 % at.)-W-C-N et d) Ti(10 % at.)-W-C-N obtenus avec 10 % de Méthane

Ces observations sont confirmées par les analyses de ces traces par profilomètre optique en 2D et 3D (**Figure 118**). La trace du film de Ti-W-C-N contenant 28 % at., de Titane déposé sans Méthane est moins profonde (3.2 µm) que celle du film contenant 8 % at., de Titane (10 µm) prouve que l'addition du Titane permet d'améliorer la résistance à l'usure lors du frottement à sec (**Tableau 50**).

Les traces des films déposés sans Méthane sont beaucoup plus larges (jusqu'à 1000 µm) et plus profondes (jusqu'à 10 µm) que celles des films enrichis en Carbone (largeur jusqu'à 380 µm et profondeur jusqu'à 1.6 µm) (**Tableau 50**). Ces résultats prouvent à nouveau que l'enrichissement des films de Ti-W-C-N en Carbone conduit à l'amélioration de leur résistance au frottement à sec contre de l'acier XC100. Toutefois, des résidus des films le long des traces de frottement sont visibles sur les images en 3D. Nous noterons également que contrairement à ce qui a été observé ci-dessus, c'est la couche la moins enrichie en C (34 % at.) qui semble la plus résistante à l'usure ici.

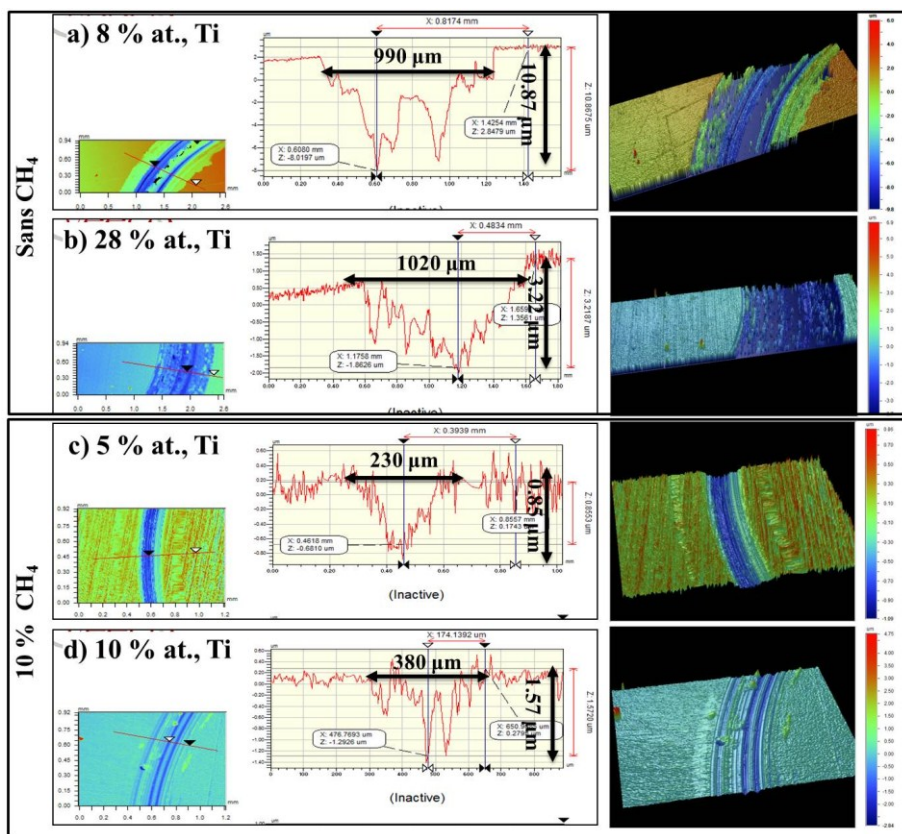


Figure 118. Images en 2D et 3D par profilométrie optique des traces d'usure des films (obtenu sur acier XC100) de a) Ti(8 % at.)-W-C-N. b) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sans Méthane et de c) Ti(5 % at.)-W-C-N et d) Ti(10 % at.)-W-C-N obtenus avec 10 % de Méthane

CH ₄ (%)	Ti (% at.)	Largeur (μm)		Profondeur (μm)
		MEB	Profilomètre optique	
0	8	690	990	10.87
	28	940	1020	3.22
10	5	340	230	0.85
	10	540	380	1.57

Tableau 50. Dimensions des traces de frottement à sec des disques d'acier XC100 revêtus de Ti-W-C-N obtenus avec et sans Méthane

La **Figure 119** représente les traces de frottement des billes en 100Cr6 utilisées pour réaliser les essais de frottement contre ces films de Ti-W-C-N. Les diamètres des billes en contact avec les films de Ti(8 % at.)-W-C (**Figure 119.a**) et de Ti(28 % at.)-W-C (**Figure 119.b**) non enrichis en Carbone sont plus importantes (1080 μm de diamètre en moyenne) que celles des films enrichis en Carbone (380 μm de diamètre en moyenne). Leur diamètre respectif est comparable à celui des films de Ti-W-C non enrichis en Carbone.

Grâce à l'apport en Carbone dans ces films, les diamètres des traces d'usure des billes en 100Cr6 ont été réduits de l'ordre de 55 à 70 % (**Figure 119(c)** et **Figure 119(d)**). Ces résultats prouvent l'amélioration du frottement des films de Ti-W-C-N par leur enrichissement en Carbone. Le volume d'usure sur chaque trace de frottement issu de ces mesures a été calculé et est résumé dans le **Tableau 51**.

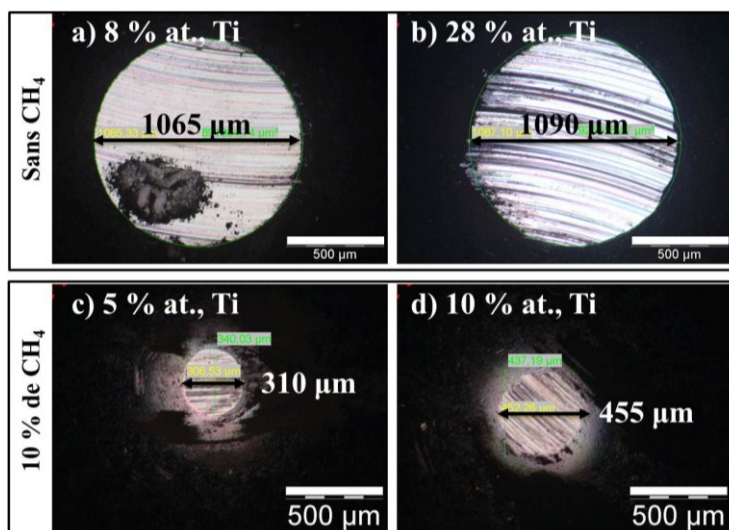


Figure 119. Imageries par microscope optique et par profilomètre optique des traces de frottement par tribomètre rotatif au niveau des surfaces des billes en contact avec les films (obtenus sur acier XC100) de a) Ti(8 % at.)-W-C-N et b) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sans Méthane et de c) Ti(5 % at.)-W-C-N et d) Ti(10 % at.)-W-C-N obtenus avec Méthane

CH ₄ (%)	Matériau	d _{trace} (mm)	R _{bille} (mm)	h _{trace} (mm)	V _{bille} (×10 ⁻³ mm ³)
0	XC100 non revêtu	1400	3000	82.81	64.04
	Ti(8 % at.)-W-C-N/XC100	1065		47.64	21.3
	Ti(28 % at.)-W-C-N/XC100	1090		49.92	23.4
10	Ti(5 % at.)-W-C-N/XC100	310		4.01	0.2
	Ti(10 % at.)-W-C-N/XC100	455		8.64	0.7

Tableau 51. Dimensions des traces de frottement à sec des billes en 100Cr6 en contact avec les films de Ti-W-C-N obtenus sur acier XC100 avec et sans apport de Méthane

La **Figure 120** représente le volume d'usure de ces billes. L'usure de la bille en contact direct avec l'acier XC100 est maximale. Revêtir cet acier avec les films de Ti-W-C-N conduit à la diminution considérable de 30 % du volume d'usure des billes en frottement à sec avec ce matériau. Nous obtenons une diminution des plus significatives avec les dépôts enrichis en Carbone permettant de réduire l'usure de la bille d'environ 98 %. À nouveau, nous constatons que l'enrichissement des couches soit en Carbone entre 35 et 50 % at., soit en titane entre 5 et 10 % at., permet d'améliorer leur performance en frottement à sec contre l'acier 100Cr6.

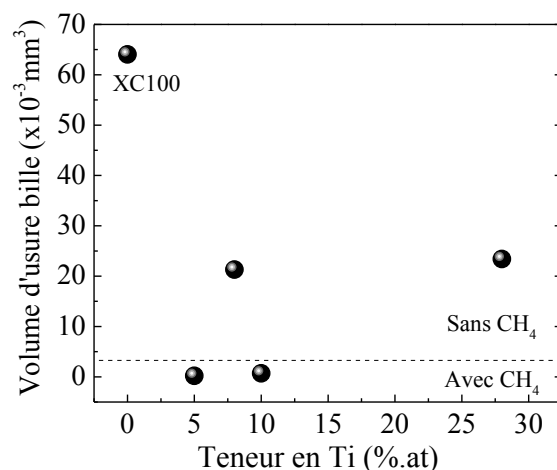


Figure 120. Évolution du volume d'usure des billes de 100Cr6 en contact lors des tests de frottement à sec avec des aciers en XC100 revêtus de a) Ti(8 % at.)-W-C-N. b) Ti(28 % at.)-W-C-N obtenus sans Méthane et de c) Ti(5 % at.)-W-C-N et d) Ti(10 % at.)-W-C-N obtenus avec Méthane

Synthèse partielle

Le but de la partie présentée ci-dessus a été d'identifier l'effet de l'enrichissement en Carbone des films de Ti-W-C-N sur leurs propriétés mécaniques et leur résistance au frottement à sec. Pour cela, deux films de Ti-W-C-N ont été obtenus dans un plasma purement constitué dans un premier temps d'Argon pur, puis d'Argon et de CH₄ dans un second temps. Leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques ont été étudiées par diverses techniques de caractérisation.

Les films de Ti-W-C-N optimaux ont une meilleure adhérence que les films obtenus lors des essais préliminaires et que le film de W-C-N grâce à leur état de contraintes macroscopiques compressives plus faibles que celles du film de W-C-N. Le coefficient de frottement contre de l'acier 100Cr6 de ces films est compris entre 0.6 et 0.8, et les empreintes de frottement respectives sont larges et profondes. Ces dimensions diminuent avec la teneur en Titane dans les films.

La reproduction de ces films dans un plasma constitué de 10 % de Méthane permet de les enrichir en Carbone d'un facteur allant de 2 à 10. Cet enrichissement en Carbone conduit à l'affinement de la microstructure, à la diminution de la taille des grains de ces couches, au maintien d'une bonne adhérence, à la diminution du coefficient de frottement de 50 % et à l'amélioration de la résistance à l'usure lors du frottement à sec de ces films (**Tableau 52**).

Nous avons démontré que l'addition de Titane et l'enrichissement en Carbone des films de W-C-N améliorent de façon très significative leurs propriétés mécaniques et leur résistance au frottement à sec contre de l'acier.

Caractéristiques	Ti-W-C	
	0 % CH ₄	10 % CH ₄
Taille des grains (nm)	10 - 120	< 10
Contraintes résiduelles (GPa)	-4.2 à -2.4	-3.5 à -2.4
Dureté (GPa)	-	12.5
Module d'Young (GPa)	-	125
Adhérence	+++	+++
Coefficient de frottement	0.6 – 0.8	0.35 – 0.40
Largeurs des traces de frottement (μm)	jusqu'à 1000	jusqu'à 380
Profondeur des traces de frottement (μm)	jusqu'à 10	jusqu'à 1.6
Réduction de l'usure des billes en 100Cr6 (%)	50	98

Tableau 52. Synthèse de l'effet de l'enrichissement en Carbone des films de Ti-W-C-N optimaux
(Très forte amélioration +++)

Le **Tableau 53** regroupe les propriétés des films de WC, W-C-N, Ti(54 % at.)-W-C et Ti(10 % at.)-W-C-N. Nous constatons une amélioration de l'adhérence et de la résistance au frottement des films de WC et de W-C-N grâce à l'addition du Titane et d'une teneur importante en Carbone dans ces films.

Film optimal	Taille des grains (nm)	Adhérence	σ (GPa)	Dureté (GPa)	Module d'Young (GPa)	Coefficient de frottement	Usure
WC	< 10	---	°	°	°	°	°
WCN	80	---	°	°	°	°	°
Ti(54 % at.)-W-C	20 – 250	+++	-3.33	17.5	190	+++	+++
Ti(10 % at.)-W-C-N	10	+++	-3.44	12.5	125	+++	+++

Tableau 53. Synthèse des propriétés des films de W-C, W-C-N, Ti-W-C et Ti-W-C-N
(Très forte amélioration +++)

En conclusion, et vue leur meilleure adhérence et résistance à l'usure lors du frottement à sec que les autres films élaborés sans Méthane dans le plasma, nous pouvons dire qu'il serait judicieux de tester les couches de Ti(5 % at.)-W-C-N ou de Ti(10 % at.)-W-C-N en usinage bois. Un essai d'usinage à l'échelle industriel a été réalisé en utilisant une couche de Ti-W-C-N non optimisée (voir le **chapitre V**) et l'amélioration de la durée de vie de l'outil de coupe revêtu avec cette couche a été démontrée. Avec une couche de Ti-W-C-N optimisée nous devrions avoir des résultats encore meilleurs.

IV.3. Conclusion

Dans ce 4^{ème} chapitre, une étude des propriétés des films de Ti-W-C et Ti-W-C-N a été présentée, dans le but d'identifier l'effet de l'addition du Titane et de l'apport en Carbone par introduction de CH₄ dans le plasma lors du dépôt sur les propriétés de ces revêtements.

Pour atteindre ces objectifs, divers dépôts de Ti-W-C et de Ti-W-C-N ont été obtenus par pulvérisation dual magnétron sur des substrats de Silicium et d'acier XC100. Leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques ont été systématiquement étudiées, en utilisant diverses techniques, en fonction de la teneur en Titane dans les films et de l'addition ou non de Méthane dans le plasma.

Dans un premier temps, des essais préliminaires ont été réalisés. Ils ont permis de suivre l'évolution de la microstructure et de la morphologie de surface, de l'adhérence et de l'usure par frottement à sec des films obtenus sans apport de Méthane.

L'étude des phases constituant les films de Ti-W-C obtenus sans apport de Méthane a révélé que leur état structural est quasi-amorphe à cause du désordre causé par l'incorporation du Titane provoquant un état hors équilibre. La microstructure de ces films est de géométrie semblable à des têtes de « chou-fleur », dont la taille décroît avec la teneur en Titane. L'adhérence de ces films est médiocre. Leurs coefficients de frottement sont compris entre 0.6 et 0.8. Ces films s'usent totalement au niveau des traces de frottement respectives. Les propriétés de ces films n'ont pas été améliorées.

L'enrichissement de ces films en Carbone d'un facteur allant de 3 à 4, conduit à l'amélioration de leur adhérence, à la diminution de leur coefficient de frottement de 50 % et à l'amélioration de leur résistance au frottement à sec.

Les films de Ti-W-C-N obtenus lors des essais préliminaires, à savoir sans Méthane, sont constitués de phases Ti-W-C-N diffractant à des positions proches de celles constituant le film ternaire de Ti-W-C, dont la cristallinité s'améliore avec la teneur en Titane. Les grains constituant ces films sont sous forme de têtes de « chou-fleur » de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. L'adhérence de ces films est médiocre et leur résistance au frottement à sec est faible. L'enrichissement de ces films en Carbone d'un facteur allant de 2 à 10 conduit à l'affinement de leur microstructure, à la diminution de la taille de leurs grains, à l'amélioration de leur adhérence, de leurs contraintes respectives, à la diminution de leur coefficient de frottement de 50 % et à l'amélioration de leur résistance au frottement à sec.

Ces résultats peuvent être expliqués par l'affinité chimique du Carbone avec le Titane et le Tungstène. Ceci conduit à de fortes interactions interatomiques qui assurent une meilleure adhérence et résistance au frottement à sec des films de Ti-W-C et de Ti-W-C-N optimaux, qui sont similaires. En revanche, l'investigation de leurs duretés respectives a révélé des différences. La dureté et le module d'élasticité du film de Ti (54 % at.)-W-C sont nettement plus importants que ceux du film de Ti(10 % at.)-W-C-N.

Pour conclure, nous pouvons donc affirmer que les propriétés des couches de WC et de WCN sont améliorées de façon significative en leur ajoutant du Ti mais surtout en augmentant leur taux de Carbone.

Chapitre V. Application en usinage bois à l'échelle industrielle

Introduction

L'industrie primaire et secondaire de la transformation du bois a pu améliorer la performance de ses procédés au cours des dernières années. Cependant, la performance des couteaux, leur résistance à l'usure, les changements fréquents d'outils, les arrêts de production en pleine opération, l'affûtage et la maintenance des outils de coupe ont, dans l'ensemble, peu évolué depuis trente ans. Plusieurs travaux de recherche ont été réalisés par notre laboratoire pour atteindre cet objectif [4–6,40]. L'objectif de cette partie du manuscrit est de démontrer la possibilité d'améliorer la durée de vie des outils de coupe appelés « Canter » utilisés dans le secteur des produits du bois, grâce à l'application des dépôts optimisés lors de cette étude.

Cinquante outils coupants identiques nous ont été fournis par nos collaborateurs canadiens du groupe des nanotechnologies pour le bois, au sein du Centre de Recherche sur la Forêt FPInnovations, dans le but de les revêtir au CER Arts et Métiers ParisTech de Cluny. Dès leur réception, une série de travaux de caractérisation a été réalisée afin de connaître certaines de leurs propriétés de base. Par la suite, ces outils ont été revêtus par pulvérisation dual magnétron RF de : CrN, TiN, Cr-Mo-N, Ti-W-C, Ti-W-C-N Cr-Al-N, Cr-V-N, etc.

Les outils revêtus ont été renvoyés à la scierie d'AbitibiBowater de St-Thomas-Didyme (Lac St-Jean-Les outils revêtus ont été testés à la scierie d'AbitibiBowater de St-Thomas-Didyme (Lac St-Jean-Canada) en usinage de l'épinette noire lors de la production de copeaux destinés à la fabrication de pâte à papier. Le but a été de qualifier et de comparer leurs usures respectives, et d'en déduire une éventuelle amélioration de la durée de vie grâce aux revêtements testés.

V.1. Le couteau Canter

Le couteau Canter (Mark Key Knife, **Figure 121.a**) est de forme pyramidale, de base carrée de 45 mm de cote et 10 mm de hauteur. L'angle de bec est de 38°. L'industriel exigeait de revêtir la face de dépouille de chaque couteau (**Figure 121.a**) dans le but de réduire son usure. L'outil est fixé sur une pince porte-outils conçue pour le caler mécaniquement pendant le procédé d'usinage (**Figure 121.b**). Ce calage mécanique permet un maintien fort et stable du couteau, ce qui augmente la longévité de sa lame. L'outil et son support sont montés sur une équarrisseuse-déchiqueteuse dans le but d'usiner des troncs d'épinette noire. L'usinage permet de produire des copeaux de 27 mm de largeur environ (**Figure 121.c**), dans le but de fabriquer de la pâte à papier.

