

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**

**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE**

**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :

Série :

**MEMOIRE**

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

**Spécialité : Sciences des Matériaux**

**Option : Métallurgie**

**THEME**

***Etude de l'influence de l'azote et du recuit thermique sur  
les propriétés de films minces de nitrure de chrome***

***Présenté Par :***

***HALIMA LEHBILI***

**Devant le jury :**

Président : S. CHEKROUD Prof. Univ. Mentouri Constantine

Rapporteur : A. BOUABELLOU Prof. Univ. Mentouri Constantine

Examineurs : Z. OUILI Prof. Univ. Mentouri Constantine

M. MAHTALI M.C. A Univ. Mentouri Constantine

Soutenu le : 22/06/ 2010

*A mes très chers parents*

*A mon époux Riad*

*A ma petite jolie Meriem*

*A mes sœurs et mes frères*

*A toutes mes amies.*

*Halima*

# Remerciements

Le présent mémoire a été réalisé dans le laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI), Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes, Université Mentouri-Constantine.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur **Rachid Halimi**, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, et de m'avoir permis de préparer mon mémoire de Magister dans les meilleures conditions. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour tous ses efforts et pour le soutien et les encouragements qu'il m'a témoigné tout au long de cette étude placée sous sa direction.

Je souhaite également exprimer ma gratitude au Professeur **A. Bouabellou**. Qui ma occuper des mes études après le décès du mon Professeur **Rachid Halimi**.

Mes vifs remerciements à :

Monsieur **S. Chekroud**, Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri de Constantine, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Monsieur **Z. ouili**, Maître de conférence à l'Université Mentouri de Constantine, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Monsieur **M. Mahtali**, Maître de conférence à l'Université Mentouri de Constantine, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et de juger mon travail.

Enfin, je remercie tous les amis au niveau du bloc des laboratoires de recherche de physique (ex. unité de recherche de physique), qui m'ont soutenu, durant la préparation du mémoire, avec de bons conseils et de forts encouragements notamment: **Yacine, Djamel, Souad, Charaf, Sabrina, Sara, Adel**.

# Sommaire

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| Introduction générale ..... | 10 |
|-----------------------------|----|

## Chapitre I : Contexte bibliographique et généralités sur les matériaux utilisés

|  |    |
|--|----|
| I. Définition des couches minces .....   | 12 |
| I.1. Formation d'une couche mince .....  | 12 |
| I.1.1. Nucléation et formation d'interface .....                               | 12 |
| I.1.2. Croissance de la couche .....   | 13 |
| I.2. Méthodes générales de dépôt de couches minces.....                        | 14 |
| I.2.1. Dépôt en phase vapeur chimique (CVD) .....                              | 15 |
| I.2.2. Dépôt en phase vapeur physique (PVD) .....                              | 16 |
| I.2.3. Pulvérisation cathodique .....  | 17 |
| I.2.3.1. Historique et applications.....                                       | 17 |
| I.2.3.2. Principe de la pulvérisation cathodique.....                          | 17 |
| a). Principe de la pulvérisation cathodique DC .....                           | 18 |
| b). Principe de la pulvérisation cathodique RF .....                           | 19 |
| c). Pulvérisation cathodique à effet magnétron .....                           | 19 |
| I.2.4. Evaporation thermique .....   | 20 |
| I.2.5. Les dépôts par laser impulsionnels (PLD : Pulsed Laser Deposition)..... | 21 |
| II. Généralités sur les carbures des métaux de transition .....                | 22 |
| II.1. Introduction.....  | 22 |
| II.2. Propriétés des carbures des métaux de transition.....                    | 23 |
| II.2.1. Propriétés structurales .....  | 23 |
| a). La structure cristalline .....   | 23 |
| b). Les liaisons cristallines.....   | 26 |
| II.2.2. Propriétés physiques et mécaniques.....                                | 26 |
| a.- La température de fusion .....   | 26 |
| b.- La dureté .....  | 27 |

|  |    |
|--|----|
| c. - Le module d' Young .....                                    | 29 |
| d.- La dilatation thermique.....                                 | 29 |
| e. - La résistivité électrique .....                             | 29 |
| f. - La réfractérite .....                                       | 30 |
| g. - L'adhérence .....   | 30 |
| h.- Contraintes résiduelles .....                                | 30 |
| II.3. Préparation des carbures .....                             | 32 |
| II.3.1. Métallurgie des poudres.....                             | 32 |
| II.3.2. Dépôt des couches minces .....                           | 32 |
| III. Nitrure.....  | 34 |
| III.1. Introduction ...  | 34 |
| III.2. Généralité sur les nitrures de métaux de transition ..... | 35 |
| III.2.1 Introduction. ....                                       | 35 |
| III.2.2. Propriété des nitrures de métaux de transition .....    | 36 |
| III.3. Nitrures de chrome.....                                   | 37 |
| III.3.1 Propriété générale des nitrures de chrome.....           | 37 |
| a- Propriétés structurales.....                                  | 37 |
| b- Propriétés physiques et mécaniques.....                       | 39 |
| III.4. carbonitrures de chrome.....                              | 42 |

## **Chapitre II : Procédures de dépôt et méthodes de caractérisation**

|   |    |
|---|----|
| II.1. Introduction .....                                      | 44 |
| II.2. Préparation des échantillons.....                       | 45 |
| II.2.1. Nettoyage des substrats.....                          | 45 |
| - Nettoyage chimique .....                                    | 45 |
| - Nettoyage ionique .....                                     | 46 |
| II.2. 2. Nettoyage de la cible .....                          | 47 |
| II.2.3. Dépôt de films de chrome et de nitrure de chrome..... | 47 |
| II.3. Les méthodes de caractérisation .....                   | 47 |
| II.3.1. Technique de caractérisation physio-chimique.....     | 47 |

|   |    |
|---|----|
| II.3.1. 1. La diffraction des rayons X (DRX).....                                     | 47 |
| a. Introduction .....   | 47 |
| b. Le principe .....  | 48 |
| c. Configuration Bragg Brentano .....   | 49 |
| II.3.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....                             | 49 |
| II.3.1.3. Spectromètre à dispersion d'énergie (EDS).....                              | 50 |
| II.3.1.4. La Microscopie à Force Atomique (AFM).....                                  | 51 |
| a. Le Principe .....  | 51 |
| b. Choix d'un mode de fonctionnement de l'AFM.....                                    | 52 |
| II.3.2. Techniques de caractérisation mécanique.....                                  | 55 |
| II.3.2.1. dureté.....   | 55 |
| II.3.2.2. nanoindentation.....  | 56 |
| II.4. Traitement thermique.....   | 59 |
| <br><b>Chapitre III: Résultats et interprétation</b>                                  |    |
| III.1. Introduction.....  | 61 |
| III.2. Etude structurale .....  | 62 |
| III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X .....                                   | 62 |
| III.2.1.1 Analyse des échantillons (C-N) non recuits et recuits dans l'intervalle.... | 62 |
| [700-1000°C]  |    |
| III.2.1.2. Analyse des échantillons (C) non recuits et recuits dans l'intervalle..... | 66 |
| [700-1000°C]  |    |
| III.2.2. Etude microstructurale et morphologique.....                                 | 70 |
| III.2.2.1. Mesure d'épaisseur.....  | 70 |
| III.2.2.2. Observation par microscopie électronique à balayage (MEB).....             | 71 |
| - Films avec 1,06 µm d'épaisseur.....   | 71 |
| - Films avec 2,42 µm d'épaisseur.....   | 73 |
| III.2.3. Analyse quantitative EDS.....  | 76 |
| - Films avec 1,06 µm d'épaisseur.....   | 76 |
| - Films avec 2,42 µm d'épaisseur.....   | 80 |
| III.2.4. Observation par microscopie à force atomique (AFM).....                      | 84 |
| - Films avec 1,06 µm d'épaisseur.....   | 85 |
| - Films avec 2,42 µm d'épaisseur.....   | 88 |

|   |     |
|---|-----|
| III.3. Etude de la nanoindentation.....     | 91  |
| III.3.1. Dureté.....                        | 91  |
| III.3.1. Evaluation du module d'Young ..... | 94  |
| IV. Discussion des résultats .....          | 97  |
| Conclusion générale.....                    | 108 |

# *Introduction générale*

## **Introduction générale**

L'élaboration de matériaux sous forme de films minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Le revêtement des matériaux massifs par un film protecteur prévient leur dégradation, qu'elle que soit d'origine chimique (corrosion, etc. . .) ou physique (usure, etc. . .). C'est le cas, à titre d'exemple, des applications dans l'aéronautique, les biomatériaux et les outils de coupe.

Les matériaux élaborés sous forme de couches minces possèdent parfois des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction se produisant entre le film déposé et le substrat. Afin de comprendre l'influence des conditions d'élaboration sur les propriétés finales du film, l'étude des phénomènes réactionnels conduisant à la formation de l'interface et à la croissance du film est donc essentielle. C'est dans ce but que le travail présenté a été réalisé.

Les films de carbures et de nitrures des métaux de transition sont fréquemment les plus utilisés de les revêtements grâce à leurs remarquables propriétés mécaniques (dureté extrême) [1,2]. Divers procédés, tels que les dépôts physiques et chimiques en phase vapeur (PVD et CVD), permettent de produire ces revêtements sous forme de couches minces ou multicouches.

La tenue des pièces fonctionnant sous sollicitations mécaniques, thermiques ou chimiques dépend des couches superficielles des matériaux qui les constituent. Pour améliorer les propriétés des surfaces, les pièces sont souvent revêtues par des dépôts métalliques ou céramiques [2].

Les nitrures des métaux de transition tels que TiN, CrN, HfN, ZrN, NbN et autres forment une gamme très étendue de matériaux possédant des propriétés physiques intéressantes, grâce auxquelles ils sont très utilisés dans de nombreuses applications industrielles. Ces revêtements durs présentent une haute dureté mécanique combinée à une bonne stabilité thermique et chimique.

TiN et CrN sont respectivement le premier et le second revêtement les plus utilisés dans les applications industrielles [3]. Le nitrure de chrome est largement utilisé pour une bonne protection contre l'usure adhésive et la corrosion. Généralement, ce matériau est employé pour revêtir les moules pour l'injection des plastiques et les matrices pour le formage de métaux [3]. De récentes études indiquent que le CrN possède une haute résistance à

l'oxydation, un faible coefficient de frottement et une haute ténacité [4]. Bien que ce revêtement présente une dureté inférieure à la majorité des revêtements durs, Rodriguez et al [3]. ont montré que, comparé à TiCN, TiN, ZrN ou à AlTiN, CrN, possède la vitesse d'usure la plus faible lors de tests effectués avec une bille en acier (XC100).

Le but de ce travail est l'étude de l'interaction entre une couche mince de chrome (Cr) et un substrat d'acier. Pour atteindre cet objectif, on se propose d'étudier des échantillons revêtus par des couches minces de chrome déposées sur un acier de teneur 1 % en poids de carbone qui constitue le substrat d'acier de nuance XC100. Le choix de ce système (Cr /XC100) est guidé par les nombreuses et fréquentes utilisations aussi bien de l'acier (substrat), que du métal réfractaire (revêtement). Par exemple, ce type d'acier sert à la fabrication d'outils. Le chrome, en films minces, donne une excellente couche d'accrochage ou de promotion d'adhérence sur de nombreux substrats. Il est également utilisé pour la fabrication de photo-masques, de résistances dans les circuits imprimés et comme miroirs et séparateurs de faisceaux en optique.

Après élaboration, on soumet les échantillons à des traitements thermiques sous vide et sous atmosphère d'azote pour former les carbures et les carbonitrides. Les processus de formation et croissance de ces composés ainsi que les modifications structurales et mécaniques seront suivis par diffraction des rayons X (DRX), Microanalyse X, microscopie à électronique à balayage (MEB), microscopie à force atomique (AFM), Nano-indentation.

Le manuscrit renferme en trois chapitres et une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus.

Dans le premier chapitre, on présentera des généralités sur les nitrures et carbures en couches minces et sur leurs propriétés structurales, mécaniques.

Dans le deuxième chapitre, on décrira les méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation utilisées. Le processus de formation et de croissance des phases est analysé par diffraction de rayons X (DRX). Les évolutions de la microstructure et de la morphologie de la surface, sont suivies par microscopie à force atomique (AFM) et électronique à balayage (MEB). Des mesures de nano-dureté sont réalisées par des essais Berkovich. La présentation des résultats ainsi que leurs interprétations fera l'objet du troisième chapitre. Puis, on terminera par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus dans ce travail.

# *Chapitre I*

*Contexte bibliographique et généralités  
sur les matériaux utilisés*

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes d'élaboration les plus couramment utilisées en couches minces, puis des généralités sur les carbures et les carbonitrides et les nitrures de métaux de transition. On donnera leurs propriétés structurales, physiques et mécaniques.

## **I. Définition des couches minces :**

Une couche mince est un élément d'un matériau dont l'épaisseur est fortement réduite par rapport à la forme massive. Cette quasi-bidirectionnalité entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques du matériau, les effets des limites géométriques ne pouvant plus être négligés. Une couche mince est de plus toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est déposée même s'il est possible de les séparer après dépôt [5]. Ce support a une grande influence sur les propriétés structurales de la couche. Ces deux éléments (bidimensionnalité et support) imposent à la couche mince une nature anisotrope. On parle de couche mince dans le cas de dépôts d'épaisseur comprise entre quelques angströms et une dizaine de microns, et les moyens de les préparer sont nombreux [6].

### **I.1. Formation d'une couche mince :**

#### **I.1.1. Nucléation et formation d'interface :**

La condensation des atomes déposés forme des îlots de nucléation stables, et sa densité dépend de l'interaction surface-atome.

Le type de zone interfaciale que l'on crée pendant un dépôt dépend des facteurs suivants :

- Morphologie de la surface du substrat.
- Contamination de la surface du substrat.
- Interactions chimiques atomes/surface.
- Energie des atomes déposés.
- Comportement des îlots de la nucléation des atomes déposés.

La zone interfaciale peut être qualifiée par divers types d'interface [7] :

- Interface mécanique : Elle est caractérisée par un accrochage mécanique du matériau de la couche sur une surface rugueuse. La résistance de cette interface dépend des propriétés mécaniques des matériaux.
- Interface abrupte : Cette interface (monocouche à monocouche) se caractérise par un passage abrupt du matériau de la couche au substrat en une distance qui est de l'ordre de la distance interatomique (2 à 5 Å). Ce type d'interface peut se former quand il n'y

a pas de diffusion et réactions chimiques, entre les atomes déposés et la surface du substrat.

Dans ce type d'interface, les défauts et les contraintes seront confinés dans une zone planaire étroite.

- Interface composée : Elle est caractérisée par :
  - Une couche de composition constante.
  - Une épaisseur de plusieurs paramètres de maille.
  - Une couche créée par l'interaction chimique des matériaux de la couche et du substrat qui peut être un composé. Donc, il y a souvent ségrégation des impuretés aux limites des phases. Egalement, des contraintes internes dues aux différences de paramètres de mailles apparaissent.
- Interface diffusée : Elle se caractérise par :
  - Un changement graduel de composition.
  - Un changement graduel de contraintes intrinsèques.
  - Un changement graduel de paramètre de maille au travers de l'interface.

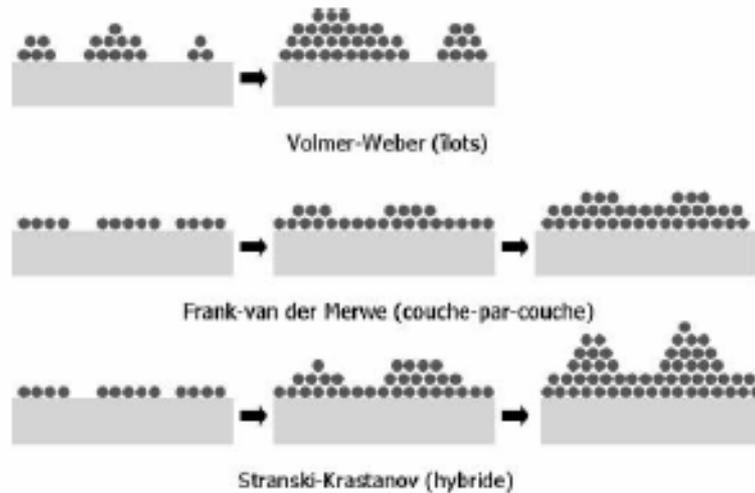
### **I.1.2. Croissance de la couche :**

Lors de la croissance de couches minces, plusieurs processus, ou différents modes, peuvent intervenir, et vont fortement influencer sur la morphologie et la microstructure des films. Il existe diverses approches pour décrire la croissance d'une couche mince, de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique.

Lorsque les germes deviennent assez larges, des forces de capillarité initient leur coalescence. Leur nombre diminue pour finalement former une couche complète qui recouvre l'ensemble de la surface du substrat. Bien que la croissance de couches minces obéisse à ce schéma classique, on distingue trois différents modes de croissance illustrés par la figure I.1[8] :

- ▶ Le mode Volmer-Weber, ou croissance par îlots, est observé lorsque les forces liant les adatoms entre eux sont plus fortes que celles liant ces derniers avec le substrat. L'évolution d'un germe autour d'un site de germination s'effectue donc en 3 dimensions. Les îlots ainsi formés peuvent faire plusieurs dizaines de couches atomiques d'épaisseur avant de coalescer.
- ▶ Le mode Frank-Van der Merwe est observé lorsque les adatoms se lient facilement avec le substrat. L'évolution des germes s'effectue exclusivement en 2 dimensions et la coalescence consiste simplement en la formation de la première monocouche

atomique. Une nouvelle couche ne sera entamée que lorsque la dernière en cours est achevée.



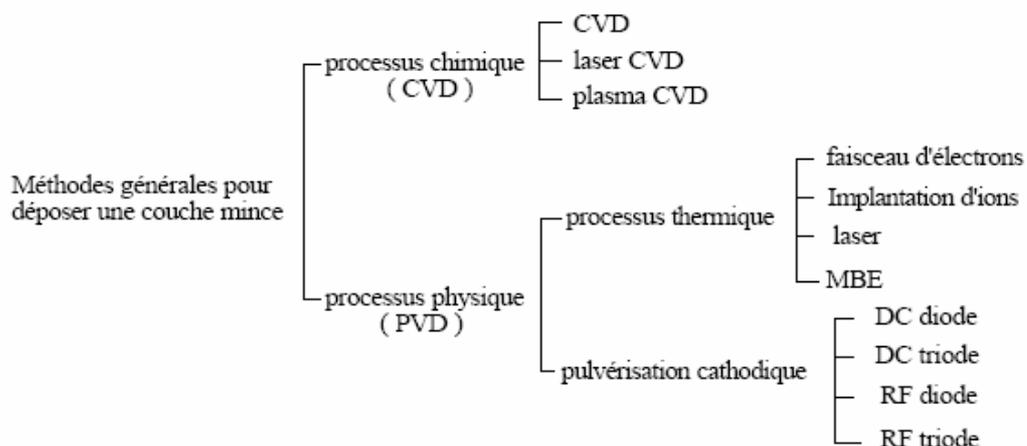
**Figure I.1.** Les trois modes de croissance possibles [8].

- Le mode Stranski-Krastanov est une combinaison des modes précédents. Le début de la croissance consiste en la formation de quelques monocouches parfaites, puis la formation d'îlots en 3 dimensions intervient.

### I.2. Méthodes générales de dépôt de couches minces :

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) [9] et de dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition). [10]

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I.2. [11].

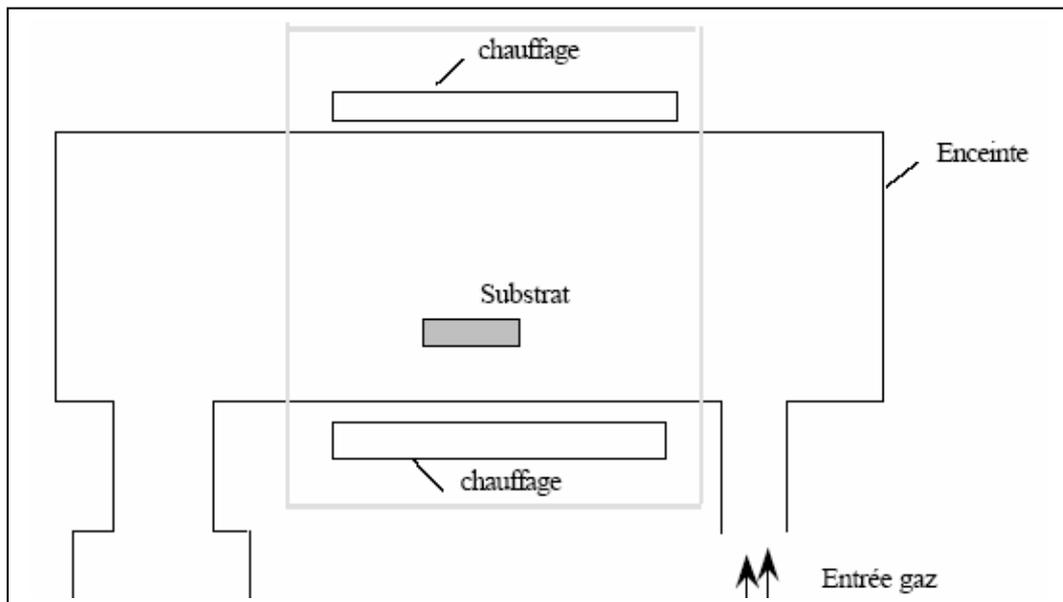


**Figure I.2.** Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide [11].

### **I.2.1. Dépôt en phase vapeur chimique (CVD) :**

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatiles du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport [12].

Il existe deux types de réacteurs: le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide. Dans le cas du réacteur à paroi chaude, ce dernier est chauffé directement, ce qui permet d'opérer à plus faible pression, à peu près 75 mtorr, pour la quelle des dépôts se produisent bien sur les substrats, mais aussi sur les parois (technique LPCVD : Low-Pressure Chemical Vapor Deposition [13]). Dans le cas du réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé; elle se produit à pression atmosphérique. Le principe de cette méthode de dépôt est présenté dans la figure I.3, dans le cas de la paroi chaude.



*Figure I.3. Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à paroi chaude.*

La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma. Cette méthode s'appelle "CVD plasma" ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Dans ce cas, il y a création en plus de particules énergétiques [14].

La fabrication de couches minces métalliques grâce à ces méthodes s'est particulièrement développée ces dernières années. Les avantages de ce procédé sont les suivants :

Il est facile d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques. On obtient une bonne qualité des couches, un excellent recouvrement des marches, et une bonne adaptabilité dans une chaîne de production. De plus, elle offre la possibilité de réaliser des dépôts sélectifs [9], ce qui permet d'éliminer une étape de gravure et de planarisation de la surface. Les inconvénients sont les suivants : les films sont peu denses, ils sont souvent contaminés par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique (hydrogène, fluor, chlore...). Tous les matériaux ne peuvent être déposés par CVD, et la mise en œuvre du système de dépôt est relativement lourde.

### **I.2.2. Dépôt en phase vapeur physique (PVD) :**

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique. Par exemple, les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution [15].

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène. Sur la base de la taille des espèces constituant le dépôt, les techniques des dépôts physiques peuvent être classées en trois types : atomistiques, granulaires et massifs [16].

Les principales techniques de PVD sont : l'évaporation sous vide, l'ablation laser, le dépôt par faisceau d'ions, l'épithaxie par jet moléculaire et la pulvérisation cathodique [17].

Le développement de la technologie de vide a progressé considérablement pendant les trois dernières décennies et cela a permis le développement des techniques de dépôt sous vide.

Les techniques de base de La **PVD** sont : l'évaporation et la pulvérisation sous toutes ses formes. Ces techniques de dépôt permettent la fabrication de films d'une large variété de matériaux à température de dépôt relativement basse (< 500 °C), par exemple [18] :

- Films métalliques (Al, Cu, Ti,...) et leurs alliages.
- Films des métaux réfractaires (Mo, Ta, W,...).
- Films d'oxydes (ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>,...).
- Films de nitrures, de siliciures, de carbures, de borures et de fluorures.

Ces techniques ont été largement utilisées pour l'obtention des revêtements réfractaires résistants à l'érosion et à l'usure [18].

### **I. 2 .3. Pulvérisation cathodique :**

#### **I.2.3.1. Historique et applications:**

La pulvérisation cathodique a été découverte en 1852 par Grove et Plücker en observant le fonctionnement de tubes à décharge, le métal constituant la cathode se déposant sur les parois du tube. En 1877, Whright proposa la pulvérisation pour déposer des films métalliques. Les applications ont été retardées par la faible vitesse de dépôt et les contaminations fréquentes (oxydes, nitrures) dues au mauvais vide. De nombreuses variantes ont été développées depuis pour assouplir le fonctionnement des appareils de pulvérisation, diminuer la pression résiduelle nécessaire, augmenter la vitesse de dépôt et développer leur champ d'application. Aujourd'hui, la pulvérisation est largement utilisée pour le dépôt de couches minces dans les domaines de la microélectronique, de l'optique, de la mécanique [19].

#### **I.2.3.2. Principe de la pulvérisation cathodique :**

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau, lorsque celle-ci est bombardée par un flux de particules énergétiques.

Dans le schéma suivant (Figure I.4) est présenté le principe de la pulvérisation cathodique simple. Les particules, généralement des ions Ar<sup>+</sup> dans un plasma, sont accélérées dans le champ électrique de la cible. Lors de l'impact, ces ions pulvérisent des atomes de la cible. Ceux-ci diffusent alors dans toute l'enceinte sous vide préalable selon leur libre parcours moyen avec une énergie cinétique moyenne de quelques électrons-volts (ev). Un certain nombre d'entre eux sont recueillis sur un support appelée substrat, placé en face de la cible, et sur lequel il forme une couche mince.

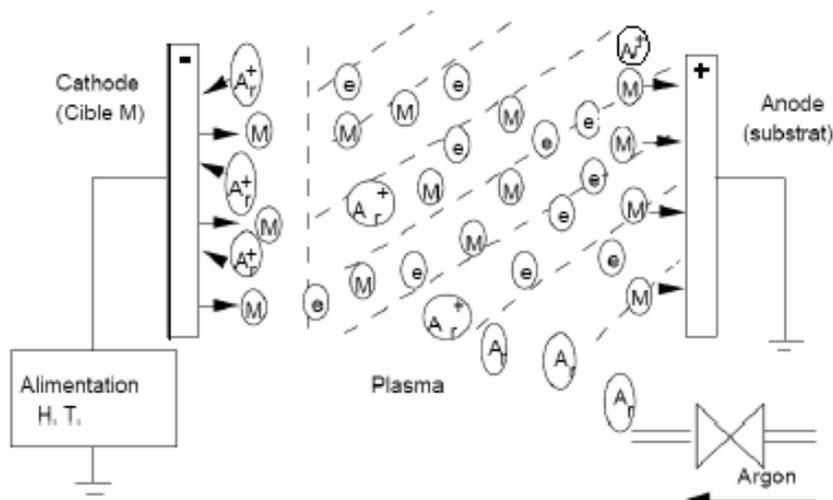


Figure I.4. Schéma du principe général de la pulvérisation cathodique.

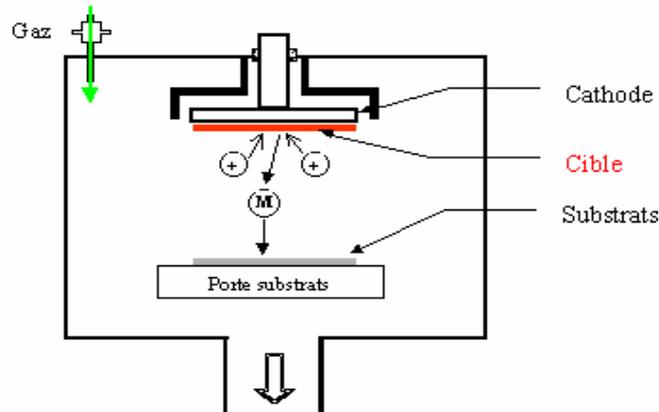
La pulvérisation cathodique connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration de films minces des métaux et des diélectriques. Il y a deux types de pulvérisation cathodique : La pulvérisation cathodique simple et la pulvérisation cathodique réactive. Dans le premier cas, l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de  $10^{-6}$  torr. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans l'autre cas, l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple de l'oxygène  $O_2$  ou de l'azote  $N_2$ . Dans chacun de ces cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé.

La pulvérisation cathodique existe sous différents types : diode à courant continu (DC), triode à courant continu ou haute fréquence [20].

#### a). Principe de la pulvérisation cathodique DC :

La cible fixée sur une électrode (la cathode) est portée à une tension négative. Le substrat est maintenu sur une deuxième électrode (l'anode) placée au regard de la cathode, à quelques centimètres (Figure I.5). Après avoir fait le vide et introduit de l'argon à une pression suffisamment élevée (de  $10^{-1}$  à 1Pa), une différence de potentiel (de 100 V à 10 kV) est appliquée entre les deux électrodes. Une décharge électrique se produit alors et crée un plasma d'argon. Les ions positifs du plasma, attirés par la tension négative de la cathode, viennent bombarder la cible : les électrons se déplacent vers l'anode (potentiel positif) et

entretiennent le plasma. Si les ions positifs ont assez d'énergie, ils vont éjecter des atomes de la cible qui viennent se déposer sur le substrat, formant ainsi une couche mince. L'appareil est relativement simple et permet de déposer pratiquement tous les matériaux conducteurs [17].



*Figure I.5. Principe de la pulvérisation cathodique DC.*

**b). Principe de la pulvérisation cathodique RF:**

Le procédé de pulvérisation cathodique DC ne peut pas être utilisé pour déposer un matériau isolant. En effet, les charges  $Ar^+$ , en s'accumulant à la surface de la cible, entraînent très rapidement l'arrêt de la pulvérisation.

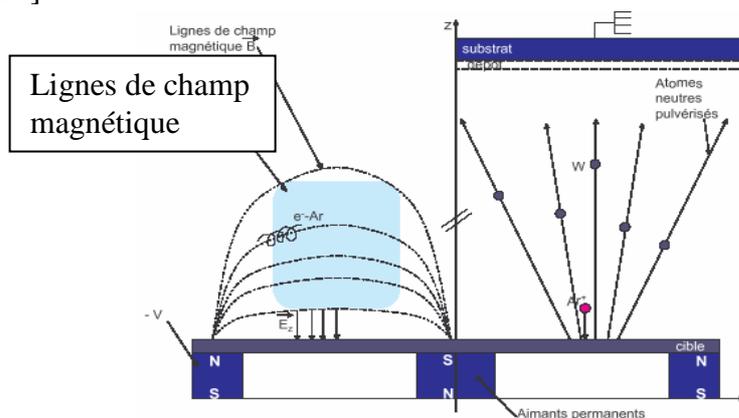
En pulvérisation cathodique radiofréquence (RF), le champ électrique continu est remplacé par un champ électrique radiofréquence (13,6 MHz) qui permet de déposer avec un seul appareil des couches minces conductrices, semi-conductrices, isolantes. Dans un champ, les électrons subissent une accélération environ  $10^5$  fois plus grande que les ions  $Ar^+$ . Cette grande mobilité permet aux électrons de « suivre » le champ électrique alternatif alors que les ions ne le suivent pas. Le nombre d'électrons arrivant sur la cible pendant l'alternance positive est nettement supérieur au nombre d'ions collectés. Pendant l'alternance négative, une auto-polarisation négative (valeur moyenne de la tension) se développe sur la surface de la cible. Les ions  $Ar^+$  sont donc attirés par les particules.

**c). Pulvérisation cathodique à effet magnétron :**

La cathode magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation diode classique. Ce perfectionnement résulte de l'adjonction d'un champ magnétique permanent intense, perpendiculaire au champ électrique, c'est-à-dire parallèle à la cible.

Le schéma suivant (Figure I.6) présente le principe d'une pulvérisation cathodique magnétron DC. Dans un système diode classique, les électrons qui ne rencontrent pas d'atomes de gaz, s'éloignent perpendiculairement à la cathode et se dirigent vers l'anode où ils sont neutralisés.

Si un champ magnétique est superposé à un champ électrique, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique. La probabilité pour les électrons d'ioniser un atome de gaz par collision au voisinage de la cathode augmente donc considérablement. L'ionisation du gaz par des électrons émis par la cathode est augmentée du fait de l'allongement de leur trajectoire. Les ions formés au voisinage de la cathode sont accélérés vers celle-ci et le flux de particules pulvérisées augmente et par suite la vitesse de dépôt. La mobilité électronique est réduite pour augmenter la fréquence de collision entre les électrons et l'argon. Il faut noter qu'une érosion inhomogène intervient à la surface de la cible, d'où une émission de matière non uniforme. Il convient alors d'avoir une distance cible-substrat suffisante pour conserver un dépôt uniforme [20]. Le seul inconvénient de cette pulvérisation cathodique, dite à effet magnétron, est l'apparition d'une érosion non-uniforme de la cible [21].



**Figure I.6 . Magnétron plan circulaire traditionnel [20].**

#### **I.2.4. Evaporation thermique :**

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau (Figure I.7). Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source [24]. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples ; on trouve: le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser [22].

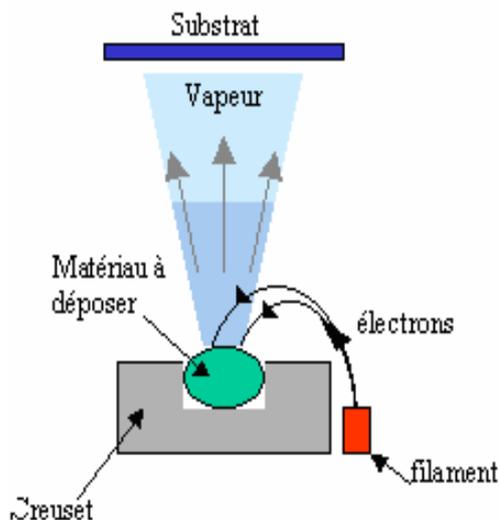


Figure I.7. Principe de l'évaporation thermique.