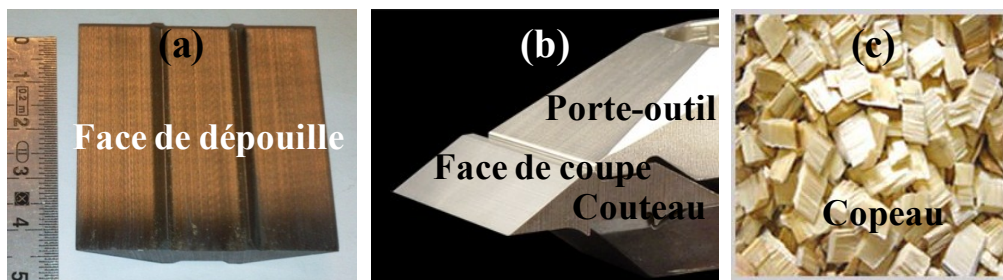


Figure 121. (a) Outil Canter utilisé pour réaliser l'usinage de l'épinette noire, (b) outil Canter monté sur le porte-outils et (c) copeaux produits

Nous avons d'abord été amenés à déterminer les propriétés de base du couteau. La composition de l'acier de base des outils Canter a été déterminée par spectrométrie à étincelles (SI) et par EDS-WDS. La technique SI permet de mieux doser le Carbone. Les résultats sont résumés dans la **Figure 122**. Le couteau est fabriqué avec un acier à outil (A8) principalement allié avec du Chrome, du Molybdène et du Silicium. Après vérification à l'aide d'un étalon, la teneur en Carbone peut-être réajustée à 0.5 % en masse. Le couteau a été durci dans une atmosphère d'Azote dans le but d'avoir une microstructure uniforme en surface.

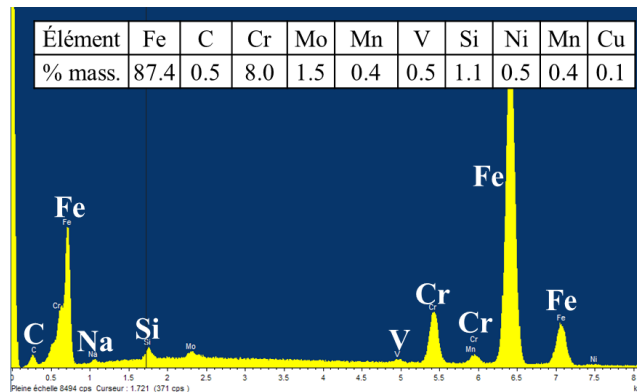


Figure 122. Comoposition chimique d'un couteau Canter

La **Figure 123** représente une image en 3D obtenue par profilomètre optique de la face de dépouille du couteau. La surface est rugueuse et les paramètres de rugosité R_a et R_t sont respectivement, de 430 nm et de 2 μm (valeurs prises sur un profil linéaire de 300 μm sans filtrage). Ces valeurs nous ont obligés à choisir une épaisseur de revêtements supérieure à 2 μm . Les tests par microdureté (essais Vickers normalisés) ont révélé que la dureté moyenne au niveau de l'arête de la face de dépouille est d'environ $725 \pm 28 \text{ HV}_{0.2}$.

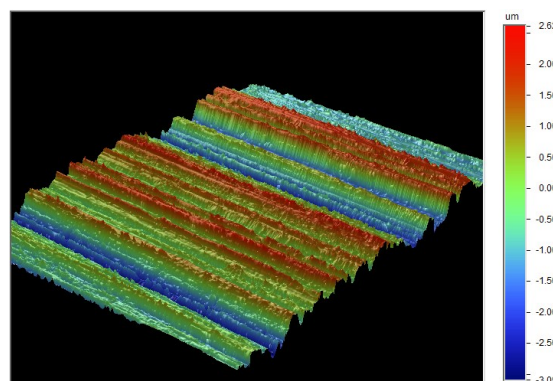


Figure 123. Image en 3D par profilométrie optique de la face de dépouille du couteau Canter

V.2. Conditions d'usage

Les opérations d'usinage se sont réalisées au sein de l'unité de production d'AbitibiBowater, à l'aide d'une équarrisseuse-déchiqueteuse. Nous avons usiné des troncs d'épinette noire, une essence très présente sur le plan local au Québec-Canada. Huit outils sont montés simultanément sur la même ligne, chacun sur son propre porte-outil. Comme le bois est hétérogène, nous avons placé un outil non revêtu à côté d'un outil revêtu afin de pouvoir

comparer leur usure respective. Ceci explique les disparités des valeurs de l'usure des couteaux témoins (non revêtus). Les outils ont été testés pendant 32 h de production. Deux séries d'usinage ont été réalisées : la première en juin 2010 (températures douces d'environ 15 à 20 °C) et la seconde en février 2011 (en hiver, donc températures très basses de -20/-25 °C). Les conditions d'usinage pendant le mois de février 2011 à des températures de -20 °C sont qualifiées comme étant très sévères car les couteaux étaient froids, donc fragiles, et le bois à usiner gelé.

V.3. Les revêtements sur les couteaux Canter

Les revêtements ont été réalisés au LaBoMaP. Le choix de ces revêtements a été établi en s'appuyant sur mes résultats, ceux de précédents doctorants du LaBoMaP [5,6,40,41] et sur la littérature [18,23,80,84]. Le **Tableau 54** regroupe les conditions de dépôt, les épaisseurs et la composition chimique des revêtements qui ont été testés en usinage industriel au Québec.

Dépôt	Tensions cibles (-V)	t (min)	Ar %	N ₂ %	P (Pa)	e (µm)	Teneurs (% at.)							
							C	N	Cr	Ti	W	Mo	V	Al
CrN	Cr : 900	300	75	25	0.40	3.60	-	38	62	-	-	-	-	-
MoN	Mo : 900		75	25	0.56	3.51	-	57	-	-	-	43	-	-
CrMoN	Cr : 760 Mo : 780		60	40	0.66	3.47	-	52	23	-	-	27	-	-
TiN	Ti : 900		60	40	0.80	4.13	-	86	-	14	-	-	-	-
TiWC	Ti : 800 WC : 600		100	-	0.40	4.12	16	-	-	72	12	-	-	-
TiWCN	Ti : 800 WC : 600		50	50	0.40	3.72	13	50	-	25	17	-	-	-
WCCr	Cr : 800 WC : 600		100	-	0.40	7.50	24	-	51	-	25	-	-	-
WCCrN	Cr : 800 WC : 600		50	50	0.40	4.25	6	50	39	-	5	-	-	-
CrVN	Cr : 900 V : 300		75	25	0.56	4.22	-	34	51	-	-	-	14	-
CrAlN	Cr : 900 Al : 300		75	25	0.54	3.90	-	40	46	-	-	-	-	12

Tableau 54. Conditions de dépôt, épaisseur et composition chimique des revêtements pour couteaux Canter testés en usinage de l'épinette noire

La **Figure 124** représente les imageries MEB des sections transversales des différents revêtements obtenus sur Silicium. Les épaisseurs de ces films varient entre 3 et 7.5 µm. Leurs microstructures sont colonnaires et denses. Aucun décollement de ces couches n'a été observé après leur clivage, preuve de leur bonne adhérence. Nous pourrions également noter que les dépôts composés de C sont beaucoup plus denses que les nitrures ou carbonitrures (exemple, TiWC et CrWC).

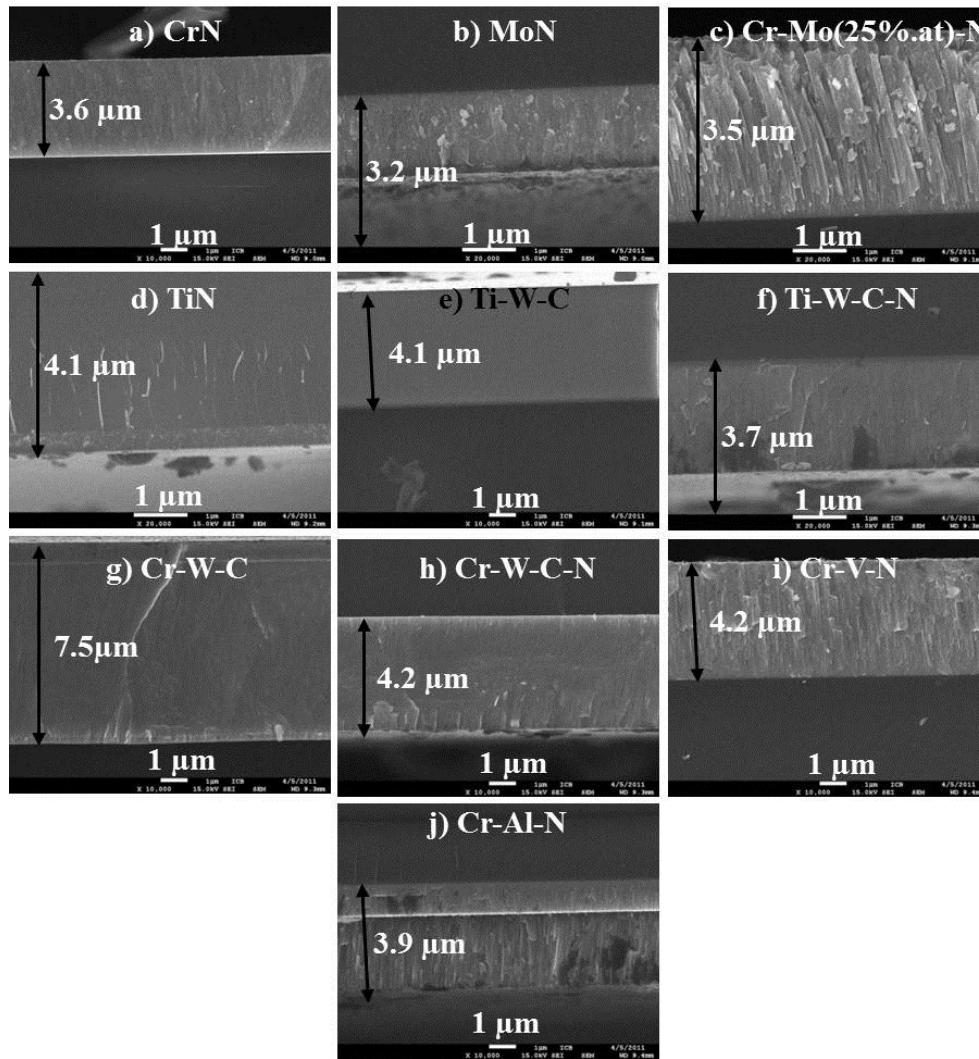


Figure 124. Images MEB ($\times 10\,000$, $\times 20\,000$) des films déposés sur les couteaux Canter et testés en usinage de l'épinette noire

Des observations au MEB ont été réalisées sur les couteaux revêtus suivant deux prises de vue (**Figure 125**) : perpendiculairement à la face de dépouille (prise N°1) et perpendiculairement au taillant du couteau (prise N° 2).

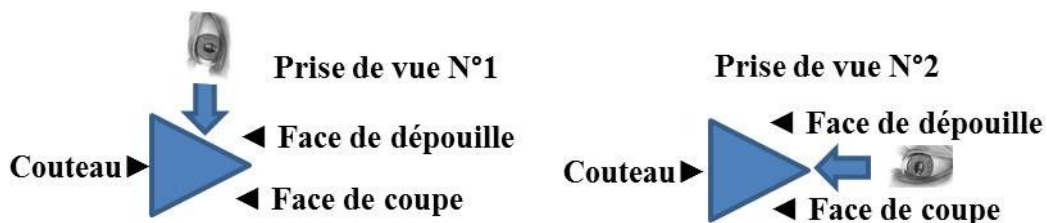


Figure 125. Schématisation des prises de vue des couteaux Canter revêtus

Nous constatons (**Figure 126**) que les films recouvrent la totalité de la face de dépouille des couteaux ainsi que leur taillant. Les dépôts semblent avoir préservé la rugosité de surface des outils et recouvrent la totalité de la face de dépouille des couteaux. Les stries de rugosité observées sur les outils sont visibles aussi sur les revêtements qui épousent la forme de la

face. Qualitativement, les dépôts sont bien adhérents aux couteaux sauf dans le cas des films de W-C-Cr-N (Figure 126.h) et de Cr-V-N (Figure 126.i).

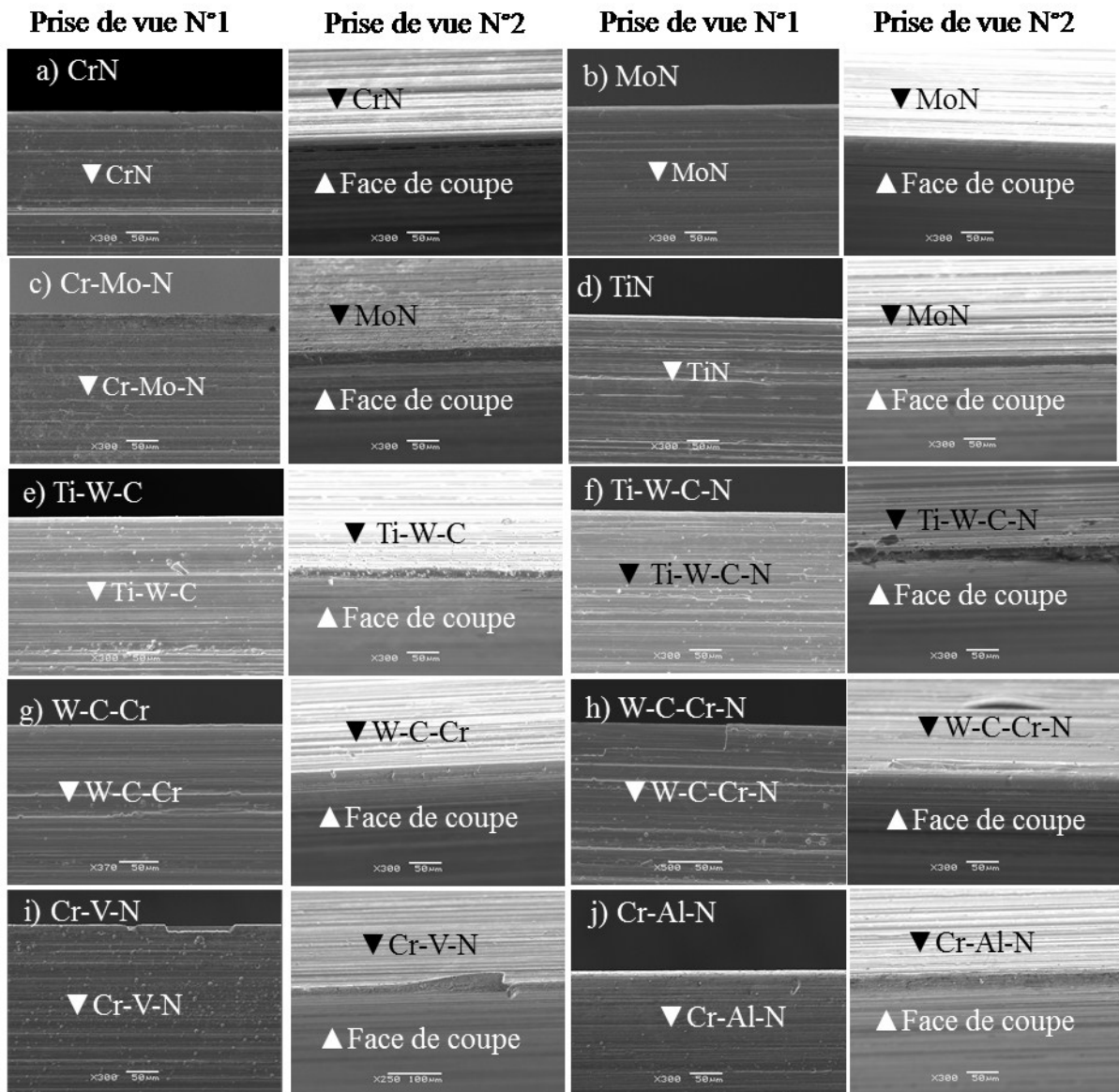


Figure 126. Prise de vue par MEB ($\times 300$) des faces de dépouille et du taillant au niveau des couteaux Canter revêtus

L'adhérence de ces revêtements a été testée par essai Daimler (à 1860 N). La Figure 127 représente les images par microscope optique des traces d'indentation au niveau de la face de dépouille des couteaux revêtus. Aucune fissuration n'a été observée dans ou aux bords des empreintes laissées par l'indenteur, preuve de la très bonne adhérence de ces films sur les outils.

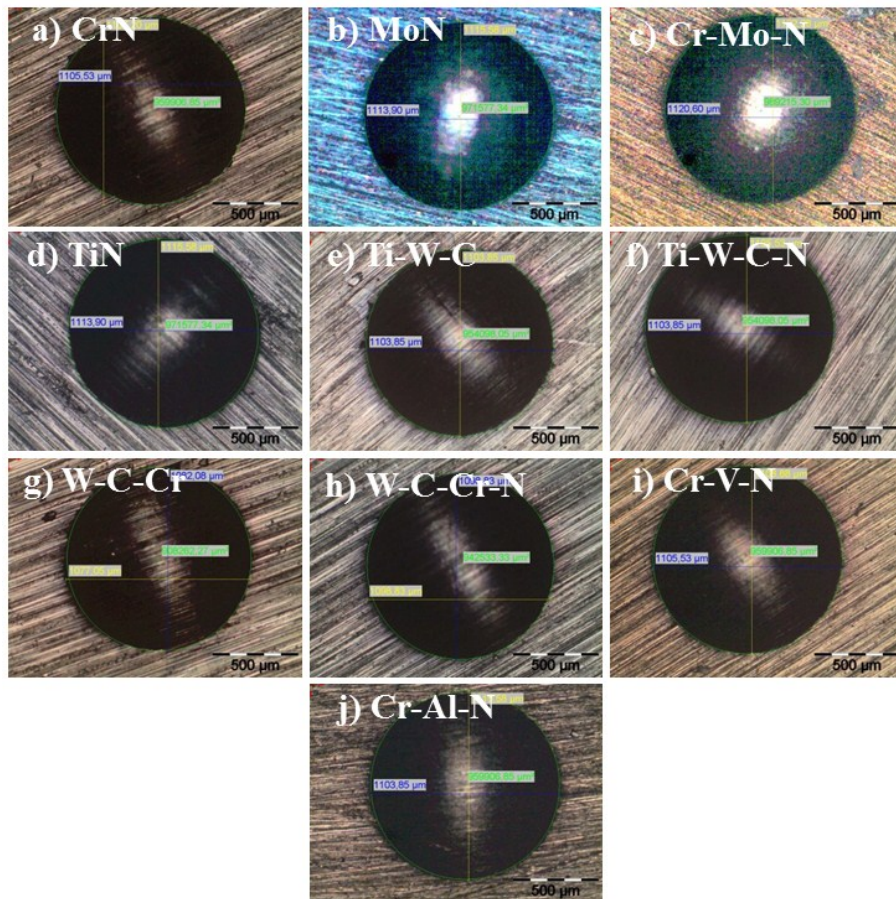


Figure 127. Imagerie de surface par microscope optique des traces d'indentation effectuée sur la face de dépouille des canters revêtus

V.4. Amélioration de la durée de vie des couteaux

Les couteaux Canter revêtus et non revêtus ont été testés en conditions industrielles. La forme du taillant des couteaux traités et non traités a été mesurée avant et après les tests. La **Figure 128(a)** représente la pointe d'un couteau Canter revêtu avant l'usinage. La pointe ne présente aucun défaut géométrique. En revanche, après l'usinage (**Figure 128.b**) l'usure a conduit à la modification de la géométrie de la pointe qui se traduit par un recul de l'arête. Grâce au moulage et à la numérisation des arêtes, des mesures des reculs de ces arêtes ont été réalisées par Autocad, et ce pour chaque couple de couteau (revêtu et non revêtu) testés côte-à-côte.