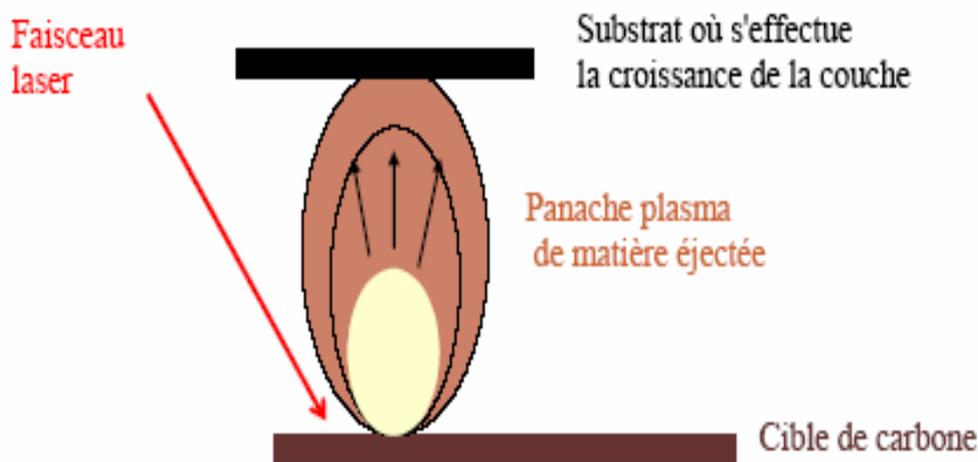
Cette méthode est le procédé le plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. L'évaporation permet l'obtention de film à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de films souvent sous-stœchiométriques, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé.

#### I.2.5. Les dépôts par ablation laser (PLD : Pulsed Laser Deposition) :

Le dépôt de couches minces par ablation laser est une technique relativement récente (en particulier pour les carbones dopés) par rapport à la plupart des autres techniques. Le principe de ce dépôt, représenté sur la figure I.8, est relativement simple. Il consiste à focaliser un faisceau laser impulsif sur une cible massive, placée dans une enceinte sous vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de panache plasma. Le panache de matière ainsi éjecté perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis à vis pour former un revêtement.

Une des particularités de l'ablation par laser pulsé est la production dans le plasma laser d'espèces chimiques (neutres ou ionisées) de très grande énergie cinétique (100 à 1000 eV ou plus). C'est une technique qui possède de nombreux avantages [23, 24] parmi les quels on peut citer : une température de dépôt relativement faible, la possibilité de déposer des films minces directement à partir de cibles solides, la possibilité de réaliser des couches minces mixtes et de contrôler leur stoechiométrie et leur composition grâce une approche de type chimie combinatoire à partir de l'ablation de cibles distinctes placées sur un porte-échantillons multicible dans l'enceinte sous vide.

Le dépôt par ablation laser est généralement accompli avec des lasers de durée d'impulsion nanoseconde ( $10^{-9}$ s) ou ultra-courtes de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes ( $10^{-15}$ s, parfois qualifiées de sub-picosecondes).



**Figure I.8 . Principe du dépôt de couches minces par ablation laser.**

## **II. Généralités sur les carbures des métaux de transition :**

### **II.1. Introduction :**

Les carbures sont des composés du carbone avec un élément ou plus du système périodique. Ils peuvent être classés suivant la place occupée par le métal qui les constitue dans le tableau de Mendéliev [25]. Par exemple, les plus utilisés pour revêtir les outils de coupe sont les carbures des groupes IV, V et VI [33]. Ils se distinguent par leur grande dureté, leur bonne stabilité thermique et chimique et leur extrême réfractarité.

Le carbone forme des composés, appelés carbures, avec tous les métaux de transition [26,27].

## **II.2. Propriétés des carbures des métaux de transition :**

Les carbures des métaux de transition sont caractérisés par un point de fusion élevé, une haute stabilité, une grande dureté et une très bonne conductivité thermiques et électrique, une bonne résistance à la corrosion [28]. Mais ils sont très fragiles. Toutes ces propriétés justifient leurs applications technologiques, aussi bien comme matériaux massifs ou en couches minces [29].

### **II.2.1. Propriétés structurales :**

#### **a). La structure cristalline :**

La plupart des carbures des métaux de transition sont des composés interstitiels puisque les atomes de carbone occupent les sites interstitiels dans le réseau du métal de transition. Ceci est possible à cause de leur rayon faible en comparaison avec le rayon de métal : "La règle de Hägg"[30,31].

#### *Règle de Hägg*

*Pour les composés des métaux de transition (carbures, nitrures, borures ...etc.):*

*Si le rapport  $r=r_X/r_M$  ( $r_X$  est le rayon de l'atome non métal et  $r_M$  est le rayon de l'atome métallique) est inférieur à 0,59, la structure sera simple de type BI(NaCl) ou hexagonale où les atomes de non métal occupent les sites interstitiels octaédriques. C'est pourquoi ces composés sont connus comme les composés interstitiels.*

*Si  $r$  est supérieur à 0,59, l'arrangement métallique est distordu pour accommoder les grands atomes du non métal et pour préserver l'interaction métal-métal. Il en résulte la formation des structures complexes.*

Selon la règle de Hägg, si le rapport ( $r$ ) est inférieur à 0.59, les atomes de carbone s'insèrent dans les positions interstitielles, sans provoquer de distorsions du réseau du métal. Deux types des carbures interstitiels se distinguent selon le type de réseau cristallin des atomes de métal [25].

**a.** Les carbures sont interstitiels avec un réseau du métal à réseau cubique à faces centrées par exemple (TiC, ZrC, VC, HfC, TaC). Dans ce cas et dans les carbures stœchiométriques, les atomes de carbone s'incorporent dans les sites interstitiels octaédriques.

**b.** Les carbures sont interstitiels avec un réseau du métal du système hexagonale compacte (par exemple :  $V_2C$ ,  $Ta_2C$ ,  $Mo_2C$ ,  $W_2C$ ). Dans le cas des carbures stœchiométriques, les atomes de carbone occupent la moitié des sites interstitiels octaédriques disponibles.

Quand le rapport entre le rayon de l'atome de carbone et celui du métal dépasse 0.59 deux autres types fondamentaux de structures se forment [25,1] :

**a.** Structure avec atomes de carbone isolés ayant une coordinnence de 8 et une symétrie hexagonale ou rhombique ( $MoC$ ,  $WC$ ,  $Mn_3C$ ).

**b.** Structure constituée par des chaines d'atomes de carbone à une symétrie hexagonale ( $Cr_7C_3$ ,  $Mn_7C_3$ ).

On remarque donc que la structure cristalline des carbures et des nitrures présente des variations considérables [30], comme illustré dans le tableau I.1. Ce dernier montre les différents carbures stables avec leurs propriétés structurales.

La règle de Hägg introduit une géométrie simple pour les structures formées, tant que la structure des carbures se détermine par leurs propriétés électroniques. La structure électronique a un effet considérable sur les changements de la structure cristalline dans les métaux et les carbures [30].

*Tableau I.1 : Les propriétés structurales de certains carbures de métaux de transition [30].*

| Noms                 | Synonymes formules | Structure  | Paramètres du réseau (Å) | Couleur |
|----------------------|--------------------|------------|--------------------------|---------|
| Carbure de titane    | TiC                | B1         | a = 4,328                | gris    |
| Carbure de Zirconium | ZrC                | B1         | a = 4,698                | gris    |
| Carbure d'Hafnium    | HfC                | B1         | a = 4,640                | gris    |
| Carbure de Vanadium  | VC                 | B1         | a = 4,166                | gris    |
| Carbure de Niobium   | NbC                | B1         | a = 4,470                | lavande |
| Carbure de Tantale   | TaC                | B1         | a = 4,456                | Or      |
| Carbure de Molybdène | Mo <sub>2</sub> C  | hexagonale | a = 3,00 ;<br>c = 4,74   | gris    |
| Carbure de Tungstène | WC                 | hexagonale | a = 2,906 ;<br>c = 2,837 | gris    |

La caractéristique intéressante de la structure des carbures des métaux de transition est que le réseau adopté par le métal dans le carbure n'est jamais celui du métal de base. Si le métal a un réseau HC, son carbure a le métal sur un réseau CFC. Le métal de base CFC occupe un réseau non-cubique dans son carbure, et les métaux de base CC ont des réseaux CFC ou HC dans leurs carbures. Ceci peut être expliqué en utilisant la théorie d'Engel-Brewer [30]

*La théorie d'Engel-Brewer*

La progression en structure cristalline dépend du nombre d'électrons de valence *sp* par atome ( $e/a$ )

Lorsque  $e/a = 1,0—1,5$ , la structure formée est CC.

Lorsque  $e/a = 1,7—2,1$ , la structure formée est HC.

Lorsque  $e/a = 2,5—3,0$ , la structure formée est CFC.

Pour les carbures qui contiennent plus qu'un métal de transition, ou un métal de transition et un autre élément, les compositions et les structures sont plus variées et compliquées [30].

**b). Les liaisons cristallines:**

Dans les carbures, il existe trois types de liaisons [25-34]:

\* La liaison ionique : on trouve ce type de liaison dans les carbures des métaux alcalins, alcalino-terreux et de l'aluminium.

\* La liaison covalente : elle est prépondérante dans les carbures SiC, B<sub>4</sub>C.

\* La liaison métallique : les carbures des métaux de transition présentent ce type de liaison.

Dans les carbures covalents, les liaisons sont très localisées et directionnelles entre les atomes de carbone et ceux de métal (Si ou B). Il en résulte une haute réfractivité, une dureté extrême, une stabilité chimique supérieure à celle de tous les autres carbures, ainsi qu'une résistance électrique peu élevée [25,34].

Les carbures métalliques sont caractérisés par des bandes électroniques délocalisées étendues sur tout le réseau, y compris des électrons extérieurs de l'atome de carbone. Par conséquent, quelques propriétés de ces carbures, comme par exemple la conductivité électrique, sont spécifiquement métalliques [30].

Tous les carbures sont caractérisés par leur grande dureté et haut point de fusion. Les modules d'élasticité sont plus faibles pour les carbures ioniques. Les coefficients de dilatation thermique augmentent en partant des carbures covalents, puis métalliques jusqu'aux carbures ioniques [34].

**II.2.2. Propriétés physiques et mécaniques:**

Les propriétés physiques et mécaniques pour certains types des carbures des métaux de transition sont données dans le tableau suivant (tableau I.2), tout en sachant que ces propriétés sont très dépendantes de la technique d'élaboration. Il existe un grand nombre de composés possédant une dureté élevée. Cependant, pour réussir la conception d'un revêtement, il est nécessaire de faire une bonne sélection des matériaux ainsi qu'une bonne sélection de la technique d'élaboration.

Il est à remarquer que les propriétés physiques et mécaniques des carbures et des nitrures sont proches de celles des céramiques et non pas à celles des métaux [30].

Les caractéristiques qu'on pourrait tirer du tableau I.2, ci-dessus sont les suivantes :

[2,30, 34,].

**a.- La température de fusion :**

Pour les métaux, le maximum du point de fusion est observé entre les éléments des groupes V<sub>B</sub> et VI<sub>B</sub>, tandis que pour les carbures et les nitrures, le maximum correspond respectivement aux groupes V<sub>B</sub> et IV<sub>B</sub> [30].

Les températures de fusion des carbures et des nitrures sont très élevées en comparaison avec les métaux purs, elles sont parmi les plus hautes de tous les types de matériaux, et elles sont semblables à celles des matériaux céramiques.

**b.- La dureté :**

La dureté implique la résistance à la déformation, et celle d'un matériau la résistance à la déformation plastique [35]. La dureté d'un matériau est déterminée à partir du type et de l'intensité des forces interatomiques et de microstructure et aussi des mécanismes de déformation [2]. Pour cela, des connaissances détaillées sur le type de liaisons présentes dans le corps solide, sont nécessaires pour comprendre l'origine de la dureté de certains matériaux.

Dans le cas des carbures, la dureté représente une de leurs propriétés les plus significatives [30]. Les valeurs de la dureté des carbures sont très élevées en comparaison avec celles des nitrures. Ceci est dû principalement aux forces interatomiques [2].

Les valeurs de la dureté varient en fonction des différents paramètres de préparation du carbure (la température de déposition, la pression, l'épaisseur de couche,...etc.).

Généralement, les métaux les plus durs ont une énergie de cohésion élevée, une courte longueur de liaison et une forte liaison de valence. Donc, les liaisons ionique et métallique réduisent la dureté du matériau.

Tableau I.2. Les propriétés physiques et mécaniques des carbures des métaux de transition.

| matériaux                          | Température de fusion (°C) | Dureté (Kg/mm <sup>2</sup> )         | Module d'Young (GPa) | Résistivité électrique (μΩ.cm) | Coeff. moyen de dilatation thermique |
|------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| <i>Ti</i>                          | 1660                       | 55                                   | 120                  | 42,7                           | 9,3                                  |
| <i>TiC</i>                         | 3067                       | 3000                                 | 470                  | 50                             | 7,4                                  |
| <i>TiN</i>                         | 2947                       | 2000                                 | --                   | 25                             | 9,4                                  |
| <i>Zr</i>                          | 1855                       | 100                                  | 95                   | 42,4                           | 7,1                                  |
| <i>ZrC</i>                         | 3445                       | 2800                                 | 400                  | 42                             | 6,7                                  |
| <i>ZrN</i>                         | 2982                       | 1600                                 | --                   | 21                             | 7,2                                  |
| <i>Hf</i>                          | 2223                       | 85                                   | 138                  | 32,1                           | 5,8                                  |
| <i>HfC</i>                         | 3928                       | 2500                                 | 352                  | --                             | 6,6                                  |
| <i>HfN</i>                         | --                         | 1600                                 | --                   | --                             | 6,2                                  |
| <i>V</i>                           | 1917                       | 55                                   | 130                  | 20,1                           | 10,0                                 |
| <i>VC</i>                          | 2830                       | 2940                                 | 430                  | 59                             | 7,3                                  |
| <i>VN</i>                          | 2346                       | 1520                                 | --                   | 85                             | 9,2                                  |
| <i>V<sub>2</sub>N</i>              | --                         | 1900                                 | --                   | --                             | --                                   |
| <i>Nb</i>                          | 2477                       | 80                                   | 101                  | 14,4                           | 8,0                                  |
| <i>NbC</i>                         | 3613                       | 1950                                 | 580                  | 19                             | 6,6                                  |
| <i>NbN</i>                         | 2204                       | 1420                                 | --                   | 58                             | 10,1                                 |
| <i>Nb<sub>2</sub>N</i>             | --                         | 1700                                 | --                   | --                             | --                                   |
| <i>Ta</i>                          | 3017                       | 110                                  | 186                  | 13,1                           | 7,0                                  |
| <i>TaC</i>                         | 3985                       | 1700                                 | 560                  | 15                             | 6,3                                  |
| <i>Ta<sub>2</sub>C</i>             | --                         | 1300                                 | --                   | --                             | --                                   |
| <i>Ta<sub>2</sub>N</i>             | --                         | 1200                                 | --                   | --                             | --                                   |
| <i>TaN</i>                         | --                         | --                                   | --                   | --                             | 5                                    |
| <i>Cr</i>                          | 1857                       | 230                                  | 250                  | 12,9                           | 10,8                                 |
| <i>Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub></i> | 1895                       | 1300                                 | 390                  | 75                             | 10,3                                 |
| <i>Cr<sub>2</sub>N</i>             | 1740                       | --                                   | --                   | --                             | --                                   |
| <i>CrN</i>                         | --                         | 1100                                 | --                   | 64                             | 2,3                                  |
| <i>Mo</i>                          | 2623                       | 250                                  | 320                  | 5,47                           | 6,0                                  |
| <i>Mo<sub>2</sub>C</i>             | 2520                       | 1650                                 | 230                  | 71                             | 4,9//a ; 8,2//c                      |
| <i>Mo<sub>2</sub>N</i>             | 1950                       | 1700                                 | --                   | 79                             | --                                   |
| <i>W</i>                           | 3422                       | 360                                  | 407                  | 5,39                           | 4,45                                 |
| <i>WC</i>                          | 2776                       | 2200 (0001)<br>1300 (10 $\bar{1}$ 0) | 720                  | 22                             | 5,0//a ; 4,2//c                      |
| <i>WN</i>                          | 600*                       | --                                   | --                   | 19,89                          | --                                   |
| <i>B<sub>4</sub>C</i>              | 2450                       | 2940                                 | 450                  | 10 <sup>4</sup>                | --                                   |
| <i>SiC</i>                         | 2300*                      | 2580                                 | 480                  | 10 <sup>3</sup>                | --                                   |
| <i>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></i> | 1900                       | 1700                                 | 210                  | 10 <sup>16</sup>               | --                                   |
| <i>C</i><br>(diamant)              | 3800                       | 7600                                 | 7600                 | 10 <sup>18</sup>               | --                                   |

\*: Décomposition.

**c. - Le module d' Young:**

Le module de Young est une autre propriété mécanique qui représente la rigidité du matériau, ou bien sa résistance à la déformation élastique. Les valeurs de module de Young sont considérablement élevées pour les carbures et les nitrures comparés à celles des métaux purs. Elles sont similaires à celles des matériaux céramiques (le diamant est toujours un cas spécial) [30].

**d.- La dilatation thermique :**

Le coefficient de dilatation thermique (CDT) est une caractéristique très importante dans l'élaboration des couches minces. La différence entre les coefficients de dilatation thermique des substrats et du film est l'origine des contraintes résiduelles [18]. Les coefficients de dilatation thermique augmentent en allant des carbures covalents, puis métalliques jusqu'aux carbures ioniques [34].

Lorsque le CDT du substrat est supérieur à celui du film, lors du refroidissement; des contraintes de compression se développent dans le film. En revanche, si le CDT du film est supérieur à celui du Substrat, un grand niveau des contraintes de tension se développe dans le film [18].

La dilatation thermique linéaire peut être définie en fonction de la température par l'équation suivante [36]:

$$\frac{\Delta l}{l} = 1 + \bar{\alpha}(T - 25)$$

$$\text{avec } \bar{\alpha} = \alpha_0 + \alpha_1(T - 25),$$

$\bar{\alpha}$  : Le coefficient moyen de dilatation thermique.

$$\alpha_0 \approx 10^{-5} / ^\circ C$$

$$\alpha_1 \approx 10^{-5} / ^\circ C^2$$

**e.- La résistivité électrique:**

Les matériaux peuvent être classifiés comme conducteurs, semi-conducteurs ou isolants. Les conducteurs sont caractérisés par une résistivité électrique dans la gamme de  $10^{-2}$  -  $10^3 \mu\Omega.cm$ . Pour les semi-conducteurs elle est approximativement  $10^6$  -  $10^{11} \mu\Omega.cm$  et à peu près  $10^{13}$  -  $10^{18} \mu\Omega.cm$  pour les isolants. Les valeurs de la résistivité électrique des carbures et des nitrures sont peu élevées que celles des métaux purs. Par contre, les matériaux céramiques ont des valeurs de résistivité extrêmement élevées [30].

**f.- La réfractérité :**

Les carbures des métaux de transition des groupes  $IV_B$  et  $V_B$  sont caractérisées par la réfractérité, c'est-à-dire ils ont un haut point de fusion (tableau I.2.) [37].

**g.- L'adhérence :**

L'adhérence de revêtement de carbure avec son substrat s'exprime comme la force nécessaire pour rompre l'interface. Plusieurs techniques s'utilisent pour déterminer cette grandeur, par exemple le test à rayure (scratch test). L'adhérence dépend de la température. Elle varie avec la rugosité de la surface, la dureté du substrat et la nature chimique de l'interface.

**h.- Contraintes résiduelles:**

Une partie de la déformation plastique est compensée par des déformations élastiques irréversibles, car elles subsistent même en l'absence de toutes sollicitations extérieures. On relie donc ces déformations élastiques irréversibles à des contraintes appelées. « Contraintes résiduelles »(CR) [38].

Ces contraintes résiduelles (CR) expriment les tensions ou les compressions internes liées à la présence des discontinuités structurales du matériau. Il s'agit de contraintes multiaxiales statiques qui existent pour un système isolé non soumis à des forces extérieures et en équilibre mécanique et thermique. [39]

Les contraintes résiduelles (CR) dans les revêtements influencent les propriétés mécaniques des couches telles que la dureté et l'adhérence. En général, l'état des CR dépend des paramètres des processus de dépôt utilisés pour l'élaboration de tels revêtements ainsi que de la microstructure [40].

**• Origines des contraintes résiduelles :**

L'état mécanique d'un matériau est entièrement défini par les sollicitations extérieures auxquelles il est soumis. On peut distinguer deux mécanismes de création des contraintes résiduelles [41] :

- la sollicitation hétérogène (par exemple une flexion) sur un matériau homogène (par exemple monphasé).
- la sollicitation homogène (par exemple une traction) sur un matériau hétérogène (par exemple polyphasé).

Mais généralement les deux sollicitations surviennent simultanément. Les contraintes induites dans le matériau doivent compenser les forces et les moments extérieurs en respectant les conditions d'équilibre.

En réalité, les matériaux ne sont jamais parfaitement homogènes. Ils présentent toujours des inhomogénéités telles que des joints de grain, des porosités ou des inclusions. A une échelle plus fine, à l'intérieur d'un grain, des discontinuités existent encore : précipités, dislocations, lacunes.

● **Les trois ordres de contraintes résiduelles :**

A cause du caractère polycristallin et hétérogène des matériaux, les sources de CR peuvent provenir des déformations aux échelles macroscopiques, mésoscopiques (à l'échelle du grain) et microscopiques.

Une classification des CR en trois ordres, liés à l'échelle à laquelle on considère le matériau, a été proposée il y a quelques années. Ces trois ordres seront définis en s'appuyant sur les considérations suivantes: [42].

Les CR macroscopiques - d'ordre I ( $\sigma_I$ ) [43]: elles sont homogènes sur un très grand espace de domaines du matériau (plusieurs grains ; soit quelques dixièmes de millimètre à quelques millimètres). Les forces internes liées à ces contraintes sont en équilibre dans chaque section, et les moments liés à ces forces sont nuls autour de tout axe. Des variations dimensionnelles macroscopiques résultent toujours d'une modification de l'équilibre des forces et des moments liés à ces contraintes.

Les CR mésoscopiques – d'ordre II ( $\sigma_{II}$ ) : elles sont homogènes sur de petits domaines du matériau (un grain ou une phase ; soit à une échelle de quelques dizaines de micromètres). Les forces internes et les moments liés à ces contraintes sont en équilibre dans un assez grand nombre de grains. Des variations dimensionnelles macroscopiques peuvent résulter d'une modification de cet équilibre.

Les CR microscopiques – d'ordre III ( $\sigma_{III}$ ) : elles sont inhomogènes sur les plus petits domaines du matériau (quelques distances interatomiques, soit de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres). Les forces internes et les moments liés à ces contraintes sont en équilibre dans ces très petits domaines. Les modifications d'équilibre n'entraînent aucune variation dimensionnelle macroscopique.

Dans le cas de matériaux réels, l'état de CR résulte de la superposition des contraintes d'ordre I, II et III.

### **II.3. Préparation des carbures :**

Plusieurs techniques sont employées pour la préparation des carbures. On s'intéresse ici à deux seulement : la métallurgie des poudres et la déposition des couches minces.

#### **II.3.1. Métallurgie des poudres :**

Le tableau I.3 donne un aperçu sur les méthodes utilisées en métallurgie des poudres pour préparer les carbures polycristallins [27,32]. La réaction directe des deux éléments (métal en poudre et carbone) se fait par fusion ou frittage. La consolidation des carbures sous des formes utiles se fait par frittage (puis traitement thermique) ou par pression à chaud.

#### **II.3.2. Déposition des couches minces :**

Des couches minces de carbures peuvent être obtenues par dépôt direct des carbures sur des supports, ou par dépôt du métal ou d'un halogénure du métal à travers un gaz organique réactif. Une autre méthode indirecte peut être utilisée pour l'obtention de carbures. Elle consiste à déposer une couche de métal pur sur des substrats en acier riche en carbone puis recuire l'ensemble sous vide à une température suffisante. Ceci provoque la diffusion du carbone du substrat vers la couche superficielle du métal et, par la suite, sa liaison avec les atomes métalliques [44].

Des couches minces de carbures, pouvant être déposées sur des supports par des techniques différentes (tableau I.4.) [30].

Tableau I.3. Méthodes de préparation de carbures sous forme de poudre.

| Méthodes   | Réaction  |
|--|---|
| a)- réaction directe des éléments dans une atmosphère protectrice ou sous vide.                                  | $M+C \rightarrow MC$<br>$MH+C \rightarrow MC+H_2$                   |
| b)- réaction directe de l'oxyde du métal avec le carbone en excès dans une atmosphère protectrice ou réductrice. | $MO + C \rightarrow MC + CO$  |
| c)- réaction du métal avec un gaz organique  | $M + C_xH_y \rightarrow MC + H_2$<br>$M + CO \rightarrow MC + CO_2$ |
| d)- décomposition d'un halogénure du métal en présence d'hydrogène   | $MCl_4 + C_xH_y + H_2 \rightarrow MC + HCl + (C_mH_n)$              |
| e)- décomposition du métal carbonyle en présence d'hydrogène.  | $M + H_2 \rightarrow MC + (CO, CO_2, H_2, H_2O)$                    |
| f)- électrolyse des sels fondus  | $Na_2O B_2O_3 + NaCO_3 + LiF + MoO_3 \rightarrow MoC$               |

Tableau I.4. Techniques de préparation de carbures sous forme de couches minces.

| Les méthodes                                 | Les carbures formés   | Exemples  |
|--|---|---|
| Les méthodes plasma                          | WC, TiC, VC, TaC, NbC   | $e^- + CH_4 \rightarrow C^+ + 2H_2 + 2e^-$                  |
| La déposition chimique en phase vapeur (CVD) | TiC, NbC  | $TiCl_4 + CH_4 + H_2 \rightarrow TiC + 4HCl + H_2$          |
| La déposition Physique en phase vapeur (PVD) | $\gamma$ - WC <sub>1-x</sub><br>$\gamma$ - MoC <sub>1-x</sub><br>Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> | $Mo + CH_4 \rightarrow \gamma$ - MoC <sub>1-x</sub> + ...   |
| La réduction électrochimique                 | TaC, Ta <sub>2</sub> C,<br>WC, W <sub>2</sub> C, Mo <sub>2</sub> C                              | $Ta + C \rightarrow TaC$<br>$Ta^{5+} + 5e^- \rightarrow Ta$ |

### **III. Nitrures :**

#### **III.1. Introduction :**

Les nitrures des métaux de transition sont formés par l'incorporation d'atomes d'azote dans les sites interstitiels présents dans la structure cristalline des métaux. Les propriétés mécaniques de ces composés sont directement liées au type de liaison chimique [72]. Les liaisons intéressantes sont celles de type iono-covalent. Les matériaux dotés de ces caractéristiques et qui nous intéressent sont les nitrures des métaux de transition dont le titane et le chrome.

#### **➤ Le Chrome**

Le chrome (tableau. I.5) a été découvert par le français Louis Nicolas Vauqueli en 1797. Le chrome est l'élément chimique de symbole Cr et de numéro atomique 24, son étymologie vient de Grec "chroma" signifiant couleur, car les composés du chrome sont différemment colorés. Le chrome fait partie de la série des métaux de transition. C'est un métal dur, de couleur gris- acier- argentée. Il résiste à la corrosion et au ternissement.

Pour améliorer la résistance à la corrosion, et rajouter un fin brillant, le chrome est utilisé en métallurgie:

- ▶ Comme constituant d'alliage (acier inoxydable)
- ▶ Dans le plaquage au chrome,
- ▶ Et dans l'aluminium anodisé

Les sels de chrome sont utilisés pour donner une couleur verte au verre (lunetterie). Les chromates et les oxydes de chrome sont utilisés dans les colorants et les peintures.

Tableau. I.5. Propriétés du chrome [45].

| Propriétés du chrome |                             |                                       |
|----------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| Propriétés générales | Nom, Symbole, Numéro        | Chrome, Cr, 24                        |
|                      | Série chimique              | Métal de transition                   |
|                      | Groupe, Période, bloc       | 6, 4, d                               |
|                      | Masse volumique             | 7140 Kg/m <sup>3</sup>                |
| Propriétés atomiques | Masse atomique              | 51,9961g                              |
|                      | Rayon atomique              | 1,29Å                                 |
|                      | Configuration électronique  | [Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>  |
| Propriétés physiques | Température de fusion       | 2130 °K                               |
|                      | Température de vaporisation | 2945 °K                               |
|                      | Densité                     | 7,19g.cm <sup>-3</sup> (293°K)        |
|                      | Résistivité électrique      | 12,9 μΩcm                             |
|                      | Conductibilité thermique    | 93,7 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> |

### III.2. Généralités sur les nitrures de métaux de transition :

#### III.2.1 Introduction :

Les métaux de transition sont les éléments du tableau périodique qui sont caractérisés par le remplissage progressif des couches "d" internes, donc ils sont les éléments des groupes III<sub>B</sub>, IV<sub>B</sub>, V<sub>B</sub>, VI<sub>B</sub>, VII<sub>B</sub> et VIII<sub>B</sub>. Le remplissage progressif des couches "d" donne une grande stabilité chimique [25].

Le nitrure de bore BN est le matériau le plus dur après le diamant [2]. BN est stable dans les acides communs et légèrement oxydable à l'air à 2000°C environ. Ce matériau a trouvé des applications diverses comme abrasif, et comme composant pour des emplois en milieu oxydant à température élevée ou le diamant ne peut pas être utilisé [25].

Les films de ZrN, préparés par pulvérisation magnétron réactive, présentent une dureté de ~ 2600 Kg.mm<sup>-2</sup> [60] dépassant de très loin celle des matériaux massifs (1500 Kg.mm<sup>-2</sup>) [27]. Des films de nitrure de hafnium HfN ont été préparés par des méthodes PVD [32]. Les valeurs de la dureté dans ces films varient de 2500 à 3500 Kg.mm<sup>-2</sup>, et elles sont plus importantes que celles (1600 Kg.mm<sup>-2</sup>) des nitrures massifs [27].

### III.2.2 Propriétés des nitrures des métaux de transition :

Les nitrures de métaux de transition (Ti, Zr, Hf) ont été particulièrement étudiés et extensivement utilisés. Leur domaine d'application s'étend des films de protection contre l'usure des outils de coupe jusqu'aux films optiques pour la décoration (couleur, attrayante) et les cellules solaires. Ils sont également utilisés comme barrière de diffusion dans les circuits intégrés.

Les nitrures sont hautement réfractaires entre 1900 et 3000°C, très durs et d'excellents résistants à l'abrasion. Leur résistivité électrique peut être comprise entre celle du nitrure de titane à celle du nitrure de bore.

Les nitrures des métaux du groupe VIA forment des nitrures de forme  $M_2N$  et  $MN$ .

Le tableau I. 6 nous donne quelques propriétés structurales de certains Nitrures de métaux de transition [46]

*Le tableau I.6. Quelques propriétés structurales de certains nitrures de métaux de transition*

| <b>nitrure</b>              | <b>formule</b> | <b>Structure</b> | <b>Paramètre du réseau (nm)</b> | <b>Couleur</b> |
|-----------------------------|----------------|------------------|---------------------------------|----------------|
| <b>Nitrure de titane</b>    | TiN            | Cubique          | a = 0.4249                      | jaune          |
| <b>Nitrure de Vanadium</b>  | VN             | Cubique          | a = 0.4136                      | Marron clair   |
| <b>Nitrure de chrome</b>    | CrN            | Cubique          | a = 0.4149                      | noir           |
| <b>Nitrure de Zirconium</b> | ZrN            | Cubique          | a = 0.4577                      | Jaune clair    |
| <b>Nitrure de Niobium</b>   | NbN            | Cubique          | a = 0.4392                      | Gris clair     |
| <b>Nitrure de Molybdène</b> | $Mo_2N$        | Cubique          | a = 0.4169                      | Gris foncé     |
| <b>Nitrure d'Hafnium</b>    | HfN            | Cubique          | a = 0.4392                      | Marron clair   |
| <b>Nitrure de Tantale</b>   | TaN            | hexagonale       | a = 0.519<br>a = 0.291          | Bleu gris      |

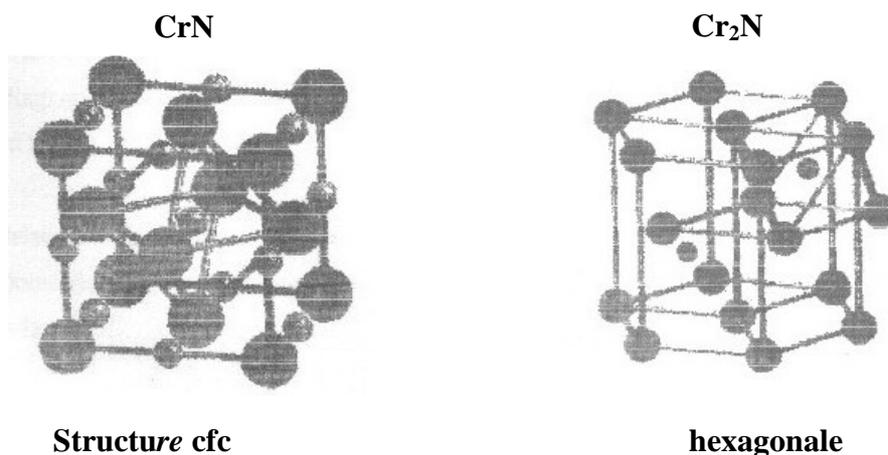
### **III.3. Nitrure de Chrome:**

Ces dernières années le nitrure de chrome attire de plus en plus l'attention des chercheurs pour son application contre l'usure et la corrosion des outils de coupe. On trouve aujourd'hui sur le marché des outils revêtus CrN [47].

Le système Cr-N a été étudié et est connu depuis plusieurs années [48,49]. Il comporte deux composés : CrN et Cr<sub>2</sub>N.

#### **III.3 .1. Propriétés générales du nitrure de chrome**

- a) **Propriétés structurales :** Le composé CrN cristallise en un réseau cubique à face centrée (cfc type NaCl) et son paramètre de maille est  $a=4.149 \text{ \AA}$ . Tandis que Cr<sub>2</sub>N a une structure hexagonale avec des paramètres de maille  $a=4.759 \text{ \AA}$ ,  $c=4.438 \text{ \AA}$  (Figure I.9)[50].



*Figure. I.9. Structures cristallines des nitrure CrN et Cr<sub>2</sub>N.*

Le diagramme de phase du système Cr-N, en fonction de la température et du Pourcentage d'azote, est représenté sur la figure .I.10.