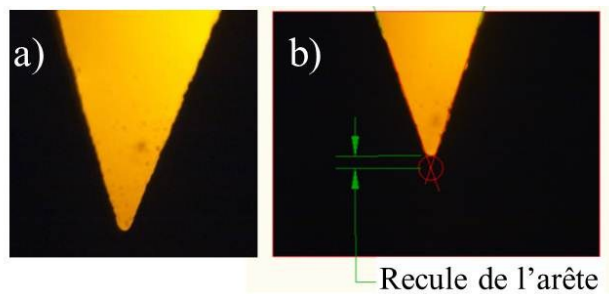


Figure 128. a) Taillant d'un couteau Canter traité (grossissement $\times 20$) avant a) et après b) usinage

Les résultats obtenus sont des plus prometteurs (**Tableau 55**). En effet, les essais préliminaires réalisés en été à une température supérieure à 15 °C permettent de démontrer la réduction de l'usure des couteaux revêtus Cr-Mo-N et TiN de 47 et de 14 %, respectivement, comparés aux couteaux non revêtus. Ce test a permis de vérifier la faisabilité des traitements de surface des outils de coupe pour le bois. Aussi, les dix essais suivants ont été réalisés cette fois en utilisant d'autres revêtements et dans des conditions sévères (en plein hiver québécois). Le revêtement de CrN a permis de réduire l'usure du couteau de 63 %, ce qui confirme les propriétés anti-usure très intéressantes de ce film. En revanche, le film de TiN qui a amélioré la résistance à l'usure du couteau durant l'essai réalisé en été n'a pas contribué cette fois-ci à sa protection. En effet, l'usure est très importante comparée à celle du couteau non revêtu. Ceci s'explique par le phénomène bien connu de l'oxydation rapide du TiN s'il est confronté à un environnement trop humide, ce qui a dû être le cas en hiver.

Les films de Ti-W-C et de Ti-W-C-N ont permis de réduire au maximum l'usure des couteaux de plus de 70 %, ce qui est un résultat plus que satisfaisant. Ceci nous a incités à étudier ces couches dans le quatrième chapitre de ce manuscrit, dans le but d'optimiser ces nouveaux matériaux de protection.

Le film de Cr-W-C a permis une réduction de l'usure de 49 %. En revanche, l'ajout du N dans ce film ne semble pas favoriser sa résistance à l'usure, vu que l'emploi de ce film n'a pas permis la réduction de l'usure du couteau. Mais il est à noter ici que l'adhérence de cette couche ne semblait pas optimale sur les observations au MEB du taillant et de la face de dépouille revêtue (**Figure 126.h**).

NB : Certains résultats n'ont malheureusement pas pu être obtenus par manque de suivi des techniciens de la scierie dans laquelle ces tests ont été faits.

Période d'usinage	Couteaux témoins non revêtus	Couteaux revêtus		Réduction de l'usure
	Usure (µm)	Film	Usure (µm)	(%)
T > 15°C	-	CrN	22,0	
	38,5	Cr-Mo-N	20,6	47
	14,3	TiN	12,3	14
T = -20°C	75,4	CrN	27,8	63
	-	MoN	36,5	-
	-	Cr-Mo-N	119,5	-
	30,6	TiN	41,8	-37
	168,4	Ti-W-C	39,4	77
	185	Ti-W-C-N	54,0	71
	75,3	Cr-W-C	38,3	49
	48,1	Cr-W-C-N	59,6	-24
	-	Cr-V-N	94,8	-
	-	Cr-Al-N	37,4	-

Tableau 55. Usure des couteaux Canter non revêtus et revêtus de diverses couches minces après usinage de l'épinette noire en industrie en été et en hiver au Québec-Canada

Conclusion

Les tests d'usinage de l'épinette noire en industrie de la première transformation du bois ont permis de démontrer la faisabilité et l'efficacité des traitements de surface par pulvérisation cathodique sur des outils de coupe et ce même dans des conditions extrêmes de coupe (T de - 20 °C, bois gelé à usiner, outils froids et cassants). Notamment, les revêtements de Cr-Mo-N, Ti-W-C et Ti-W-C-N ont montré de très bonnes performances avant leur optimisation. Ce qui laisse supposer que nous devrions obtenir de meilleures performances suite à leur optimisation dans le cadre de ces travaux de thèse. Par ailleurs, ces essais ont permis à l'industriel d'envisager de continuer ce projet dans le but d'améliorer la qualité des traitements, la réduction du temps de traitement et de réaliser une analyse économique des gains monétaires de cette technologie afin de faciliter son transfert vers l'industrie canadienne de transformation du bois.

Conclusion générale

Ces travaux de recherche ont eu pour but l'élaboration par PVD et la caractérisation de nouveaux revêtements pour l'usinage bois. L'état de l'art que nous avons réalisé nous a permis de sélectionner les revêtements de CrN, MoN, Cr-Mo-N, Ti-W-C et de Ti-W-C-N comme objets de l'étude.

Les paramètres de dépôt et l'oxydation de ces films influencent fortement les propriétés de ces revêtements et plus spécialement leur adhérence et résistance à l'usure lors du frottement à sec qui constituaient les premiers critères de sélection des meilleurs films. De ce fait, l'influence des paramètres de dépôts (pression de travail, ratio des gaz plasmagènes, tension d'auto-polarisation des cibles, température des substrats, etc.), et l'influence de l'oxydation sous vide et sous air, sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et le comportement tribologique des revêtements de Cr-Mo-N et/ou de Ti-W-C et de Ti-W-C-N ont été étudiés en utilisant plusieurs moyens techniques (EDS-WDS, XPS, DRX, MEB-FEG, MET, AFM, microscopie optique, interférométrie optique (2D et 3D), Scratch-test, essai Daimler, nanoindentation et tribométrie rotative et alternative).

Dans la première partie de ce mémoire, la possibilité d'améliorer les propriétés mécaniques et tribologiques du système Cr-N par l'addition de Mo selon une approche purement expérimentale a été démontrée. En effet, l'adhérence et la résistance au frottement de ce film ont été nettement améliorées grâce à l'addition du Mo. Parmi les revêtements de CrN, MoN et Cr-Mo-N étudiés, seul le film de Cr-Mo(25 % at.)-N présente une adhérence améliorée d'un facteur égal à 3.5 par rapport à celle des dépôts de CrN ou MoN et réduit le mode d'endommagement. En plus, l'usure par frottement à sec contre de l'acier 100Cr6 de ce film de Cr-Mo(25 % at.)-N est 8 fois plus faible que celle de CrN et 3.5 fois plus faible que celle de MoN. Cette faible usure prouve la bonne résistance de ce revêtement à l'usure lors du frottement à sec. Finalement, la résistance à l'oxydation sous vide et sous air ambiant a été démontrée.

L'étude de l'effet de la température du dépôt sur les propriétés des films a également été réalisée afin de comprendre les processus physiques sous-jacents. En comparaison avec les films déposés sans chauffer le porte-substrats à 400 °C, nous constatons que la morphologie de surface et la taille des grains n'ont pas beaucoup évolué par rapport aux films déposés sans chauffer le porte-substrats, sauf pour le film de MoN dont la taille de grains a été augmentée par un facteur 6. Les évolutions des contraintes résiduelles, de la dureté et du module d'élasticité sont corrélées. Les valeurs de H et E des films de CrN et de MoN déposés à 400 °C ont été améliorées. Pour les films de Cr-Mo-N obtenus à 400 °C, plus le taux de Mo est faible, plus la résistance à la déformation plastique est grande, et moindre est leur usure respective. L'effet inverse avait été observé pour les dépôts obtenus sans chauffer le porte-substrats.

En conclusion, nous pouvons dire que nous avons démontré que l'obtention de films de Cr-Mo-N en chauffant les substrats durant le dépôt conduit à une réelle amélioration de leur dureté et module d'Young, comparé aux films de Cr-Mo-N non recuit. Cependant, la réponse à l'usure lors du frottement à sec du film de Cr-(25 % at.)-N obtenu sans chauffage est

semblable à celle du film de Cr-(10 % at.)-N. Dans un contexte économique alors, le plus judicieux est d'obtenir sans chauffage et de tester en usinage le film de Cr-(25 % at.)-N.

Dans la seconde partie de ce mémoire, la possibilité d'améliorer les propriétés mécaniques et tribologiques du système W-C par l'addition de Ti et de N selon une approche purement expérimentale a également été démontrée. Dans un premier temps, les films de Ti-W-C et de Ti-W-C-N ont été obtenus dans un plasma constitué uniquement d'Argon ou d'Argon et d'Azote à partir de deux cibles (Ti et WC). Nous avons constaté que l'addition du Ti dans le film de W-C et de W-C-N ne permettait aucune amélioration de la résistance à l'usure lors du frottement à sec de ces films de Ti-W-C et de Ti-W-C-N.

En revanche, l'enrichissement de ces films en Carbone (d'un facteur allant de 3 à 4) grâce à l'addition de Méthane dans le plasma et l'emploi d'une sous-couche d'accrochage en Titane ont permis de réelles améliorations de l'adhérence, de la dureté et du module d'Young, la diminution du coefficient de frottement de 50 % et l'amélioration de la résistance au frottement à sec de ces films. Ainsi, nous avons alors démontré que l'addition du Titane et l'enrichissement en Carbone des films de WC améliorent leurs propriétés mécaniques et leur résistance au frottement à sec contre de l'acier 100Cr6. En revanche, l'addition du N dans le film de Ti-W-C ne semble pas améliorer la dureté ni le module d'élasticité du film de Ti-W-C-N mais l'augmentation du taux de Carbone dans les couches de Ti-W-C-N permet d'améliorer de façon significative leurs propriétés intrinsèques.

En conclusion, le film de Ti(54 % at.)-W-C et les films de Ti-W-C-N obtenus avec un taux de Carbone élevé sont les meilleurs revêtements de tous les films de Ti-W-C et de Ti-W-C-N étudiés, selon les critères d'adhérence et de résistance à l'usure due au frottement à sec.

Dans la dernière partie de ce mémoire, l'efficacité des revêtements durs de Cr-Mo-N, Ti-W-C et Ti-W-C-N obtenus sur les outils de coupe de bois, a été montrée. En effet, des tests d'usinage industriels de l'épingle noire en première transformation du bois ont permis de démontrer la diminution de l'usure des outils de coupe lors d'essais d'usinage bois à l'échelle industrielle :

- ✚ de 47 % dans des conditions modérées ($> 15^{\circ}\text{C}$) grâce à un revêtement de Cr-Mo-N non optimisé,

- ✚ de 71 et 77 % dans des conditions extrêmes (-20°C , bois gelé, etc.) grâce respectivement à des dépôts non optimaux de TiWCN et TiWC.

Ces résultats confirment notre choix de l'étude et de l'optimisation des systèmes Cr-Mo-N, Ti-W-C et Ti-W-C-N dans le cadre de ces travaux de thèse. Il est indéniable que pour de futures applications mécaniques, notamment sur des outils de coupe, nous privilégierons des dépôts de Cr-Mo(25 % at.)-N, de Ti(54 % at.)-W-C et de Ti(5-10 % at.)-W-C-N riches en Carbone.

Ces améliorations sont d'une importance majeure pour le LaBoMaP et le MSMP, car ils démontrent l'efficacité des revêtements PVD micrométriques quant à la protection contre

l'usure d'outils coupants. Nous avons ainsi pu corrélérer les paramètres de dépôt de notre machine PVD, avec les propriétés de nos revêtements ainsi que l'adhérence et la résistance à l'usure à sec. Nous avons démontré que ces deux propriétés sont d'importance majeure pour un revêtement tout comme sa dureté et son module d'élasticité. En conclusion, les objectifs fixés au commencement de ces travaux de recherche ont été atteints. Cependant, davantage de travaux de caractérisation seraient nécessaires et intéressants à réaliser pour compléter cette étude.

Perspectives

Un nombre important de moyens techniques a été utilisé (dans différents sites) pour identifier les propriétés de nos revêtements. Cependant, nous n'avons pas pu mettre l'accent sur plusieurs points qui n'ont pas pu être analysés en profondeur.

Par exemple, nous avons réalisé une série d'opérations d'usinage à grande vitesse de blocs de Titane pur dans le but de tester nos revêtements optimaux sur des plaquettes de carbure de Tungstène. Cependant, faute de disponibilité de la machine d'usinage, cette étude n'a pas pu aboutir.

De plus, les plaquettes en WC-Co que nous avons revêtues n'ont pas encore été testées en fraisage bois au LaBoMaP, ce qui représente une piste sérieuse d'investigation à développer. Nous espérons, comme perspectives de nos travaux, que d'autres chercheurs les poursuivront et notamment en effectuant :

- ✚ le suivi de l'évolution de la microstructure, des contraintes résiduelles, de la dureté et du module d'élasticité en fonction de l'épaisseur des films,
- ✚ l'identification exacte des phases en présence dans nos revêtements par DRX et XPS,
- ✚ l'étude de la stabilité thermique des revêtements de Ti-W-C et de Ti-W-C-N,
- ✚ la réalisation d'essais de fraisage du MDF avec nos plaquettes revêtues et la comparaison des résultats obtenus avec les travaux antérieurs.

Annexes

Annexe 1. La pulvérisation magnétron sous vide

Le processus de dépôt en phase vapeur peut être divisé en deux types : le dépôt physique en phase vapeur (PVD) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). La pulvérisation cathodique est l'une des techniques de dépôt en phase vapeur les plus utilisées pour l'élaboration des revêtements métalliques, oxydes, nitrures ou carbures en industrie de la mécanique et des semi-conducteurs [48]. Comparée aux autres techniques d'élaboration (**Figure 129**), la technique PVD permet l'élaboration de revêtements à basse température ($< 580\text{ }^{\circ}\text{C}$) et à basse pression ($< 1\text{ Pa}$) ce qui la classe parmi les techniques les plus économiques et écologiques (pas de pollution néfaste pour l'environnement comparée au CVD par exemple). Le contrôle possible des différents paramètres de dépôt, en plus de permettre la reproductibilité des essais, permet d'avoir des vitesses de dépôt importantes (jusqu'à $5\text{ }\mu\text{m/h}$) ce qui contribue à la réduction du coût général de ce procédé et augmente la productivité [1,43].

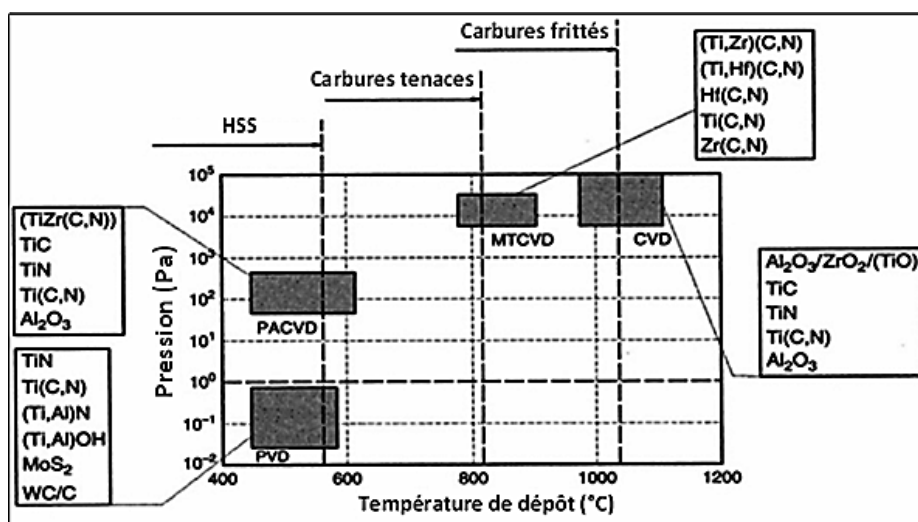


Figure 129. Comparaison des méthodes de dépôts par PVD, CVD, MTCVD et PACVD ([1], page 42)

Le substrat (pièce à revêtir) et la cible (matériau à déposer) sont placés dans une enceinte (**Figure 130**) où règne une basse pression ($\sim 10^{-5}$ Pa). Nous y introduisons un gaz pulvérisant (généralement de l'Argon) et un gaz réactif : de l'Azote si nous voulons déposer des nitrures, du Méthane ou de l'acétylène si nous voulons déposer des carbures, de l'Oxygène si nous voulons déposer des oxydes, etc. Par la suite, une différence de potentiel entre l'anode (le substrat) et la cathode (la cible) est appliquée. Ce potentiel crée un champ électrique qui ionise le gaz (plasma) et qui accélère les ions produits attirés vers la cathode polarisée négativement (la cible). L'impact entre les ions et la cible arrache des atomes de celle-ci. L'Argon qui est un gaz inerte ne réagit pas avec le substrat ou la cible. De plus, sa grande masse atomique permet d'obtenir la quantité de mouvement nécessaire pour arracher des atomes de la cible. Ce processus mécanique ne dépend donc que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, entre l'ion incident et l'atome de la cible bombardée. Ce phénomène à l'échelle atomique, est comparable au choc entre deux boules de billard, l'un est l'ion incident bombardant le matériau, l'autre est un des atomes du solide que les ions

viennent bombarder. L'ensemble des espèces présentes à ce moment-là dans l'enceinte (électrons, ions, atomes, etc.) s'appelle le plasma. Il est défini comme étant un gaz, porté à haute température, riche en ions et en électrons libres. Les atomes pulvérisés sont neutres et libres de se déplacer partout dans la chambre, et de se déposer sur le substrat qui est placé à une position adéquate pour les recueillir [28].

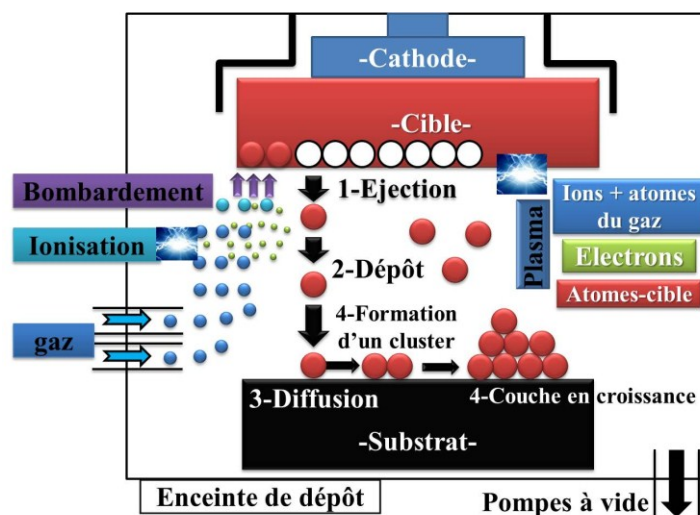


Figure 130. Illustration de la pulvérisation et de la croissance d'une couche mince ([28], page 164)

Pour augmenter l'efficacité de la pulvérisation, un **magnétron** est placé derrière la cible pour générer un champ magnétique ayant pour but d'augmenter le taux d'ionisation près de la surface de la cathode et de concentrer le bombardement dans certaines zones : c'est l'**effet magnétron**. Cette méthode permet d'abaisser de 10 à 30 fois la pression du gaz nécessaire à la pulvérisation et d'augmenter la vitesse de dépôt. L'intensité du champ magnétique est de l'ordre de quelques centaines de Gauss et donc, il ne peut influencer que sur les électrons du plasma mais pas les ions. En raison de la plus grande efficacité de ce mécanisme d'ionisation, le processus peut fonctionner à des pressions de l'ordre de 0,13 Pa avec des densités de courant à basse tension, fournissant ainsi des **rendements élevés de pulvérisation** [48].