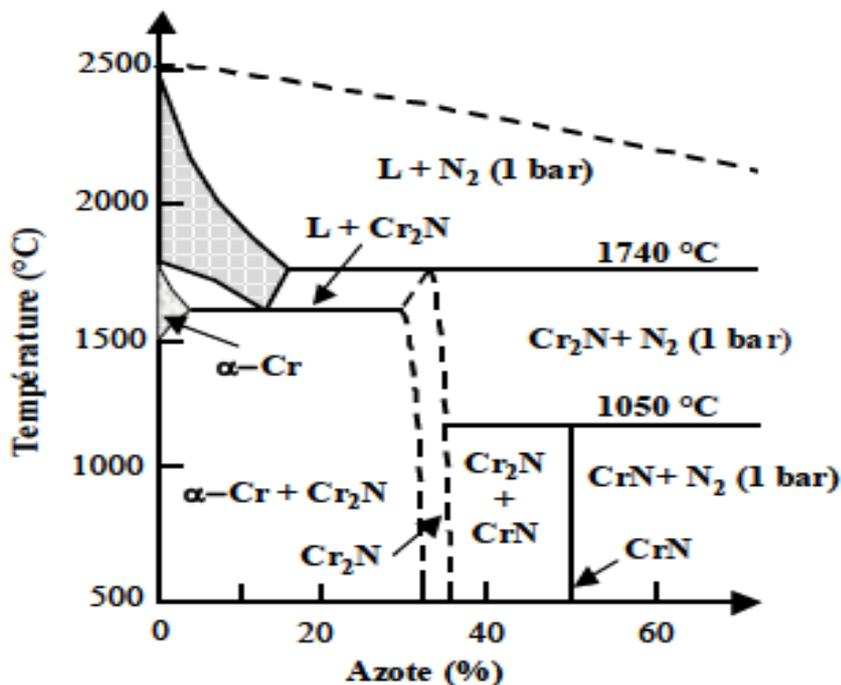


Figure I.10. Diagramme de phase du système Cr-N [51].

En consultant ce diagramme on constate que le système Cr-N présente trois grandes zones :

La première zone correspond à un mélange des phases Cr et  $\text{Cr}_2\text{N}$ , la deuxième renferme les phases CrN et  $\text{Cr}_2\text{N}$  et la troisième contient la phase CrN. Le domaine de stabilité de  $\text{Cr}_2\text{N}$  dépend de la température et la concentration en azote varie de 30 à 33.3 %. La structure hexagonale du nitrure de chrome est stable lorsque la température est supérieure à 1500 °C. Par contre, le domaine d'homogénéité de CrN pur est très réduit et la concentration en azote varie de 49.5 à 50 %. La structure cubique CrN disparaît à 1050 °C et les couches de CrN ont une densité élevée donnant une bonne résistance à la corrosion. Chiba et al. [52] ont déterminé le diagramme de phase du système Cr-N en fonction de la pression partielle d'azote et de la tension appliquée au substrat.

La synthèse du nitrure CrN stoechiométrique nécessite deux à trois fois plus d'azote que celle de TiN stoechiométrique qui peut être synthétisé dans un domaine de pression partielle d'azote beaucoup plus large [53]. Le nitrure de chrome présente une très bonne résistance à l'oxydation jusqu'à 800 °C. Il présente également un coefficient de frottement plus faible que celui de TiN [54-56]. Su et al. [57] ont montré que CrN est plus résistant à l'usure que TiN et

TiCN. D'autre part, grâce à des faibles contraintes internes, on peut déposer des couches de CrN jusqu'à 50µm d'épaisseur [58], ce qui n'est pas possible avec TiN. Enfin, le taux de pulvérisation du chrome comparé à celui du titane permet d'avoir des vitesses de dépôt 2 fois plus importantes, ce qui représente un avantage technologique certain. Les films de CrN tendent de plus en plus à remplacer les films de TiN, notamment lorsqu'une très bonne résistance à la corrosion, une bonne stabilité à haute température ainsi que des couches épaisses sont nécessaires. Le dépôt de nitrure de chrome représente également une alternative au dépôt électrochimique de chrome VI qui est un produit cancérigène et dont l'utilisation est coûteuse à cause du traitement nécessaire des déchets [59]. Le tableau I.7 résume les propriétés des deux nitrures de chrome CrN et Cr<sub>2</sub>N.

**b) Propriétés physiques et mécaniques des nitrures de chrome :**

Les propriétés physiques et mécaniques de certains types de nitrure des métaux de transition sont données dans le tableau I.7, tout en sachant que ces propriétés sont très dépendantes de la technique d'élaboration. Il existe un grand nombre de composés possédant une dureté élevée. Cependant, pour réussir la conception d'un revêtement, il est nécessaire de faire un bon choix des matériaux ainsi qu'une bonne sélection de la technique d'élaboration.

Tableau I.7. Propriétés physiques et mécaniques des nitrures CrN et Cr<sub>2</sub>N.

| Propriétés   | Cr <sub>2</sub> N  | CrN                                      |
|--|--------------------|--|
| <i>Structure cristalline</i>   | Hexagonal          | C.F.C (NaCl)                             |
| <i>Paramètre de maille a (nm)</i>  | 0,2752-0,2775      | 0,4130 – 0,4150                          |
| <i>c (nm)</i>  | 0,4448-0,4483      |  |
| <i>Micro dureté Vickers (HV0.05)</i>                                       | 1570-2100          | 1100 – 1800                              |
| <i>Température de décomposition (C°)</i>                                   | 1500-1650          |  |
| <i>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</i>  | 6,54               | 6,18                                     |
| <i>Module d'Young (GPa)</i>  | --                 | 255                                      |
| <i>Contraintes (GPa)</i>   | (-1, 5) – (-2)     | (+0,1) – (-2,5)                          |
| <i>Stabilité à l'oxydation</i>   | --                 | 700°C                                    |
| <i>Coefficient de frottement 100Cr<sub>6</sub>, S<sub>45</sub>C.</i>       | --                 | 0,5 – 0,57<br>0,9 (TiN : 1,13 )          |
| <i>Coefficient d'exposition thermique (10<sup>-6</sup>•C<sup>-1</sup>)</i> | 9,41 (20 – 1100°C) | 2,3 (20 – 800°C )<br>7,8 (850 – 1040°C ) |
| <i>Charge critique LC2 (N), WC, 100CrB, acier rapide</i>                   | 20-50              | 27-40, 57 , 70                           |
| <i>couleur</i>   | --                 | Gris – Argent - Brun                     |

A partir de ce tableau on observe que les couches de Cr<sub>2</sub>N sont plus dures que celles de CrN car en général la phase Cr<sub>2</sub>N coexiste avec le chrome pur se trouvant lui en phase cubique, ce qui induit des grains de petites tailles et donc des couches plus denses [61].

On peut également noter la faible température de décomposition ainsi que la variation importante du coefficient d'expansion thermique de la phase cubique lorsque la gamme de température passe de 20-800 °C à 850-1040 °C. Par ailleurs, les couches de nitrure de chrome ont de bonnes propriétés tribologiques et notamment un coefficient de frottement plus faible que celui du nitrure de titane et présentent aussi une bonne adhérence surtout sur l'acier.

Sur la base des composés binaires tels que TiN et le TiC, plusieurs stratégies ont été adoptées pour améliorer et adapter les revêtements durs pour des problèmes tribologiques spécifiques. Une des approches qui a été adoptée est la synthèse de revêtements multi-

composés, en ajoutant des éléments métalliques ou non aux composés binaires [62]. Les effets dominant, dans les systèmes à plusieurs composantes sont principalement :

- La formation d'une structure multi- phases qui induit une meilleure Stabilité thermique et mécanique,
- La précipitation de phases durcissantes,
- La formation d'une couche externe, généralement de protection contre l'oxydation, qui résulte d'une réaction secondaire.

Ainsi, l'augmentation du nombre de composantes dans le revêtement conduit à l'obtention d'une microstructure plus fine et une taille de grains plus faible (bonne résilience et grande élasticité). Mais on assiste aussi à l'absence d'une interface discrète, à de faibles contraintes internes et à une grande résistance à la corrosion [67].

Les premiers revêtements multi- composés qui ont montré de bonnes propriétés sont les composés TiCN et TiAlN, généralement utilisés en usinage grande vitesse [62,3]. Le TiCN est approprié pour réduire l'usure abrasive des arêtes de coupe des outils [3].

Des mesures de nano- indentation montrent que CrWN est plus dur que CrNbN possédant des valeurs de dureté respectivement de 27 et 24.5 GPa. [4].

Des tests de dureté Knoop montrent que CrAlN est plus dur que CrN et CrVN, Cependant, le CrVN semble montrer le plus faible coefficient de frottement et le plus faible volume d'usure comparé aux autres revêtements [47]

Lors du formage de l'aluminium semi-solide, des mécanismes d'usure complexes dûs essentiellement au phénomène d'accrochage de l'aluminium sur la paroi des moules ont lieu.

En utilisant la méthode de mesure de l'angle de contact, il s'avère que CrAlN est un revêtement qui améliore la résistance à l'usure des moules. Une comparaison entre les propriétés des revêtements CrC, CrN et CrAlN montre que CrAlN est le composé le plus souhaitable pour cette application [63].

M.Brzula et al. [64] ont montré que les films CrAlN déposés par le technique «réactif magnétron sputtering » ont une bonne adhésion, une dureté élevée (>35GPa), un coefficient de friction plus petit que celui de CrN (0.4-0.6). De plus, CrAlN présente une plus grande stabilité thermique que CrN.

Xing-Zhao et X. T. Zeng. [65] ont étudié l'influence de pourcentage d'Al sur les propriétés tribologiques des couches de CrAlN déposées par pulvérisation magnétron. Ces

chercheurs ont montré que l'addition d'Al améliore la cristallisation et la dureté des couches de CrN. La dureté et le module de Young sont respectivement égaux à 30 *GPa* et 270 *GPa* pour un rapport de Al/ Cr = 0.4-0.5. La résistance d'usure des couches de CrAlN est six fois plus grande que celle de CrN pur, déposés dans les mêmes conditions.

#### **III.4. les carbonitrures de chrome :**

Pour obtenir des phases de type carbonitrures de chrome Cr-C-N, la maille hexagonale Cr<sub>2</sub>N peut se déformer par incorporation de carbone et évoluer vers une maille orthorhombique correspondant à la solution solide Cr<sub>2</sub>(N, C) et la phase métastable Cr<sub>3</sub>(N,C)<sub>2</sub> (fiches JCPDS n°190325 et n°420852). En revanche, la phase cfc CrN ne peut accueillir que très peu de carbone (au plus 0,8%). Les carbonitrures de chrome sont sensés regrouper les propriétés des carbures de chrome (dureté, ductilité) et des nitrures de chrome (dureté, résistance à l'usure et à la corrosion). Les études concernant ces revêtements Cr-C-N sont assez limitées [68-71]. Les revêtements de ce type, notamment ceux obtenus par des techniques PVD, ne sont souvent pas très bien cristallisés. Par des techniques MOCVD à basse température et sous pression réduite, des solutions solides cristallisées type Cr<sub>2</sub>(N, C) peuvent être obtenues [73]. Des essais de dureté, de comportement en tribologie et en corrosion et de tenue en température ont démontré des potentialités intéressantes des revêtements de carbonitrures de chrome pour la protection de pièces outils [69, 70, 71, 74, 75].

**Tableau I.8.** *Propriétés mécaniques de revêtements à base de carbonitrures de chrome élaborés par différents procédés.*

|  | <b>Dureté</b>                   | <b>Module d'Young (GPa)</b> | <b>Méthode d'élaboration</b> | <b>Références</b> |
|--|---------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------|
| <b>Cr-C-N (Cr-C et Cr<sub>2</sub>N amorphes)</b> | 1750 HV                         | -                           | Déposition réactive par arc  | [70]              |
| <b>Cr-C-N</b>                                    | 13,5 - 23 GPa (nanoindentation) | 170-320 GPa                 | Déposition réactive par arc  | [71]              |
| <b>Cr<sub>2</sub>(N, C)</b>                      | 1500 HV                         | -                           | MOCVD pression réduite       | [73]              |

*Chapitre II*

*Procédures de dépôt*  
*et méthodes*  
*de caractérisation*

## **II-1. Introduction**

Lors des dernières décennies, les revêtements durs en couches minces déposés par les méthodes CVD puis, un peu plus tard, par les méthodes PVD n'ont cessé d'être introduits dans de nombreux secteurs industriels tels que : l'outillage pour l'usinage et dans d'autres secteurs métallurgiques afin de palier aux problèmes d'usure et de dégradation de surface des composants métalliques.

Dans le début des années 1970, les premiers revêtements CVD étaient appliqués aux outils de coupe. Ces revêtements étaient tous à base de titane [66]. Mais comme l'élaboration de ces revêtements nécessite l'utilisation de hautes températures [66,67], il s'est avéré que les techniques de dépôts physiques assistés par plasma (PVD) leur sont préférables, surtout pour l'application de revêtements réfractaires sur aciers. Employant de faibles températures (200-400°C) lors du dépôt, ils permettent d'éviter la dégradation des propriétés mécaniques de surface et, par la même, ils minimisent les problèmes dus à des contraintes thermiques d'expansion entre le substrat et le dépôt [76].

Le premier revêtement PVD a été introduit au milieu des années quatre-vingts. Depuis, des progrès ont été amenés aux méthodes de dépôts PVD qui ont permis l'obtention de nouveaux matériaux avec des propriétés propres jamais atteintes auparavant en utilisant les méthodes CVD conventionnelles [66].

Les avantages des couches minces élaborées par ces méthodes incluent une haute résistance à l'usure, une bonne ténacité, une stabilité chimique et thermique ainsi qu'un faible coefficient de frottement [77,62].

Ce chapitre est consacré à la description succincte du procédé d'élaboration (pulvérisation Rf) des couches minces de nitrures et de carbures de chrome et des techniques de leur caractérisation : diffraction des rayons X pour l'étude structurale, microscopie électronique à balayage pour l'observation de la microstructure, microscopie à Force Atomique pour la détermination de la rugosité de la surface, nanoindentation pour la caractérisation mécanique.

## **II.2. Préparation des échantillons :**

Les échantillons ont la forme de petits disques constitués d'un substrat en acier XC100 sur lequel on dépose une couche de chrome très pur par pulvérisation cathodique Rf magnétron. Les dépôts ont été réalisés au laboratoire : laboMaP d'ENSAM de cluny (France). Il faut noter que, avant le dépôt du film Cr, il a été procédé au nettoyage chimique des surfaces des substrats avant leur chargement dans l'enceinte de dépôt puis à leur bombardement, ainsi que la surface de la cible, à l'aide d'ions d'argon après le chargement sous vide.

Nous avons utilisé pour les substrats un acier de nuance XC100 d'après l'association française de Normalisation (AFNOR). La composition chimique de cette nuance est donnée dans le tableau II.1.

**Tableau II.1.** Composition chimique du substrat.

| <b>NORME AFNOR<br/>XC100</b>  | <b>C</b>  | <b>Si</b>  | <b>Mn</b> | <b>Cr</b> | <b>Mo</b> | <b>Ni</b> |
|-------------------------------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>Teneur<br/>(% d'atome)</b> | 0,95-1,05 | 0,15- 0,30 | 0,30-0,60 | 0,30      | 0 ,10     | 0,40      |

Tout d'abord, il est opportun de regrouper les principales caractéristiques physico-chimique du fer et du carbone constituant le substrat et le chrome formant le revêtement (tableau II.2). [78,44].

### **II.2.1. Nettoyage des substrats :**

Le nettoyage se fait en deux étapes :

- **Nettoyages chimiques :**

Le nettoyage chimique permet d'éliminer les contaminations organiques telles que les résines, les graisses, les hydrocarbures et les oxydes qui se trouvent sur la surface du substrat préalablement poli. Il est réalisé avant dépôt selon le procédé standard suivant :

- bain de trichloréthylène froid sous ultra-sons pendant 5 mm ;
- bain d'acétone sous ultra-sons pendant 5 mm ;
- bain d'éthanol sous ultra-sons pendant 5 mm ;
- rinçage à l'eau dés ionisée et séchage.

**Tableau II.2.** Caractéristiques des éléments Fe, C, Cr.

| <b>Elément</b>   | <b>Fer</b>  | <b>Carbone</b>                        | <b>Chrome</b>                         |
|--|---|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Symbole  | Fe  | C                                     | Cr                                    |
| Numéro atomique  | 26  | 6                                     | 24                                    |
| Masse atomique (g)   | 55,85   | 12,11                                 | 51,996                                |
| Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )                                   | 7,86  | 2,25                                  | 7,19                                  |
| Structure électronique   | [Ar].3d <sup>6</sup> .4s <sup>2</sup>                 | [He].2s <sup>2</sup> .2p <sup>2</sup> | [Ar].3d <sup>5</sup> .4s <sup>1</sup> |
| Rayon atomique (Å)   | 1,26  | 0,77                                  | 1,29                                  |
| Structure cristalline  | CC <911°C<br>1392 < CC < 1539°C<br>910 < CFC < 1392°C | HC<br>diamant                         | CC                                    |
| Point de fusion (°K)   | 1806  | 3905                                  | 2130                                  |
| Point d'évaporation (°K)   | 3023  | 5100                                  | 2946                                  |
| Coefficient de dilatation linéaire (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ) | 11,9  | 1,1                                   | 4,5                                   |
| Conductivité thermique (w.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )           | 80,2  | 5,7                                   | 93,7                                  |

- **Nettoyages ioniques (Etching) :**

Le nettoyage ionique consiste à bombarder la surface du substrat par des ions d'argon pour éliminer les couches d'oxyde formées lors du chargement des substrats. Les conditions pratiques de nettoyage ionique du substrat sont données par le tableau II.3.

**Tableau II.3 .**Les conditions de nettoyage du substrat (Etching)

| <b>Pression d'argon</b><br><b>P<sub>Ar</sub>(Torr)</b> | <b>Tension de polarisation</b><br><b>(V)</b> | <b>Puissance RF</b><br><b>(W)</b> | <b>Temps de nettoyage (mn)</b> |
|--|--|-----------------------------------|--------------------------------|
| 4 m bar  | 2000   | 650                               | 5                              |

### **II.2.2. Nettoyage de la cible :**

Le nettoyage de la cible par bombardement ionique (ion d'argon) est une opération de routine. Elle permet d'enlever des couches formées éventuellement lors du dernier dépôt, ainsi que les oxydes formés lors de l'ouverture de l'enceinte.

Pour effectuer cette opération, on fixe les conditions expérimentales de nettoyage (tension, puissance, pression d'argon, temps) qui sont les mêmes que lors du bombardement du substrat (tableau II.2). Après affinage des réglages des paramètres, le cache-cible est immédiatement enlevé (sous vide).

### **II.2.3. Dépôt de films de chrome et de nitrure de chrome :**

Deux séries d'échantillons formés de films minces de chrome (Cr) et de nitrure de chrome (Cr-N) sur un substrat d'acier ont été préparés. Les films ont été déposés par pulvérisation cathodique RF selon les conditions expérimentales mentionnées sur le tableau II.4.

*Tableau II.4. Conditions de dépôt de films Cr et CrN.*

| <b>Couche</b> | <b>Gaz</b>                     | <b>Pression<br/>(mbar)</b> | <b>Puissance<br/>RF (W)</b> | <b>Temps de<br/>dépôt (min)</b> | <b>Epaisseur<br/>(<math>\mu\text{m}</math>)</b> |
|---------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---|
| <b>Cr</b>     | Ar (100%)                      | 4                          | 650                         | 45                              | 2,42  |
| <b>Cr-N</b>   | Ar (85%) +N <sub>2</sub> (15%) | 4                          | 650                         | 45                              | 1,06  |

Chaque série est constituée de cinq échantillons (C1-C5 pour Cr, CN1-CN5 pour CrN) après avoir effectué des recuits thermiques sous atmosphère inerte d'azote respectivement à 700, 800, 900 et 1000°C pendant 45 minutes.

## **II.3. Méthodes de caractérisation**

### **II.3.1. Techniques de caractérisation physico-chimiques**

#### **II.3.1.1. Diffraction des rayons X**

##### **a- Introduction**

La diffraction des rayons X permet une étude cristallographique des couches minces sur toute leur épaisseur. Outre l'identification de la structure cristalline des phases formées dans le film, les diffractogrammes obtenus renseignent sur l'orientation des grains, leur taille, leurs défauts ainsi que leur état de contraintes.

### b- Principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X rigoureusement monochromatique (une seule longueur d'onde  $\lambda$ ) interagit avec un solide (Fig.II.3), il n'y a diffraction que si les atomes de ce solide sont ordonnés (cristal). Une partie du faisceau incident est diffracté par les atomes sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Si les rayonnements diffusés sont en phase, l'intensité du rayonnement X réémise formera un faisceau diffracté.

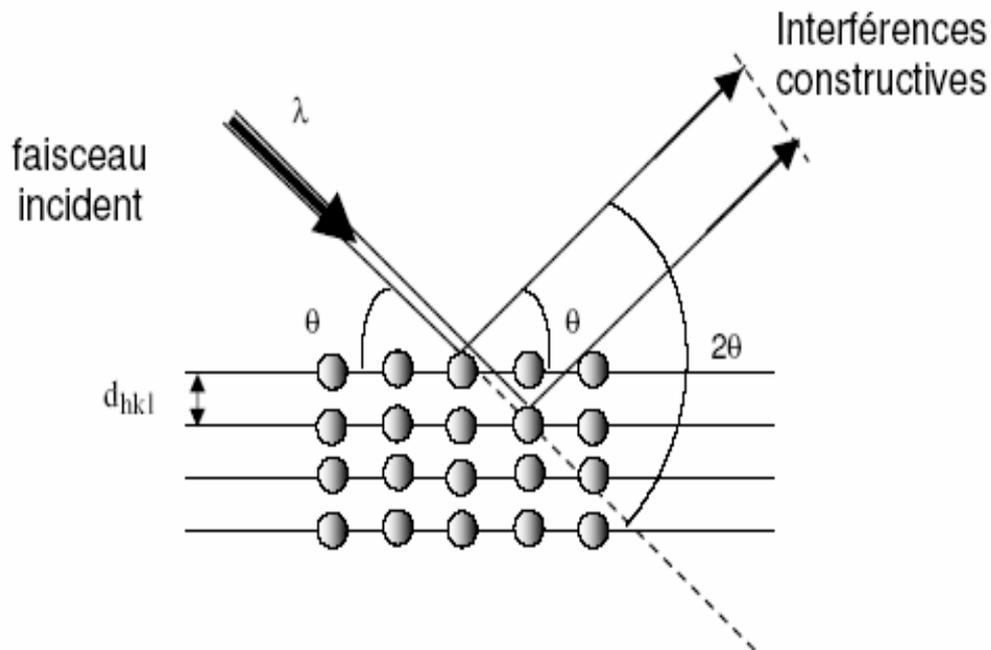


Figure II.3. Principe de la diffraction des rayons X.

La condition nécessaire pour que cette interférence soit constructive est donnée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Où :

- $d_{hkl}$  : distance entre deux plans réticulaires d'indices de Miller h,k,l consécutifs,
- $\theta$  : angle que forment les rayons X incidents et diffractés avec le plan réticulaire,
- $n$  : nombre entier appelé ordre de la réflexion,
- $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

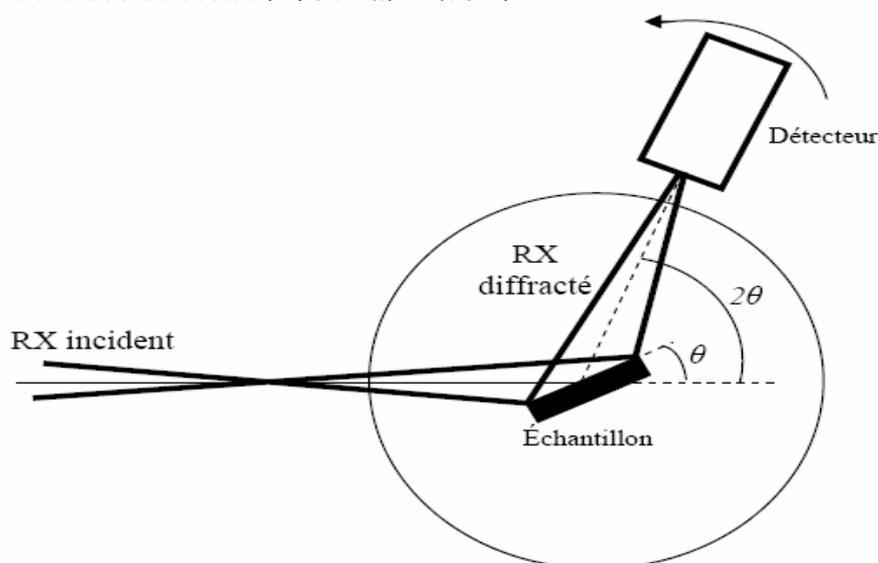
**c- Configuration Bragg-Brentano** (Fig. II.4)

En diffraction X, la configuration Bragg-Brentano, appelée aussi  $\theta/2\theta$  est la plus utilisée.

L'angle d'incidence  $\theta$  séparant le faisceau incident de rayons X et la surface de l'échantillon est égale à l'angle de mesure entre le détecteur et la surface de l'échantillon. Cela signifie que les plans qui sont dans la situation de réflexion de Bragg sont toujours parallèles à la surface.

L'échantillon tourne autour de l'axe du goniomètre à une vitesse  $\omega = d\theta/dt$  constante. Le détecteur placé sur le même cercle que la source X se déplace avec une vitesse double  $\omega' = 2\omega$ . Avec cette géométrie, la technique de diffraction X est de moins en moins sensible quand l'épaisseur des couches minces devient de plus en plus faible et ce, à cause de la pénétration des rayons X dans la matière qui augmente avec l'angle d'incidence.

Dans cette étude, nous avons utilisé un diffractomètre « SIEMENS type D 500/501 » avec une anticathode de cobalt ( $\lambda(\text{CoK}\alpha) = 1.78\text{\AA}$ ).



**Figure II.4.** Configuration Bragg-Brentano.

**II.3.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'interaction rayonnement/matière [79]. En effet, quand un faisceau d'électrons incident interagit avec la surface de l'objet à analyser divers phénomènes se produisent : diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, d'électrons Auger, de photons X, et autres. Si on associe à chaque type d'émission le détecteur correspondant, une grande diversité d'information sur l'échantillon peut être obtenue. L'optique électronique et la courte longueur

d'onde du faisceau permettent l'obtention des images avec une grande résolution (ordre de grandeur 4nm)

La production du faisceau d'électrons se fait à l'aide d'un canon à électrons par effet thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène porté à une température de l'ordre de 3000°C. Les électrons produits sont accélérés grâce à une tension appliquée entre le canon à électrons et l'objet à analyser. Les tensions d'accélération appliquées se situent entre 0 et 30kV. Des bobines électromagnétiques et des diaphragmes assurent le guidage, la focalisation et le balayage du faisceau jusqu'à la surface de l'échantillon.

Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont récoltés par des détecteurs. Le signal est modulé par une chaîne électronique et synchronisée avec le balayage d'un tube cathodique. L'opération se déroule sous un vide se situant entre  $10^{-4}$  et  $10^{-5}$ Pa constamment maintenu dans la colonne et la chambre d'analyse afin d'éviter tous risques de contamination de l'enceinte, d'oxydation de la source ou de l'échantillon et pour éviter les collisions qui peuvent se produire entre les électrons et les molécules d'air (phénomène de freinage). Les échantillons ne nécessitent pas de préparation spécifique mais le dépôt de film conducteur (en générale du carbone de l'or) s'impose lorsque l'on veut observer des échantillons isolants.

La préparation des échantillons se réduit à un nettoyage à l'éthanol éventuellement sous ultrasons.

Le MEB « Jeol-JSM 5900 LV » du CER de Cluny nous a permis de réaliser des observations de surface sur les couches obtenues. Des mesures d'épaisseur ont été réalisées en prenant des images de la coupe transverse des couches déposées sur des substrats de silicium, les échantillons sont clivés en utilisant une pointe diamant.

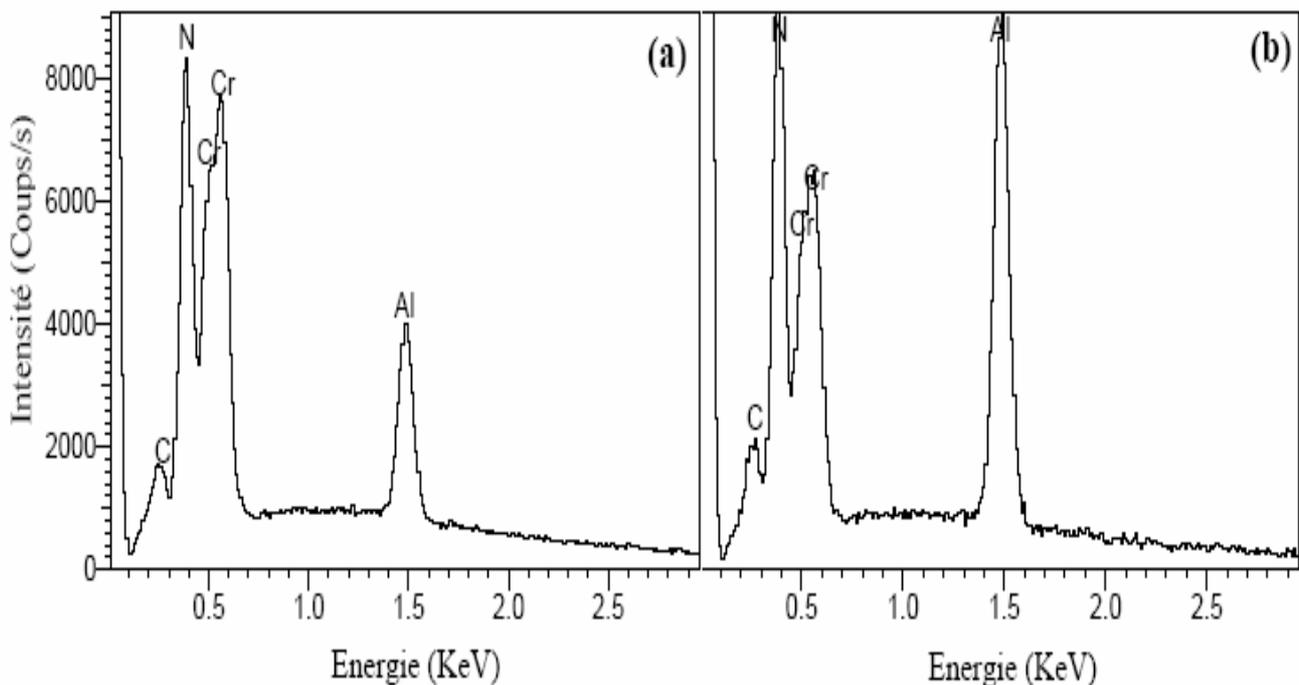
### **II.3.1.3. Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)**

Le spectre X émis par un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons peut être analysé grâce à deux techniques : la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) et la spectrométrie à dispersion d'énergie EDS (Energie Dispersive Spectroscopy) [79].

Couplé au MEB, le détecteur EDS permet de faire des analyses chimiques de surface, qualitatives et quantitatives avec une pénétration d'environ 1µm variant selon l'énergie du faisceau d'électrons incident et de la densité du matériau. Le détecteur se présente sous forme d'un monocristal de silicium allié partiellement au lithium. Son positionnement adéquat (dans notre cas, en croisant la surface de l'échantillon à une distance de 10 mm de la sortie de la

colonne) permet de récolter un maximum de photons X caractéristiques, 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 et de déterminer les proportions massiques et atomiques. Ainsi, avec cette analyse, la stoechiométrie des films a pu être obtenue. Une analyse par EDS a été systématiquement réalisée après chaque dépôt. La figure. II.5 présente un exemple de spectre EDS issu de l'analyse d'échantillons CrAlN[80]



*Figure II.5. Spectre EDS de dépôt CrAlN [80].*

#### **II.3.1.4. La Microscopie à Force Atomique (AFM) :**

La Microscopie à Force atomique (AFM) est une technique qui permet d'observer la morphologie d'une surface à l'échelle du nanomètre. Elle nous a ainsi permis d'observer les modifications morphologiques de surface induites par les différents recuits thermiques.

##### **a. Le Principe :**

Le principe du microscope à force atomique repose sur l'utilisation des différentes forces d'interaction entre les atomes d'une pointe de rayon de courbure très faible (typiquement 5 à 20 nm) et les atomes de la surface d'un substrat (forces d'origine quantique

et électromagnétique, forces de capillarité, forces de déformation élastique, forces d'adhésion, forces de Van der Waals ...).

Ces forces sont fonction des paramètres physico-chimiques liés aux matériaux et à leur environnement, et de la distance pointe-échantillon. Dans tous les cas, leur variation engendre un mouvement de la pointe, cette dernière étant fixée à l'extrémité d'un bras de levier appelé cantilever. Le mouvement de la pointe est mesuré en utilisant un faisceau laser focalisé à l'extrémité du cantilever, à la verticale de la pointe, et réfléchi sur un détecteur de position constitué d'un système de photodiodes (figure II.6).

La pointe montée sur son cantilever est solidaire d'un dispositif de déplacement utilisant des transducteurs piézoélectriques. Elle peut être ainsi positionnée et déplacée dans le plan de l'échantillon (x, y) ou perpendiculairement à celui-ci (z), le tout avec une précision allant jusqu'à l'échelle atomique [64].

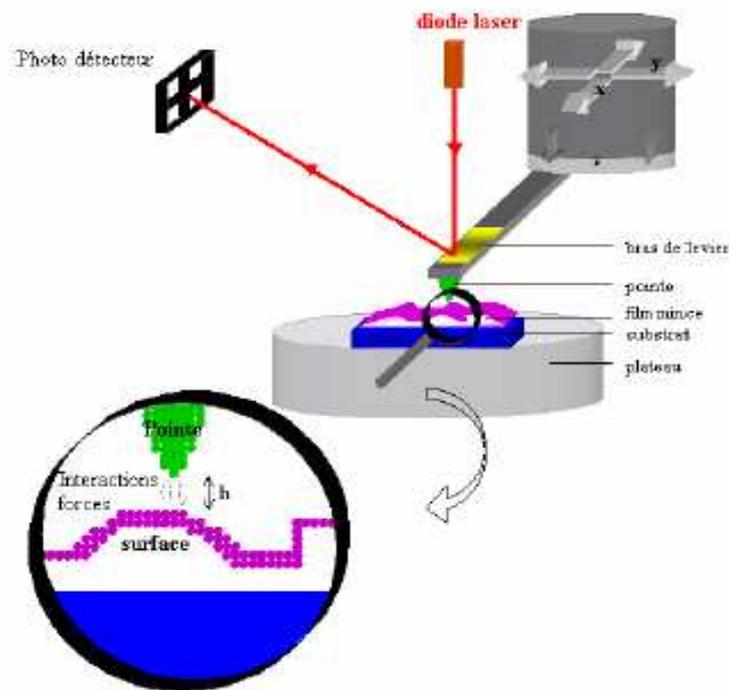
#### **b. Choix d'un mode de fonctionnement de l'AFM:**

Pour étudier la morphologie d'une surface, il existe trois modes de fonctionnement de l'AFM : le mode contact, le mode "tapping" (ou mode contact intermittent) et le mode non-contact.

##### **• Mode contact :**

En mode contact la pointe supportée par un cantilever est placée en contact physique avec la surface de l'échantillon. La force normale d'interaction entre la pointe et la surface est évaluée en mesurant la déflexion verticale du cantilever,  $Z$ . la force  $F$  est donnée par la loi de Hooke :  $\mathbf{F} = -\mathbf{k Z}$

$k$  est la raideur du cantilever.  $k = 0,01 \pm 1$  N/m pour les leviers fonctionnant en mode contact, d'où des forces allant de quelques nN à quelques  $\mu$ N.



**Figure II.6.** Schéma de principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

Au cours du balayage horizontal de la pointe, son altitude Z est servie pour maintenir la déflexion du levier, et donc la force normale d'interaction pointe-échantillon reste constante.

Les déplacements latéraux et verticaux sont enregistrés et traités par l'ordinateur afin de générer une image de 3 D de la topographie de surface.

**Avantages:**

- Assure de grandes vitesses de balayage ;
- Permet d'atteindre la résolution atomique ;
- Les échantillons rugueux avec de grandes variations en Z peuvent être imagés plus facilement qu'avec les autres modes.

**Inconvénients :**

- Les forces latérales importantes peuvent générer des artefacts sur l'image ;
- La force normale due à l'interaction pointe-échantillon peut être accentuée considérablement à l'air à cause d'une couche d'eau adsorbée à la surface par capillarité ;
- La combinaison des forces latérales et d'une force normale élevée peut engendrer une dégradation de la résolution spatiale et un endommagement des échantillons.

**. Mode Tapping :**

Le mode Tapping est un mode dans lequel la pointe vient "toucher" la surface d'un échantillon par intermittence. La pointe, étant solidaire d'un cantilever et étant excité dans ce mode à une fréquence  $f$ , s'approche et s'éloigne périodiquement de la surface. Le cantilever oscille avec une fréquence proche de celle de sa résonance (typiquement de l'ordre de quelques dizaines de kHz à quelques centaines de kHz) avec une amplitude typique de 20-100 nm.

Au cours du balayage horizontal de la pointe, dans la plupart des cas, l'amplitude de vibration est maintenue constante par l'intermédiaire d'une boucle de contre-réaction, en ajustant l'altitude  $Z$ . Les déplacements latéraux et verticaux sont enregistrés et traités par l'ordinateur afin de générer une image de 3 D du relief de l'échantillon.

**Avantages:**

- Permet d'obtenir de hautes résolutions latérales (de 1nm à 5 nm) ;
- Les forces appliquées sont faibles et provoquent moins de dommages des échantillons;
- Les forces latérales sont éliminées et ne provoquent pas d'usure de la pointe par friction ;
- La pointe passe moins de temps en contact avec la surface ce qui permet de limiter son usure dans le temps.

**Inconvénients :**

- Ne permet pas de faire des balayages aussi rapides qu'en mode contact.

**. Mode non-contact :**

Le mode non-contact est un mode dans lequel la pointe, n'étant pas en contact physique avec la surface d'un échantillon, oscille au-dessus d'une couche d'eau adsorbée à la surface.

L'amplitude d'oscillations est de l'ordre de quelques nanomètres (<10 nm). Pareillement au mode " tapping ", l'asservissement se fait sur l'amplitude de vibration : l'altitude  $Z$  de la pointe est ajustée pour maintenir l'amplitude de vibration du cantilever constante.

**Avantages:**

- Il n'y a pas d'influence de la pointe à la surface d'un échantillon.

**Inconvénients:**

- Généralement utilisé uniquement pour des échantillons très hydrophobes où la couche d'eau adsorbée est très fine ;
- La résolution latérale est très basse à cause de l'absence de contact entre la pointe et la surface ;
- Pour éviter le contact avec une couche d'eau adsorbée qui peut entraîner le « collage » de la pointe à la surface, la vitesse de balayage est très lente par rapport aux modes contact et « tapping ».
- Très peu utilisé en pratique, parce que les forces d'interaction avec des surfaces sont faibles et nécessitent un environnement à faible bruit.

Dans notre cas, les images AFM ont été réalisées à l'aide d'un microscope Dimension 3100 et un Multi mode SPM de Digital Instrument, tous deux fonctionnant en mode intermittent.

**II.3.2. Techniques de caractérisation mécanique :**

**II.3.2.1. Dureté**

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

$$\frac{P_{\max}}{A} H =$$

Où :

$P_{\max}$  : Force maximale appliquée par l'indenteur,

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

Usuellement et selon la forme de l'indenteur, on répertorie trois différents types d'essais : essai Rockwell 'HRC', Brinell 'HB' et Vickers 'HV'. Chaque géométrie des indenteurs induit une différente déformation plastique du matériau et de ce fait, les résultats de ces diverses méthodes peuvent difficilement être comparés.

Il est donc important de noter que la dureté n'est pas une propriété intrinsèque du matériau mais sa résistance à un test mécanique normalisé. Bien souvent, ces trois méthodes sont réalisées sur des matériaux massifs.

### II.3.2.2. Nanoindentation

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

L'indentation est une méthode assez ancienne de mesure des propriétés mécaniques des matériaux. De façon synthétique, il s'agit d'appliquer sur la surface du matériau un cycle charge/décharge localisé (Fig.II.9) et d'observer sa réponse, à la fois plastique et élastique.

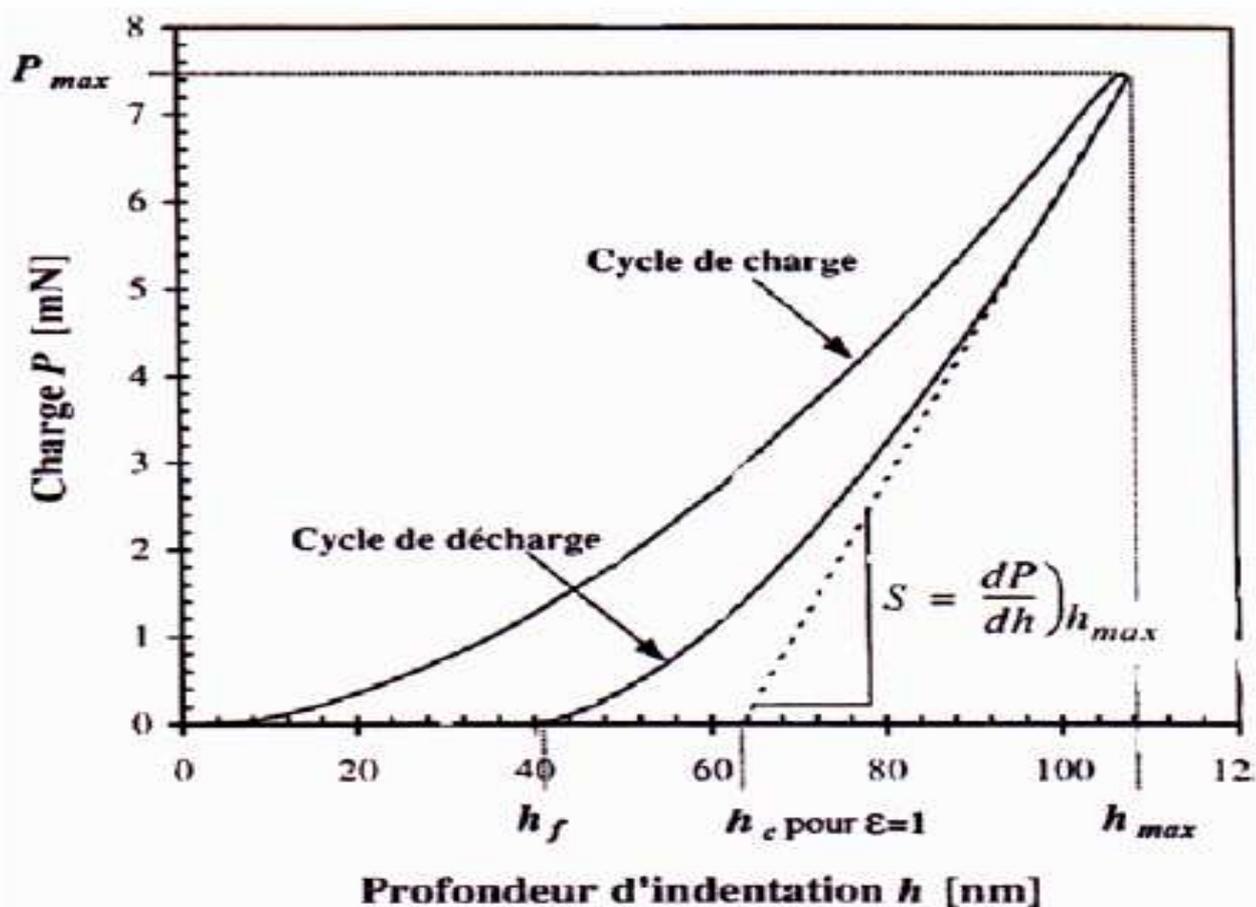


Figure II.9. Courbe charge/décharge après nanoindentation.

La transposition de cet essai à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire la nanoindentation, permet, grâce à une méthode développée par Oliver *et al.* [81] la mesure à l'échelle locale du module élastique réduit et de la dureté d'un matériau. Après un cycle charge/décharge (Fig.II.10), la déformation plastique résiduelle a une profondeur  $h_f$ . La pente à la tangente de la courbe de décharge représente la raideur  $S$  du matériau. Le module élastique réduit s'exprime alors par l'équation suivante :

$$E_r = \frac{S \cdot \sqrt{\pi}}{2 \cdot \sqrt{A}}$$

De plus,  $E_r$  est fonction des modules d'Young et des coefficients de Poisson de l'échantillon ( $E, \nu$ ) et de l'indenteur ( $E_i, \nu_i$ ) selon la relation suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}$$

La surface de contact projetée  $A$  est déterminée à partir de la profondeur  $h_c$  et de la géométrie de l'indenteur.  $h_c$  est la profondeur réelle de pénétration de l'indenteur à charge maximale et est exprimée comme  $h_c = h_s - h_{\max}$  où  $h_s$  est la contribution de la déformation élastique (Fig.II.10).  $h_s$  varie en fonction de la géométrie de l'indenteur et peut être exprimée par :

$$h_s = \varepsilon \cdot \frac{P_{\max}}{S}$$

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

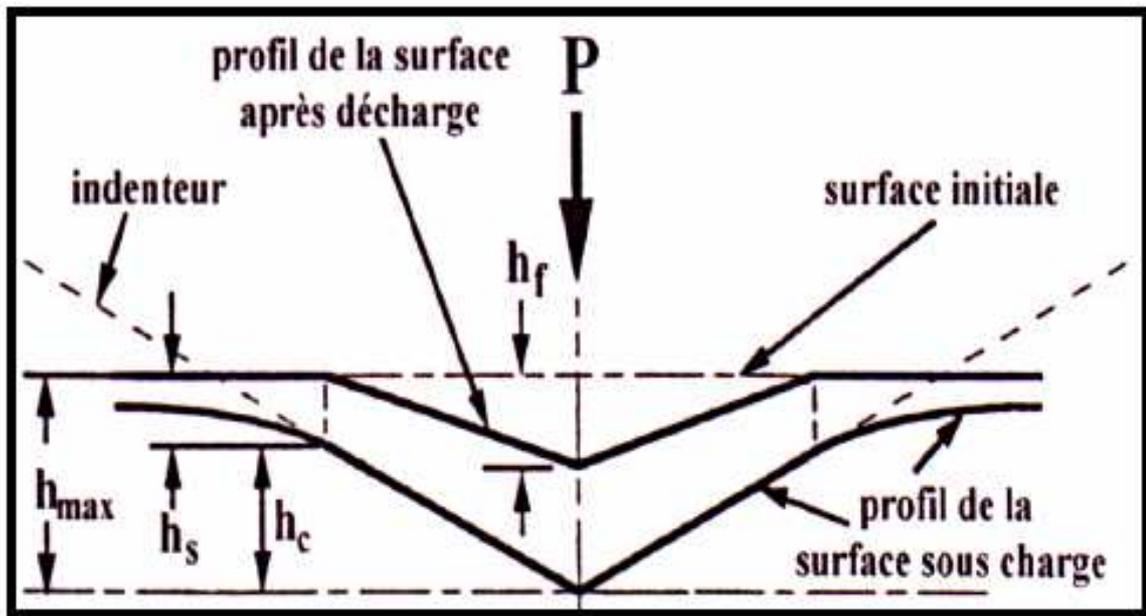


Figure II.10. Section d'une indentation [81]



Figure II.11. Nanoduromètre NHT.

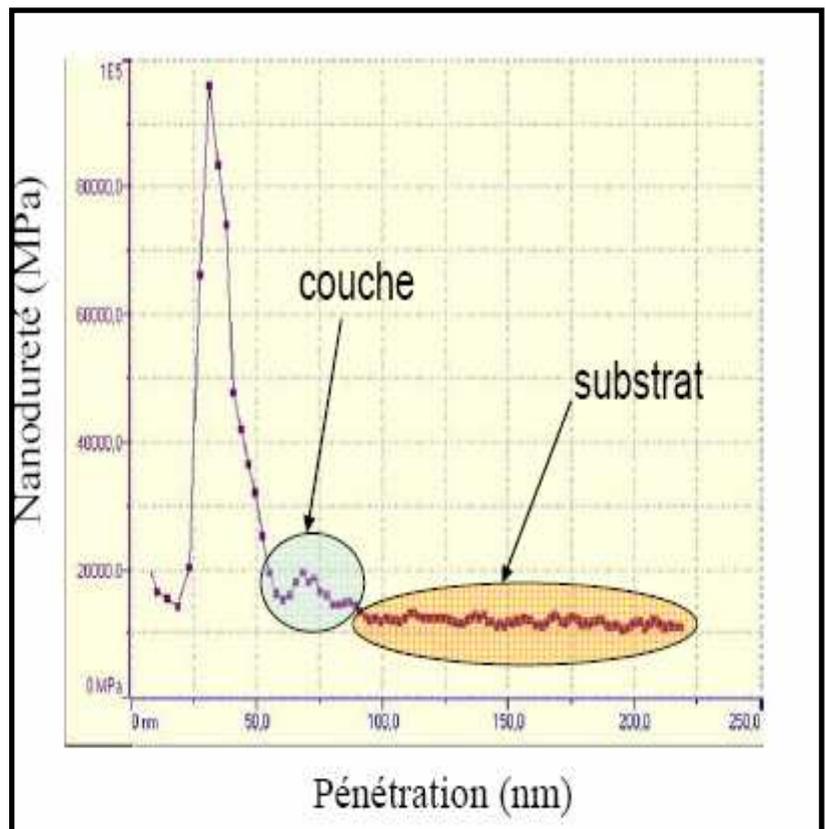


Figure II.12. Courbe représentant la nanodureté en fonction de la profondeur de pénétration.

Le matériel utilisé pour réaliser nos tests est un NHT, appartenant à l'école ENSSM-Besançon(France), de marque CSM Instruments avec un Indenteur Berkovich (pyramide à base triangulaire) en mode Sinus (Fig. II.11). L'indenteur pénètre dans la matière en suivant une progression sinusoïdale. Ce mode permet de sonder la couche jusqu'au substrat (ou jusqu'à ce que son influence se fasse sentir) (Fig. II.12). Nous obtenons alors la dureté et le module d'Young des couches en fonction de la profondeur d'indentation. Une moyenne est prise sur 10 indentations effectuées sur chaque échantillon.

#### **II.4. Traitements thermique :**

La stabilité thermique consiste à étudier le comportement des dépôts à haute température.

Pour faire les recuits thermiques, nous avons utilisé un four composé de trois parties :

- ✚ un système de pompage qui comprend une pompe primaire et une pompe secondaire (à diffusion) afin d'obtenir un vide dans l'enceinte de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar nécessaire pour faire un recuit sans oxygène,
- ✚ une enceinte ne pouvant contenir les échantillons où la température maximale que l'on peut obtenir est  $1200^{\circ}\text{C}$ ,
- ✚ un système d'acquisition qui permet de définir un cycle thermique

Nous avons effectué des recuits de  $700$ ,  $800$  et  $1000^{\circ}\text{C}$  sur des aciers revêtus de films Cr ou CrN. Grâce au système d'acquisition, nous avons élaboré un cycle thermique selon les paramètres suivants :

- ✚ chauffage de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à la température souhaitée,
- ✚ maintien de la température pendant une heure,
- ✚ refroidissement rapide jusqu'à  $50^{\circ}\text{C}$ .

Après chaque recuit, nous avons procédé à plusieurs analyses :

- ✚ DRX pour connaître les phases en présence et leur taux de cristallinité,
- ✚ EDS pour déterminer la composition des couches recuites et en particulier s'il y a présence d'oxygène donc oxydation,
- ✚ Microscopie optique (MEB et AFM) pour observer l'état de surface des couches.

# *Chapitre III*

## *Résultats et interprétation*

### **III-1 Introduction :**

Les nitrures sont connus pour avoir des applications technologiques très intéressantes, grâce à leurs applications pour la réduction de frottement, la résistance à l'usure et la résistance à la corrosion sont exigées [82]. Les nitrures de chrome CrN et Cr<sub>2</sub>N par exemple sont utilisés comme revêtements durs pour améliorer la performance de divers outils de coupe. Durant l'opération d'usinage, le revêtement doit être résistant à l'oxydation qui modifierait ses propriétés de résistance et de friction. Durant leur utilisation, généralement à des températures élevées, ces revêtements sont exposés à des atmosphères hostiles et oxydantes.

Les couches de CrN réalisées industriellement sont stables thermiquement jusqu'à 700°C [83]. Lee et al. [84] ont observé qu'au delà de 700°C, il y a apparition de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans des couches de CrN, et qu'à partir de 900°C seul cet oxyde reste présent.

Des films de chrome obtenus à 623°C sur des aciers faiblement alliés par MOCVD présentent une dureté élevée mesurée par nanoindentation, de 13-21,5 GPa et un module d'élasticité d'environ 305 GPa proche de celui du chrome massif [89]. Ces valeurs de dureté sont nettement plus élevées que celles du chrome massif (6 GPa) et aussi plus importantes que celles des couches déposées par d'autres technique : électrodéposition (10 GPa) [85], évaporation d'arcs sous vide (7,8 - 9,8 GPa) [86], décharge en cathode creuse (10 GPa) [87], et pulvérisation cathodique magnétron directe (7,5 - 13,5 GPa) [88].

Almer et al [90] ont étudié l'évolution de la microstructure des couches CrN déposées par évaporation par arc à une tension de polarisation de -50 et -300V en fonction de la température. Les films obtenus étaient sous- stoechiométriques avec un rapport N/Cr de 0,8. Les analyses par diffraction X ont montré que les couches étaient constituées essentiellement de CrN mais également de chrome pur. Le traitement thermique de ces couches a conduit à diminuer la proportion de Cr et à former la phase hexagonale Cr<sub>2</sub>N. Par ailleurs, ils ont pu observer une diminution de la largeur des pics de CrN, indiquant une diminution de la densité des défauts, et une translation du pic CrN (200) vers sa position théorique, indiquant selon eux une diminution de la contrainte.

Tout d'alors, nous présentons les résultats d'analyse structurale obtenus par la technique DRX pour les deux séries d'échantillons CrN(CN) et Cr(C). On rappelle que les échantillons soumis à l'étude ont subi des recuits sous atmosphère d'azote à différentes températures (700°C, 800°C, 900°C, 1000°C) pendant 45minutes.

## **III.2. Etude structurale :**

### **III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X :**

Dans les couches minces, l'état structural dépend de plusieurs facteurs notamment le vide, l'état de la surface, la température des substrats (en acier), la vitesse de dépôt et l'épaisseur. Ces paramètres jouent un rôle très important dans la détermination de la structure des revêtements formés.

Le dépouillement des spectres enregistrés et l'indexation des pics de diffraction correspondant aux différentes phases constituant les échantillons non recuits et recuits sont réalisés à l'aide des fichiers ASTM.

#### **III.2.1.1. Analyse des échantillons (C-N) non recuits et recuits dans l'intervalle 700-1000°C.**

Les résultats de l'analyse DRX des substrats d'acier revêtus par une couche mince de chrome, d'épaisseur 1,06  $\mu\text{m}$ , avant recuit thermique (CN1) sont illustrés dans la figure (III.1.). Le dépouillement du spectre montre clairement que seule la phase  $\text{Fe}\alpha$  (le substrat) diffracté. Il s'agit des raies  $\text{Fe}\alpha$  (110), (200), (211) et (220) qui apparaissent. Cependant l'absence totale de raies relatives au chrome atteste de l'état amorphe du film de revêtement Cr déposé sur les substrats d'acier non chauffés, Aussi, il n'ya aucune évidence quant à la formation de composés de nitrures cristallisés.

A 700°C (figure III.2), le spectre DRX renferme en plus des raies relatives au substrat  $\text{Fe}\alpha$ , des pics nets et résolus des deux phases de nitrures  $\text{Cr}_2\text{N}$  et  $\text{CrN}$ . Alors que la diffraction due Cr est complètement absente. Ceci indique que les deux nitrures de chrome  $\text{Cr}_2\text{N}$  et  $\text{CrN}$  en présence sont formés durant la déposition de Cr et qu'ils sont bien cristallisés à cette température de recuit. La coexistence de ces deux nitrures est parfaitement compatible avec le diagramme d'équilibre binaire Cr-N pour une concentration atomique d'azote comprise entre 33,5 et 49,5%. On note aussi qu'à cette température l'intensité du pic  $\text{Cr}_2\text{N}(111)$  est plus importante que celle du pic (200) du nitrure  $\text{CrN}$ . L'analyse montre la coexistence toujours des deux mêmes nitrures de chrome après recuit à 800°C mais avec un renversement d'intensité des deux raies  $\text{Cr}_2\text{N}(111)$  et  $\text{CrN}(200)$  (figure III.3). Ce fait peut être attribué à la transformation partielle de la phase  $\text{Cr}_2\text{N}$  riche en chrome en  $\text{CrN}$ .

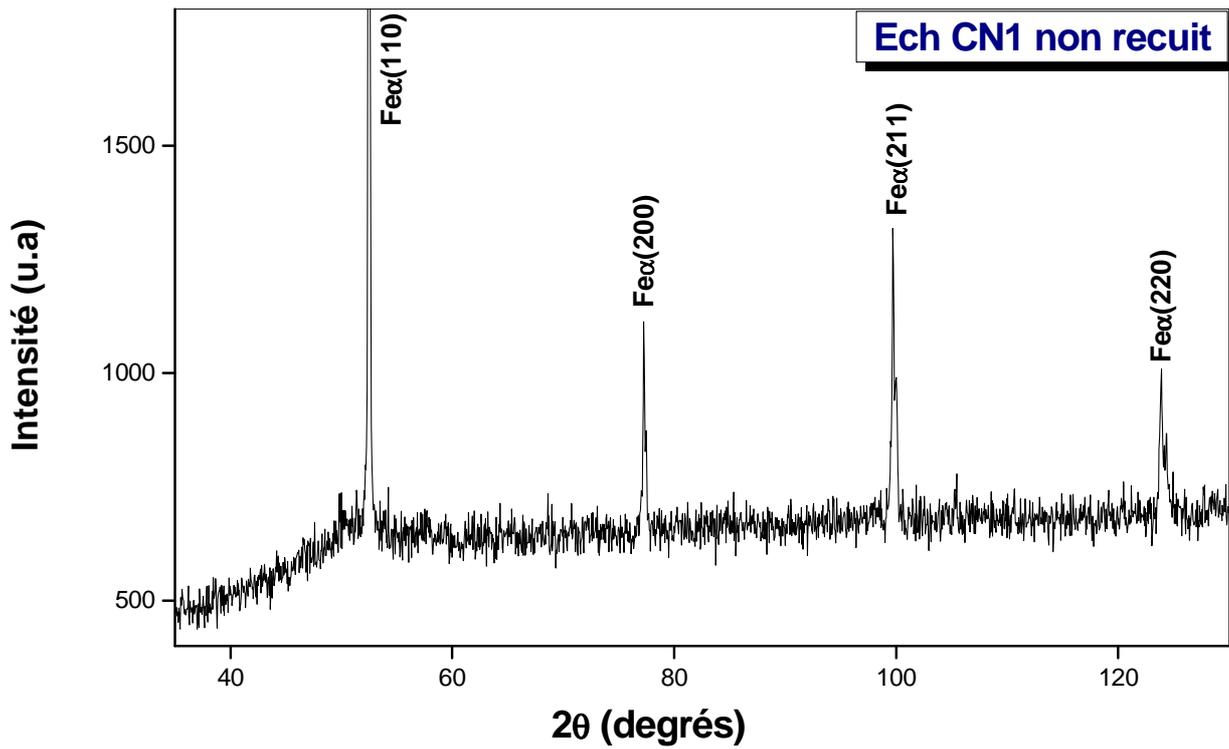


Figure III.1. Spectre de DRX de l'échantillon [CrN (1,06 μm)/XC100] non recuit

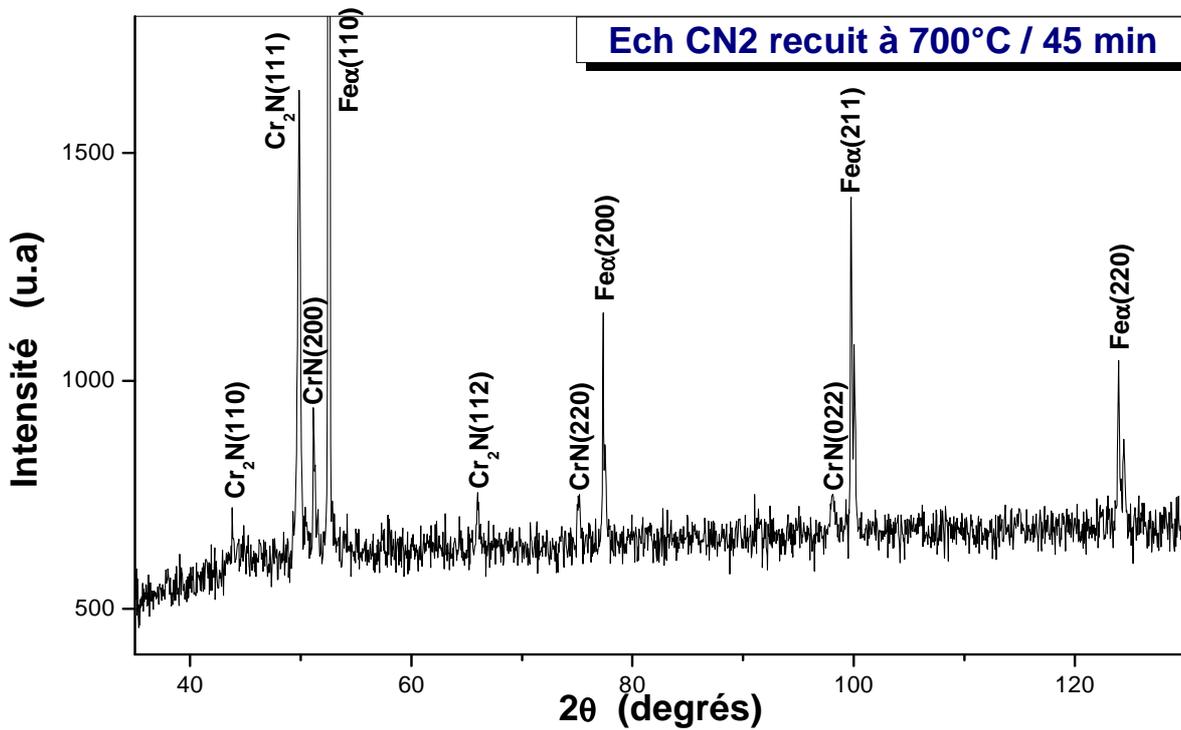
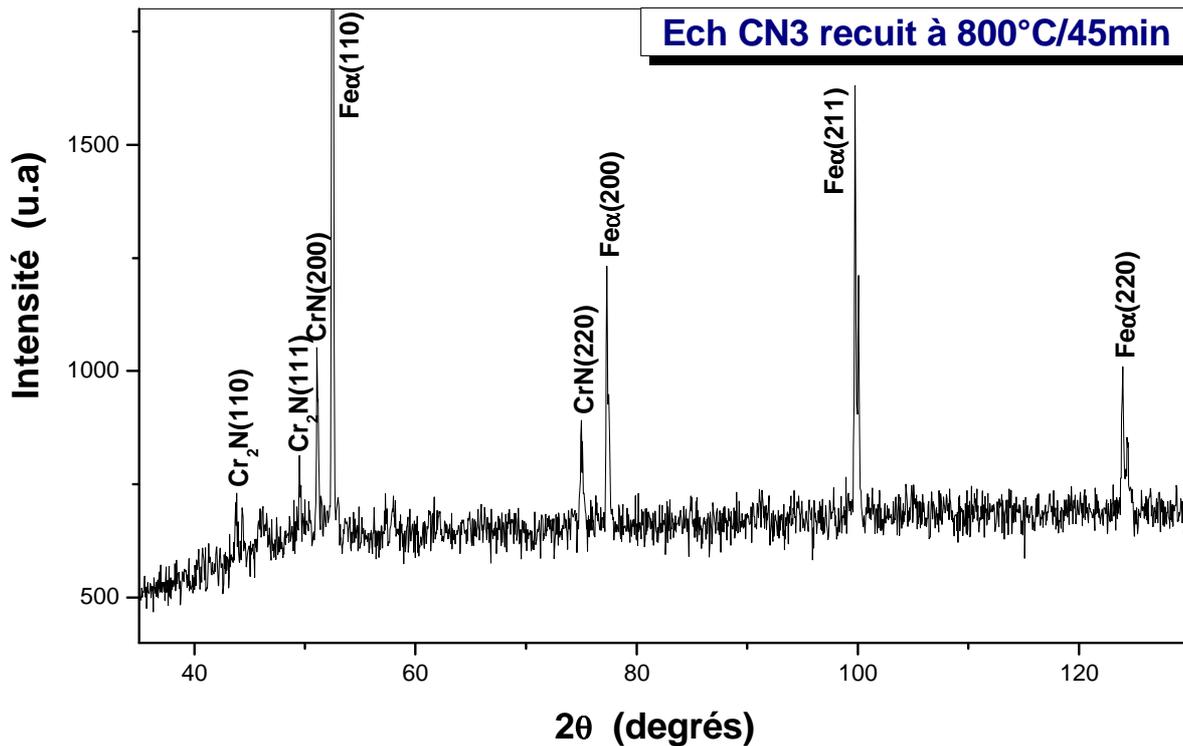


Figure III.2. Spectre de DRX de l'échantillon [CrN (1,06 μm)/XC100] recuit à 700° C pendant 45 minutes.



**Figure III.3.** Spectre de DRX de l'échantillon [CrN (1,06  $\mu$  m)/XC100] recuit à 800°C pendant 45 minutes.

Sur le spectre enregistré sur l'échantillon recuit à 900°C pendant 45 min (Figure III.4), on note l'apparition de nouveaux pics attribués à la phase carbonitride de chrome  $\text{Cr}_3\text{N}_{0,6}\text{C}_{1,6}$  et situés à 50,55°, 51,2°, 53,0° et 75,15°. Ils correspondent aux familles de plans (130), (023), (131) et (114) respectivement. Par ailleurs, il faut de remarquer aussi qu'à cette température il apparaît un nouveau pic de diffraction à 46,4° qu'on assigne au plan (411) du carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . En même temps, la technique DRX montre une réduction évidente des intensités et du nombre des raies relatives aux deux phases de nitrures  $\text{Cr}_2\text{N}$  et CrN. Ceci traduit certainement la transformation partielle des phases  $\text{Cr}_2\text{N}$  et CrN en une phase carbonitride dont la formation est probablement favorisée par la diffusion des atomes de carbone depuis l'acier vers le film à 900°C.

Le spectre de DRX de l'échantillon CrN/ acier recuit à 1000°C est donnée sur la figure III.5. Le dépouillement du spectre permet de noter la disparition complète des phases  $\text{Cr}_2\text{N}$  et CrN et la présence uniquement des phases  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  et  $\text{Cr}_3\text{N}_{0,4}\text{C}_{1,6}$ . Les intensités des pics du carbonitride sont les plus importantes, ce qui permet de noter la prédominance de cette phase par rapport à la phase du carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . L'un des nouveaux pics enregistré pour l'angle 51,5° est associé à la raie (151) de cette phase. Les trois autres nouveaux pics détectés

aux angles  $59.7^\circ$ ,  $62.2^\circ$  et  $101.5^\circ$  sont assignés aux plans respectifs (132), (004) et (064) du carbonitride de chrome.

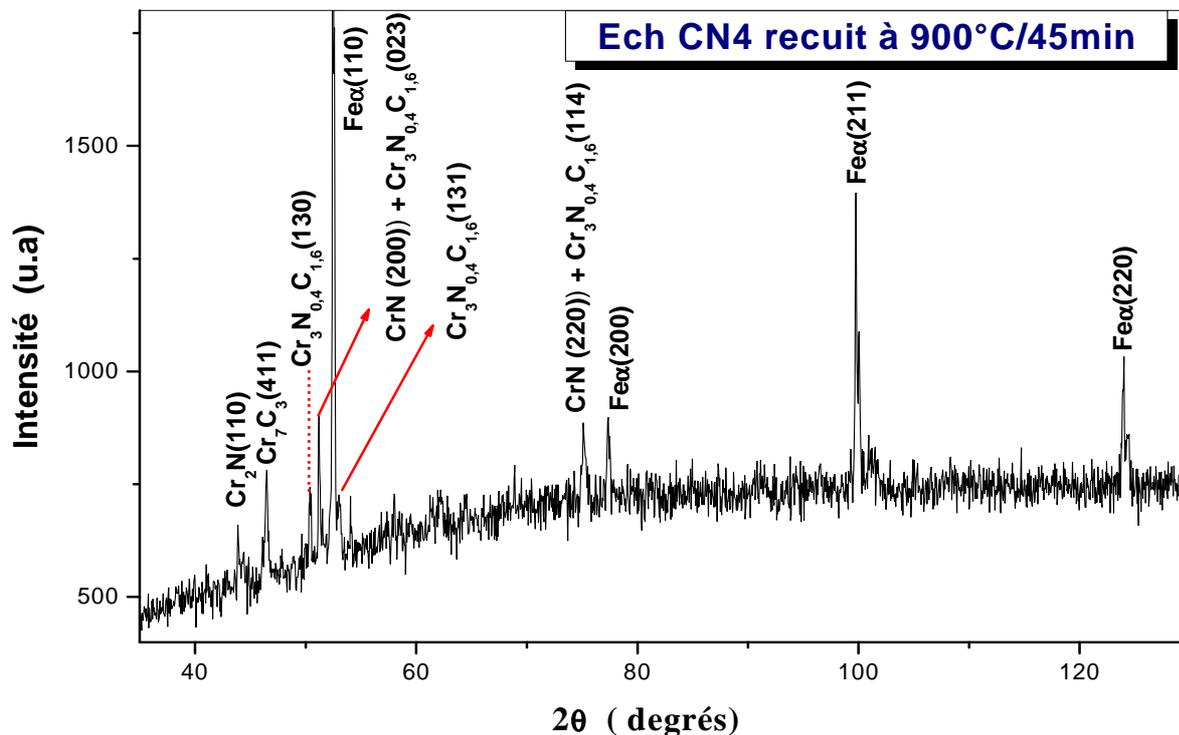


Figure III.4. Spectre de DRX de l'échantillon [CrN (1,06  $\mu$  m)/XC100] recuit à 900 pendant 45 minutes.