Par définition, le rendement de pulvérisation est le nombre d'atomes éjectés par particule incidente. Le pouvoir de pulvérisation ne dépend pas de la température de la cible, ni du fait que les particules incidentes soient ionisées ou non mais plutôt de :

- + la nature de la cible (matériau, état de surface),
- + la nature des ions incidents (gaz rares de masse élevée, gaz réactifs),
- + l'énergie des ions incidents,
- + l'angle d'incidence.

Le recouvrement de la surface du substrat, la croissance de la couche et la vitesse de dépôt ne dépendent pas que du rendement de pulvérisation. En effet, ils dépendent aussi de l'énergie des atomes arrivant sur le substrat. La notion du **libre parcours moyen** entre les espèces constituant le plasma doit être prise en considération. Le libre parcours moyen est la distance moyenne parcourue par l'électron entre deux chocs inélastiques. Cette distance dépend entre

autre de son énergie cinétique initiale et de la nature du plasma. Un rendement de pulvérisation élevé est synonyme d'une grande quantité d'atomes dans le plasma ce qui réduit le libre parcours moyen entre ceux-ci. Ceci entraîne une perte de l'énergie incidente des atomes qui arrivent sur le substrat suite à des collisions multiples et réduit le pouvoir de recouvrement de sa surface en modifiant les mécanismes de croissance. Ces notions de rendement et de libre parcours moyen sont extrêmement importantes car elles permettent de prévoir les vitesses de dépôt que l'on obtient pour un matériau cible donné [44,48].

En termes d'alimentation électrique, la pulvérisation peut être déclenchée en utilisant une alimentation selon deux procédés [4]:

✚ **Le procédé diode DC** : la tension d'alimentation de la cible est continue et par conséquent, le procédé ne permet de pulvériser que des matériaux conducteurs,

✚ **Le procédé diode RF** : la source de tension utilisée pour générer le plasma est une source radiofréquence, la fréquence la plus utilisée est de 13,56 MHz.

La pulvérisation cathodique RF est largement utilisée pour déposer différents types de matériaux conducteurs, semi-conducteurs, ainsi que des revêtements isolants, malgré la complexité de la source de puissance RF. En effet, lorsqu'une électrode est couplée à un générateur RF, une tension négative est développée au niveau de l'électrode en raison de la différence de mobilité entre les électrons et les ions. Comme la cible isolée constitue un condensateur dans le circuit électrique, la tension appliquée au niveau de la surface de l'électrode doit être **auto-polarisée négativement** pour compenser la différence de mobilité des électrons et des ions, et pour satisfaire à la condition de courant nul net (en moyenne sur chaque cycle). L'amplitude de la polarisation négative résultante est pratiquement la même que la tension zéro-à-crête du signal RF. La période durant laquelle l'électrode agit comme une anode est très courte et l'électrode agit pratiquement comme une cathode pendant le cycle RF. Par conséquent, la cible est pulvérisée comme dans le cas continu [48].

Les procédés PVD offrent plusieurs avantages ([28], page 165) :

- ✚ possibilité de déposer pratiquement tous les métaux, alliages, composés intermétalliques réfractaires ou certains matériaux de type polymères et leurs mélanges,
- ✚ capacité de produire des microstructures originales et de nouvelles modifications cristallographiques, par exemple, les dépôts amorphes,
- ✚ la température du substrat peut varier dans de très larges limites de sub-zéro à des températures élevées,
- ✚ capacité à produire des revêtements à des vitesses de dépôt élevées,
- ✚ les dépôts peuvent avoir une très grande pureté,
- ✚ excellente adhérence du film au substrat,
- ✚ excellente surface microgéométrique qui peut être semblable à celle du substrat,
- ✚ élimination des polluants provenant du processus (facteur écologique très important).

Cependant, les procédés PVD rencontrent actuellement certaines limitations ([28], page 165) :

- ✚ incapacité à déposer des matériaux polymères à quelques exceptions près,
- ✚ équipement très coûteux du fait que les machines sont dotées d'équipement à haute performance technologique.

Annexe 2. Mécanisme de croissance des couches [3,44,48,112]

Tous les procédés d'élaboration sous vide des couches minces à partir d'une phase vapeur se font en trois étapes (**Figure 130**) :

- ✚ Étape n°1 : production des espèces (ioniques, atomiques, etc.) appropriées à déposer,
- ✚ Étape n°2 : transport de ces espèces de la source vers le substrat : les espèces sont transportées à partir de la vapeur de la source vers le substrat avec ou sans collisions entre atomes et molécules. Pendant le transport, une partie des espèces des vapeurs peut être ionisée par la création d'un plasma dans cet espace. La notion du libre parcours moyen est importante,
- ✚ Étape n°3 : dépôt des espèces sur le substrat : ce processus implique la condensation des espèces en phase vapeur sur le substrat, et la formation subséquente de la couche par les processus de nucléation et de croissance qui sont décrits ci-après. Les processus de nucléation et de croissance peuvent être fortement influencés par le bombardement du film en croissance par des espèces ioniques entraînant un changement dans la microstructure, la composition, les impuretés, et les contraintes résiduelles [48]. La condensation sur le substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide.

La nucléation : les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leur énergie cinétique et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se meuvent sur toute la surface de celui-ci. Ce sont les « adatoms ». Dans cet état, ces espèces interagissent entre elles et forment ce que l'on nomme des "clusters" qui sont également appelés « nucleis ou îlots ». Ces derniers sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie.

Les îlots croissent en taille mais aussi en nombre, jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Ces effets dépendent de nombreux paramètres tels que : l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topographie et la nature chimique des substrats.

Un îlot peut croître parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par rapport aux espèces pulvérisées. En général, la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire.

La croissance : la dernière étape dans le procédé de l'élaboration du film est l'étape de coalescence pendant laquelle les îlots commencent à se regrouper pour former une couche continue. Cette tendance à former des îlots plus grands possède la terminologie d'agglomération et est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat. Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change. Elle passe d'un type d'îlots discontinus à un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous.

Annexe 3. Influence des paramètres de dépôt sur les propriétés du film : Modèles de zone de structure (MSZ)

Afin de démontrer l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés du revêtement, plusieurs chercheurs [78-80] ont établi des modèles de zone de structure (MSZ) représentant le mode de croissance des films minces en fonction de certains paramètres de dépôt. Le plus connu de ces MSZs est celui établi par Thornton [155], à partir des travaux de Movchan [153], qui représente l'évolution de la microstructure et de la morphologie des films minces en fonction de la pression de travail et du ratio des températures T_s/T_f (T_s étant la température du substrat et T_f le point de fusion du matériau en degrés absolus) [112]. Selon l'évolution de ces deux paramètres, Thornton a classé la microstructure du film en différentes zones de structure comme suit [4]: la structure de la **zone I** est obtenue pour un faible ratio T_s/T_f . Elle est constituée de colonnes s'amincissant vers le haut avec des sommets en forme de dômes. La structure de la **zone II** est formée de colonnes avec des sommets peu arrondis et séparés par des joints inter cristallins denses. La structure de la **zone III** présente des cristallites équiauxiaux de forme polyédrique. Enfin, la structure de la **zone T** (ou de transition) est constituée de grains fibreux denses avec une rugosité de surface très faible (quelques nanomètres).

Récemment, Anders [156] a publié un modèle élargi (**Figure 131**) à partir du modèle de Thornton [155]. Les modifications apportées par Anders sont les suivantes :

- ✚ il a remplacé le ratio T_s/T_f par la température T^* généralisée, qui inclut la température homologuée et le décalage de température induit par l'énergie potentielle des particules arrivant sur le substrat,
- ✚ il a remplacé également la pression linéaire par un axe logarithmique représentant l'énergie normalisée E^* décrivant l'énergie de déplacement et d'échauffement induite par l'énergie cinétique des particules qui bombardent la cible,
- ✚ Enfin, il a remplacé l'axe z par l'épaisseur nette du film t^* qui peut être négative en cas de décapage ionique.

Sur la **Figure 131**, nous retrouvons les zones de structure établies par Thornton, en plus de nouvelles phases établies selon l'effet de E^* [156]. E^* est fortement contrôlée par la tension d'auto-polarisation de la cible, la pression des gaz réactifs, la température du plasma et du substrat car la mobilité des adatoms en dépend tout comme le mode de croissance des films. Ce modèle complète alors celui de Thornton en montrant davantage l'influence importante des paramètres de dépôt sur les propriétés structurales du revêtement.

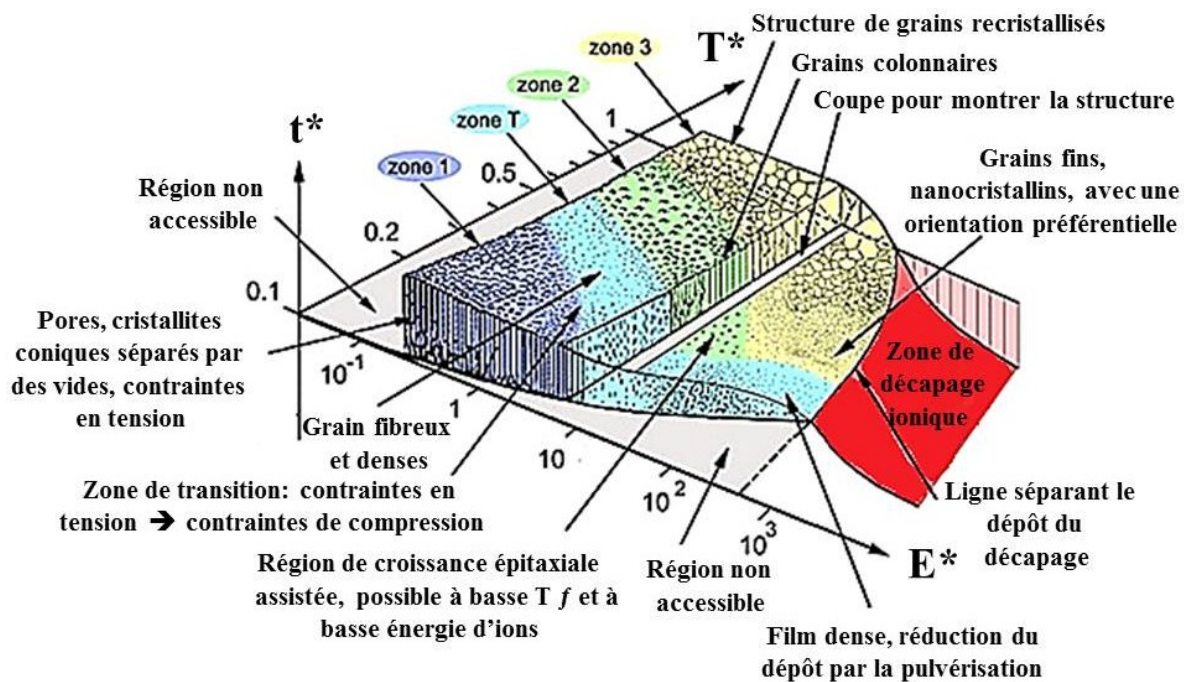


Figure 131. Modèle de zone de structure selon Anders [156] en fonction de l'énergie cinétique du flux des particules arrivant sur le substrat, la température du plasma, et l'épaisseur totale du film

Récemment, Mahieu [115] a publié un modèle encore plus précis (Figure 132). Il a subdivisé la zone I en trois zones Ia, Ib et Ic selon la densité et la présence de pores dans la structure du film. Une couche présentant une **zone de structure Ia** est quasi-amorphe, ne montrant aucune orientation préférentielle. Une couche appartenant à une **zone Ib** (**zone T** selon Thornton) est constituée de colonnes séparées par des joints de grains. La structure est plus dense grâce à l'énergie importante des atomes arrivant sur le substrat. Une nouvelle **zone Ic** a été introduite dans ce modèle. Un film de **zone Ic** est caractérisé par des colonnes à facettes généralement polycristallines ne présentant aucune orientation préférentielle. La **zone T** selon Mahieu est dense grâce à la grande mobilité des adatoms, polycristalline, et caractérisée par des colonnes à facettes en forme de « V » présentant une orientation préférentielle. La croissance des colonnes s'est déroulée selon une direction bien prononcée. La structure de la **zone II** est plus dense, plus cristallisée, plus homogène que la **zone T** dont les colonnes sont bien droites [115].

Comme les propriétés mécaniques et le comportement tribologique d'un film sont directement liés à ses propriétés structurales, les MSZs montrent davantage l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés globales du revêtement. À partir de ces MSZs, nous pouvons comparer la structure de nos films en observant leur morphologie de surface ou en coupe transverse au MEB ou au MET. L'objectif sera de comparer la microstructure observée sur nos couches avec celles proposées par les MSZs afin d'expliquer certains de nos résultats.

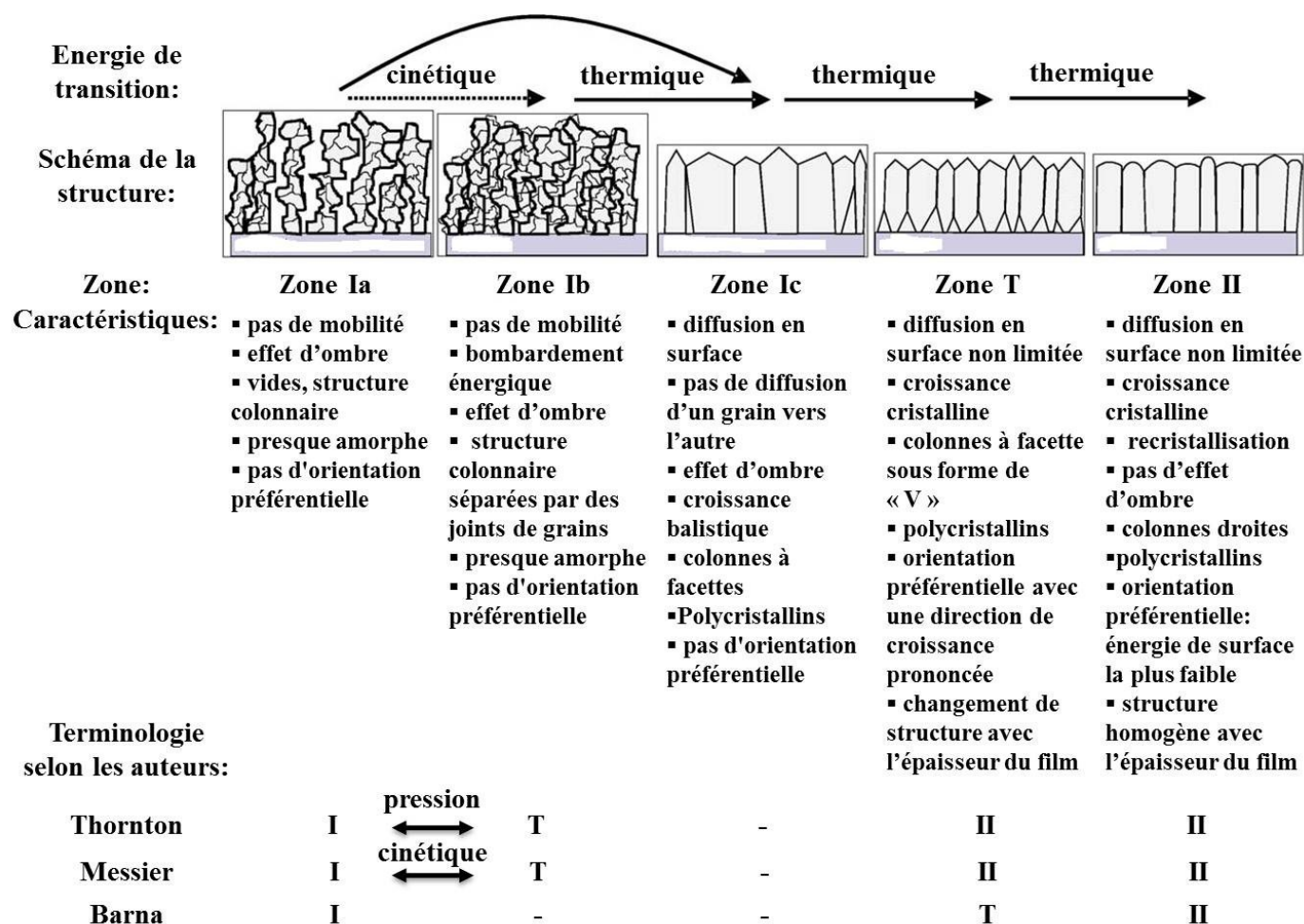


Figure 132. Modèle de zone de structure selon Mahieu [115] et comparaison avec les modèles de Thornton [155], Messier et Barna [154]

Annexe 4. Diffraction des Rayons X [114]

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique de caractérisation non destructive la plus utilisée pour l'analyse structurale des revêtements. Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X monochromatique caractérisé par une longueur d'onde (énergie) connue et le réseau atomique du revêtement. Lorsque le faisceau des rayons X est dirigé sur un matériau polycristallin (**Figure 133**), il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par un détecteur. Les conditions nécessaires à l'interférence constructive sont données par la loi de Bragg (**Équation 4**):

$$2 \times d_{hkl} \times \sin \theta = n \times \lambda \dots \dots \text{Équation 4. Loi de Bragg}$$

Avec: d_{hkl} (Å) : distance inter-réticulaire qui sépare les plans définis par les indices de Miller (h,k,l), θ (°) : angle d'incidence, λ (Å) : longueur d'onde des photons X, n (nombre entier) : numéro d'ordre (= 1 en général).

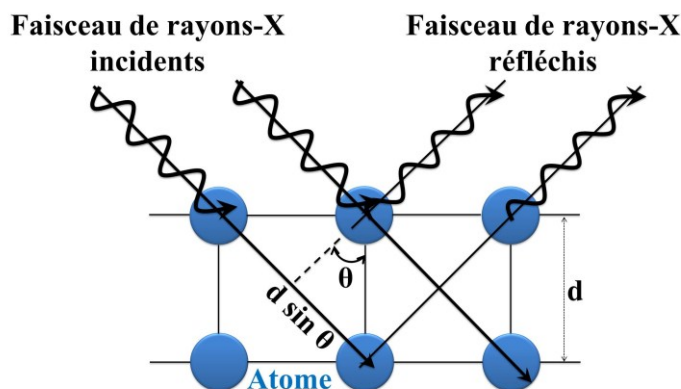


Figure 133. Principe géométrique de la diffraction X

Un diffractogramme (**Figure 7**) est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé entre le faisceau réfléchi et le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à plusieurs informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines des différentes phases, leurs proportions, la taille des cristallites, le taux de défauts structuraux, les macro et micro-contraintes et la présence d'une texture. Il est important de noter que la DRX donne des informations sur toute l'épaisseur du revêtement mais aussi du substrat pour les revêtements dont l'épaisseur est comprise entre 5 à 10 μm ([30], page 117). De ce fait, ayant des revêtements d'épaisseur de l'ordre du micron voire moins, nous avons utilisé la diffraction des **rayons X en mode rasant** (faible angle d'incidence θ). Les pics de diffraction obtenus par cette technique sont souvent assez larges puisque les films ont généralement des tailles de grains faibles et des concentrations de défauts élevées. Toutefois, la qualité des mesures est suffisante pour l'identification des phases, la texture (orientation préférentielle des grains) et la détermination du paramètre de maille. La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction peut être utilisée pour calculer la taille des grains et déduire les défauts qui sont à l'origine de la distribution non uniforme des contraintes souvent observée dans les dépôts PVD.