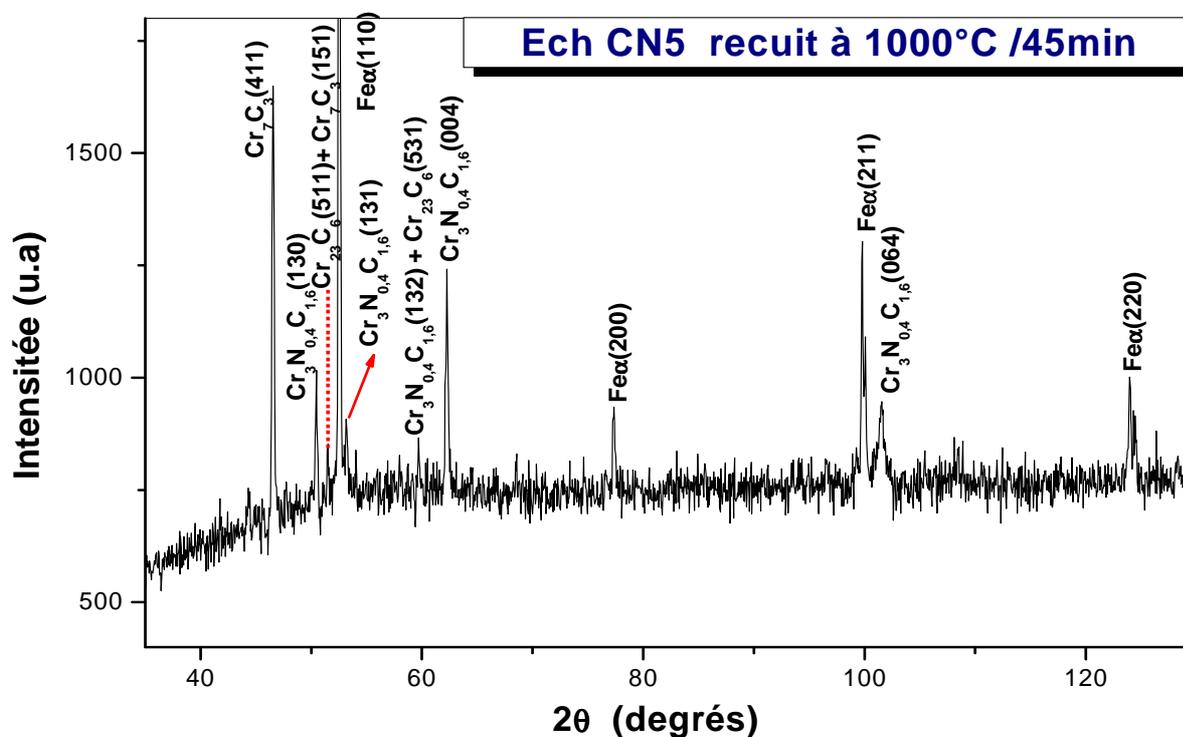


Figure III. 5. Spectre de DRX de l'échantillon [CrN (1,06  $\mu$  m)/XC100] recuit à 1000°C pendant 45 minute.

La formation de carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  est assurée par la réaction des atomes du revêtement avec les atomes de carbone du substrat. La croissance de cette phase se fait par consommation du revêtement de nitrure ce qui se traduit par une transformation et une disparition des nitrures  $\text{Cr}_2\text{N}$  et  $\text{CrN}$ . A l'opposé, l'intensité des pics de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  se voit augmenter avec la température de recuit, notamment la raie (411), d'habitude la plus intense.

### III.2.1.2. Analyse des échantillons (C) non recuits et recuits dans l'intervalle 700-1000°C

Les résultats de l'analyse d'échantillon revêtus par une couche mince de chrome Cr/XC100 d'épaisseur 2.42  $\mu\text{m}$ , non recuit sont illustrés dans la figure (III.6), On voit nettement les mêmes raies de diffraction relatives à la phase  $\text{Fe}\alpha$  du substrat. Comme dans le cas de dépôt de film de nitrure, la couche de revêtement Cr est amorphe et il n'y a aucune évidence qu'à la formation de carbures de chrome.

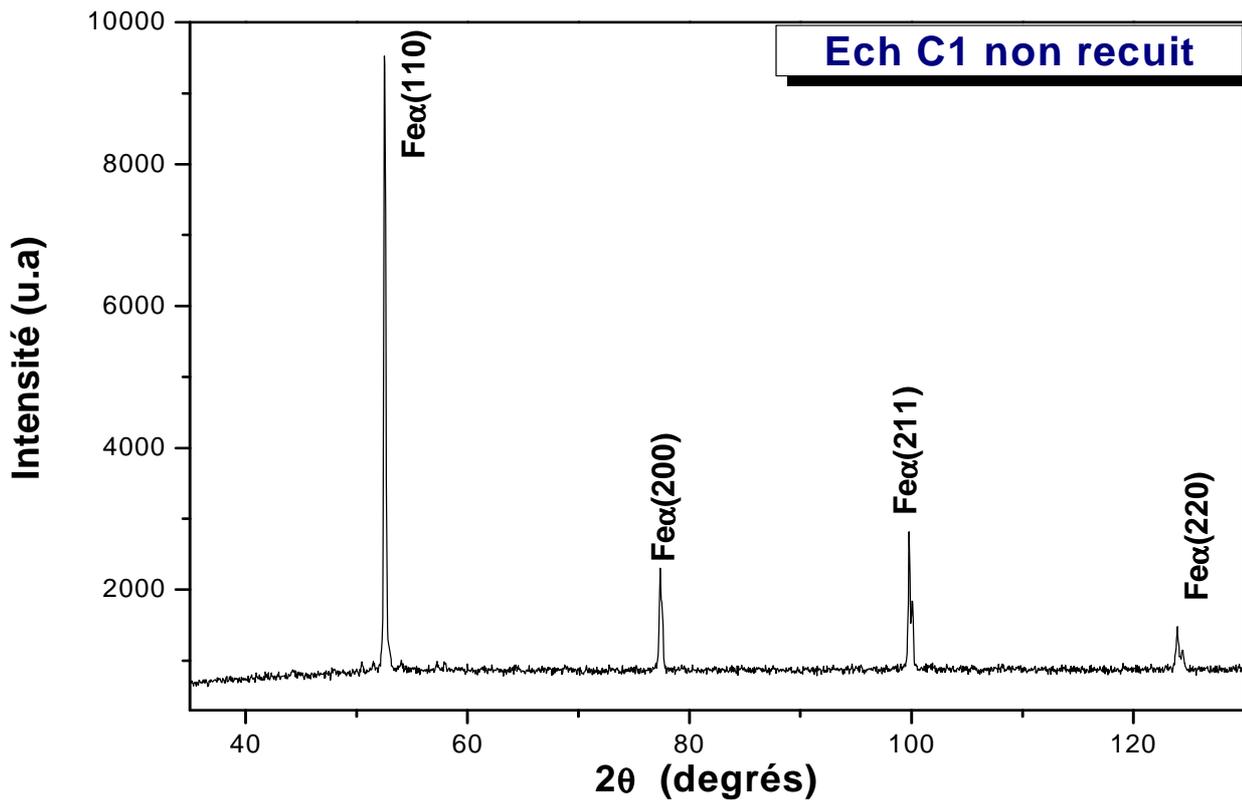
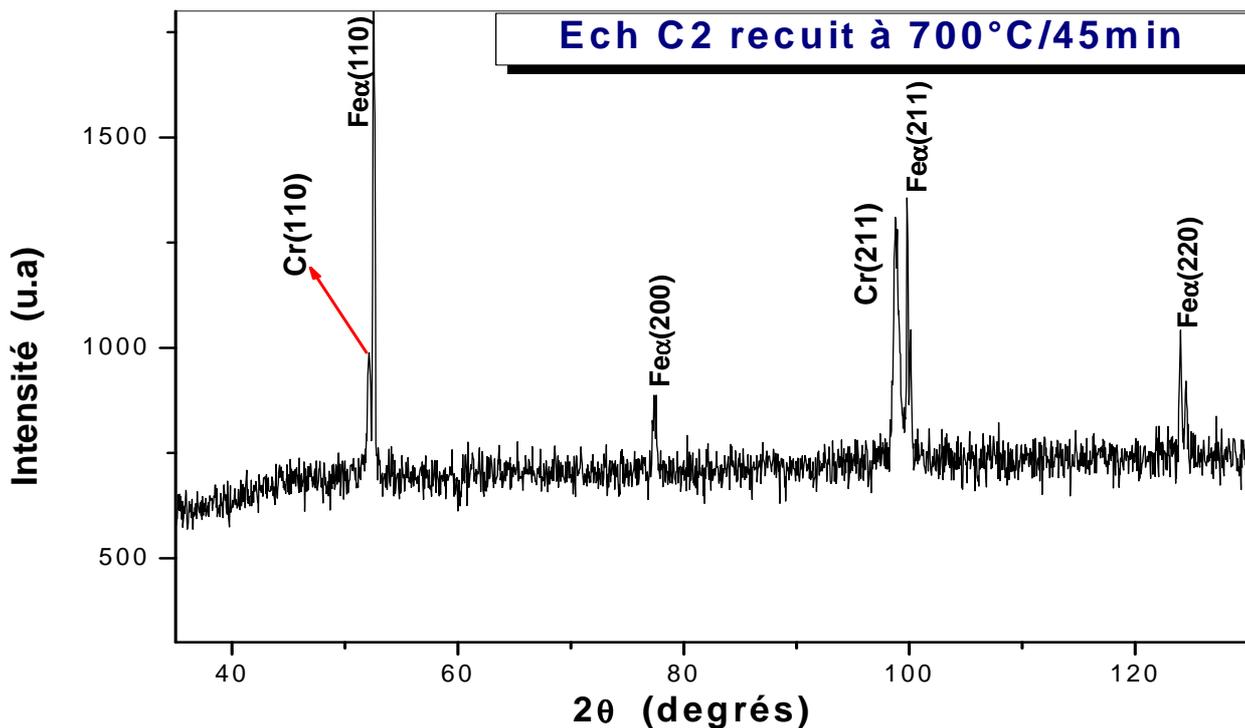


Figure III.6. Spectre de DRX de l'échantillon [Cr (2,42  $\mu\text{m}$ )/XC100] non recuit.

Les résultats de DRX de l'échantillon recuit à 700°C sont montrés dans la figure (III.7), IL est intéressant d'observer l'apparition de deux nouveaux pics de diffraction situés à 52,1° et 98,7°. Le dépouillement du spectre X montre que ces deux pics sont attribués aux raies (110) et (211) respectivement du film de chrome. De plus, on voit que la raie (211) est plus intense que la raie (110). Cela veut dire que le recuit à 700°C conduit à la cristallisation du film amorphe de revêtement Cr et à la texturation de sa structure suivant l'orientation (211). Aucune phase de carbure ne s'est formée à cette température.



**Figure III.7.** Spectre de DRX de l'échantillon [Cr (2,42  $\mu$  m)/ XC100] recuit à 700°C pendant 45 minutes.

Le spectre DRX de l'échantillon traité à 800°C (Figure III.8) renferme un nouveau pic, de faible intensité, à  $2\theta = 50^\circ$  qui correspond à la raie (202) du carbure de chrome  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Il met aussi en évidence l'augmentation de l'intensité de la raie de diffraction Cr (211). Ceci suppose que le recuit effectué à 800°C améliore davantage la texturation du film de revêtement de chrome qui est partiellement consommé pour former et croître la phase de carbure de chrome  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

La formation du carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  résulte d'une réaction à l'état solide entre le carbone du substrat et le chrome du revêtement, sachant que le carbone est l'élément le plus diffusant dans notre système depuis le substrat en acier vers la surface libre. Après le recuit thermique réalisé à  $900^\circ\text{C}$ , la technique DRX (Figure III.9) montre que seuls le chrome et le carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  sont toujours détectés mais avec surtout une diminution notable des pics relatifs au chrome qui se transforme de plus en plus en carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

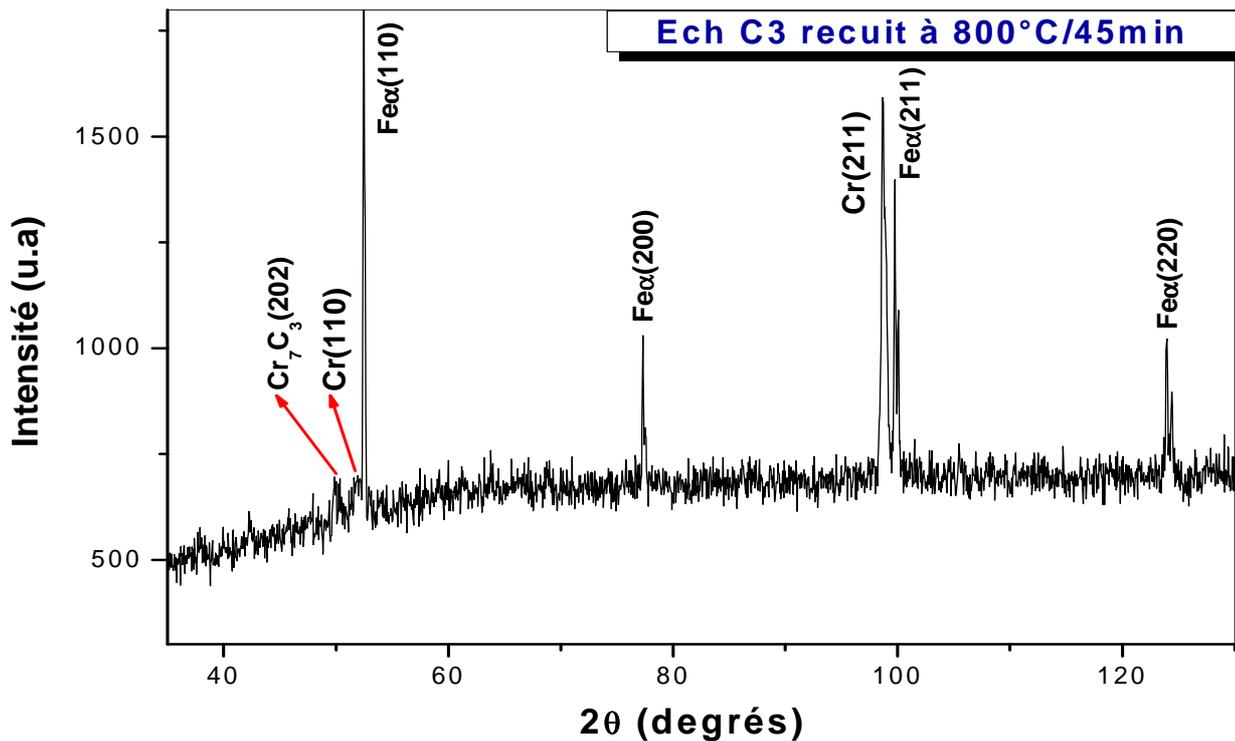


Figure III.8. Spectre de DRX de l'échantillon [Cr (2,42  $\mu\text{m}$ )/XC100] recuit à  $800^\circ\text{C}$  / 45 min

Le spectre DRX enregistré sur l'échantillon traité à  $1000^\circ\text{C}$  (Figure III.10). L'étude du spectre révèle la présence de pics attribués au carbure de chrome plus riche en carbone  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  et la disparition des pics associés au chrome. Ceci atteste de la consommation totale du film Cr conduisant à la coexistence des deux carbures de chrome  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  et  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . En effet, on note l'apparition de quatre nouveaux pics localisés à :  $47.0^\circ$ ,  $50.4^\circ$ ,  $96.5^\circ$  et  $105.5^\circ$  correspondant respectivement aux plans (230), (131), (361) et (1 10 0) de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . De plus, les pics de cette phase sont plus intenses et bien résolus.

En ce qui concerne le carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  on remarque l'apparition de trois nouveaux pics : Ils sont situés à :  $46,4^\circ$ ;  $47,8^\circ$ ,  $59,7^\circ$  et correspondant aux familles des plans (411), (102), (402), respectivement. Par ailleurs, on remarque l'apparition d'un nouveau pic à  $61,9^\circ$  qu'on assigne aux plans (440) du carbure ternaire  $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ . Selon le diagramme d'équilibre binaire Cr-C, la phase  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  se forme seule pour une composition atomique proche de 30%C. Dans le cas de la coexistence des deux carbures de chrome  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  et  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , la composition de carbone doit être située entre 30 et 40%. Ceci corrobore parfaitement le fait qu'à la température de  $1000^\circ\text{C}$ , il y a un accroissement dans l'apport d'atomes de carbone par la diffusion dans le film de revêtement conduisant à la formation de la phase riche en carbone  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Dans cet intervalle de valeurs de la concentration C, le diagramme d'équilibre montre clairement que les deux carbures coexistent et restent stable thermiquement jusqu'à des températures avoisinant  $1700^\circ\text{C}$ .

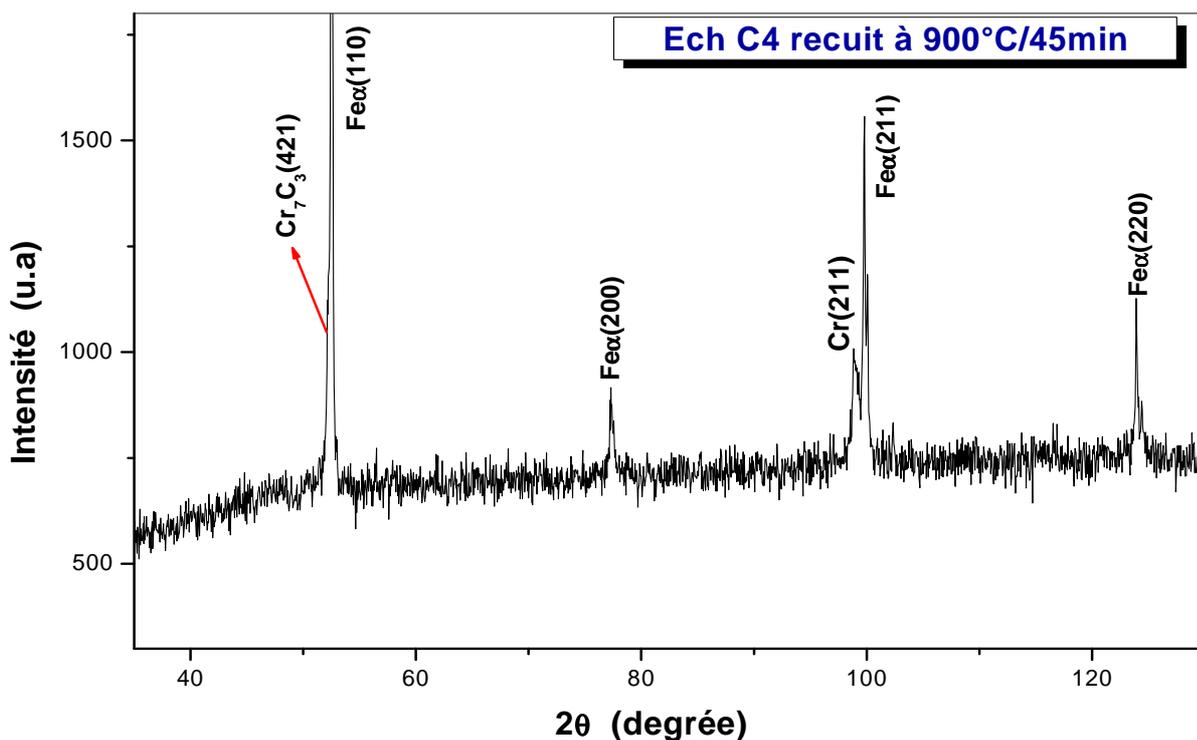


Figure III.9. Spectre de DRX de l'échantillon [Cr (2,42  $\mu\text{m}$ )/XC100] recuit à  $900^\circ\text{C}$  / 45 min

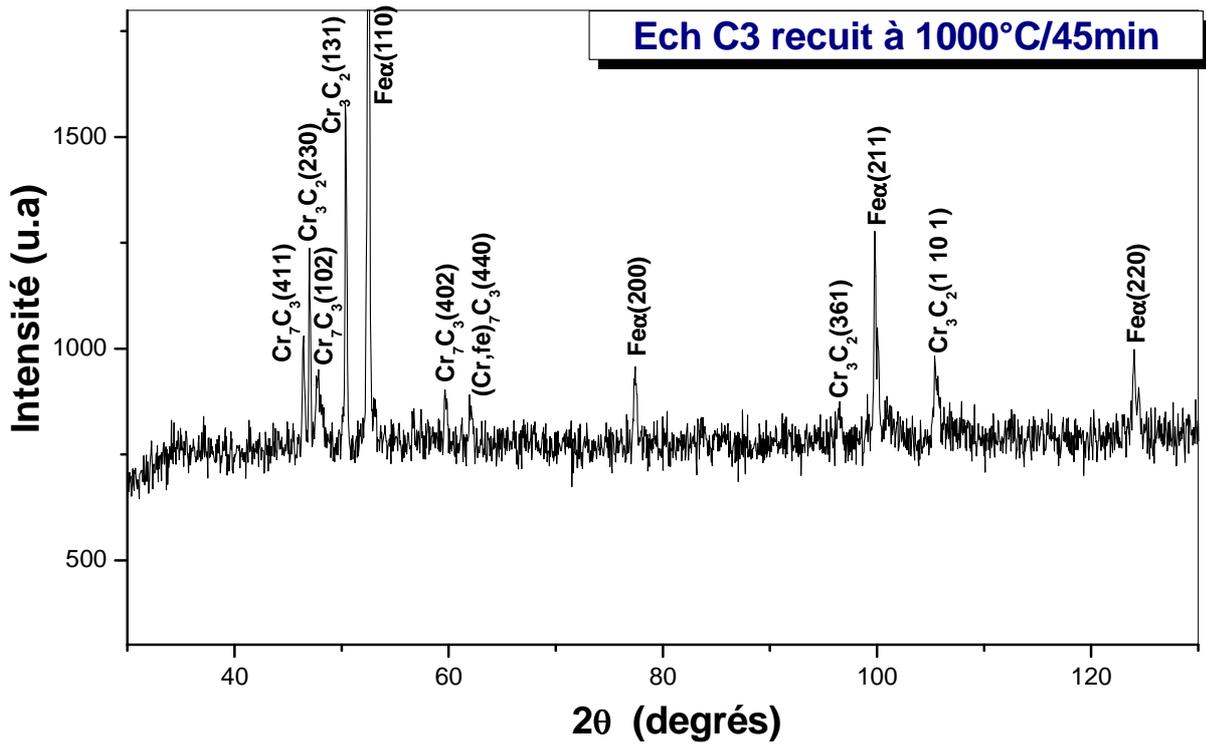


Figure III.7. Spectre de DRX de l'échantillon [Cr (2,42  $\mu$  m)/XC100] recuit à 1000°C pendant 45 minutes.

### III.2.2. Etude microstructure et morphologique :

#### III. 2. 2. 1. Mesure d'épaisseurs:

La figure III.11 montre des observations MEB transverses destinées à évaluer les épaisseurs des revêtements CrN et Cr. Ces épaisseurs sont estimées égales à 1,06 et 2,42  $\mu$ m respectivement.

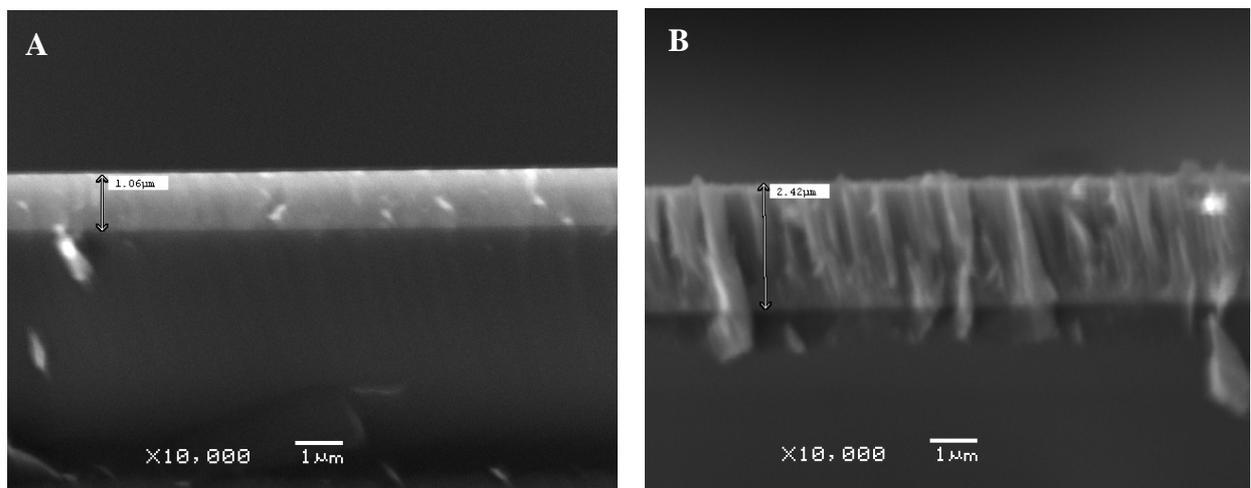
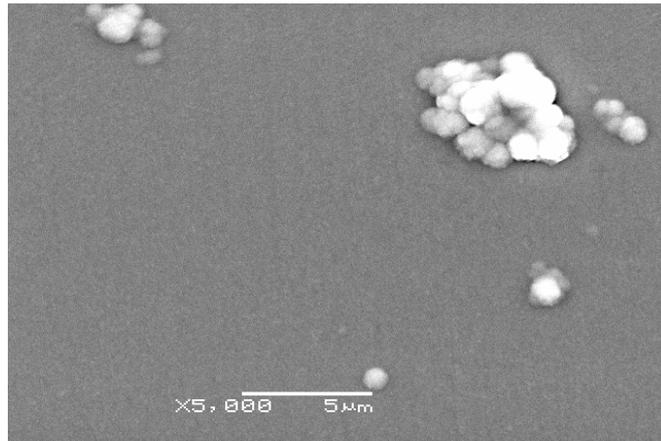


Figure III.11. Evaluation des épaisseurs par MEB : A) CrN, B) Cr

III. 2.2.2. Observation par microscopie électronique à balayage (MEB) :

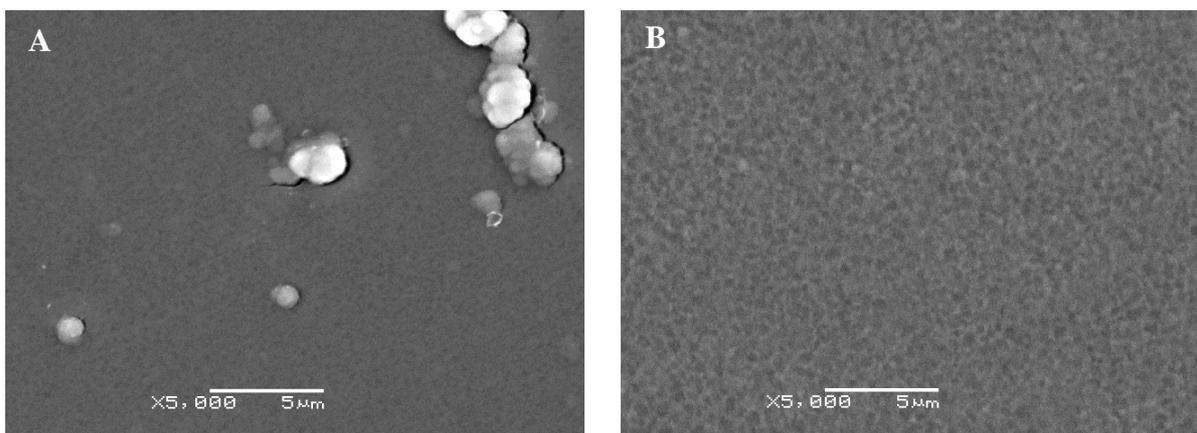
✚ Film avec 1,06  $\mu\text{m}$  d'épaisseur :

L'analyse microstructural par microscopie électronique à balayage des échantillons (CN) non recuits montre que ces derniers ont une surface dense à grains fins et relativement lisse. (Figure III.12), On remarque aussi que la surface des échantillons renferme des amas de particules réparties aléatoirement, L'analyse quantitative EDS de ces particules montre qu'elles sont riches en oxygène.



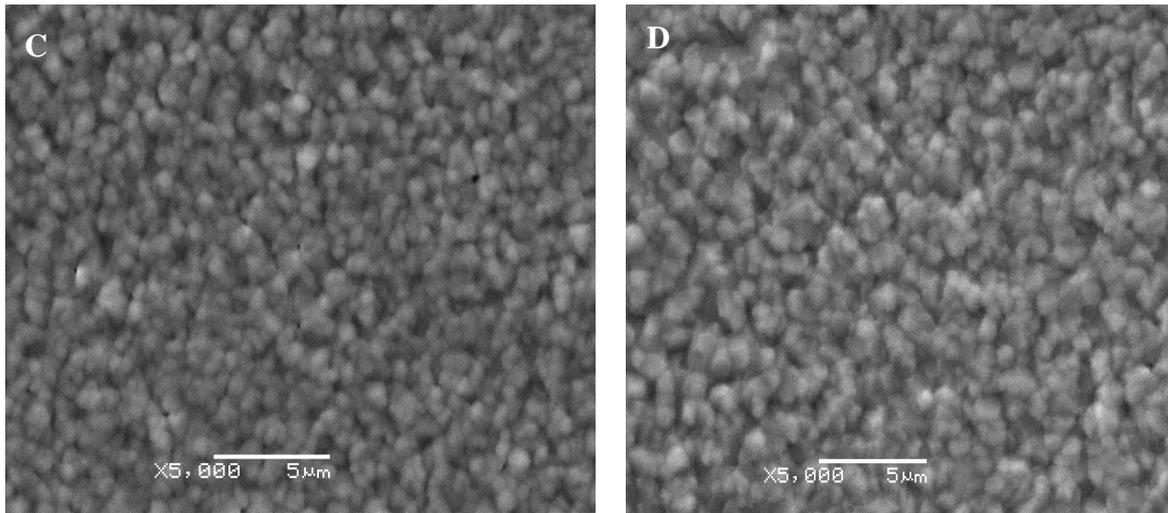
*Figure III.12. Micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage de l'échantillon non recuit [CrN (1,06  $\mu\text{m}$ )/XC100]*

La micrographie de la surface d'échantillons recuits à 700°C pendant 45 minutes (figure III.13A), montre la présence toujours d'agglomérats qui sont éparpillés d'une façon aléatoire sur une surface lisse.



*Figure III.13. Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage d'échantillon [CrN (1,06  $\mu\text{m}$ )/XC100] recuits à :*

A) 700°C pendant 45 min, B) 800°C pendant 45min



**Figure III.14.** Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage d'échantillon [CrN (1,06  $\mu$  m)/XC100] recuits à :  
C) 900°C pendant 45 min, D) 1000°C pendant 45min

La figure III.13B montre une micrographie typique de la surface des échantillons recuits à 800°C pendant 45 minutes. La morphologie subit une disparition complète des agglomérats, supposés d'oxydes, ainsi qu'un changement de couleur de la surface. La formation de nitrures de chrome dans ces échantillons est à l'origine du nouvel aspect de la surface suite aux traitements thermiques effectués à 700 et 800°C.

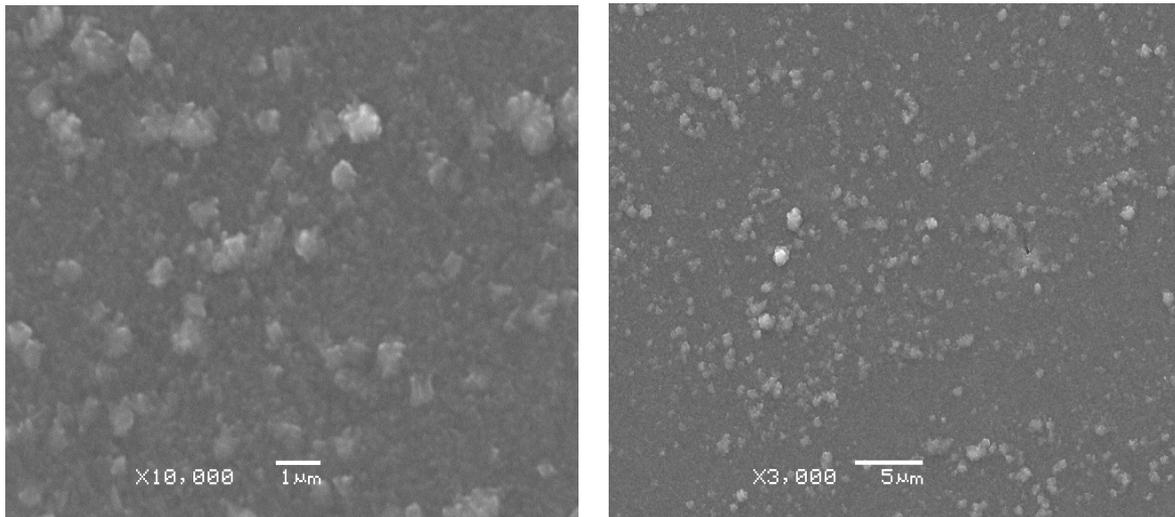
Après recuit à 900°C (Figure III.14C), la microstructure de la surface devient à gros grains répartis globalement d'une façon homogène. La variation relative de la couleur est liée à l'apparition, en plus des nitrures de chrome CrN et Cr<sub>2</sub>N, du composé de carbure de chrome Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> et du composé de carbonitride Cr<sub>3</sub>N<sub>0,4</sub>C<sub>1,6</sub>. Cette observation justifie la diffusion des deux éléments du substrat (le carbone et le fer) vers la surface.

La morphologie de surface d'échantillons recuits à 1000°C pendant 45 minutes est montrée sur la figure III.14D, Il est facile de constater un grossissement des grains qui peut être la conséquence de la disparition des nitrures de chrome au profit des carbures et carbonitrides de chrome.