L'élargissement du pic est due à la fois à la différence entre la taille des grains et la valeur des contraintes.

Annexe 5. Microscopie à Force Atomique

La Microscopie à Force Atomique (AFM) est une technique largement utilisée pour imager la surface d'un échantillon. Elle permet d'atteindre des niveaux de résolution très élevés pouvant atteindre le niveau atomique. Nous pouvons donc réaliser des images de surfaces à très grande résolution. La structure de base d'un microscope AFM est schématisée sur la **Figure 134**. Lorsque la pointe s'approche de la surface de l'échantillon (à une distance de quelques dixièmes de nanomètres), des forces de Van der Waals répulsives entre les atomes de la pointe et ceux de la surface étudiée provoquent une déflexion de la poutre qui dépend de la distance qui les sépare. Un transducteur piézo-électrique est utilisé pour permettre un balayage de la surface de l'échantillon et la déflexion de la poutre est habituellement mesurée par la réflexion d'un faisceau laser. Le mode d'utilisation principal d'un microscope AFM est basé sur l'emploi d'une boucle de retour afin de maintenir une distance constante entre la pointe et la surface analysée grâce à un actionneur piézoélectrique.

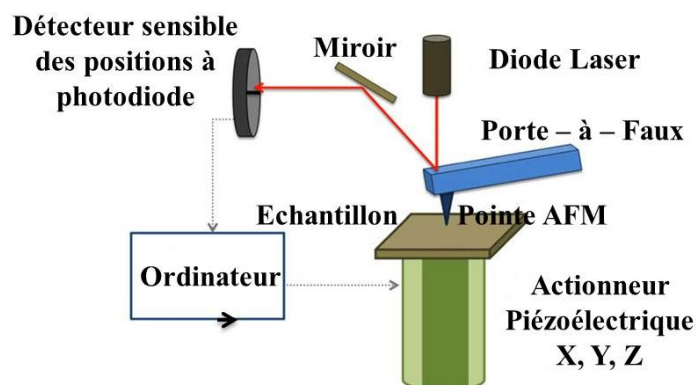


Figure 134. Illustration du principe du Microscopie à Force Atomique [37]

L'enregistrement de la force entre l'extrémité de la poutre permet de produire des images (**Figure 8**) dans le but de mesurer la rugosité de la surface étudiée jusqu'à une résolution proche de l'échelle atomique (en mode contact), de déterminer la taille des grains ou de qualifier la porosité d'une couche. En contrôlant la position de la pointe dans les trois dimensions, nous pouvons obtenir directement une image de la surface, avec une résolution en profondeur de 0.01 nm et une résolution latérale de 0.1 nm (en mode contact) [1].

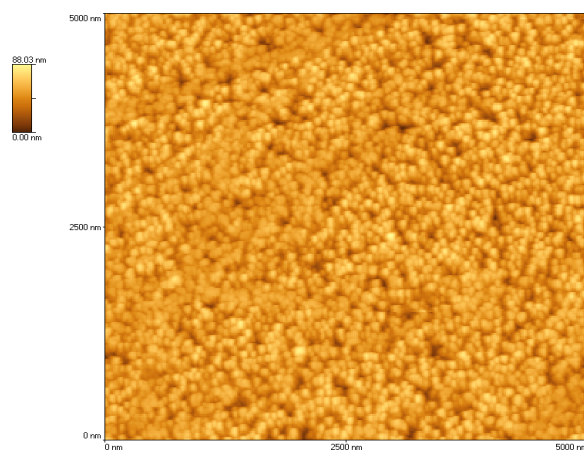


Figure 135. Exemple d'une image par AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de la surface de l'un de nos films de Cr-Mo-N

Annexe 6. Microscopie électronique à balayage et en transmission [2,37]

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est basée sur le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau focalisé d'électrons (**Figure 136**), d'énergie comprise entre 100 eV et 30 keV, et sur l'analyse des électrons secondaires et rétrodiffusés émis par l'échantillon.

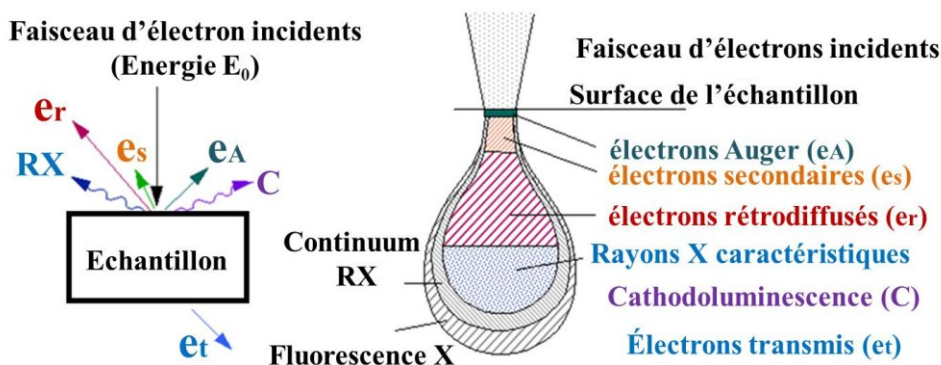


Figure 136. Réponses suite à l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface d'un échantillon ([24], page 267)

Différents détecteurs (**Figure 137**) permettent d'analyser les énergies des électrons et celles des photons pour construire une image de la surface. Le MEB fonctionne souvent sous un vide résiduel de l'ordre de 10^{-3} Pa, avec toutes sortes d'échantillons sans préparation particulière. L'analyse des électrons secondaires permet d'obtenir des imageries avec une très haute résolution (quelques nm) et un contraste suffisant. Deux des trois MEB que nous avons utilisés lors de cette étude sont équipés d'un canon à émission de champ (FEG : Field Emission Gun). Le principe de ce canon est basé sur l'utilisation d'une cathode métallique en forme de pointe très fine mise sous une haute tension de l'ordre de 2 à 7 kV. Un effet de pointe est ainsi produit permettant d'avoir un champ électrique très intense, de l'ordre de 10^7 V.cm⁻¹, à l'extrémité de la cathode. Les électrons sont alors extraits de la pointe par effet tunnel. Cette technique permet d'atteindre des niveaux de résolution très importants. Les matériaux sont observés à des grossissements pouvant atteindre $\times 100\,000$.

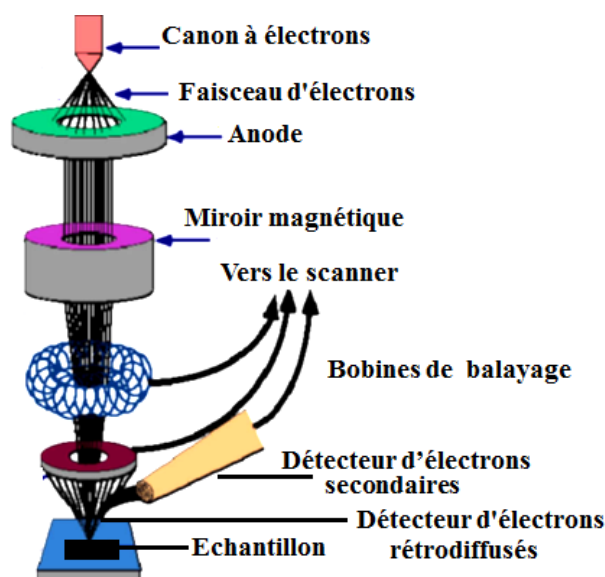


Figure 137. Schéma des composants d'un MEB [112]

Afin de compléter les observations au MEB, des observations au **Microscopie Electronique à Transmission (MET)** ([114], pages 99 - 103) ont également été réalisées. Cette technique est très utilisée pour caractériser les matériaux, et notamment les couches minces, grâce à une résolution latérale élevée (d'environ 0.2 nm pour les modèles point par point) et a la possibilité de produire des images et des clichés de diffraction.

Le principe du MET est basé sur le bombardement par un faisceau d'électrons (**Figure 136**) focalisé sur un échantillon mince, d'épaisseur inférieure à 200 nm, qu'il faut préparer soigneusement suivant des procédures de polissage lentes. Les échantillons étudiés doivent supporter l'irradiation des électrons et un séjour sous vide. La colonne sous vide d'un MET est constituée d'une source d'électrons, de lentilles condenseurs, d'un porte-échantillons, d'une lentille objectif, de plusieurs lentilles intermédiaires et de lentilles de projection, ainsi que de différents systèmes d'observation et d'enregistrement des clichés. Le signal en MET est obtenu à partir de deux électrons non déviés et déviés qui pénètrent dans l'épaisseur de l'échantillon. Le faisceau d'électrons est extrait à partir d'un canon à effet de champ caractérisé par une meilleure brillance et une source plus ponctuelle que celle du MEB. Les électrons émis sont accélérés au niveau du canon par une haute tension (200 kV). Les lentilles condenseurs focalisent le faisceau et la lentille « objectif » permet de former une première image de l'échantillon. Les lentilles intermédiaires agrandissent cette première image et les lentilles projectrices projettent l'image agrandie de l'échantillon sur l'écran fluorescent. Une caméra grand-angle Gatan CCD Erlangshen (Charge-Coupled Device, dispositif à transfert de charge) et une caméra Gatan CCD Ultrascan permettent ensuite d'enregistrer les images obtenues [157].

Annexe 7. Spectrométrie à dispersion d'énergie et de longueur d'onde, spectrométrie à étincelles

Cet appareillage est dédié à la microanalyse X de matériaux solides : c'est une technique non destructive permettant de déterminer la concentration des éléments présents dans un volume de l'ordre de $3 \mu\text{m}^3$. Une microanalyse X quantitative se fait toujours par référence à des étalons témoins. L'échantillon à analyser et les témoins doivent présenter un état de surface parfaitement plan [49,52]. Nous avons utilisé ces techniques pour quantifier les teneurs des éléments chimiques présents dans la couche et déterminer ainsi la composition chimique des films que l'on a étudiés. Le détecteur EDS-WDS (Oxford INCA x-act du LaBoMaP), associé au MEB Jeol JSM 5900 LV, permet de réaliser des analyses chimiques de surface, qualitatives et quantitatives. Cet appareil est équipé de spectromètres à dispersion d'énergie et de longueur d'onde qui reposent sur le même principe fonctionnel. Le détecteur (EDS ou WDS) se présente sous forme d'un monocristal de Silicium compensé partiellement au lithium. Son positionnement adéquat (dans notre cas, la surface de l'échantillon est à une distance de 10 mm de la sortie de la colonne) permet de récolter un maximum de photons X caractéristiques (**Figure 136**), émis lors du changement de niveau d'énergie des électrons (désexcitation). Chaque raie d'émission est caractéristique de l'élément excité. Un logiciel permet de traiter le spectre obtenu (**Figure 10**) et de déterminer les proportions massiques et atomiques recherchées.

Nous avons également utilisé la spectrométrie à étincelles pour quantifier les éléments constituant l'outil Canter, dans le but de déterminer sa composition chimique. Le principe de cette technique est décrit comme suite : une érosion superficielle (de quelques microns) de la surface de l'échantillon est réalisée par une décharge électrique entre une pointe et cette surface en présence d'Argon. Un système d'acquisition permet de quantifier les éléments chimiques détectés lors de cette érosion. Un étalonnage de l'appareil assure une incertitude de l'ordre de 3 % mass. Les résultats obtenus ont été superposés avec les analyses par EDS-WDS. Les analyses des teneurs du Carbone, Fer, Molybdène, Vanadium, etc., ont été effectuées par le spectromètre à étincelles JOBIN YVON JY32 du LaBoMaP du centre Arts et Métiers ParisTech de Cluny.

Annexe 8. Spectrométrie de photons X (XPS) [2,112,157,158]

La spectrométrie de photoélectrons X est une technique largement utilisée pour faire des analyses quantitatives de la composition chimique d'une surface. Le principe des analyses par XPS consiste à irradier la surface d'un échantillon par une source de rayons X et à identifier par la suite tous les éléments chimiques présents dans le volume de la matière analysée (quelques micromètres de profondeur). L'identification de la nature chimique des éléments se fait à travers la détection des énergies de liaison des photoélectrons émis par ces éléments (**Figure 138**). L'émission d'un électron de cœur ou de valence n'est possible que si l'énergie du photon incident est supérieure à l'énergie du seuil à exciter. Le rendement de photoémission est maximal lorsque l'énergie du photon est juste supérieure à l'énergie de liaison de l'électron qui est arraché. L'XPS est basée sur l'effet photoélectrique, c'est-à-dire qu'elle met en jeu un seul type d'électron du matériau. Elle est sensible uniquement aux couches superficielles du matériau.

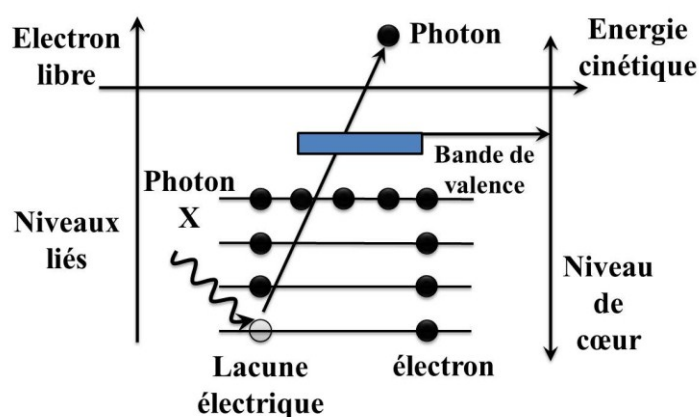


Figure 138. Schéma de principe de la spectrométrie de photoélectrons X

Les informations extraites des pics photoélectriques (**Figure 11**) sont multiples et il est possible de réaliser à la fois une analyse élémentaire de la surface en identifiant les pics des photoélectrons. Ceci permet de déduire les espèces présentes en surface, d'effectuer une analyse chimique en étudiant le déplacement énergétique des raies des photoélectrons dû à une modification de l'environnement de l'atome et d'en déduire les phases constituant le matériau, et enfin de proposer des dosages semi-quantitatifs de la composition de la surface à l'aide des rapports d'intensité entre les différentes raies.

En connaissant l'énergie cinétique du photoélectron, il est possible de remonter à l'énergie de liaison de celui-ci à l'aide de la loi de conservation de l'énergie. Ainsi, l'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons émis permet d'accéder aux énergies de liaisons des électrons de cœur et donc au diagramme des niveaux d'énergie qui est spécifique à chaque atome.

Annexe 9. Profilométrie optique

La rugosité de surface est une caractéristique importante à étudier. En plus de son influence sur l'aspect visuel et brillant et sur la sensation au toucher de la surface, il existe une relation directe entre la rugosité, les propriétés mécaniques et le comportement tribologique du revêtement ([28], page 327).

En général, un profil d'état de surface peut être décomposé en écarts géométriques de 3 ordres : écart de forme, d'ondulation et de rugosité périodique. L'état de surface est décrit suivant des paramètres attribués à chaque écart géométrique.

Un profilomètre optique est un appareil qui permet généralement de déterminer les paramètres de rugosité d'une surface donnée et d'établir sa cartographie en 2D et 3D. Il utilise par exemple l'interférométrie en lumière blanche comme principe de base pour réaliser des mesures à haute résolution de surfaces étudiées en 3D. L'objectif est composé d'un interféromètre de Michelson dont l'un des miroirs est la surface de l'échantillon (**Figure 139**). Le miroir représente le voisinage d'un point à la surface de l'échantillon réfléchissant la lumière. L'interféromètre est utilisé en coin d'air, c'est-à-dire que les miroirs ne sont pas parfaitement orthogonaux. Le caractère ondulatoire de la lumière est à l'origine d'interférences lumineuses, là où les ondes se superposent mais uniquement pour une distance très précise entre les deux miroirs. Les franges d'interférence sont observées sur la surface à analyser et correspondent alors à des points de même altitude.

Lors de l'acquisition, l'objectif muni de l'interféromètre balaye une hauteur correspondant au relief de l'échantillon. Le système est muni d'un détecteur de franges qui identifie les points situés à la même altitude. Le profilomètre fournit alors une carte de profilométrie de la surface analysée où chaque point (x, y) est associé à une hauteur (z).

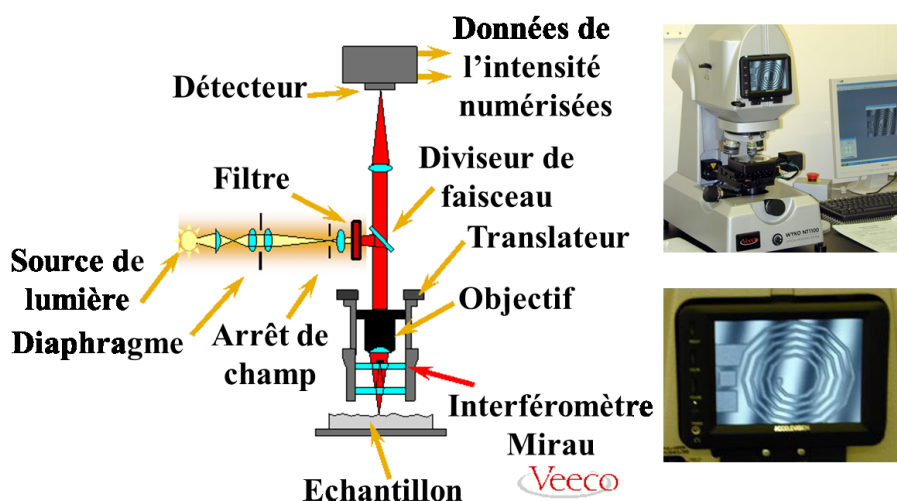


Figure 139. Schéma des composants du profilomètre optique VEECO-Wyko NT1100 (LaBoMaP)

Annexe 10. Test de rayure monopasse à charge croissante et essai Daimler

Il n'existe pas de méthode réellement satisfaisante pour déterminer l'adhérence d'une couche mince puisque le test idéal devrait être non destructif, réalisable sur des échantillons de forme plus ou moins complexe, et offrant une possibilité de standardisation et d'automatisation. Il devrait être quantitatif, reproductible, relativement simple d'interprétation et représentatif des sollicitations des revêtements dans leurs futures applications. De plus, la plupart des méthodes existantes ne permet pas de se renseigner sur les phénomènes physiques mis en jeu lors de l'adhésion de deux corps. Le nombre très important des tests montre les difficultés rencontrées par les utilisateurs pour caractériser l'adhérence.

Afin de caractériser l'adhérence des couches étudiées, nous avons utilisé la technique du Scratch-test (ou test de rayure monopasse) à charge croissante. Le test de rayure standard fait intervenir un glissement relatif de l'indenteur sur la surface de l'échantillon jusqu'à ce qu'un changement de l'adhérence ou la cohésion de la couche se manifeste par une émission acoustique, un changement brusque du coefficient de frottement, une rupture ou délamination de la couche. La force de la charge critique L_C normale à laquelle ce changement se produit est alors considérée comme une mesure comparative de l'adhésion. La charge normale appliquée durant le glissement à vitesse constante est linéairement croissante (**Figure 140.a**).

Le dispositif est équipé d'un capteur piézoélectrique pour la mesure de la force de frottement (F_t) et d'un capteur d'émission acoustique dont le signal tient compte de l'énergie élastique libérée à cause de l'initiation et de la propagation d'un endommagement fragile dans la couche. La **Figure 140(b)** regroupe les différents modes d'endommagement observés autour d'une rayure monopasse à charge normale croissante. Les premières fissures amorcées à la charge normale critique L_{C1} sont initiées à l'arrière de l'indenteur sous l'effet de la contrainte de traction qu'exerce l'indenteur sur la surface dont le maximum se situe à l'arrière de ce dernier. Devant l'indenteur, la couche se trouve en compression ce qui provoque la formation d'un bourrelet frontal au sommet duquel le dépôt se trouve également en traction. Par conséquent, des fissures peuvent également s'amorcer à la charge critique L_{C1} dans la zone de compression en amont de l'indenteur. Ces deux modes d'endommagement correspondent à des craquelures en volume de la couche et n'interviennent pas à l'interface. Quand la charge normale appliquée augmente, la couche subit une déformation globale de plus en plus importante occasionnant un endommagement de plus en plus sévère. Des écailles cohésives se forment à partir de la charge critique L_{C2} si la fragilité intrinsèque du revêtement est importante. À L_{C2} , l'écaillage devient adhésif, à cause de contraintes compressives devant l'indenteur, les écailles se détachent alors à partir de l'interface entre le revêtement et le substrat [4].

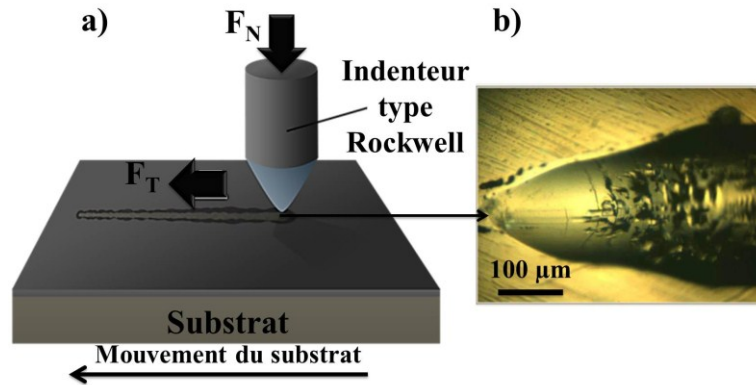


Figure 140. a) Principe du test de rayure conventionnel à charge croissante, b) rayure et modes d'endommagement par Scratch-test

Nous avons utilisé le modèle de Bull et Rickerby [144] afin de calculer le travail d'adhérence W_{AD} de certains de nos revêtements en utilisant l'**Équation 5** :

$$W_{Ad} = \frac{8^2}{2\pi^2} \times \frac{h \times L_{C2}^2}{E \times d^4}$$

Équation 5. Calcul du travail d'adhérence selon le modèle de Bull et Rickerby [144]

Avec W_{Ad} (J/m²) = travail d'adhérence, h (m) = épaisseur du film, L_{C2} (N) = charge critique, d (m) = largeur de la trace à L_{C2} , E (N/m²) = module d'Young du film.

Des essais de scratch-test ont été réalisés sur nos revêtements obtenus sur des plaquettes en WC-Co à l'aide d'un scratch testeur (Millennium 100, au laboratoire MSMP des Arts et Métiers ParisTech Lille).

Une seconde technique a été utilisée pour caractériser l'adhérence de nos revêtements : l'essai Daimler [118]. Il a pour objectif d'observer le comportement du revêtement soumis à des contraintes de cisaillement. Pour cela, des indentations sont réalisées au niveau de la surface des échantillons sous une charge donnée. Les empreintes obtenues sont observées au microscope optique ou au MEB dans le but d'identifier les types d'endommagements qui se produisent. L'essai Daimler permet ainsi d'évaluer à la fois la résilience du revêtement et son adhérence au substrat.

1. Broche support du pénétrateur Rockwell B (bille de 2.5 mm de diamètre) et de l'objectif du microscope optique
2. Serre-échantillon
3. Vice d'approche avec volant à main
4. Sélecteur du type d'indentation
5. Ecran et sélecteur de programmes préenregistrés 15.6 - 250 Kg
6. Levier de manœuvre
7. Règle permettant de mesurer les dimensions de l'empreinte
8. Bouton de validation de la mesure



Figure 141. Machine d'essais de dureté (Testwell-Testor HT 1a du LaBoMaP)

Les empreintes ont été réalisées en utilisant une machine d'essais de dureté (Testwell-Testor HT 1a, **Figure 141**) équipée d'un indenteur Brinell (bille de 2.5 mm de diamètre). Pour chaque échantillon de XC100 revêtu, nous avons effectué deux essais en utilisant des paramètres normalisés (1860 N).

La **Figure 13** représente le type d'endommagements pouvant être observés et avec lesquels nous pouvons établir un critère de caractérisation qualitatif de l'adhérence des couches [118].

Annexe 11. Détermination des contraintes résiduelles

Dans le cas de revêtements durs, l'origine des contraintes résiduelles (CR) est surtout liée au procédé d'élaboration et au mécanisme de croissance de ces revêtements. L'existence des déformations et des contraintes résiduelles peut influencer les propriétés d'utilisation (physico-chimiques, mécaniques...) des matériaux élaborés. Dans un matériau hétérogène (anisotrope ou bien à gradient de propriétés), il existe très souvent un fort gradient de CR lié aux différentes étapes du procédé de fabrication [44].

Les contraintes « internes ou résiduelles » dans un film ont trois origines [44,54,159,160]: la contrainte de structure (souvent négligée), la contrainte thermique et la contrainte de croissance (ou intrinsèques). La contrainte résiduelle (ou interne) d'un film mince serait alors la somme de ces contraintes.

La contrainte thermique (σ_{Th}) créée lors du refroidissement du film et du substrat est engendrée par la différence entre les coefficients d'expansion thermique des deux corps. Nos revêtements n'ont jamais été exposés directement à des écarts importants de températures à la fin du processus de dépôt car les températures qu'atteignent les substrats lors du dépôt par pulvérisation magnétron ont été évaluées à 200 °C. Ils ont été récupérés après 40 min dans le but de faire baisser leur température graduellement pour atteindre la température ambiante à leur sortie de l'enceinte de dépôt. Par contre, lors d'autres procédés d'élaboration (CVD, MOCVD), la différence de température peut excéder 1000 °C [1] induisant des contraintes thermiques de l'ordre du GPa.

En ce qui concerne la contrainte de croissance (σ_C), elle dépend de plusieurs phénomènes très complexes qui se produisent durant le dépôt d'un revêtement, notamment :

- ✚ la coalescence des cristallites,
- ✚ la croissance des grains,
- ✚ l'annihilation des pores,
- ✚ la diffusion des impuretés présentes en surface ou créées durant l'élaboration (l'exemple le plus connu est la contrainte d'épitaxie),
- ✚ les transformations de phases qui se produisent et le bombardement continu de la couche en croissance durant le dépôt.

Le processus de dépôt engendre des contraintes résiduelles (CR) hétérogènes dans les revêtements et à l'interface revêtement-substrat. Les CR sont définies par leur aspect macro et microscopique au niveau du matériau. Les trois ordres de CR générés pendant le procédé PVD (ou CVD) qui peuvent être observés dans les revêtements [44,54,161] sont :

- ✚ Type I. Macro-contrainte générée à la croissance du revêtement et de la disparité de l'expansion thermique correspondant à la variation moyenne dans le réseau cristallin entre le revêtement et le substrat,
- ✚ Type II. Méso-contrainte générée par l'anisotropie de l'élasticité et de la plasticité des grains,
- ✚ Type III. Micro-contrainte liée à la présence de dislocations et d'autres défauts locaux cristallins. Elle cause des fluctuations locales dans le réseau cristallin.

Il existe plusieurs techniques non destructives pour déterminer le niveau et la distribution des CR dans des matériaux cristallins, à titre d'exemple, nous retrouvons la méthode de la courbure [120], la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X rasants [54] etc. Toutes ces méthodes permettent de déterminer les CR et les caractéristiques élastiques des matériaux polycristallins.

La mesure de la contrainte résiduelle dans les films élaborés par PVD est basée sur le principe développé par Stoney [119,120]. Si l'on considère que la contrainte est isotrope dans le plan du substrat, que le film ainsi produit est une portion de 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 s'exprime par la formule de Stoney suivante [119,120]:

$$\sigma = \pm \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \times \frac{e_s^2}{e_f} \times \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right)$$

Équation 6. Calcul des contraintes par la formule de Stoney [119,120]

Où : E_s (GPa): module d'Young du substrat, ν_s : coefficient de Poisson du substrat, $E_s/(6(1-\nu_s)) = 1,805 \times 10^{11}$ (N/m²) pour le Silicium (100), e_s (m): épaisseur du substrat, e_f (m): épaisseur du film, R_0 (m): rayon de courbure avant dépôt, Comme $R_0 \gg R$ alors $1/R_0 \approx 0$, R (m): rayon de courbure après dépôt.

Cette formule est bien adaptée pour les différentes hypothèses suivantes [119,120] :

- ✚ faibles déformations et rotations dans le revêtement,
- ✚ les épaisseurs du substrat de Silicium (e_s) et du revêtement (e_f) sont très faibles par rapport aux dimensions latérales (a , b) du substrat (e_f , $e_s \ll b \sim a$) et les effets de bords sont négligeables,
- ✚ l'épaisseur du revêtement (e_s) est plus faible que celle du substrat ($e_f < e_s$)
- ✚ le substrat et le revêtement sont supposés être homogènes, isotropes et linéairement élastiques.

La dernière hypothèse est difficile à vérifier dans le cas de nos revêtements PVD. Cependant, nous supposons que ces hypothèses sont vérifiées afin de comparer l'évolution de la contrainte résiduelle macroscopique équivalente de nos revêtements. Dans le cas où la courbure de la couche produite est de forme concave, elle traduit alors une contrainte de tension. Par convention internationale, nous lui attribuerons un signe positif. Dans le cas opposé (forme convexe), elle traduit une contrainte de compression, la valeur sera alors négative (**Figure 142**).

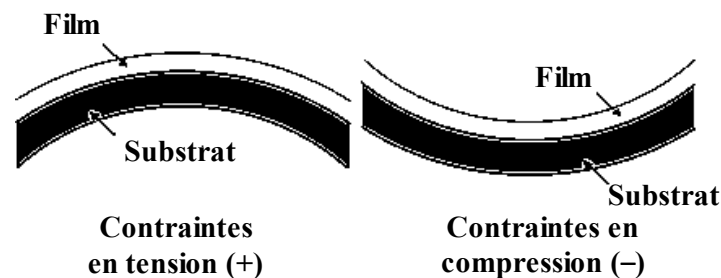


Figure 142. Déformation de l'ensemble film/substrat en fonction du type de contraintes

Annexe 12. Indentation

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 nature et de la forme de l'indenteur (**Figure 143**) et du mode de pénétration. Il existe plusieurs types d'indenteurs qui se différencient par leur forme géométrique, par leur taille et par le matériau dont ils sont constitués ([31], page 70). Un test de dureté consiste à étudier la résistance d'un matériau à la pénétration d'un indenteur dur se déplaçant perpendiculairement à la surface de ce matériau (**Figure 144.a**).

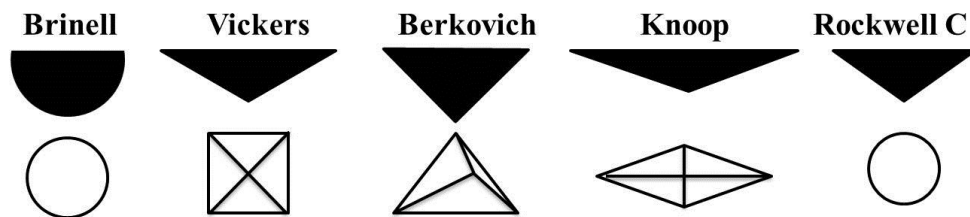


Figure 143. Principaux indenteurs [52]

À l'exception de l'essai Rockwell, les essais de dureté donnent une dureté sous forme du quotient de la force exercée sur l'indenteur (F) et de l'aire réelle de l'empreinte (S) et non l'aire projetée (**Équation 7**) ([31], page 71) :

$$H = \frac{F}{S}$$

Équation 7. Expression de la dureté d'un matériau

Dans le domaine des couches minces, il existe deux méthodes pour mesurer la dureté d'une surface revêtue ([28], page 183). Si le revêtement est épais, il est possible de mesurer sa dureté dans une plage de charges et à partir d'une empreinte de taille fixe. Autrement, si le revêtement est mince, une approche de modélisation doit être utilisée pour déterminer sa dureté.

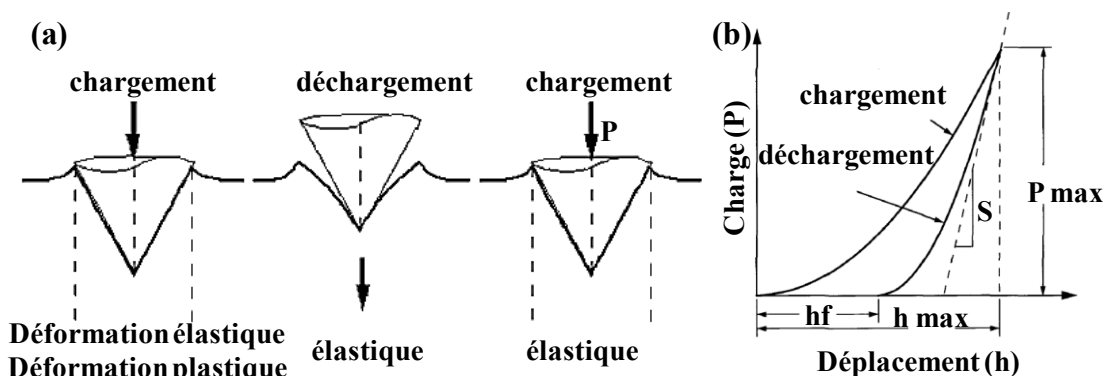


Figure 144. (a) Schéma du processus d'indentation en mode CSM, (b) Courbe charge / décharge [162]

Actuellement, la mesure de la dureté d'un revêtement se fait à l'aide de machines performantes permettant de mesurer directement la micro et la nano dureté. Cette catégorie de mesure de dureté est la plus appropriée et la plus utilisée pour l'étude des couches minces. Il

s'agit d'appliquer sur la surface du revêtement un cycle charge/décharge localisé (**Figure 144.b**) et d'observer sa réponse, à la fois plastique et élastique (**Figure 144.a**). En effet, pendant le cycle de déchargement, le retour de la matière n'est pas linéaire à cause du retour non élastique de la matière environnant l'indenteur et du retour de la matière plastifiée sous l'indenteur. L'influence du substrat sur les mesures doit alors être prise en considération lors de la détermination de la raideur, de laquelle nous pourrions déduire la dureté et le module d'élasticité [162,163]. La dureté s'exprime par l'Équation 7, en remplaçant F par $P_{\max}$ et l'aire S est donnée par l'Équation 8 :

$$S = \frac{dP}{dh} = \beta \times \frac{2}{\sqrt{\pi}} \times E_r \times \sqrt{A}$$

Équation 8. Expression de l'aire réelle de l'empreinte [163]

Avec P = charge appliquée à l'indenteur, h : déplacement de l'indenteur dans le matériau, β = paramètre dimensionnel relatif à l'indenteur, A = aire projetée de l'indentation, E_r = module d'élasticité effectif du système film/substrat. Il s'exprime par l'Équation 9:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} + \frac{(1 - \nu_m^2)}{E_m}$$

Équation 9. Expression du module d'élasticité effectif du système film/substrat [163]

Où E_i et ν_i sont le module d'élasticité et le coefficient de Poisson de l'échantillon, E_m et ν_m sont les mêmes grandeurs correspondant à l'indenteur. Pour l'indenteur Berkovich, $E_m = 1141$ GPa, $\nu_m = 0.07$ [163] et H est comprise entre 88 et 100 GPa [48].

Il a été reporté par Chauhan [58] que le ratio H^3/E_r^2 exprime la résistance à la déformation plastique d'une couche mince. Plus ce ratio est important mieux la couche se déforme plastiquement sous l'effet d'une charge extérieure. Lors de cette étude, afin de simplifier les calculs, la déformation de l'indenteur lors de l'essai d'indentation de nos couches a été négligée en raison des valeurs importantes de la dureté et du module d'élasticité de l'indenteur en comparaison avec celles de nos films. De ce fait, l'expression de la résistance à la déformation a été faite à partir du ratio H^3/E^2 au lieu du ratio H^3/E_r^2 .

Annexe 13. Recuit

La stabilité thermique consiste à étudier le comportement des dépôts à haute température. Pour faire les recuits, nous avons utilisé un four qui est en réalité un dilatomètre (**Figure 145.a**). Il est composé de trois parties :

- + une enceinte '1', équipée d'un système de chauffage et ne pouvant contenir que des échantillons de petite taille grâce à un porte-échantillons. La température maximale que l'on peut obtenir est 1200 °C,
- + un système de pompage '2' comprenant une pompe primaire et une secondaire (à diffusion) afin d'obtenir un vide dans l'enceinte de l'ordre de 10^{-2} Pa nécessaire pour faire un recuit sous vide,
- + un système d'acquisition '3' qui permet de définir un cycle de température,
- + une armoire de contrôle '4'.

Cet appareil nous a permis d'étudier la stabilité thermique des revêtements de CrN, MoN et Cr-Mo-N et de qualifier et quantifier leur résistance à l'oxydation. Nous avons fait des recuits de 400, 600 et 700 °C sur des substrats de Silicium, WC-Co et d'acier XC100 revêtus de Cr-Mo-N. Grâce au système d'acquisition, nous avons élaboré un cycle thermique (**Figure 145.b**) selon les paramètres suivants :

- + chauffage de 10 °C/min jusqu'à la température souhaitée,
- + maintien de la température pendant une heure,
- + refroidissement sous vide jusqu'à 50 °C.

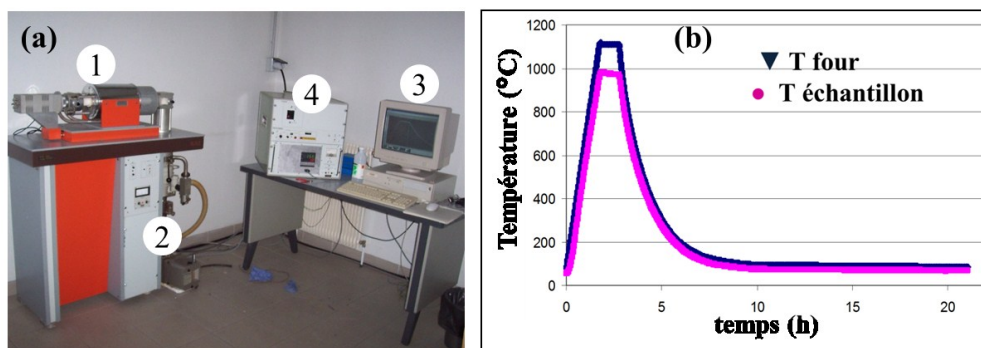


Figure 145. Bâti de recuit sous vide (LaBoMaP) a): 1- enceinte + système de chauffage, 2- système de pompage, 3- système d'acquisition, 4- armoire de contrôle, b) Cycle thermique

D'autres recuits ont été réalisés en collaboration avec l'UAB [116] à l'aide d'un four isotherme programmable à atmosphère contrôlée. Les films de CrN, MoN et de $\text{Cr}_x\text{Mo}_{0.5-x}\text{N}_{0.5}$ déposés sur des substrats de Silicium ont été recuits **sous air ambiant** à 600 et à 700 °C. La durée totale de la procédure de recuit est d'environ 4 heures.