**🚩 Film avec 2,42  $\mu\text{m}$  d'épaisseur :**

Les figures (III.15 et 19), illustrent des images micrographiques de la surface des échantillons Cr /XC100 obtenues par MEB.

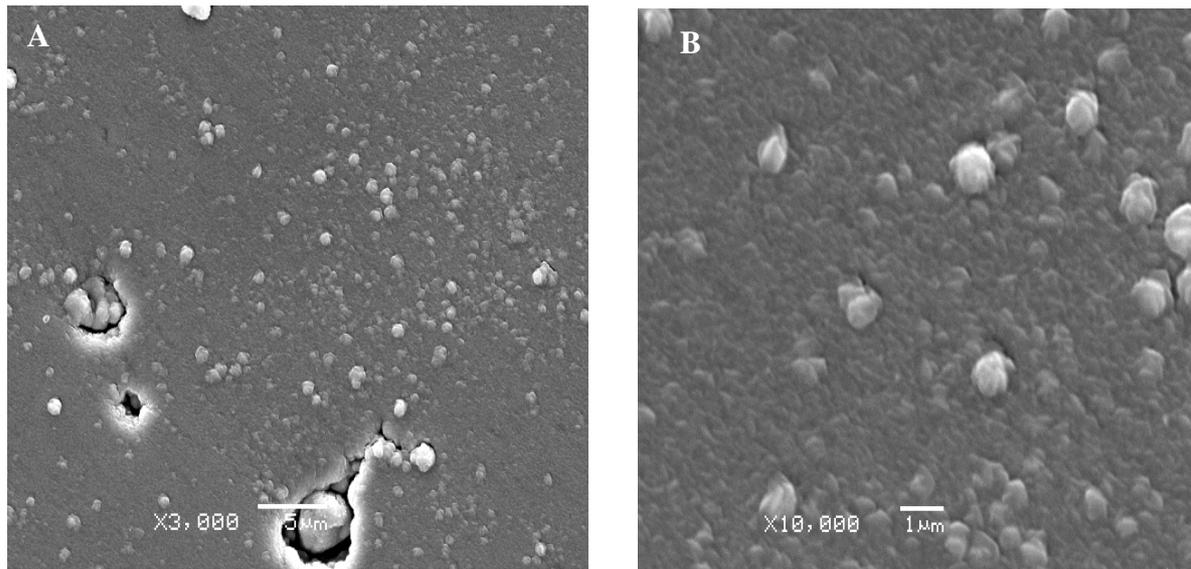
Dans le cas des échantillons non recuits (Figure III.15), l'observation met clairement en évidence la présence d'un précipité à la surface du film de chrome. Ce précipité est réparti d'une façon plus ou moins homogène et sous forme sphériques. Il peut être associés à l'oxydation du chrome durant et /ou après la déposition de la couche de chrome, bien que la DRX ne mette pas en évidence la présence d'oxydes. Cependant, l'examen des échantillons recuit à 700°C pendant 45 minutes (Figure III.16) montre que la morphologie de la surface des échantillons devient rugueuse avec une croissance de la taille des particules du précipitation. Après recuit à 800°C, la rugosité de la surface semble être augmentée (Figure III.17) et la taille des particules contrastées du précipité est considérablement réduite. Il faut rappeler que la DRX indique que les traitements thermiques à 800°C conduisant à la formation du carbure de chrome  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .



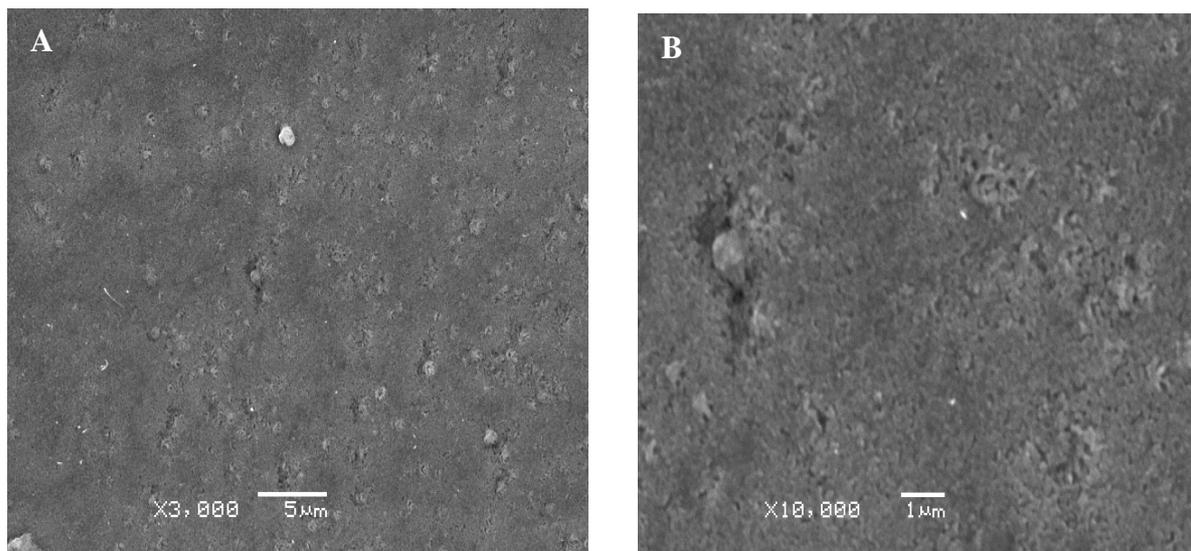
**Figure III.15.** Micrographies MEB des échantillons [Cr (2,42 $\mu\text{m}$ )/ XC100]

*non recuits obtenues pour deux grossissements différents :*

*X 3000 et X 10000*



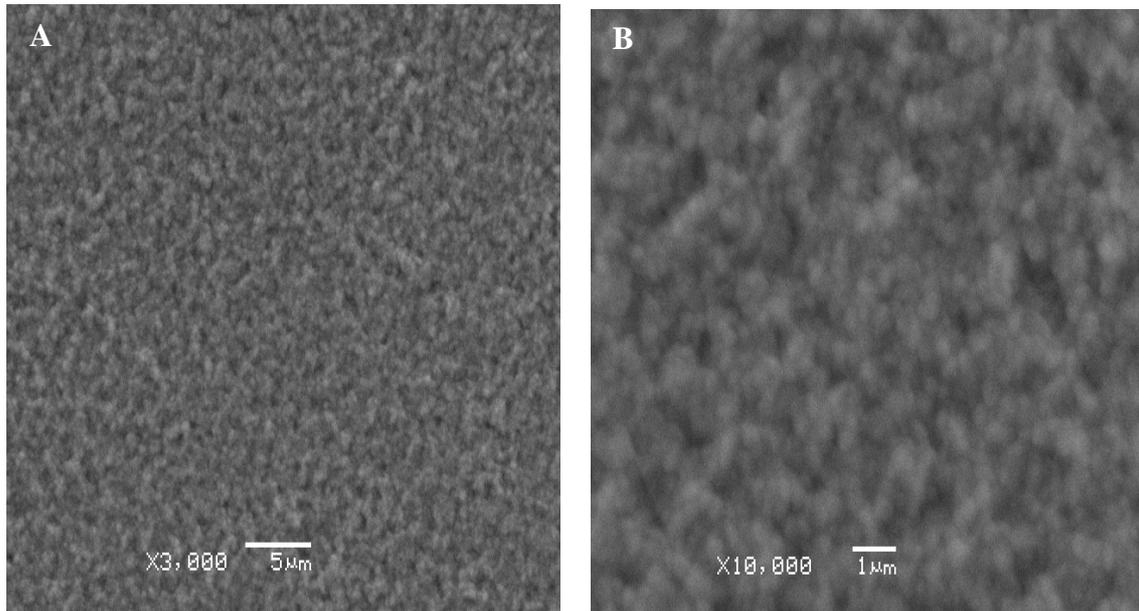
**Figure III.16.** Micrographies MEB des échantillons [Cr (2,42µm)/XC100] recuits à 700°C pendant 45 min : A) X 3000), B) X 10000



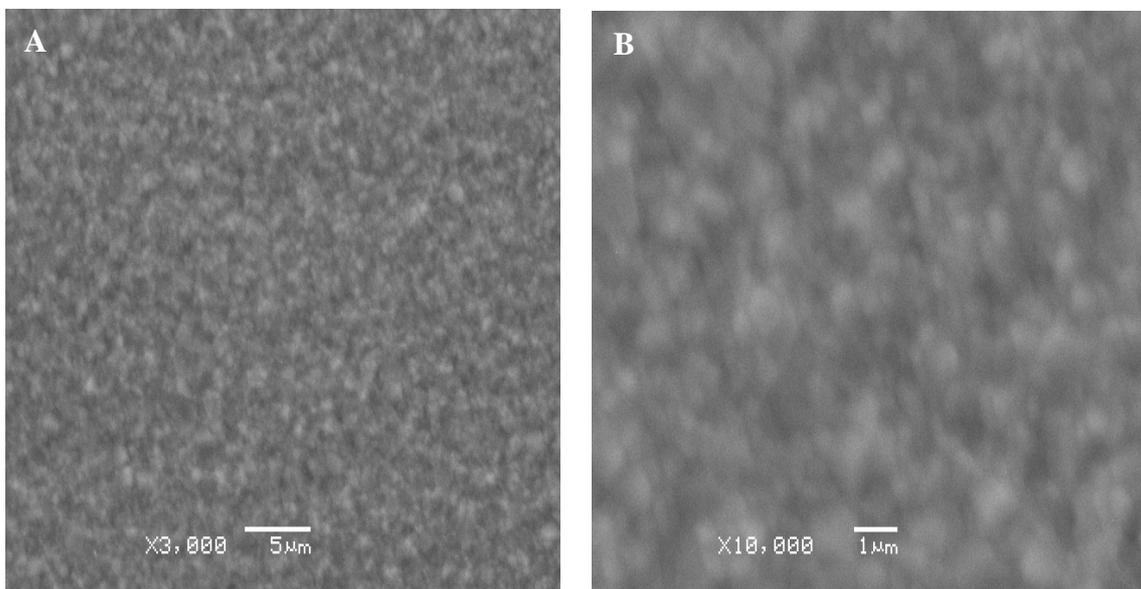
**Figure III.17.** Micrographies MEB des échantillons [Cr (2,42µm)/XC100] recuits à 800°C pendant 45 min : A) X 3000, B) X 10000

Les traitements thermiques à 900°C conduisent à une homogénéisation de la microstructure et à une absence d'agrégats à la surface (Figure III.18). Ceci est lié à la réaction entre le substrat et la couche de chrome, c-à-d, la diffusion du carbone vers la couche de Cr. Dans le cas du recuit à 1000°C (Figure III.19), la rugosité de la surface sombre diminué et la microstructure est très homogène. Ce fait peut être attribué à la formation à cette température

du carbure de chrome riche en carbone  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  et à la diffusion du fer et formation du carbure ternaire  $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ .



**Figure III.18.** Micrographies MEB des échantillons [Cr (2,42µm)/XC100] recuits à 900°C pendant 45 min : A) X 300, B) X10000

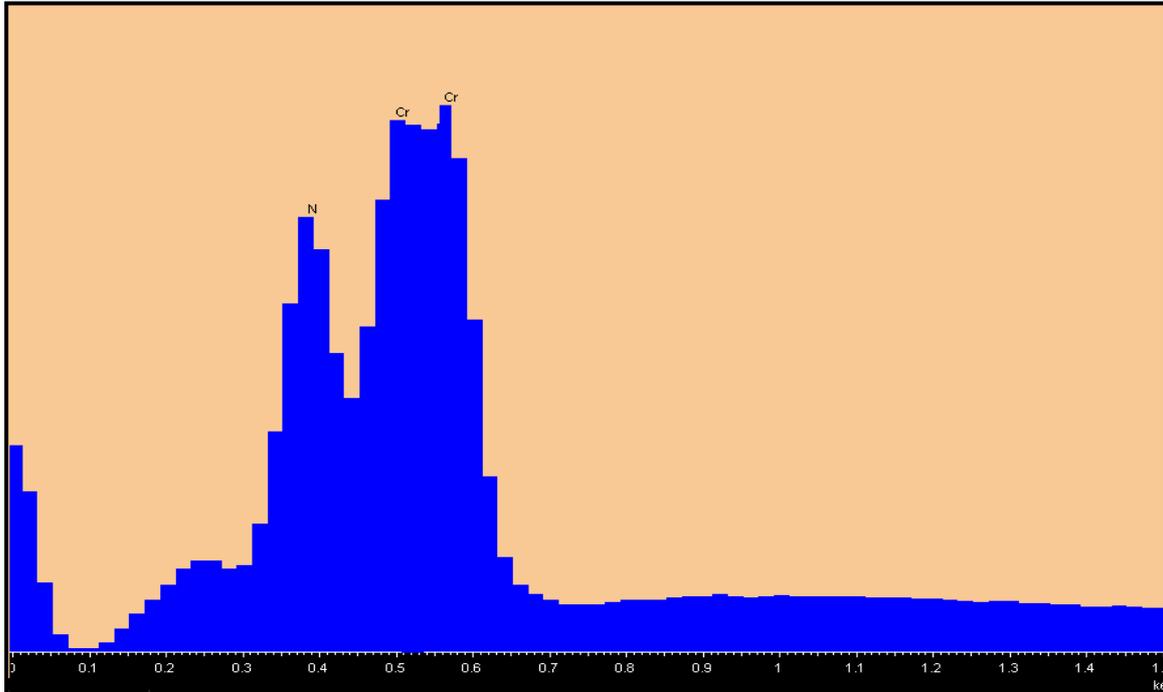


**Figure III.19.** Micrographies MEB des échantillons [Cr (2,42µm)/XC100] recuits à 1000°C pendant 45 min : A) X 3000, B) X1000

### III.2.3. Analyse quantitative EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

#### 🚩 Films avec 1,06 $\mu\text{m}$ d'épaisseur :

L'analyse du spectre EDS d'échantillons non recuits (figure III.20) montre qu'il est principalement constitué de signaux de chrome d'azote.



*Figure III.20. Spectres d'analyse EDS des films CrN non recuit.*

La figure III.21A est relative à l'analyse des échantillons traités à 700°C. Il est facile de remarquer que le spectre EDS associé est comparable avec celui enregistré pour des échantillons non traité avec en plus l'apparition d'oxygène. La mise en évidence de la présence d'oxygène réconforte l'hypothèse selon laquelle les amas observés par MEB sur la surface du revêtement Cr sont riches en oxygène. Par contre, le spectre d'analyse EDS des échantillons traités à 800°C (Figure III.21B) révèle une disparition de la quantité d'oxygène, ce qui est compatible avec les observations microstructural qui montrent une disparition considérable des amas à la surface dans ce cas. Aussi, les spectres d'analyse EDS obtenus ne renferment pas de signal du fer, affirmant donc que le substrat n'est pas excité et qu'il n'y a de diffusion d'atomes Fe vers la couche de revêtement. Il est utile de rappeler que les spectres DRX correspondants mettent en évidence, en plus du substrat, la formation de nitrure de chrome.

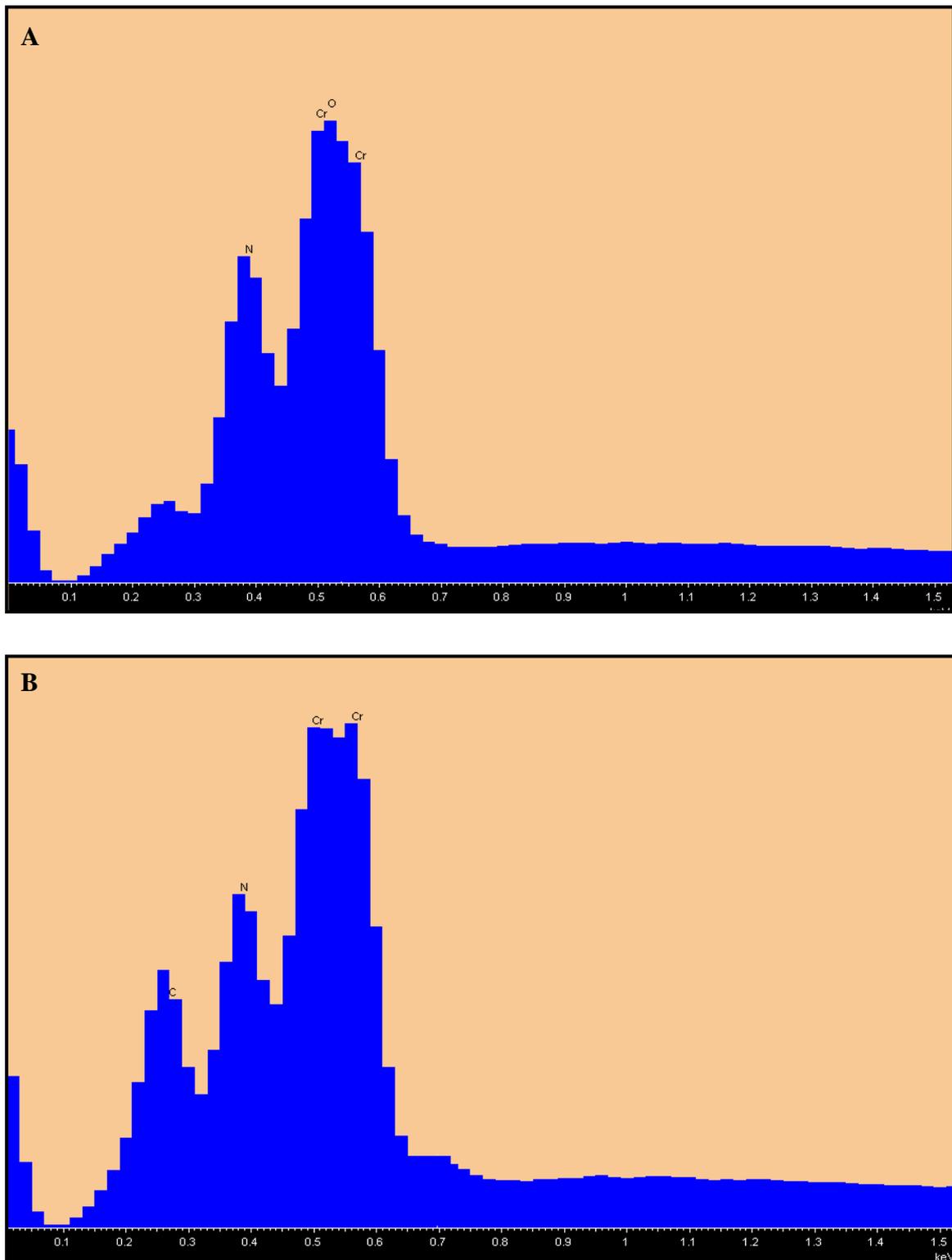
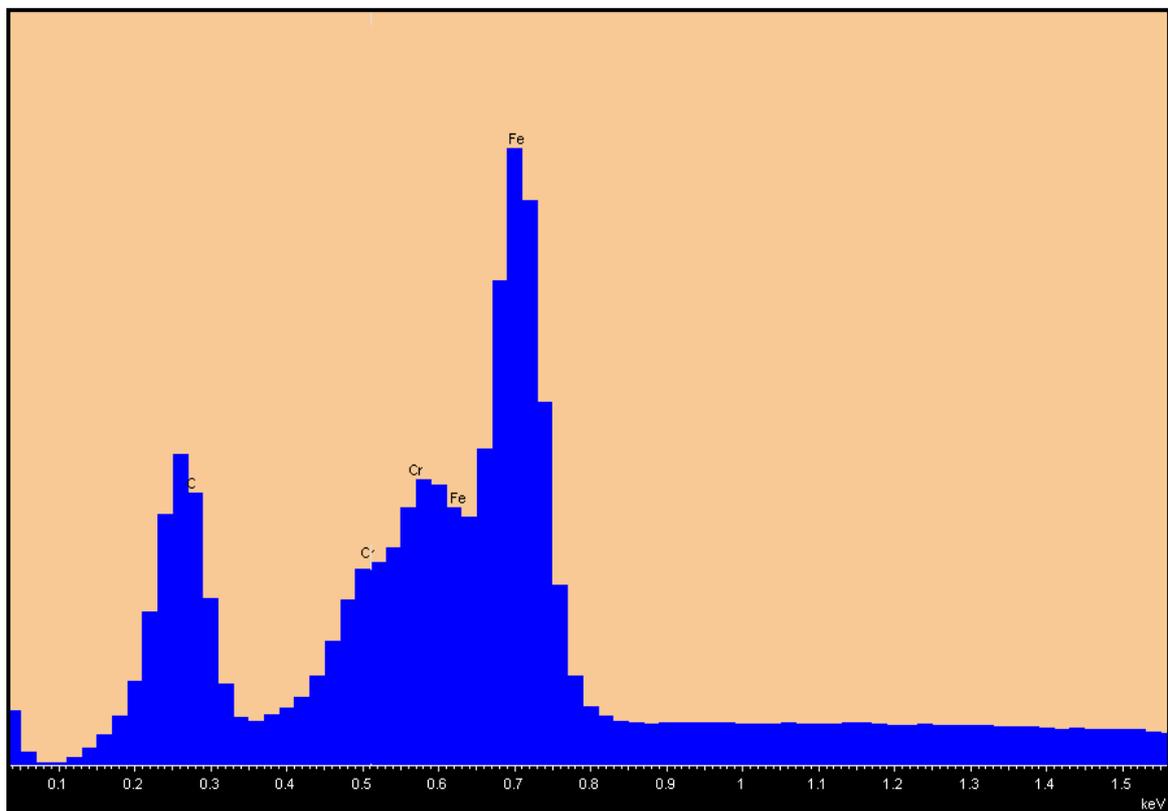


Figure III .21 . Spectres d'analyse EDS des films CrN après recuit à :  
A) 700°C, B) 800°C

L'analyse des spectres de microanalyse des échantillons recuits pendant 45 min dans l'intervalle considéré de température 900-1000°C (Figure III (22–23)), montre une diminution progressive de l'intensité du signal de chrome lorsque la température de recuit augmente. En même temps, on constate que l'intensité des signaux assignés une carbone et au fer augmentent progressivement. On remarque aussi la disparition presque complète du pic d'azote à ces deux températures de recuit. A cause de la diminution du signal de chrome, le taux de carbone augmente puisque l'analyse EDS ne révèle plus que les trois éléments Fe, Cr et C. Ayant une masse atomique faible, L'azote n'est pas détecté par l'analyse EDS alors qu'il est associé effectivement aux éléments Cr et C pour former des carbonitrides dans la couche de revêtement en présence de composés de carbure.



*Figure III.22. Spectres d'Analyse EDS des films CrN après recuit à 900°C.*

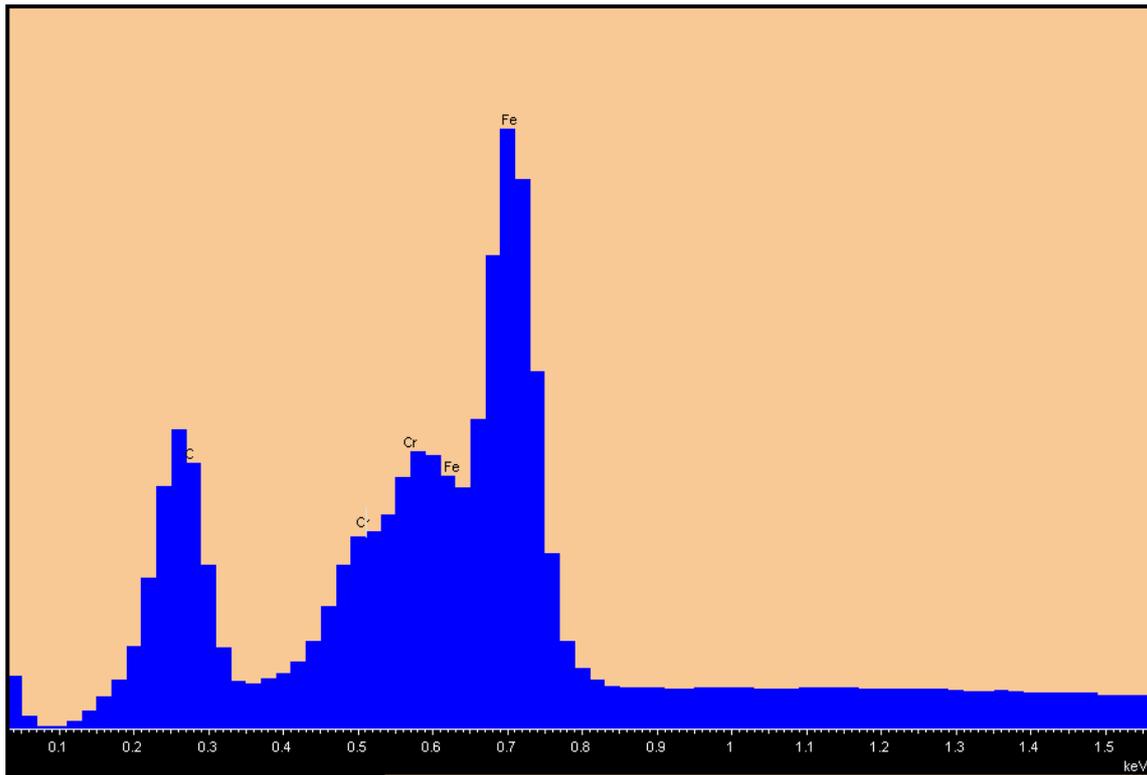
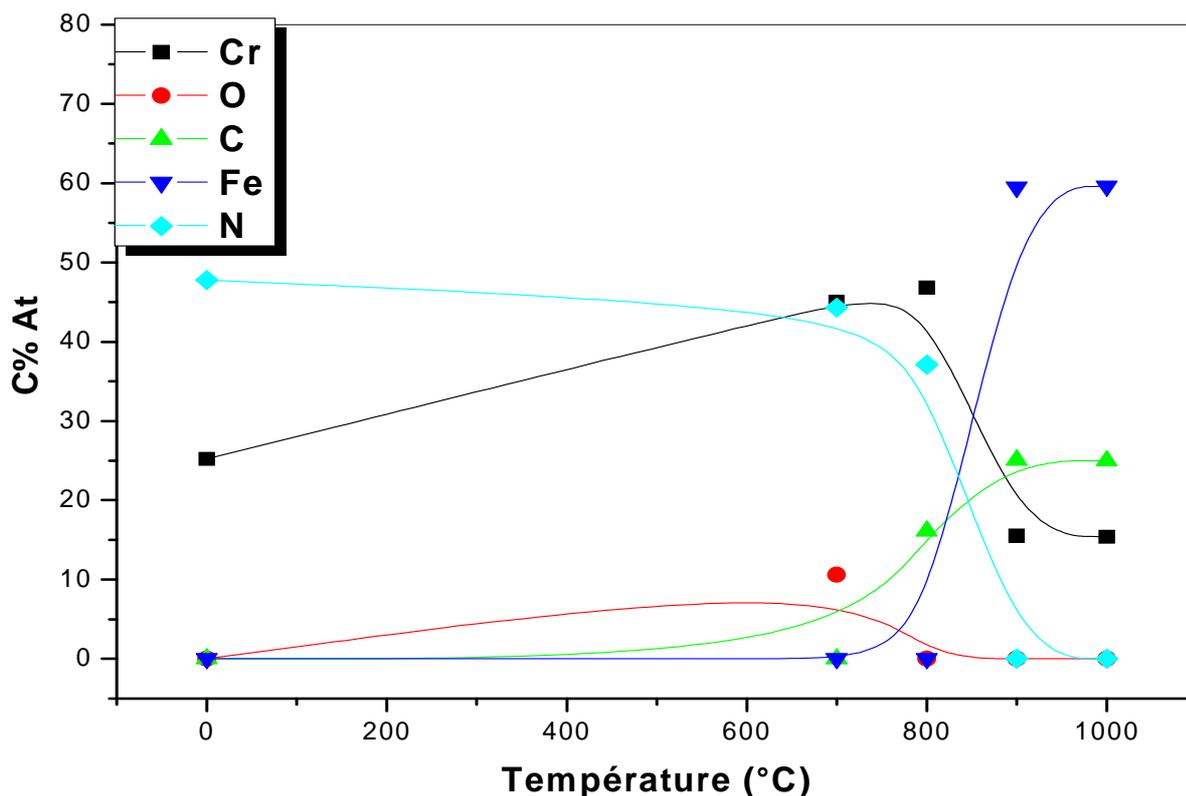


Figure III.23. Spectres d'analyse EDS des films CrN après recuits à 1000°C.

La variation des intensités normalisées  $I / I_0$  des raies caractéristiques des divers éléments constituant les échantillons de la série fine Cr (1,06 $\mu$ m)/ XC100 en fonction de la température de recuit est représentée sur la figure III.24. On observe que, au fur et à mesure que la température de recuit s'élève, la teneur du chrome décroît jusqu'à presque s'annuler pour les températures supérieures à 800°C. L'évolution de la teneur en carbone commence à croître déjà à 800°C et atteint son maximum à 1000°C. Cependant, celle du fer ne devient significative qu'à  $T \geq 900^\circ\text{C}$ . On peut confirmer qu'il y a donc une diffusion d'atomes C et Fe dans le revêtement, c'est-à-dire vers la surface libre des échantillons. Pour ce qui est de l'oxygène, on note un maximum de sa teneur à 700°C. En même temps, carbone n'est décelable qu'à partir de 700°C. Une augmentation importante de carbone et de fer est observée à 1000°C. Pour l'azote, on constate une diminution progressive de l'intensité de son signal EDS jusqu'à 800°C puis une disparition complète au-delà de cette température.



**Figure III.24.** Variation de intensités normalisées  $I/I_0$  des éléments Cr, O, C, Fe, N en fonction de la température de recuit dans les échantillons CrN (1,06 $\mu$ m)/XC100.

**🔧 Film avec 2,42  $\mu$ m d'épaisseur :**

L'analyse des spectres relatifs aux échantillons non recuit et recuit à 700°C (Figure III.25A et 25B)) montre que le revêtement est constitué principalement de chrome d'oxygène. Après le recuit thermique à 800°C, on relève la présence du chrome de, de l'oxygène, du carbone et du fer (Figure III.26A) Le signal de Fe est faible et témoigne tout de même de la diffusion des atomes Fe de puis le substrat vers la couche Cr de revêtement. Cette analyse quantitative est en accord avec les résultats DRX qui mettent en évidence la formation de carbure de chrome  $Cr_7C_3$ .

L'examen des spectres relatifs aux échantillons recuits à 900°C et à 1000°C (Figure III.26B et 27) laisse voir une diminution progressive de l'intensité du signal de chrome lorsque la température de recuit augmente. En même temps, l'intensité des signaux du carbone et de fer croissent d'une manière significative, surtout à 1000°C. Ce fait témoigne de l'inter diffusion des différents éléments sous l'effet de la température.