Annexe 14. Tribométrie

Le coefficient de frottement est une propriété largement utilisée pour qualifier et quantifier le comportement des surfaces en contact en tribologie malgré le fait que sa mesure soit délicate et que les valeurs obtenues doivent toujours être interprétées en fonction des conditions de test, en particulier l'atmosphère (humidité, température, etc.) dans laquelle se déroule le test.

Le coefficient de frottement et l'usure d'un revêtement sont fortement dépendants de ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques (par exemple dans le cas du revêtement C-polycristallin) ([28], page 327), et de l'appareil de mesure utilisé. Le suivi du coefficient de frottement et de l'usure est un aspect essentiel dans la compréhension des mécanismes d'endommagement qui se produisent sur les outils de coupe. Les essais de tribologie ont pour but d'analyser le comportement d'un matériau soumis à un cycle de frottement contre une pièce antagoniste.

Le tribomètre (**Figure 146**) est un appareil qui permet de réaliser des essais de frottement entre un échantillon et une bille (par exemple en acier, céramique, carbure, etc.), soumis à une charge donnée, dans des conditions choisies, avec ou sans lubrification. La bille (de dimension donnée) est montée sur un support fixe et l'échantillon est en mouvement alternatif ou rotatif. Cet appareil est équipé d'une chaîne d'acquisition numérique qui permet d'enregistrer l'évolution de la force de frottement, du coefficient de frottement, de la profondeur de pénétration de la bille dans l'échantillon, de la température, etc., en fonction de la distance de frottement (durée de frottement, nombre de cycles) et ce, durant tout le test.

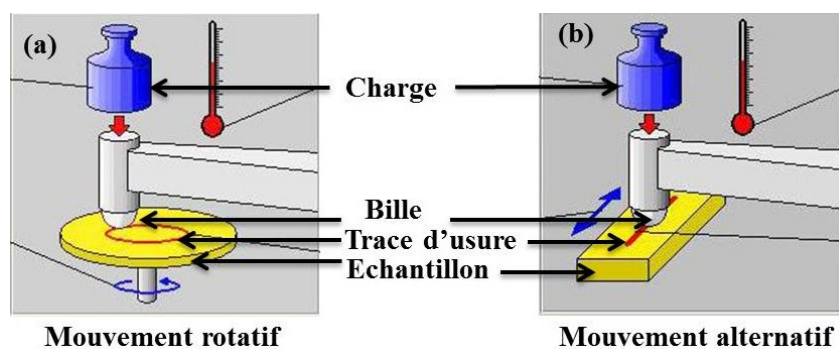


Figure 146. Principe du tribomètre (a) rotatif et (b) alternatif

Lors de mes travaux de recherche, deux tribomètres alternatifs (TRIBOtester bille-disque, Tribotechnic du laboratoire MSMP de Lille et un tribomètre maison du laboratoire MSMP de Aix) et un tribomètre rotatif (TriboX, CSM Instruments, du LaBoMaP de Cluny) ont été utilisés pour réaliser des essais de frottement sur nos échantillons revêtus sans lubrification dans les conditions ambiantes de laboratoire. Les caractéristiques des tribomètres utilisés sont les suivantes :

- ✚ point de contact stable et pas de frottement parasite,
- ✚ possibilité de tester des échantillons de dimensions et de géométries variables,
- ✚ tests compatibles avec les normes DIN 50324, ASTM G99 et ASTM G133,
- ✚ possibilité de réaliser des essais à haute température (jusqu'à 800 °C) pour le tribomètre rotatif seulement.

Afin de déterminer les coefficients de frottement et d'étudier l'usure de nos films, des essais de frottement type bille sur disque ont été réalisés à l'aide de tribomètres en mode linéaire alternatif (**Tableau 12**) et d'un tribomètre rotatif.

Références bibliographiques

-
- [1] W. Grzesik, Advanced machining processes of metallic materials: theory, modelling and applications, ISBN-13: 978-0-08-044534-2, Elsevier Science (Editions), 2008.
- [2] R.F. Bunshah, Handbook of deposition technologies for films and coatings, Second Edition: science, applications and technology, ISBN: 0-8155-1337-2, William Andrew (Editions), 1994.
- [3] B.G. Mellor, Surface coatings for protection against wear, First Edition, ISBN: 1-8557-3767-1, CRC Press (Editions), 2006.
- [4] C. Nouveau, Etude de revêtements durs (Cr_xN_y) obtenus par méthodes PVD: réalisation et caractérisations, Thèse de Doctorat, N° 2001-21, Arts et Métiers ParisTech, 2001.
- [5] C. Labidi, 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, Arts et Métiers ParisTech, 2006.
- [6] Y. Benlatreche, Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium Density Fiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN , CrVN) et modification de l'arête de coupe, Thèse de Doctorat N° 2011-09, Arts et Métiers ParisTech, 2011.
- [7] S.K. Pradhan, C. Nouveau, A. Vasin, M.A. Djouadi, Deposition of CrN coatings by PVD methods for mechanical application, Surface and Coatings Technology. 200 (2005) 141–145.
- [8] P. Hones, R. Sanjinés, F. Lévy, Sputter deposited chromium nitride based ternary compounds for hard coatings, Thin Solid Films. 332 (1998) 240–246.
- [9] P. Hones, N. Martin, M. Regula, F. Lévy, Structural and mechanical properties of chromium nitride, molybdenum nitride, and tungsten nitride thin films, Journal of Physics and Applied Physics. 36 (2003) 1023–1029.
- [10] C. Nouveau, M.A. Djouadi, C. Decès-Petit, The influence of deposition parameters on the wear resistance of Cr_xN_y magnetron sputtering coatings in routing of oriented strand board, Surface and Coatings Technology. 174-175 (2003) 455–460.
- [11] M.C. Kang, S.K. Je, K.H. Kim, B.S. Shin, D.H. Kwon, J.S. Kim, Cutting performance of CrN-based coatings tool deposited by hybrid coating method for micro drilling applications, Surface and Coatings Technology. 202 (2008) 5629–5632.
- [12] C. Nouveau, M.A. Djouadi, C. Decès-Petit, P. Beer, M. Lambertin, Influence of Cr_xN_y coatings deposited by magnetron sputtering on tool service life in wood processing, Surface and Coatings Technology. 142-144 (2001) 94–101.
- [13] H.Y. Chen, F.H. Lu, Oxidation behavior of chromium nitride films, Thin Solid Films. 515 (2006) 2179–2184.
- [14] J.H. Yun, S.K. Ahn, K.H. Kim, Comparative studies on microstructure and mechanical properties of CrN, Cr-Mo-N and Cr-Si-N coatings, Materials Science Forum, 569 (2008) 101–104.
- [15] R.A. Koshy, M.E. Graham, L.D. Marks, Synthesis and characterization of CrN/ Mo_2N multilayers and phases of Molybdenum nitride, Surface and Coatings Technology. 202 (2007) 1123–1128.
- [16] Z. Yang, P. Zhang, Y.L. Di, Z.H. Cai, Q. Li, Investigation on microstructure of CrN-based solid self-lubricant composite coating, Advanced Materials Research. 538–541 (2012) 406–409.

- [17] J.C. Chuang, S.L. Tu, M.C. Chen, Sputter-deposited Mo and reactively sputter-deposited Mo-N films as barrier layers against Cu diffusion, *Thin Solid Films*. 346 (1999) 299–306.
- [18] C. Scandian, C. Boher, J.D.B. de Mello, F. Rézaï-Aria, Effect of molybdenum and chromium contents in sliding wear of high-chromium white cast iron: The relationship between microstructure and wear, *Wear*. 267 (2009) 401–408.
- [19] K. Frisk, A thermodynamic evaluation of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo-N systems, *Calphad*. 15 (1991) 79–106.
- [20] I.W. Lyo, H.S. Ahn, D.S. Lim, Microstructure and tribological properties of plasma-sprayed chromium oxide molybdenum oxide composite coatings, *Surface and Coatings Technology*. 163-164 (2003) 413–421.
- [21] J.B. Lee, Effects of alloying elements, Cr, Mo and N on repassivation characteristics of stainless steels using the abrading electrode technique, *Materials Chemistry and Physics*. 99 (2006) 224–234.
- [22] J.H. Yun, S.J. Heo, K.R. Kim, K.H. Kim, Synthesis and mechanical properties of CrMo C_xN_{1-x} coatings deposited by a hybrid coating system, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*. 26 (2008) 146–150.
- [23] K. H. Kim, E.Y. Choi, S.G. Hong, B.G. Park, J.H. Yoon, J.H. Yong, Syntheses and mechanical properties of Cr-Mo-N coatings by a hybrid coating system, *Surface and Coatings Technology*. 201 (2006) 4068–4072.
- [24] Y. Di, Z. Cai, P. Zhang, W. Shen, Research on CrN-based Ternary Films Deposited by magnetron sputtering, *Advanced Materials Research*. 1650 (2012) 557–559.
- [25] A. Benaldjia, O. Guellati, W. Bounour, M. Guerioune, M. Ali-Rachedi, A. Amara, et al., Titanium carbide by the SHS process ignited with aluminothermic reaction, *International Journal of Self-Propagation High-Temperature Science*. 17 (2008) 54–57.
- [26] J.B. Holt, Z.A. Munir, Combustion synthesis of titanium carbide: Theory and experiment, *Journal of Material Science*. 21 (1986) 251–259.
- [27] W.C. Lee, S.L. Chung, Ignition phenomena and reaction mechanisms of the self-propagating high-temperature synthesis reaction in the Ti+C system, *Journal of Materials Science*. 30 (1995) 1487–1494.
- [28] U. Jansson, E. Lewin, Sputter deposition of transition-metal carbide films – A critical review from a chemical perspective, *Thin Solid Films*. 536 (2013) 1–24.
- [29] G. Hägg, Regularities in the crystal structure with hydrides, borides, carbides and nitrides of the transition elements, *Journal of Physical and Chemistry. Abt. B* 12 (1931) 33–56.
- [30] T. Shikama, Y. Sakai, M. Fukutomi, M. Okada, Properties of titanium carbide and vanadium carbide mixtures as first wall coatings, *Journal of Nuclear Materials*. 133–134 (1985) 765–768.
- [31] O. Knotek, A. Barimani, On spinodal decomposition in magnetron-sputtered (Ti,Zr) nitride and carbide thin films, *Thin Solid Films*. 174, Part 1 (1989) 51–56.
- [32] E. Antolini, E.R. Gonzalez, Tungsten-based materials for fuel cell applications, *Applied Catalysis B: Environmental*. 96 (2010) 245–266.

- [33] H.O. Pierson, Handbook of refractory carbides & nitrides: properties, characteristics, processing and applications, ISBN-13: 978-0-8155-1392-6, William Andrew (Editions), 1996.
- [34] A. Saidi, M. Barati, Production of (W, Ti) C reinforced Ni–Ti matrix composites, Journal of Materials Processing Technology. 124 (2002) 166–170.
- [35] J. Li, Z. Zheng, Z. Zhang, Self-propagating high-temperature synthesis of (W, Ti) C powders, Journal of Central South University Technology. 6 (1999) 124–126.
- [36] W.S. Jung, H.Y. Lee, K.H. Nam, J.G. Han, The synthesis of W–Ti–C films with a control of element composition by hybrid system, Surface and Coatings Technology. 200 (2005) 721–725.
- [37] P.M. Martin, Handbook of deposition technologies for films and coatings, Third Edition: Science, Applications and Technology, 3rd Edition, ISBN-13: 978-0815-5203-13 William Andrew, 2009.
- [38] Y.L. Su, S.H. Yao, Z.L. Leu, C.S. Wei, C.T. Wu, Comparison of tribological behavior of three films - TiN, TiCN and CrN - Grown by physical vapor deposition, Wear. 213 (1997) 165–174.
- [39] L. Shan, Y. Wang, J. Li, H. Li, X. Wu, J. Chen, Tribological behaviours of PVD TiN and TiCN coatings in artificial seawater, Surface and Coatings Technology. 226 (2013) 40–50.
- [40] H. Aknouche, Etude de l'usure des outils de coupe traités dans le domaine de l'usinage du bois, Thèse de Doctorat N° 2009-18, Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, 2009.
- [41] B. Tlili, Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés, Thèse de Doctorat N° 2010-59, Arts et Métiers ParisTech, 2010.
- [42] M. Walock, Nanocomposite coatings based on quaternary metalnitrogen, Thèse de Doctorat N° 2012-37, Arts et Métiers ParisTech, University of Alabama at Birmingham, 2012.
- [43] A. Richardt, A.M. Durand, Le vide: Les couches minces, les couches dures, ISBN : 2-84046-030-0, In Fine (Editions), 1994.
- [44] M. Ohring, Materials Science of Thin Films, ISBN-13: 978-0-12-524975-1, Academic Press (Editions), 2001.
- [45] J.R. Davis, Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance, ISBN: 0-8717-0700-4, ASM International (Editions), 2001.
- [46] E. Rabinowicz, Abrasive wear resistance as a materials test, Lubrication Engineering. 33 (1977) 378–381.
- [47] S. Coromant, CoroKey: Tool Selection Guide, Sandvik publication, 1997.
- [48] R.F. Bunshah, Handbook of hard coatings: deposition technologies, properties and applications, First Edition., ISBN-13: 978-0815-5143-81, William Andrew (Editions), 2002.
- [49] H. Holleck, Material selection for hard coatings, Journal of Vacuum Science & Technology application. 4 (1986) 2661–2669.

- [50] M. Lévesque, Étude du comportement à l'usure de divers revêtements obtenus par pulvérisation cathodique à magnétron et par nitruration ionique, Thèse de Doctorat N° 0612-3, Université Laval, 1997.
- [51] L. Toth, Transition metal carbides and nitrides, ISBN-13: 978-0126-9595-05, Elsevier Science Edition, 1971.
- [52] A. Cornet, J.P. Deville, Physique et ingénierie des surfaces, ISBN-13: 978-2868-8335-25, EDP Sciences, 1998.
- [53] B.M. Kramer, Requirements for wear-resistant coatings, Thin Solid Films. 108 (1983) 117–125.
- [54] J. Peng, Détermination des contraintes résiduelles dans les revêtements par diffraction des rayons X en faible incidence, Thèse de Doctorat N° 2006-19, Arts et Métiers ParisTech, 2006.
- [55] N.P. Suh, The delamination theory of wear, WEAR. 25 (1973).
- [56] K.H.Z. Gahr, Microstructure and wear of materials, ISBN-13: 978-0444-4275-40, Elsevier Science Ltd, 1987.
- [57] S. Jahanmir, E.P. Abrahamson, N.P. Suh, Sliding wear resistance of metallic coated surfaces, Wear. 40 (1976) Pages 75–84.
- [58] A. Chauhan, R. Vaish, Hard coating material selection using multi-criteria decision making, Materials & Design. 44 (2013) 240–245.
- [59] H. Holleck, Material selection for hard coatings, Journal of Vacuum Science & Technology application. 4 (1986) 2661–2669.
- [60] H.C. Barshilia, B. Deepthi, K.S. Rajam, K.P. Bhatti, S. Chaudhary, Growth and characterization of TiAlN/CrAlN superlattices prepared by reactive direct current magnetron sputtering, Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films. 27 (2009) 29–36.
- [61] H.C. Barshilia, A. Jain, K.S. Rajam, Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings, Vacuum. 72 (2003) 241–248.
- [62] Q. Yang, C. He, L.R. Zhao, J.P. Immarrigeon, Preferred orientation and hardness enhancement of TiN/CrN superlattice coatings deposited by reactive magnetron sputtering, Scripta Materialia. 46 (2002) 293–297.
- [63] Q. Yang, L.R. Zhao, Dry sliding wear of magnetron sputtered TiN/CrN superlattice coatings, Surface and Coatings Technology. 173 (2003) 58–66.
- [64] C. Nouveau, E. Jorand, C. Decès-Petit, C. Labidi, M.A. Djouadi, Influence of carbide substrates on tribological properties of chromium and chromium nitride coatings: application to wood machining, Wear. 258 (2005) 157–165.
- [65] A. Fan, Y. Ma, R. Yang, X. Zhang, B. Tang, Friction and wear behaviors of Mo–N modified Ti6Al4V alloy in Hanks' solution, Surface and Coatings Technology. 228 (2013) S419–S423.
- [66] J.C. Chuang, S.L. Tu, M.C. Chen, Sputter-deposited Mo and reactively sputter-deposited Mo-N films as barrier layers against Cu diffusion, Thin Solid Films. 346 (1999) 299–306.
- [67] A.C. Jones, M.L. Hitchman, Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications, ISBN-13: 978-0854044658, Royal Society of Chemistry, 2009.

- [68] V.P. Anitha, S. Major, D. Chandrashekharam, M. Bhatnagar, Deposition of molybdenum nitride thin films by r.f. reactive magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*. 79 (1996) 50–54.
- [69] W. Gulbiński, T. Suszko, Thin films of Mo₂N/Ag nanocomposite – the structure, mechanical and tribological properties, *Surface and Coatings Technology*. 201 (2006) 1469–1476.
- [70] X. Zhao, K.-J. Range, High pressure synthesis of molybdenum nitride MoN, *Journal of Alloys and Compounds*. 296 (2000) 72–74.
- [71] R.A. Koshy, M.E. Graham, L.D. Marks, Synthesis and characterization of CrN/Mo₂N multilayers and phases of Molybdenum nitride, *Surface and Coatings Technology*. 202 (2007) 1123–1128.
- [72] S. Yang, Y. Li, C. Ji, C. Li, Q. Xin, Temperature-programmed desorption of CO and NO over γ -Mo₂N, *Journal of Catalysis*. 174 (1998) 34–42.
- [73] C. Shi, A.M. Zhu, X.F. Yang, C.T. Au, NO Reduction with Hydrogen over Cobalt Molybdenum Nitride and Molybdenum Nitride: a Comparison Study, *Catalysis Letters*. 97 (2004) 9–16.
- [74] Z.B. Zhaobin Wei, P. Grange, B. Delmon, XPS and XRD studies of fresh and sulfided Mo₂N, *Applied Surface Science*. 135 (1998) 107–114.
- [75] G. Gassner, P.H. Mayrhofer, K. Kutschej, C. Mitterer, M. Kathrein, Magnéli phase formation of PVD Mo–N and W–N coatings, *Surface and Coatings Technology*. 201 (2006) 3335–3341.
- [76] E. Soignard, P.F. McMillan, T.D. Chaplin, S.M. Farag, C.L. Bull, M.S. Somayazulu, et al., High-pressure synthesis and study of low-compressibility molybdenum nitride (MoN and MoN_{1-x}) phases, *Physical Review. B*. 68 (2003) 132101.
- [77] J. Lowther, Lattice model for the properties of non-stoichiometric cubic and hexagonal molybdenum nitride, *Journal of Alloys and Compounds*. 364 (2004) 13–16.
- [78] K. Inumaru, K. Baba, S. Yamanaka, Preparation of superconducting molybdenum nitride MoN_x (0.5 ≤ x ≤ 1) films with controlled composition, *Physica B: Condensed Matter*. 383 (2006) 84–85.
- [79] M. Ürgen, O.L. Eryilmaz, A.F. Çakir, E.S. Kayali, B. Nilüfer, Y. Işık, Characterization of molybdenum nitride coatings produced by arc-PVD technique, *Surface and Coatings Technology*. 94–95 (1997) 501–506.
- [80] X. Zhu, D. Yue, C. Shang, M. Fan, B. Hou, Phase composition and tribological performance of molybdenum nitride coatings synthesized by IBAD, *Surface and Coatings Technology*. 228 (2013) S184–S189.
- [81] Y. Shen, Effect of deposition conditions on mechanical stresses and microstructure of sputter-deposited molybdenum and reactively sputter-deposited molybdenum nitride films, *Materials Science and Engineering: A*. 359 (2003) 158–167.
- [82] V.A. Gubanov, A.L. Ivanovsky, V.P. Zhukov, *Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides*, ISBN-13: 978-0-521-41885-0, Cambridge University Press, 2005.
- [83] Y.C. Chim, X.Z. Ding, X.T. Zeng, S. Zhang, Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 4845–4849.