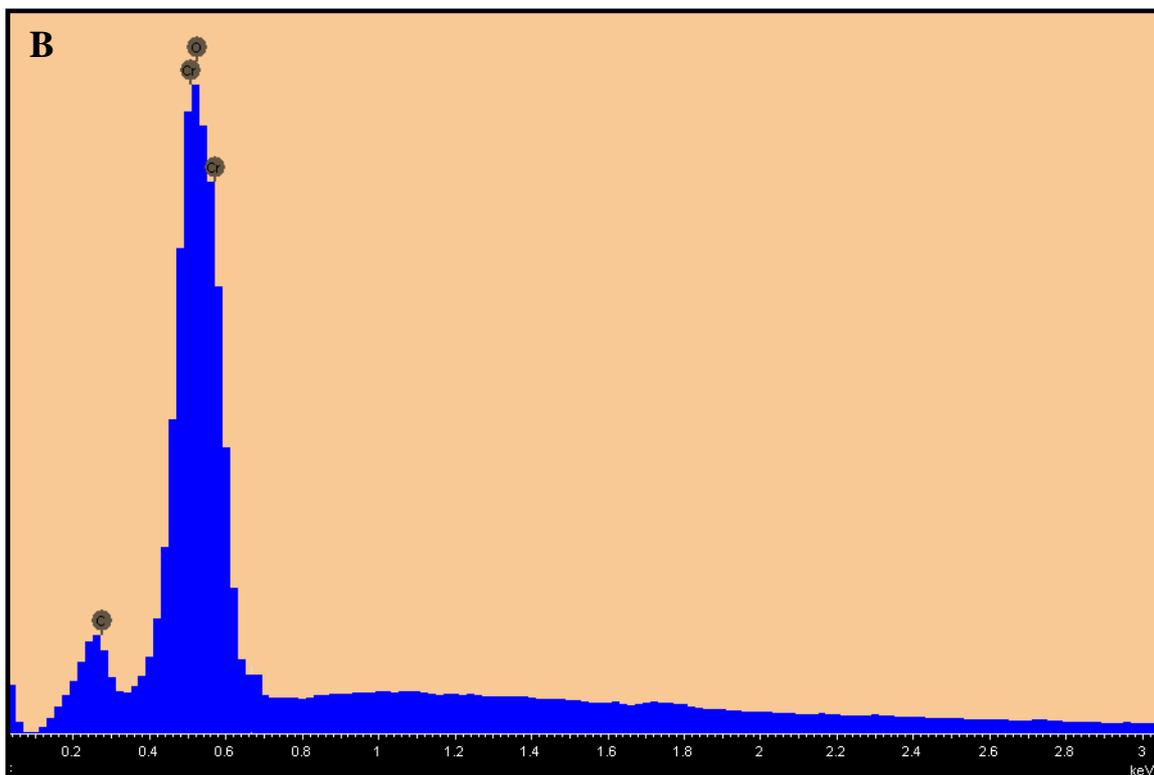
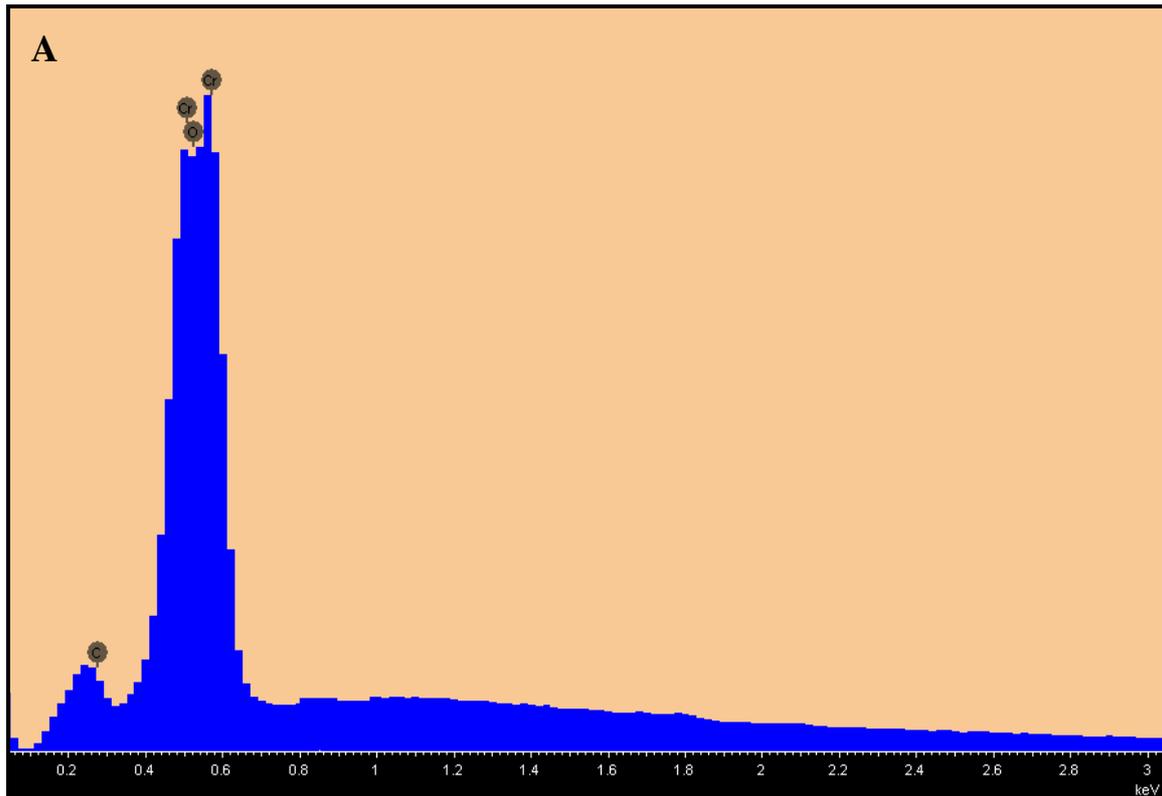


Figure III.25. Spectres d'analyse EDS des films Cr

A) non recuit, B) recuit à 700°C

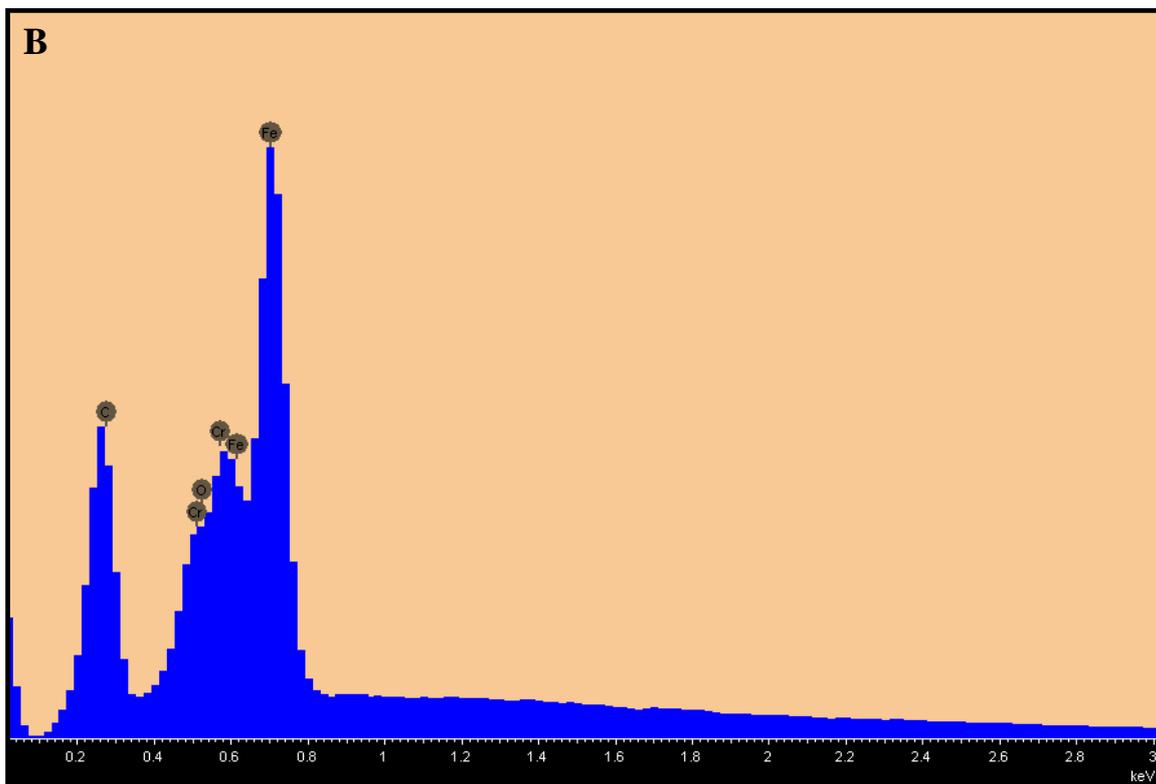
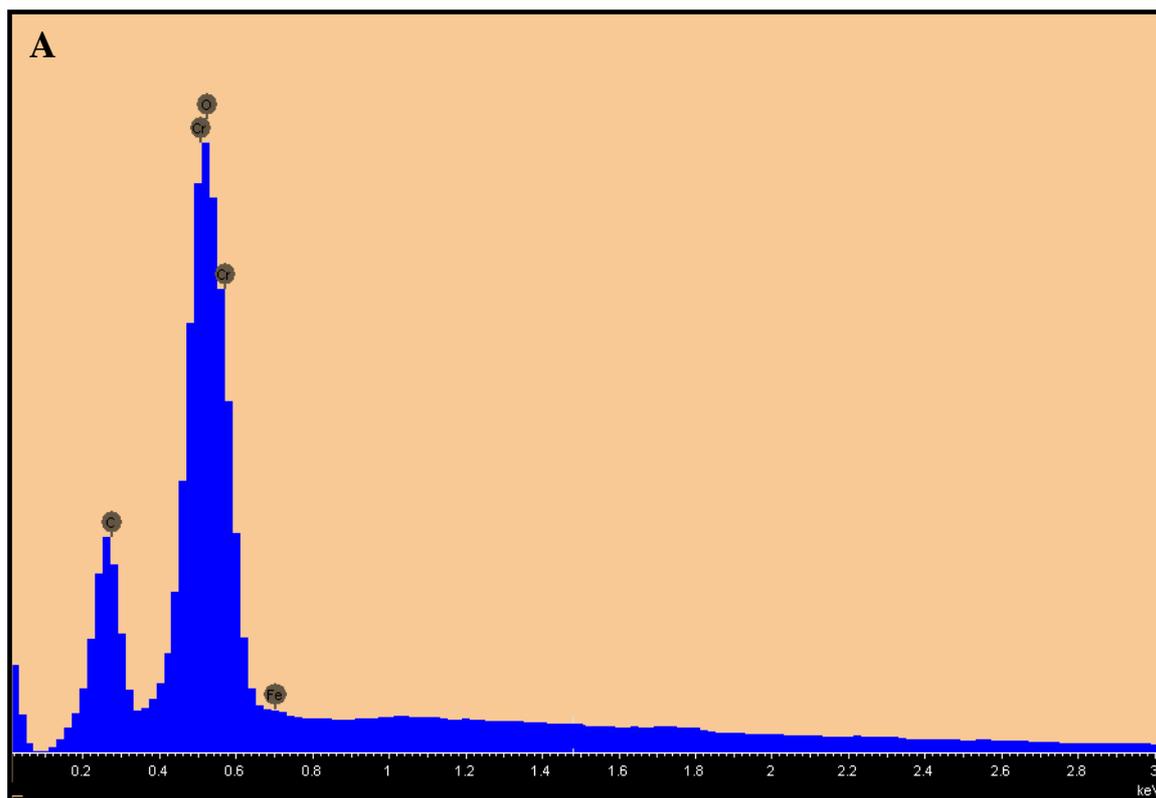
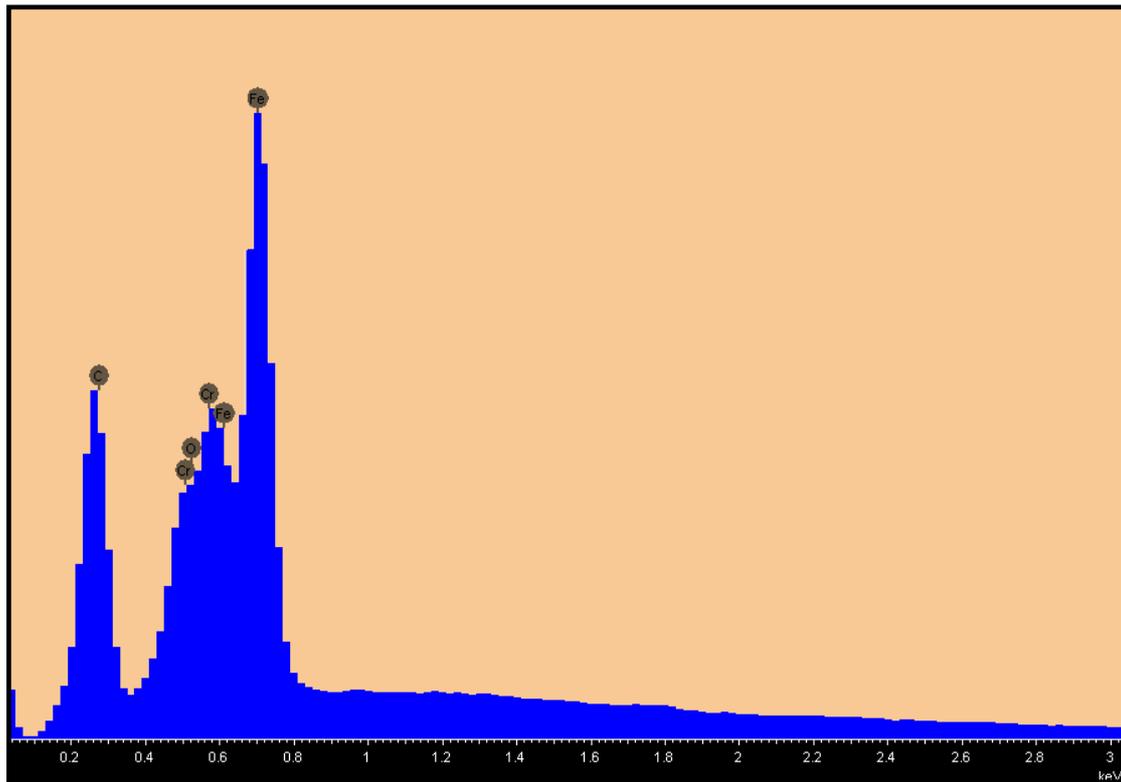
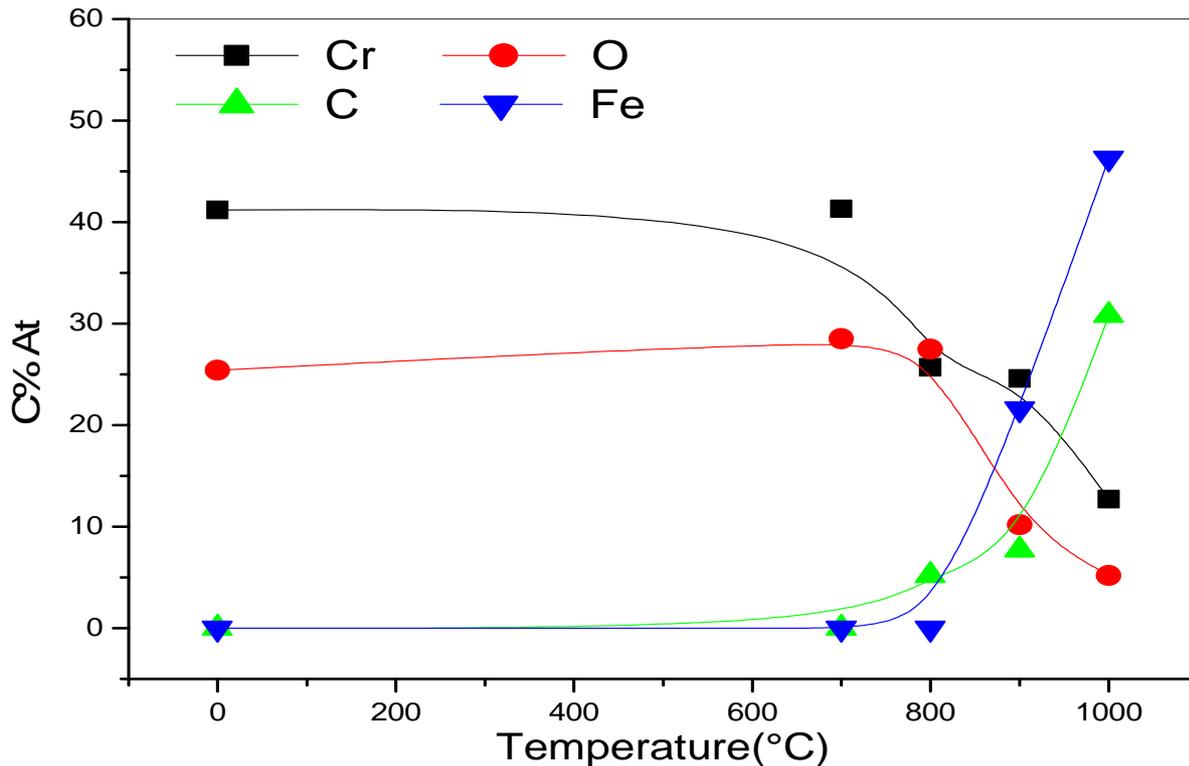


Figure III.26. Spectres d'analyse EDS des films Cr recuits à :  
A) 800°C, B) 900°C



*Figure III.27. Spectres d'analyse EDS des films Cr recuits à 1000°C.*

La figure (III.28) illustre la dépendance des intensités des signaux EDS avec la température du recuit thermique effectués. On observe que, au fur et à mesure que la température de recuit s'élève, la teneur de Cr décroît d'une façon notable, surtout aux températures de recuit les plus élevées. La concentration de carbone commence à croître progressivement dans l'intervalle de température de recuit 800 à 1000°C. On observe la même allure pour la teneur en fer, mais avec des concentrations plus importantes que celles du carbone. Par contre, On constate une forte diminution de la concentration de l'oxygène avec la température de recuit pour presque s'annuler à des températures supérieures à 900°C. La présence de l'oxygène en quantité décelable peut être liée en grande partie aux conditions de la déposition et des traitements thermiques.



**Figure III.28.** Variation des intensités normalisées  $I/I_0$  des éléments Cr, O, C, Fe, N en fonction de la température de recuit dans les échantillons Cr (2,42 $\mu$ m)/XC100.

#### III.2.4. Observation par microscopie à force atomique (AFM) :

Pour suivre les changements éventuels de la morphologie de la surface des échantillons, on a utilisé la microscopie à force atomique AFM. Les figures III. (29 - 38) illustrent des images AFM de la surface des échantillons [Cr (2,42  $\mu$ m)/CrN(1,06 $\mu$ m)] obtenues en 2d et 3d. Comme pour les observations au microscope électronique à balayage, la morphologie de la surface des échantillons change avec la température de recuits.

Les valeurs de la rugosité de surface sont calculées à partir des images AFM en utilisant le logiciel " Gwyddion 2 ", elle regroupées dans sur le tableau III.3. Ces valeurs montrent que la rugosité (Rms) des revêtements varie entre 3,28 et 31,75 nm pour Cr et entre 4,97 et 33,61 nm pour CrN. Ces valeurs sont très cohérentes avec les observations réalisées par MEB. Le recuit induit une augmentation de la rugosité avec un maximum à 900°C, puis une diminution à 1000°C.

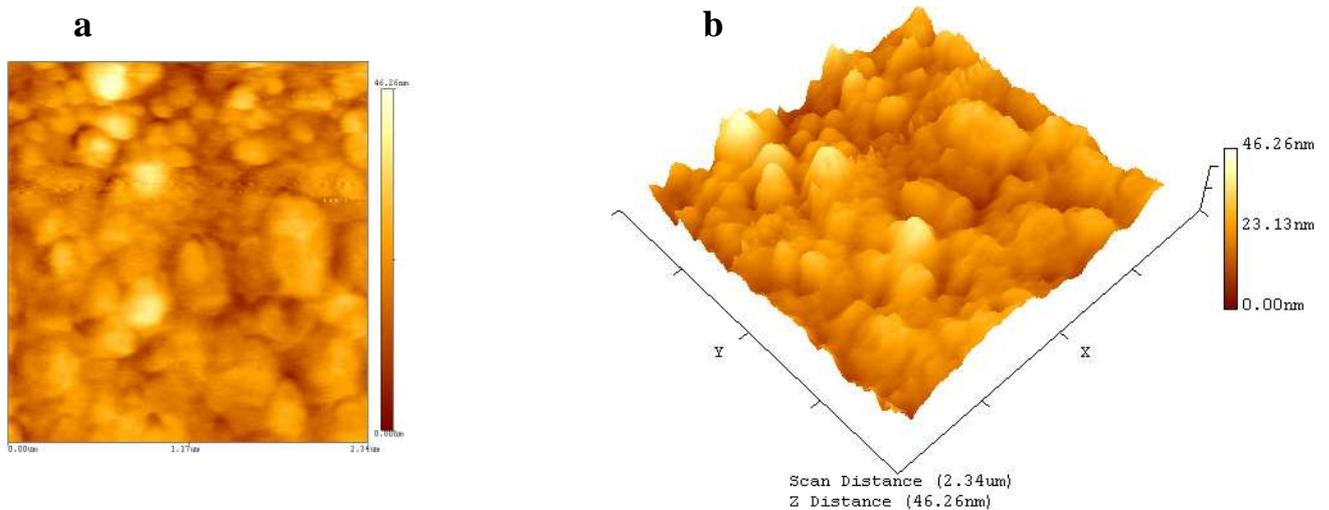
**Tableau III.3 :** Valeurs de la rugosité de surface des échantillons des deux séries avant et après recuit thermique.

| Température de recuit (°C) | Rugosité (nm) |       |
|----------------------------|---------------|-------|
|                            | CrN           | Cr    |
| Non recuit                 | 5,25          | 3,280 |
| 700°C / 45 min             | 4,97          | 7,525 |
| 800°C / 45 min             | 7,25          | 21,77 |
| 900°C / 45 min             | 33,61         | 31,75 |
| 1000°C / 45 min            | 30,2          | 15,63 |

La rugosité de la surface Ra est définie comme le rapport de la surface réelle  $S_R$  sur la surface géométrique  $S_G$ .

La rugosité est alors donnée par:  $Ra = \frac{S_R}{S_G}$ .

✚ Film avec 1,06  $\mu\text{m}$  d'épaisseur :



**Figure III.29.** Observation micrographiques AFM en 2d et 3d des échantillons [CrN (1,06 $\mu\text{m}$ )/XC100] non recuit : a) 2d, b) 3d

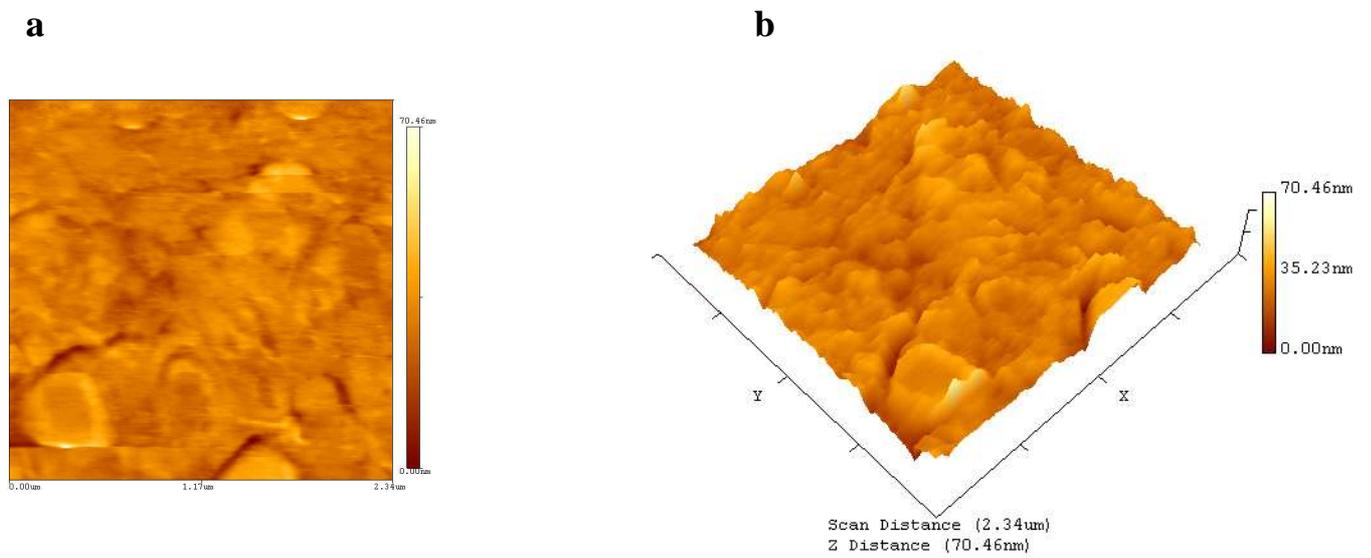


Figure III. 30. Observation micrographiques AFM en 2d et 3d des échantillons [CrN (1,06µm)/XC100] recuit à 700 : a) 2d, b) 3d

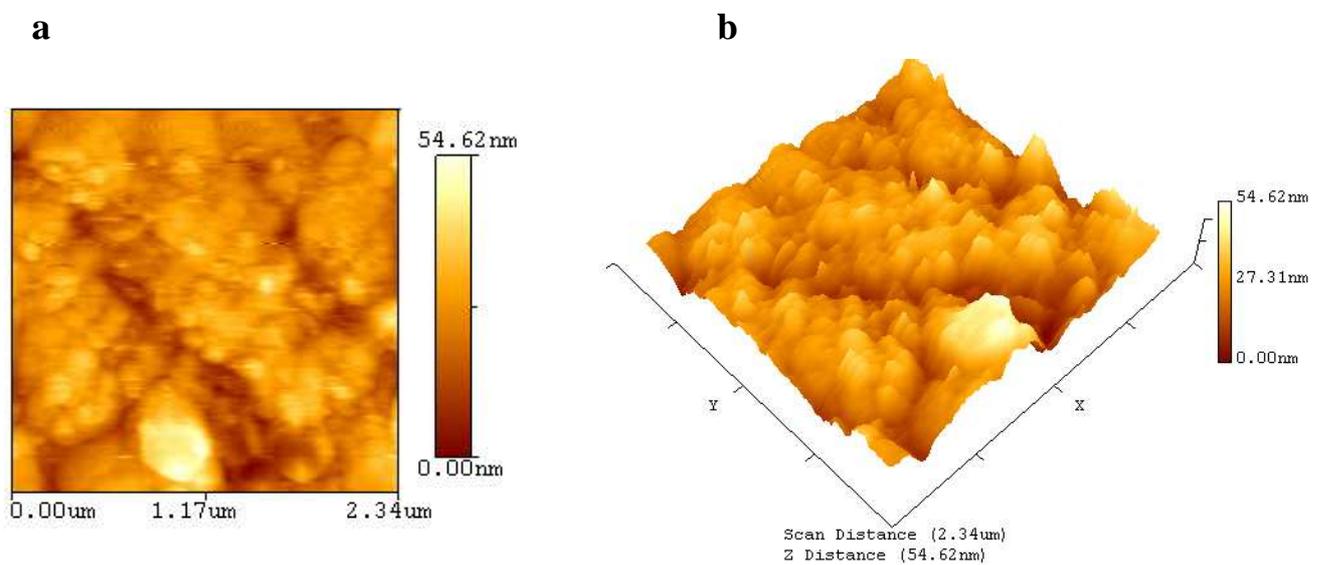


Figure III.31. Observation micrographiques AFM en 2d et 3d des échantillons [CrN (1,06µm)/XC100] recuit à 800°C : a) 2d, b) 3d

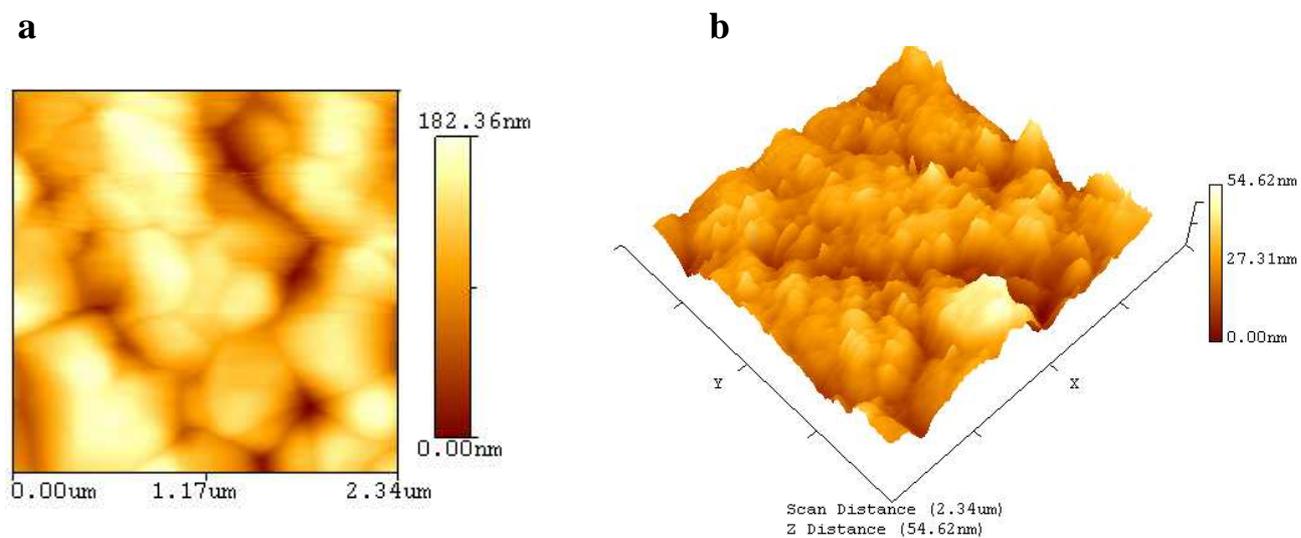


Figure III.32. Observation micrographiques AFM en 2d et 3d des échantillons [CrN (1,06µm)/XC100] recuit à 900°C : a) 2d, b) 3d

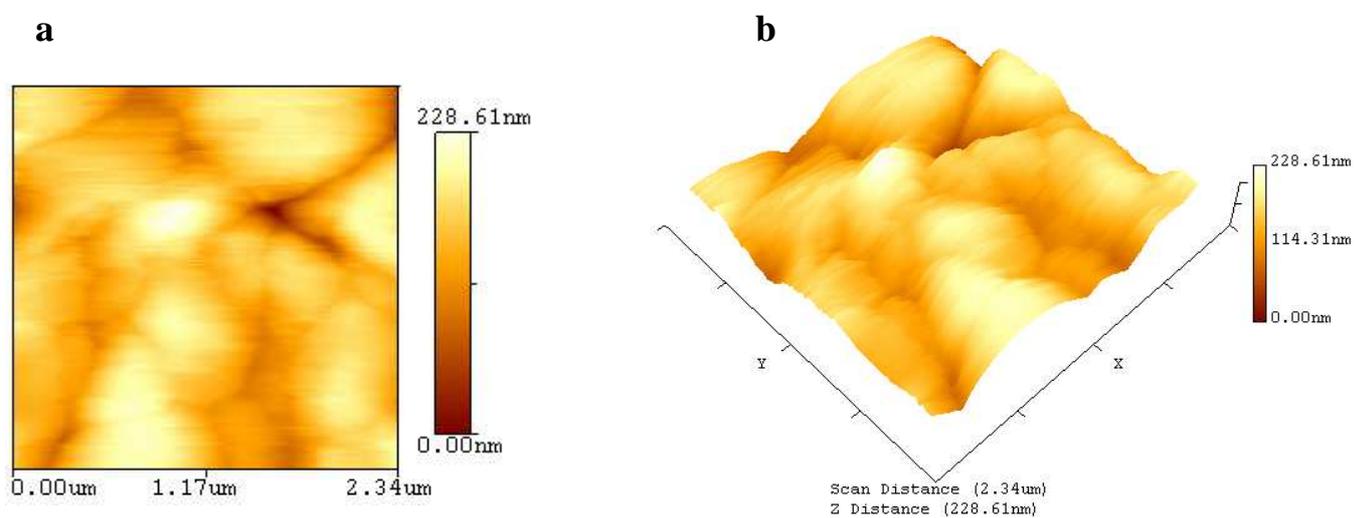


Figure III.33. Observation micrographiques AFM en 2d et 3d des échantillons [CrN (1,06µm)/XC100] recuit à 1000°C : a) 2d, b) 3d

🚩 Film avec 2,42  $\mu\text{m}$  d'épaisseur :

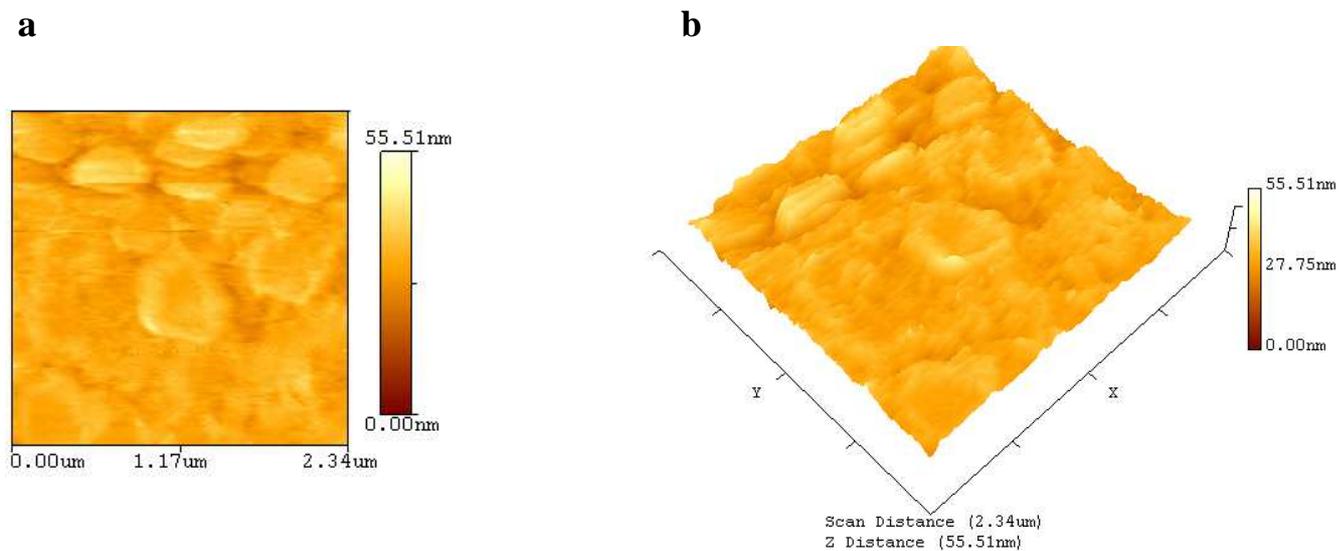


Figure III.34 .Observation micrographiques AFM en 2d et 3d des échantillons [CrN (2,42 $\mu\text{m}$ )/XC100] non recuit : a) 2d, b) 3d