- [84] E.Y. Choi, M.C. Kang, D.H. Kwon, D.W. Shin, K.H. Kim, Comparative studies on microstructure and mechanical properties of CrN, Cr-C-N and Cr-Mo-N coatings, *Journal of Materials Processing Technology*. 187-188 (2007) 566–570.
- [85] B. Yang, L. Chen, K.K. Chang, W. Pan, Y.B. Peng, Y. Du, et al., Thermal and thermo-mechanical properties of Ti-Al-N and Cr-Al-N coatings, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 35 (2012) 235–240.
- [86] M.W. Kim, H.S. Tak, M.C. Kang, K.H. Kim, I.D. Park, T.J. Je, Cutting performance of nanocomposite Cr-C-N, Cr-Si-N and Cr-Si-C-N coated tools for micro end-milling operation, *Current Applied Physics*. 9 (2009) E201–E204.
- [87] Y. Benlatreche, C. Nouveau, I. Rahil, R. Marchai, L. Chekour, Comparative studies on Mo-Cr-N and Al-Cr-N coatings obtained by PVD dual magnetron sputtering, *Plasma Processes and Polymers*. 6 (2009) S135–S140.
- [88] J.L. Mo, M.H. Zhu, B. Lei, Y.X. Leng, N. Huang, Comparison of tribological behaviours of AlCrN and TiAlN coatings-Deposited by physical vapor deposition, *Wear*. 263 (2007) 1423–1429.
- [89] B. Gu, J.P. Tu, X.H. Zheng, Y.Z. Yang, S.M. Peng, Comparison in mechanical and tribological properties of Cr-W-N and Cr-Mo-N multilayer films deposited by DC reactive magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*. 202 (2008) 2189–2193.
- [90] S.G. Hong, D.-W. Shin, K.H. Kim, Syntheses and mechanical properties of quaternary Cr-Mo-Si-N coatings by a hybrid coating system, *Materials Science and Engineering A*. 487 (2008) 586–590.
- [91] D.L. Perry, *Handbook of Inorganic Compounds*, 2nd Edition, ISBN-13: 978-1439-8146-11, Taylor & Francis US, 2011.
- [92] Z.W. Yao, Exploration on synthesis of activated carbon supported molybdenum carbide, nitride and phosphide via carbothermal reduction route, *Journal of Alloys and Compounds*. 475 (2009) L38–L41.
- [93] W. Lengauer, Formation of molybdenum nitrides by ammonia nitridation of MoCl₅, *Journal of Crystal Growth*. 87 (1988) 295–298.
- [94] J. Barbosa, L. Cunha, L. Rebouta, C. Moura, F. Vaz, S. Carvalho, et al., Properties of MoN_xO_y thin films as a function of the N/O ratio, in: *Thin Solid Films*. 494 (2006) 201–206.
- [95] D. Martínez-Martínez, C. López-Cartes, A. Fernández, J.C. Sánchez-López, Influence of the microstructure on the mechanical and tribological behavior of TiC/a-C nanocomposite coatings, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 1662–1671.
- [96] W. Gulbiński, S. Mathur, H. Shen, T. Suszko, A. Gilewicz, B. Warcholiński, Evaluation of phase, composition, microstructure and properties in TiC/a-C:H thin films deposited by magnetron sputtering, *Applied Surface Science*. 239 (2005) 302–310.
- [97] A.G. Metcalfe, The mutual solid solubility of tungsten carbide and titanium carbide, *Journal of the Institute of Metals JIMEA*. 73 (1947) 591–607.
- [98] W.T. Kwon, J.S. Park, S.-W. Kim, S. Kang, Effect of WC and group IV carbides on the cutting performance of Ti(C,N) cermet tools, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 44 (2004) 341–346.

- [99] A. Bellosi, R. Calzavarini, M. Faga, F. Monteverde, C. Zancolò, G. D'Errico, Characterisation and application of titanium carbonitride-based cutting tools, *Journal of Materials Processing Technology*. 143–144 (2003) 527–532.
- [100] S. Park, S. Kang, Toughened ultra-fine (Ti,W)(CN)–Ni cermets, *Scripta Materialia*. 52 (2005) 129–133.
- [101] J.M. Schneider, A. Voevodin, C. Rebholz, A. Matthews, J.H.C. Hogg, D.B. Lewis, et al., X-Ray diffraction investigations of magnetron sputtered TiCN coatings, *Surface and Coatings Technology*. 74–75, Part 1 (1995) 312–319.
- [102] A. Cavaleiro, B. Trindade, M. Vieira, Influence of Ti addition on the properties of W–Ti–C/N sputtered films, *Surface and Coatings Technology*. 174–175 (2003) 68–75.
- [103] J. Kim, S. Kang, Elastic and thermo-physical properties of TiC, TiN, and their intermediate composition alloys using ab initio calculations, *Journal of Alloys and Compounds*. 528 (2012) 20–27.
- [104] K. Chen, L. Zhao, Elastic properties, thermal expansion coefficients and electronic structures of $Ti_{0.75}X_{0.25}C$ carbides, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 68 (2007) 1805–1811.
- [105] A. Zaoui, B. Bouhafs, P. Ruterana, First-principles calculations on the electronic structure of TiC_xN_{1-x} , $Zr_xNb_{1-x}C$ and HfC_xN_{1-x} alloys, *Materials Chemistry and Physics*. 91 (2005) 108–115.
- [106] H.X. Ji, C.C. Amato-Wierda, Chemical vapor deposition of Ti–W–C thin films, *Surface and Coatings Technology*. 148 (2001) 262–267.
- [107] J. Deng, J. Zhao, Y. Li, W. Song, Microstructure and mechanical properties of hot-pressed SiC/(W, Ti)C ceramic composites, *Ceramics International*. 34 (2008) 1361–1366.
- [108] X. Ren, Z. Peng, Y. Hu, C. Wang, Z. Fu, W. Yue, et al., Abrasive wear behavior of TiCN cermets under water-based slurries with different abrasives, *Tribology International*. 66 (2013) 35–43.
- [109] D. Depla, S. Mahieu, R. De Gryse, Magnetron sputter deposition: Linking discharge voltage with target properties, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 2825–2839.
- [110] J.A. Thornton, Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons, *Journal of Vacuum Science and Technology*. 15 (1978) 171–177.
- [111] R.F. Bunshah, R.S. Juntz, Influence of condensation temperature on microstructure and tensile properties of titanium sheet produced by high-rate physical vapor deposition process, *Journal of Metallurgical Transactions*. 4 (1973) 21–26.
- [112] P.M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Third Edition: Science, Applications and Technology, 3rd Edition, ISBN-13: 978-0815-5203-13, William Andrew, 2009.
- [113] E. Lugscheider, C. Barimani, C. Wolff, S. Guerreiro, G. Doepper, Comparison of the structure of PVD-thin films deposited with different deposition energies, *Surface and Coatings Technology*. 86–87, Part 1 (1996) 177–183.
- [114] C.R. Brundle, C.A.E. Jr, S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*, SBN-13: 978-0750-6916-80, Gulf Professional Publishing, 1992.

- [115] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin films, *Thin Solid Films*. 515 (2006) 1229–1249.
- [116] Y. Zou, The microstructure, mechanical properties, and thermal stability of ternary $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{N}_y$ thin films, Thèse de Doctorat, ISBN-13: 978-1267-5971-68, The University of Alabama at Birmingham, 2012.
- [117] D.A. Shirley, High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold, *Physical Review. B*. 5 (1972) 4709–4714.
- [118] N. Vidakis, A. Antoniadis, N. Bilalis, The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds, *Journal of Materials Processing Technology*. 143–144 (2003) 481–485.
- [119] G.G. Stoney, The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis, *Journal of Proceeding of the Royal Society of London. A*. 82 (1909) 172–175.
- [120] A. Mézin, Coating internal stress measurement through the curvature method: A geometry-based criterion delimiting the relevance of Stoney's formula, *Surface and Coatings Technology*. 200 (2006) 5259–5267.
- [121] X. Li, B. Bhushan, A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications, *Materials Characterization*. 48 (2002) 11–36.
- [122] I. Rahil, Elaboration et caractérisation de revêtements durs Mo-Cr et Mo-Cr-N, Thèse N° 2008-7, Université Mentouri de Constantine, 2008.
- [123] P. Hones, R. Sanjines, F. Levy, Characterization of sputter-deposited chromium nitride thin films for hard coatings, *Surface and Coatings Technology*. 94–95 (1997) 398–402.
- [124] P. Hones, R. Consiglio, N. Randall, F. Leacutavy, Mechanical properties of hard chromium tungsten nitride coatings, *Surface and Coatings Technology*. 125 (2000) 179–184.
- [125] Y. Zou, M.J. Walock, I. Rahil, C. Nouveau, A. Stanishevsky, The Effect of Composition on the Structure, Mechanical Properties, and Thermal Stability of Sputter Coated Ternary Chromium-Molybdenum-Nitride Coatings, Elsevier Editorial System(tm), San Diego, CA., 2011.
- [126] Standard Reference Database (NIST) (srdata.nist.gov)
- [127] R. Sanjinés, C. Wiemer, J. Almeida, F. Lévy, Valence band photoemission study of the Ti-Mo-N system, *Thin Solid Films*. 290–291 (1996) 334–338.
- [128] J. Guillot, F. Fabreguette, L. Imhoff, O. Heintz, M.C. Marco de Lucas, M. Sacilotti, et al., Amorphous TiO_2 in LP-OMCVD TiN_xO_y thin films revealed by XPS, *Applied Surface Science*. 177 (2001) 268–272.
- [129] JCPDS N° 11–0065, International Center for Diffraction Data (ICDD) Powder Diffraction File (PDF) Database.
- [130] JCPDS 25–1366, International Center for Diffraction Data (ICDD) Powder Diffraction File (PDF) Database.
- [131] H.J. Goldschmidt, Interstitial alloys, ISBN-13: 978-0408-2309-02 Plenum Press Edition, 1967.
- [132] Z.B. Zhaobin Wei, P. Grange, B. Delmon, XPS and XRD studies of fresh and sulfided Mo_2N , *Applied Surface Science*. 135 (1998) 107–114.

- [133] JCPDS N° 25–1367, International Center for Diffraction Data (ICDD) Powder Diffraction File (PDF) Database.
- [134] JCPDS 03–065–6914, International Center for Diffraction Data (ICDD) Powder Diffraction File (PDF) Database.
- [135] J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungu, N. Croitoru, Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates, *Thin Solid Films*. 197 (1991) 117–128.
- [136] V. Valvoda, R. Černý, R. Kužel Jr., J. Musil, V. Poulek, Dependence of microstructure of TiN coatings on their thickness, *Thin Solid Films*. 158 (1988) 225–232.
- [137] Y. Wang, R.Y. Lin, Amorphous molybdenum nitride thin films prepared by reactive sputter deposition, *Materials Science and Engineering: B*. 112 (2004) 42–49.
- [138] A. Perry, V. Valvoda, D. Rafaja, On the residual stress and picostructure of titanium nitride films–II. A picostructural model, *Vacuum*. 45 (1994) 11–14.
- [139] F. Hodaj, P. Desré, *Thermodynamique des matériaux*, ISBN-13: 978-2759-8042-76, EDP Sciences Edition, 2012.
- [140] D.S. Rickerby, A.M. Jones, B.A. Bellamy, X-ray diffraction studies of physically vapour-deposited coatings, *Surface and Coatings Technology*. 37 (1989) 111–137.
- [141] P. Hones, Structural and electronic properties of transition metal nitrides with emphasis on chromium nitride based thin films, Thèse de Doctorat N° 2116, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2000.
- [142] L. Chekour, C. Nouveau, A. Chala, C. Labidi, N. Rouag, M.A. Djouadi, Growth mechanism for chromium nitride films deposited by magnetron and triode sputtering methods, *Surface and Coatings Technology*. 200 (2005) 241–244.
- [143] S.J. Bull, Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test, *Tribology International*. 30 (1997) 491–498.
- [144] S. Bull, D. Rickerby, New developments in the modelling of the hardness and scratch adhesion of thin films, *Surface and Coatings Technology*. 42 (1990) 149–164.
- [145] L.B. Freund, S. Suresh, *Thin Film Materials: Stress, defect formation and surface evolution*, ISBN-13: 978-0521-5297-78, Cambridge University Press, 2003.
- [146] J. Almer, M. Oden, L. Hultman, G. Hakansson, Microstructural evolution during tempering of arc-evaporated Cr–N coatings, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 18 (2000) 121–130.
- [147] L. Hultman, Thermal stability of nitride thin films, *Vacuum*. 57 (2000) 1–30.
- [148] F. Vaz, L. Rebouta, M. Andritschky, M.F. da Silva, J.C. Soares, Thermal oxidation of $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings in air, *Journal of the European Ceramic Society*. 17 (1997) 1971–1977.
- [149] Z. Yang, P. Zhang, Y.L. Di, Z.H. Cai, Q. Li, Investigation on Microstructure of CrN-Based Solid Self-Lubricant Composite Coating, *Advanced Materials Research*. 406 (2012) 538–541.
- [150] C. Manasterski, *La pulvérisation cathodique industrielle*, ISBN : 28-807-462-48, PPUR presses polytechniques, 2005.
- [151] H. Nam, J. Lim, S. Kang, Microstructure of (W,Ti)C–Co system containing platelet WC, *Materials Science and Engineering: A*. 527 (2010) 7163–7167.

- [152] B. Trindade, A. Cavaleiro, M.T. Vieira, The Influence of the Addition of a Third Element on the Structure and Mechanical Properties of Transition-Metal-Based Nanostructured Hard Films: Part II—Carbides, Nanostructured Coatings, Springer New York, (2006) 315–346.
- [153] B.A. Movchan, A.V. Demchishin, Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide, *Phys. Met. Metallogr.* 28 (1969) 83–90.
- [154] P. Barna, M. Adamik, Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models, *Thin Solid Films.* 317 (1998) 27–33.
- [155] J.A. Thornton, High rate thick film growth, *Annual Review of Materials Science.* 7 (1977) 239–260.
- [156] A. Anders, A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, *Thin Solid Films.* 518 (2010) 4087–4090.
- [157] S. Bruyere, Structure et croissance de nanophases supportées d'oxyde de tungstène, Thèse de Doctorat N° 2010DIJOS057, Université de Bourgogne, 2010.
- [158] J. Guillot, Couches minces d'oxynitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico - chimique, Thèse de Doctorat N° 2002DIJOS032, Université de Bourgogne, 2002.
- [159] P. Chaudhari, Grain Growth and Stress Relief in Thin Films, *Journal of Vacuum Science and Technology.* 9 (1972) 520–522.
- [160] J.S. Vermaak, C.W. Mays, D. Kuhlmann-Wilsdorf, On surface stress and surface tension: I. Theoretical considerations, *Surface Science.* 12 (1968) 128–133.
- [161] Z. Wu, Détermination des contraintes résiduelles par interférométrie de Moiré et méthode de perçage du trou incrémental, Thèse de Doctorat N° 1998TROY0001, Université de technologie (Troyes), 1998.
- [162] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *Journal of Materials Research.* 19 (2004) 3–20.
- [163] W. C. Oliver, G. M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research.* 7 (1992) 1564–1583.

ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE REVETEMENTS À BASE DE NITRURE DE CHROME, CARBONITRURE ET CARBURE DE TITANE ÉLABORÉS PAR PULVERISATION MAGNETRON

RESUME : Le but de ce travail est d'élaborer de nouveaux revêtements anti-usure à base de nitrure de Chrome, de carbure et de carbonitride de Titane par dépôt physique en phase vapeur afin d'améliorer la résistance à l'usure à sec des outils de coupe du bois.

Des revêtements binaires de CrN et de MoN, ternaires de Cr-Mo-N et de Ti-W-C et quaternaires de Ti-W-C-N ont été déposés sur des outils de coupe en carbure de Tungstène et en acier et sur des substrats de Silicium par pulvérisation magnétron RF en utilisant différentes cibles (Cr, Mo, Ti et WC) sous différentes atmosphères (Ar, Ar + N₂, Ar + CH₄ et Ar + N₂ + CH₄).

L'influence de la pression de travail, des ratios des gaz plasmagènes, des tensions d'auto-polarisation des cibles, de la température des substrats et de celle du recuit sur les propriétés des revêtements ont été étudiées, en utilisant l'EDS, la WDS, l'XPS, la DRX, le MEB, le MET, l'AFM, la microscopie optique, l'interférométrie optique (2D et 3D), le Scratch test, l'essai Daimler, la nanoindentation et la tribométrie alternative et rotative. L'objectif est d'établir une corrélation entre le comportement tribologique des revêtements étudiés et leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques.

Les revêtements optimaux présentant la meilleure résistance à l'usure à sec ont été testés en usinage de l'épingle noire à l'échelle industrielle dans des conditions sévères (-25 °C). Les résultats montrent que grâce à l'emploi des revêtements de Cr-Mo-N, Ti-W-C et de Ti-W-C-N, la durée de vie des outils coupants a été augmentée de 47 à 77 % par rapport à l'outil non revêtu.

Mots clés : revêtements PVD, (Cr-Mo) N, (Ti-W) (C,N), propriétés physico-chimiques, propriétés mécaniques, comportement tribologique, usinage bois.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CHROMIUM NITRIDE, TITANIUM NITRIDE AND CARBONITRIDE MAGNETRON SPUTTERED COATINGS

ABSTRACT : The objective of the present work is to deposit new protective coatings based on chromium nitride, titanium carbide and carbonitride by using physical vapor deposition in order to improve the dry wear resistance of wood cutting tools.

Binary CrN, and MoN, ternary Cr-Mo-N and Ti-W-C and quaternary Ti-W-C-N coatings were deposited on carbide inserts, steel tools and silicon substrates by dual radio-frequency (RF) magnetron sputtering using different targets (Cr, Mo, Ti and WC) in different atmospheres (Ar, Ar+N₂, Ar+CH₄ and Ar+N₂+CH₄).

The effect of the working pressure, gas ratio, targets bias, deposition temperature and heat temperature on the coatings' properties has been studied by EDS, WDS, XPS, XRD, SEM, TEM, AFM, optical microscopy, 2D and 3D interferometry, Scratch test, Daimler test, nanoindentation, alternative and rotary tribometer. The objective is to correlate the tribological behavior of the studied coatings with their physico-chemical and mechanical properties.

The coatings showing the best wear resistance against dry wear have been tested in industrial wood machining in extreme conditions (-25 °C). Results showed that Cr-Mo-N, Ti-W-C and Ti-W-C-N coatings improved the cutting tools' life from 47 to 77 % compared to uncoated ones.

Keywords : PVD coatings, (Cr-Mo)N, (Ti-W)(C,N), physico-chemical properties, mechanical properties, tribological behavior, wood machining.