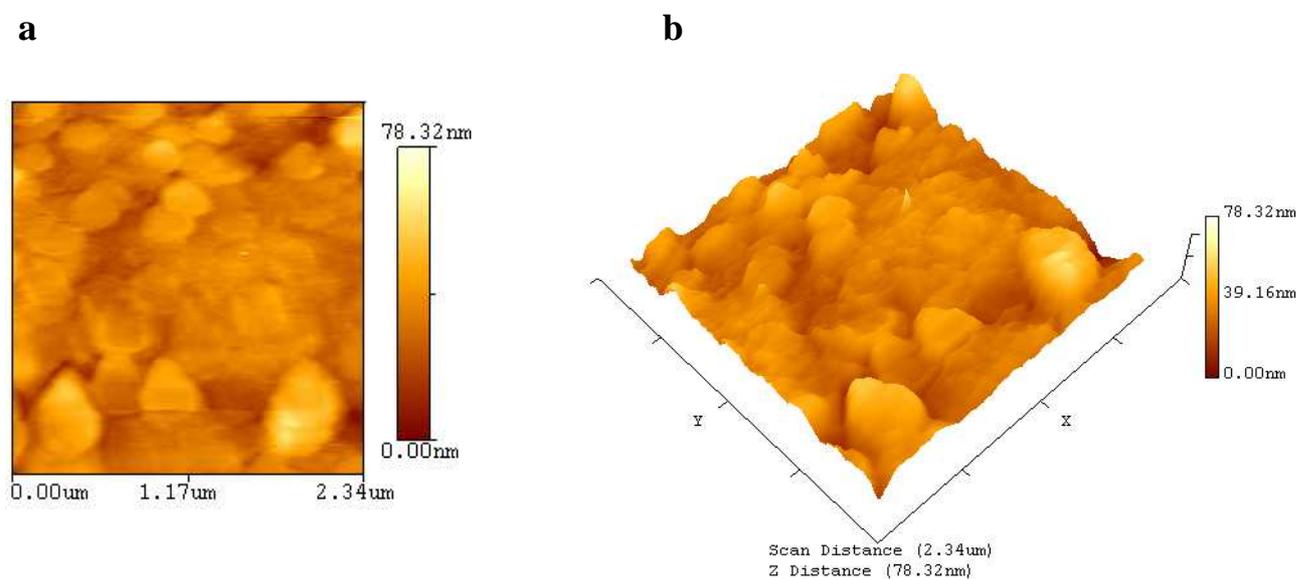
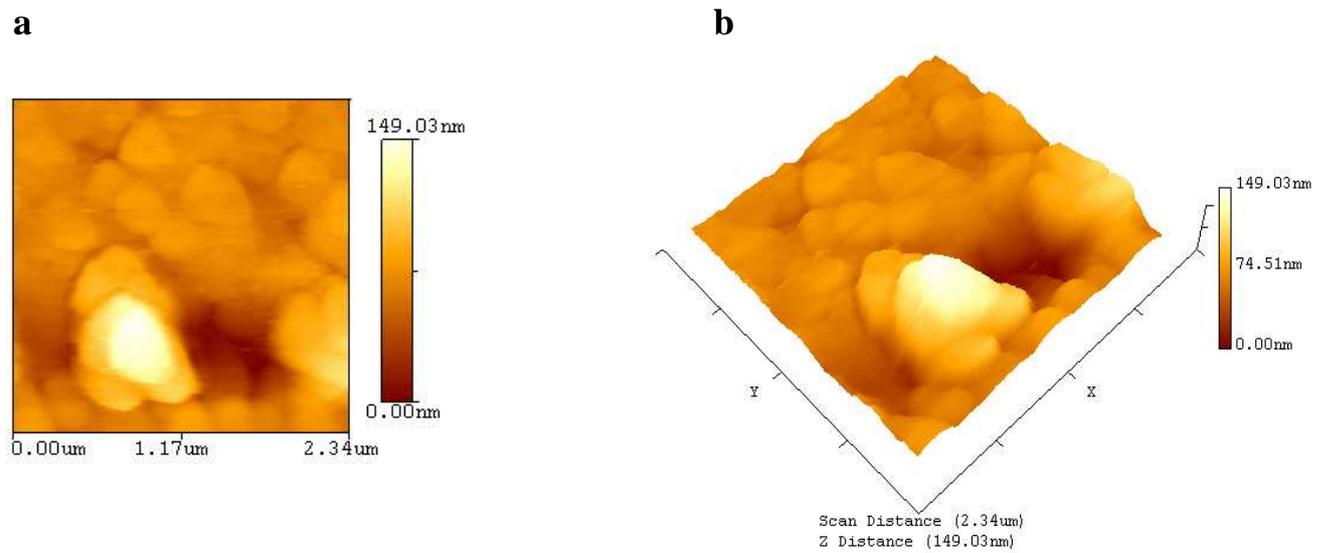
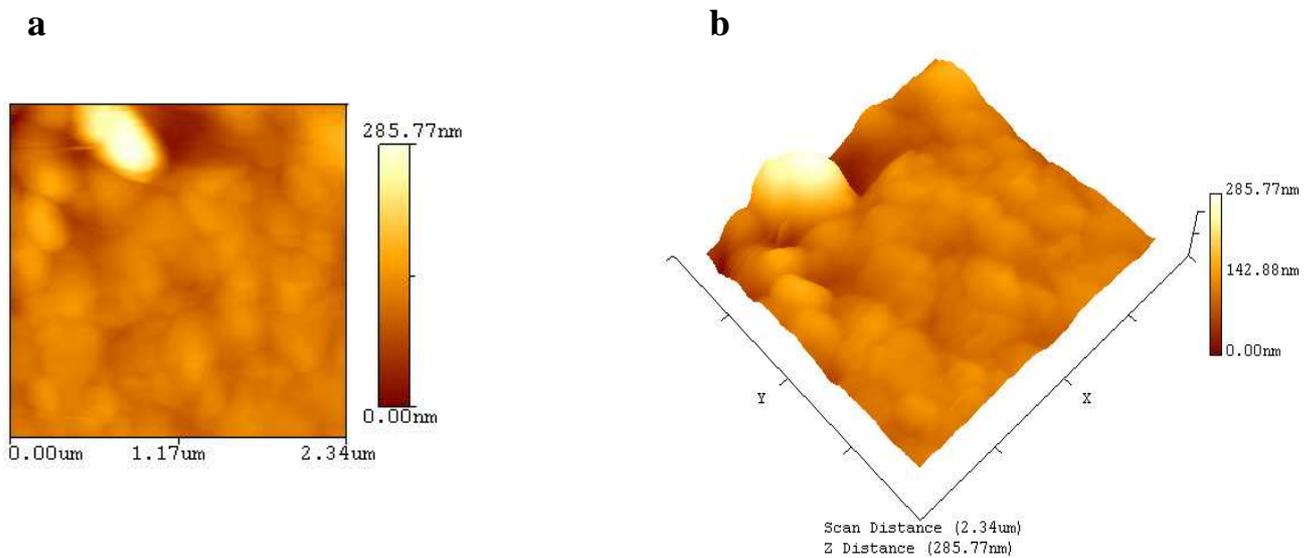


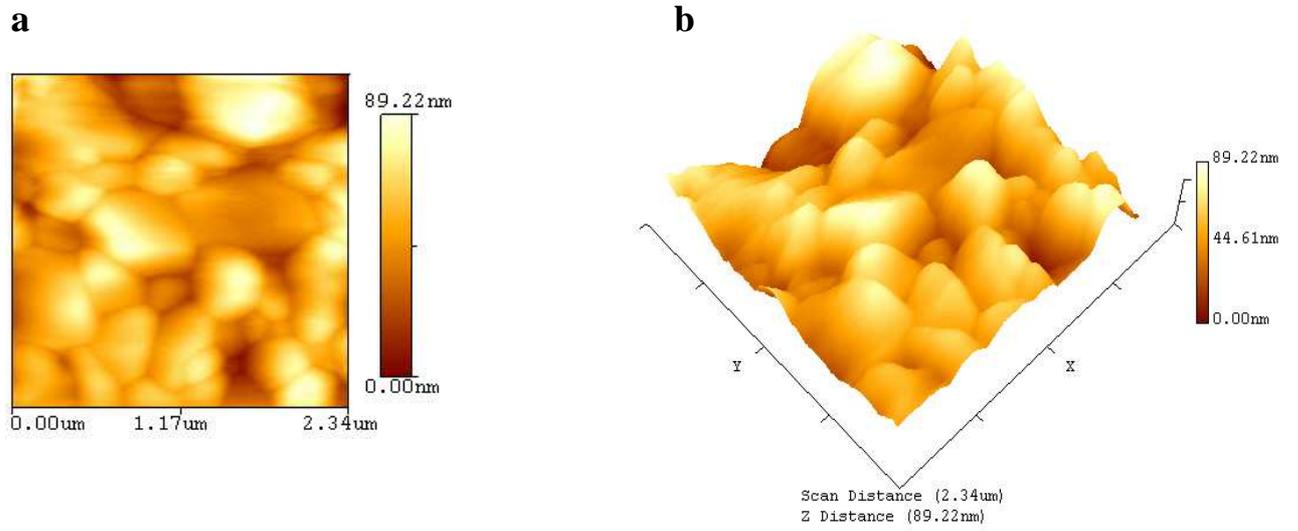
Figure III.35 .Observation micrographiques AFM en 2d et 3d des échantillons [CrN (2,42 $\mu\text{m}$ )/XC100] recuit à 700°C : a) 2d, b) 3d



**Figure III.36.** Observation micrographiques AFM en 2d et 3d des échantillons [CrN (2,42 $\mu$ m)/XC100] recuit à 800°C : a) 2d, b) 3d



**Figure III.37.** Observation micrographiques AFM en 2d et 3d des échantillons [CrN (2,42 $\mu$ m)/XC100] recuit à 900°C : a) 2d, b) 3d



**Figure III.38.** Observation *micrographiques AFM en 2d et 3d des échantillons [CrN (2,42 μm) /XC100] recuit à 1000°C : a) 2d, b) 3d*

### III.3. Etude de la nano-indentation:

#### III.3.1. Dureté :

Les variations de la dureté des échantillons CrN /XC100 en fonction du déplacement  $x$  de la pointe du nano-indenteur sont présentées sur la figure (III.39 et 40). On voit que les courbes ont presque la même allure générale, Cette allure est caractérisée par une augmentation rapide de la dureté jusqu'à des valeurs maximales puis par une décroissance monotone au bout de laquelle les courbes présentent des paliers avec des valeurs presque constantes, On remarque aussi que la dureté correspondant au palier dépende de la température de recuit. Cette diminution à lieu à deux vitesses différentes, Elle est rapide jusqu'à un certain déplacement  $x$  que l'on peut nommer déplacement critique. Ensuite, elle devient très lente et aboutit à une sorte de queue (palier). Selon les résultats de la diffraction des rayons X, Cette dureté est attribuée au mélange des deux phases de nitrure de chrome  $Cr_2N$  et  $CrN$  qui coexistent dans le film de revêtement jusqu'à la température de recuit égale à  $900^{\circ}C$ . Après le recuit effectué à  $1000^{\circ}C$ , la dureté est donc liée au revêtement de phase de carbure de chrome  $Cr_7C_3$  et de carbonitrure de chrome  $Cr_3N_{0,4}C_{1,6}$  qui sont formés au déterminent des deux carbures. Dans ce cas, on remarque que la courbe de dureté présente un certain palier pour ses valeurs maximales.

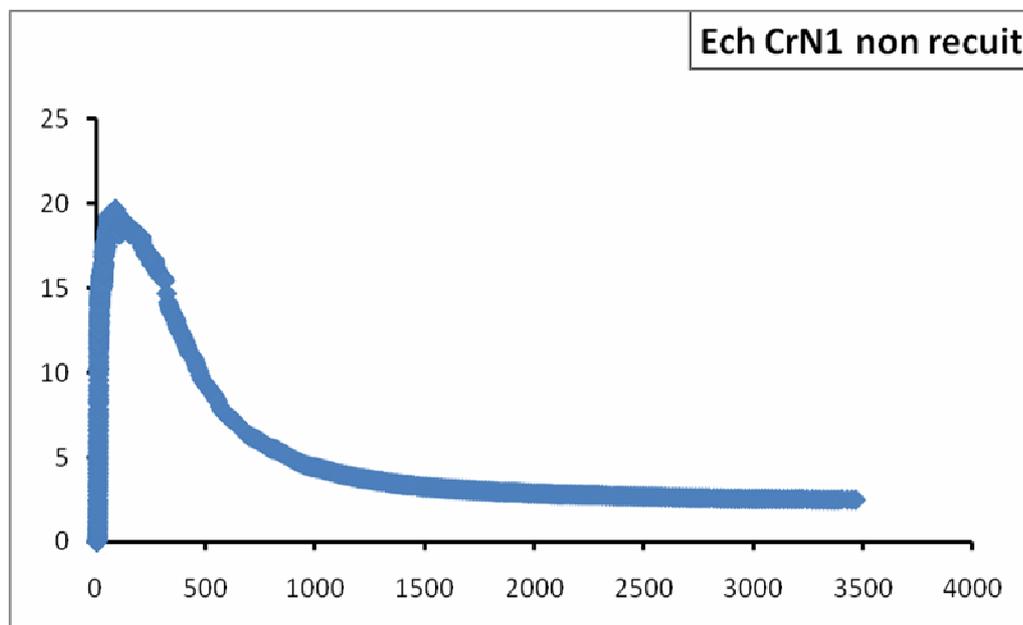


Figure III.39. Variations de la dureté des échantillons [CrN ( $1,06 \mu m$ )/ XC100] non recuits en fonction du déplacement  $x$  de la pointe du nano-indenteur.

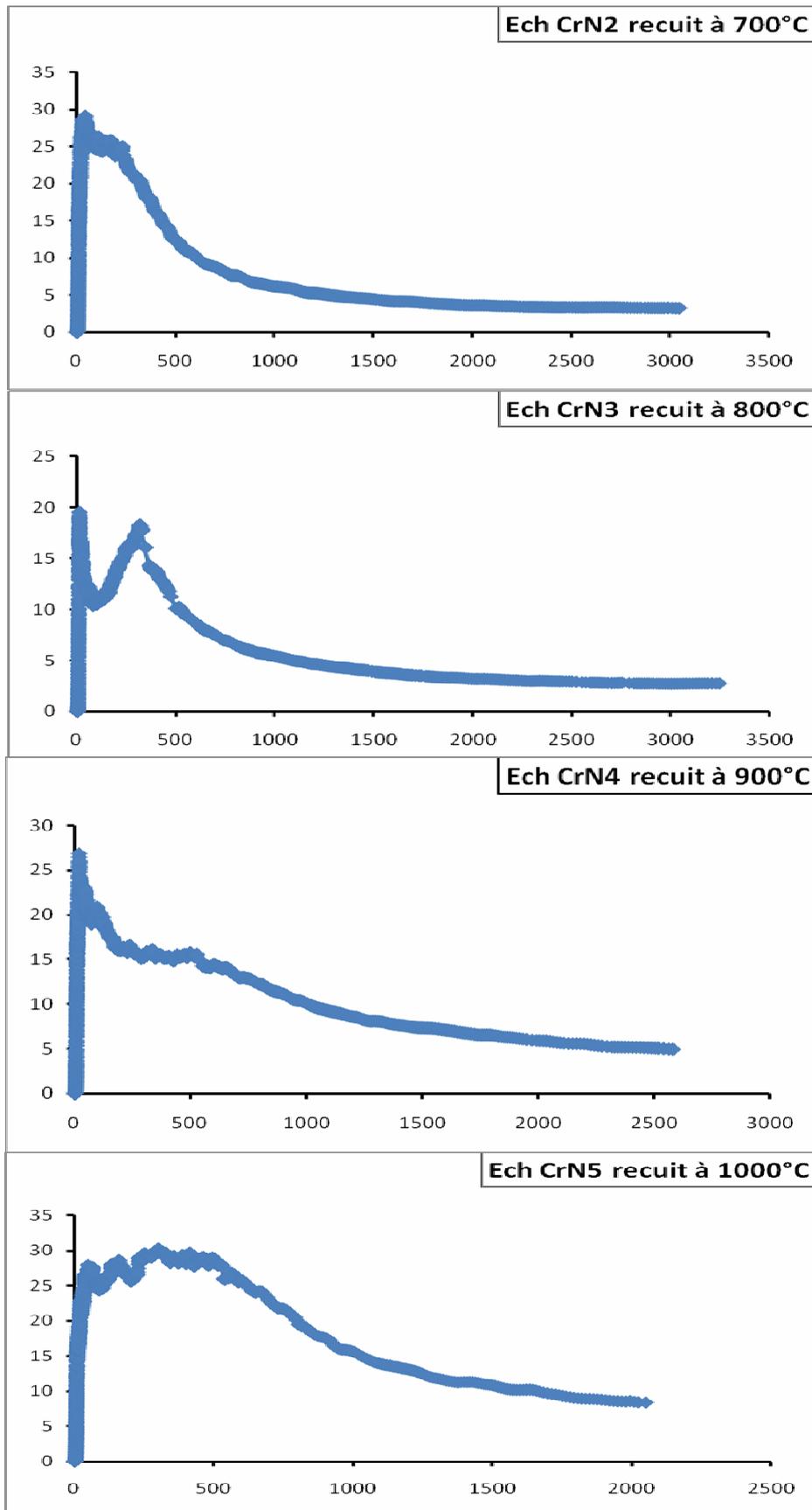


Figure III.40. Variations de la dureté des échantillons [CrN (1,06  $\mu\text{m}$ )/ XC100] recuits en fonction du déplacement  $x$  de la pointe du nano-indenteur.

La figure III. 41 représente a variation de la nano-dureté en fonction de la température de recuit pour les échantillons (CrN / XC100).

On voit clairement que la nano-dureté croit avec l'élévation de la température du recuit jusqu'à une certaine valeur maximale puis elle décroît. Le maximum est atteint à 800°C (H=24,8 GPa). Le maximum de la nano-dureté observé après recuit à 800°C, est attribuée à la formation et croissance des nitrures de chrome Cr<sub>2</sub>N et CrN qui sont plus durs que les carbures. Cependant, sa décroissance à des températures plus élevées est associée à la diffusion du carbone du substrat en acier vers le film de revêtement conduisant ainsi à la transformation des nitrures cristallisés en carbures et carbonitrures.

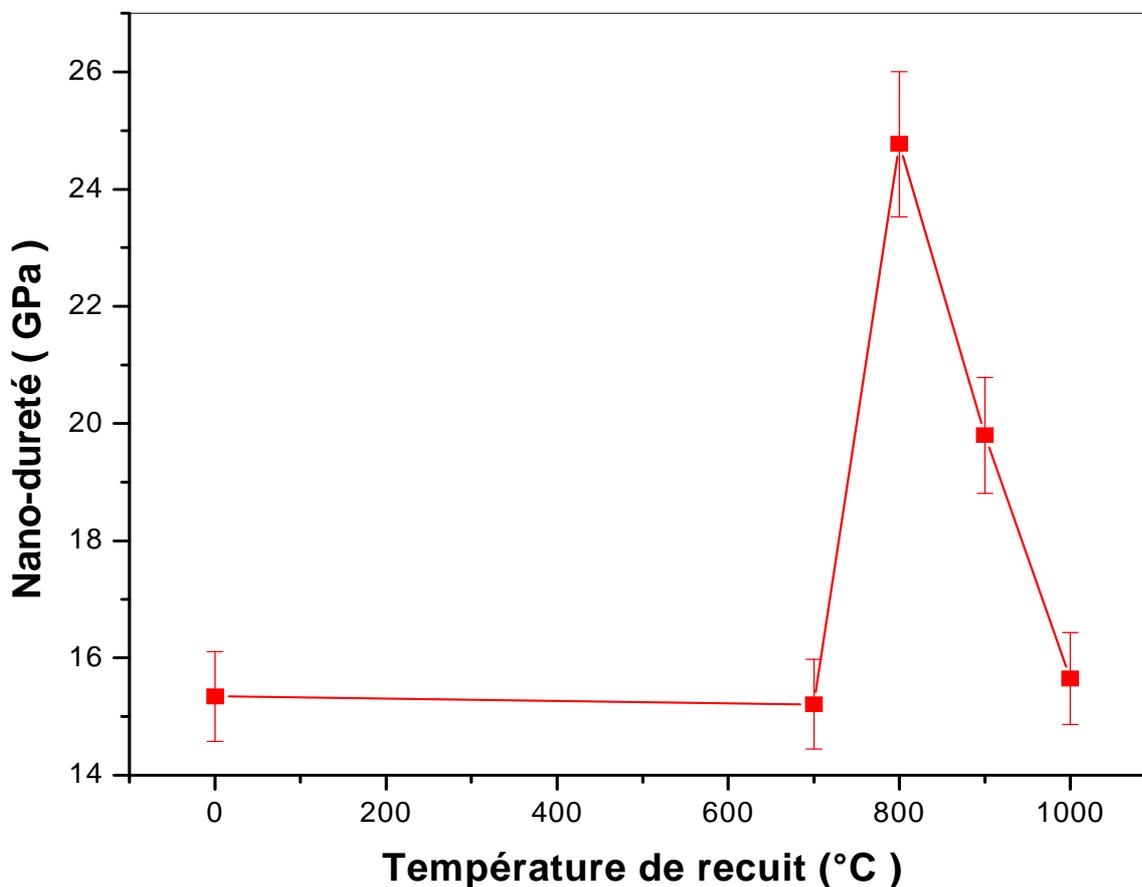
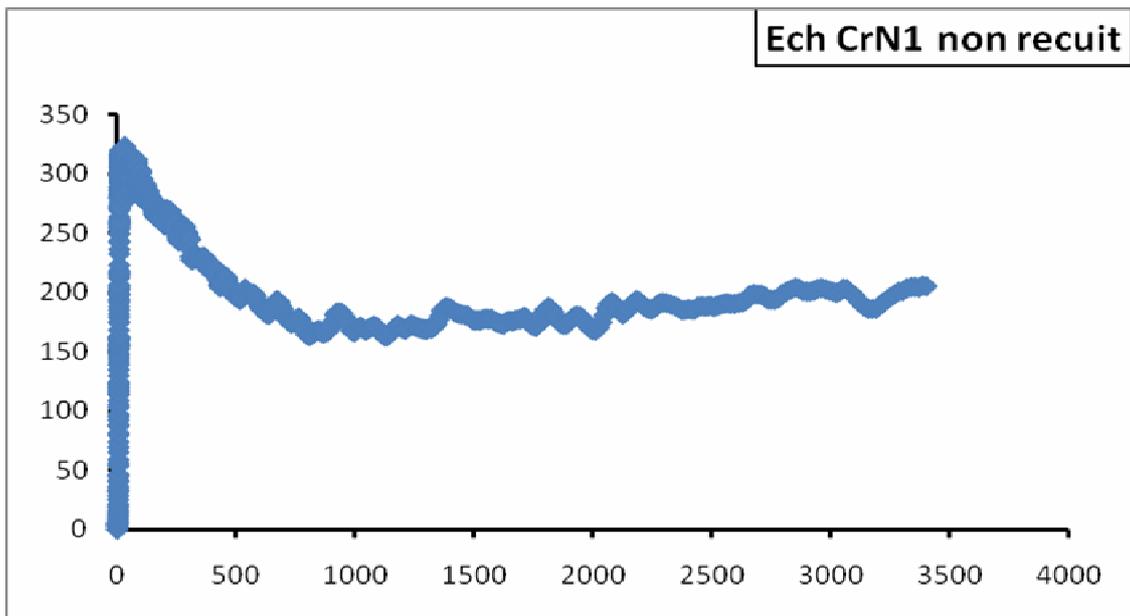


Figure III.41. Evolution de la dureté d'échantillons [CrN(1,06 μm)/XC100] en fonction de la température de recuit.

### III.3.2. Evaluation du module d'Young :

Les variations du module d'Young des échantillons CrN/XC100, non recuit et recuits, en fonction du déplacement de la pointe sont présentées sur les figures (III.42 et 43). On voit que les courbes ont la même allure générale, comme dans le cas de la dureté. La valeur maximale du module d'Young de l'échantillon non recuit est égale 325 GPa. Cependant, après recuit cette valeur maximale du module d'Young change. Par exemple, les échantillons traités à 900°C et 1000°C possèdent un module de Young de valeurs maximales 425 et 500 GPa respectivement.



*Figure III.42. Variations du module d'Young des échantillons [CrN(1,06 μm)/XC100] non recuit en fonction du déplacement x de la pointe .*

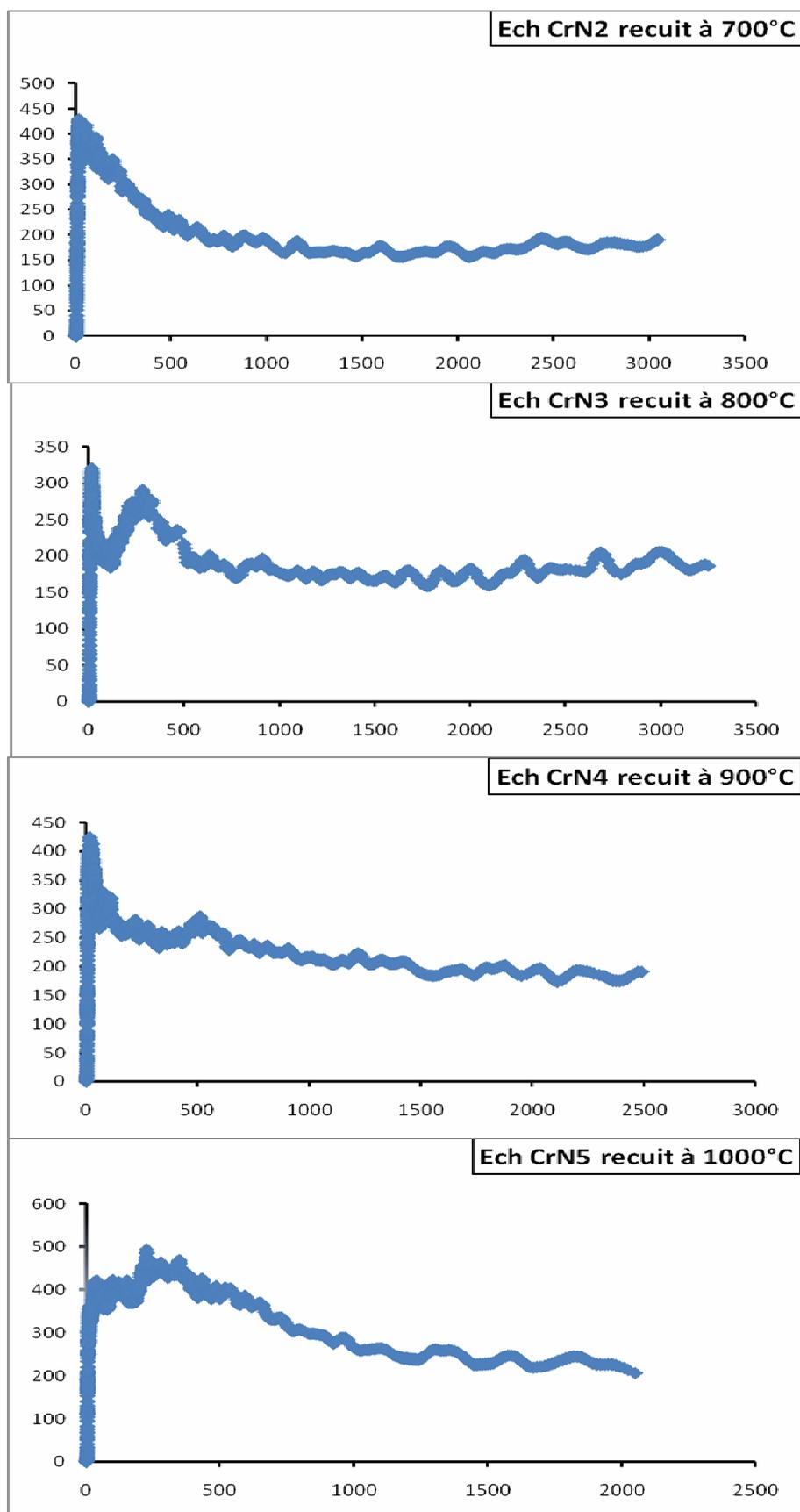
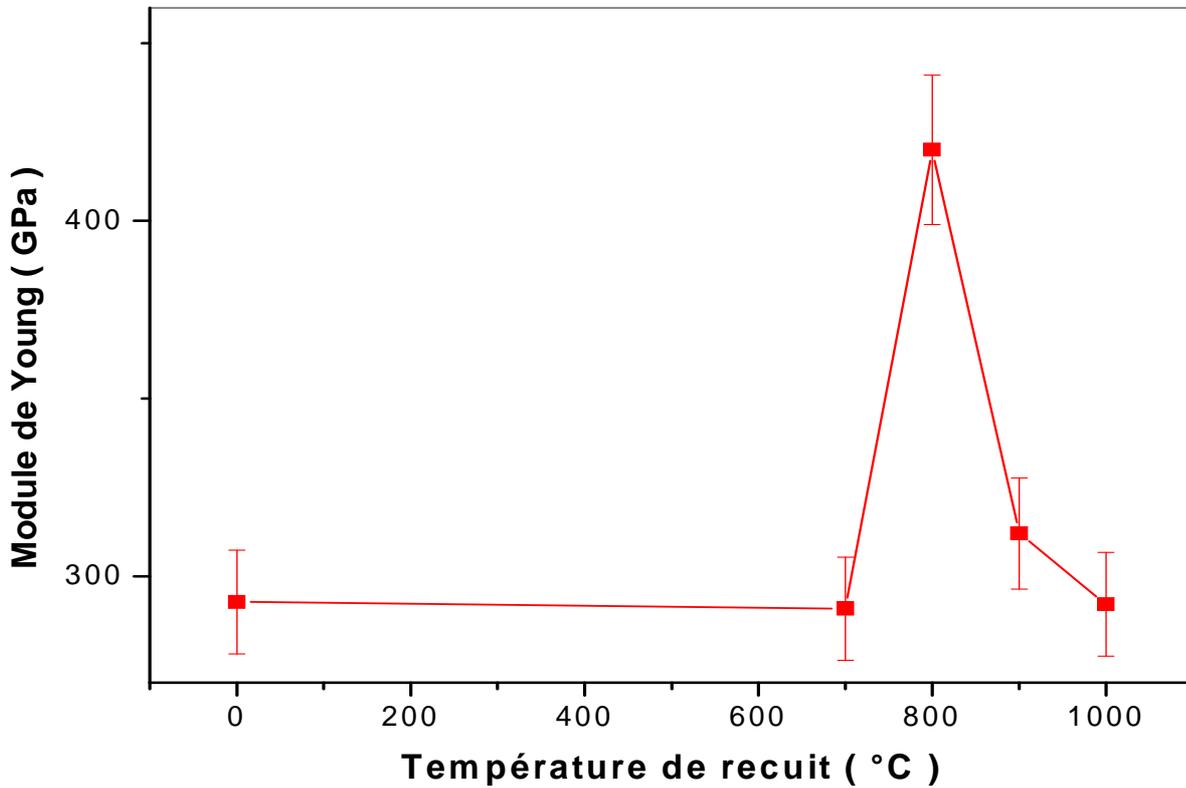


Figure III.43. Variations du module d'Young des échantillons  $[\text{CrN}(1,06 \mu\text{m})/\text{XC100}]$  recuits en fonction du déplacement  $x$  de la poutre.

La variation du module de Young des films de revêtements CrN /XC100 en fonction de la température de recuit est représentée sur la figure III. 45.

L'allure de cette courbe est semblable à celle de la courbe de nano-dureté. On distingue deux domaines différents de variation du module de Young par rapport à sa valeur maximale égale à 420 GPa dans l'échantillon traité à 800°C.



*Figure III.45. Evolution du module de Young des échantillons [CrN (1,06  $\mu$ m)/XC100] en fonction de la température de recuit.*

#### **IV. Discussion des résultats.**

Nous avons vu que les échantillons non recuits des deux séries (C, CN) sont constitués de films amorphes de chrome ou de nitrures de chrome et il n'y a aucune évidence quant à la formation de carbures de chrome.

La formation des carbures de chrome et leur transformation séquentielle sous l'effet du recuit dépendent essentiellement de la quantité d'atomes de carbone contenus dans le substrat (1%C en atomes) et qui sont fournis par diffusion thermique vers les films de revêtement de chrome. L'agitation thermique, due au recuit, fournit l'énergie nécessaire pour surmonter les potentiels cristallins de Fe et Cr et permettre aux atomes C de se réarranger pour donner des carbures. La diffusion du carbone, élément déterminant dans la formation de carbures, se produit à travers les défauts de structure de chrome, surtout par les joints de grain et les interstices.

En se référant à des études antérieures [78], il est établi que les carbure de chrome se forment à l'interface substrat / Cr, Puis ils croissent dans la couche de Cr, suite à la diffusion du carbone du substrat dans le film de chrome. Cette diffusion de C est favorisée par l'effet de taille (le carbone ayant le plus petit rayon atomique parmi les autres éléments Cr, Fe, et O). Par conséquent, le carbone diffuse facilement dans le Cr et le Fe. Mais, compte tenu des paramètres de diffusion (Tableau 5), le carbone diffuse plus simplement dans Cr que dans Fe (l'énergie d'activation de diffusion de C dans Cr étant de 26,5 kcal/ mole alors que celle de C dans Fe, dans presque le même intervalle de températures, est de 32,4 kcal/mole. Par ailleurs, l'énergie d'activation de diffusion du chrome dans le fer polycristallin (69,7 kcal /mol) est presque 3 fois plus importante que celle de la diffusion du carbone dans le chrome. Ceci permet de dire que la diffusion de Cr dans Fe est relativement faible comparé à la diffusion de C dans Cr. Le sens du déplacement du front de la réaction, c'est-à-dire la croissance des carbures est donc du substrat vers la surface libre des échantillons. En d'autre terme, la croissance se fait principalement dans la couche de chrome.

**Tableau 5.** Paramètres de diffusion.

| Elément Diffusion                          | Coefficient de diffusion<br>( $D_0$ (cm <sup>2</sup> / s)) | Energie<br>d'activation<br>(kcal / mole) | Intervalle de<br>températures | Références |
|--|--|--|-------------------------------|------------|
| <sup>14</sup> C Dans Cr<br>polycristallin  | $9 \cdot 10^{-3}$  | 26,5                                     | 1200-1500°C                   | [92]       |
| <sup>55</sup> Fe Dans Cr<br>polycristallin | 0,47   | 79,3                                     | 1200-1413°C                   | [93]       |
| <sup>14</sup> C Dans Fe<br>Polycristallin  | $6,2 \cdot 10^{-3}$<br>0,1                                 | 19,2<br>32,4                             | 350-850°C<br>950-1250°C       | [94]       |
| <sup>51</sup> Cr Dans Fe<br>Polycristallin | 0,52<br>10,8   | 59,9<br>69,7                             | 800-880°C<br>950-1400°C       | [95]       |

D'après le diagramme d'équilibre du système Cr-C (Figure IV.1), Il existe trois phases de carbures de chrome :  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  et  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  [27].

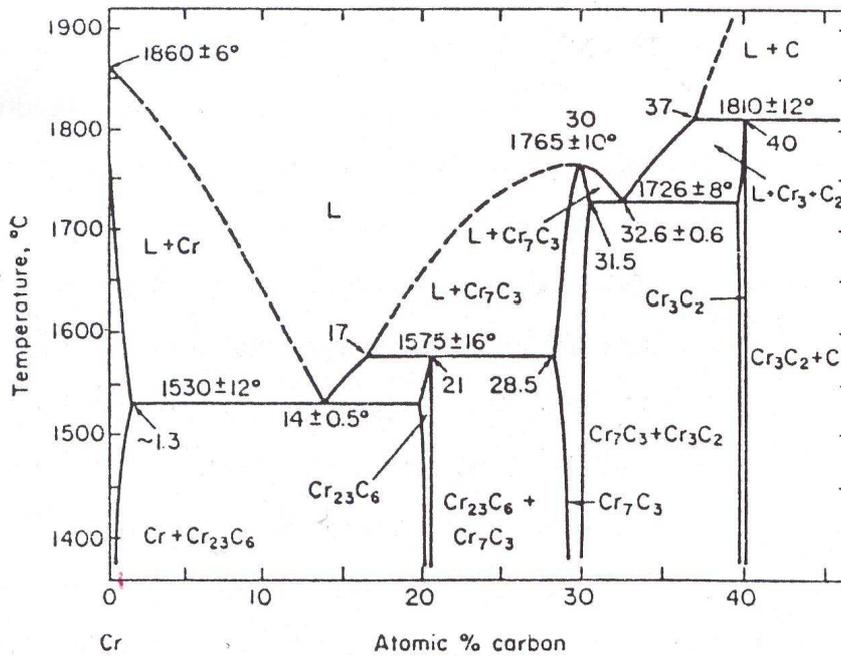


Figure IV.1. Diagramme d'équilibre du système binaire Cr-C [27].

Comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre, d'après la loi de Hagg la structure des carbures de métaux de transition est déterminée par le rapport des rayons atomiques du

carbone et du métal de transition ( $r_i/r_m$ ). Dans notre cas, ce rapport est  $\frac{r_c}{r_{cr}} = 0,609$  pour C et

Cr et  $\frac{r_i}{r_{Fe}} = 0,612$  pour C et Fe. Dans les deux cas, il est supérieur à 0,59. La structure du

carbure formé ne sera pas simple du type NaCl ou hexagonale, mais complexe contenant un nombre assez grand d'atomes pouvant dépasser la centaine (100) par maille élémentaire.

En effet, le carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  présente une structure hexagonale avec 80 atomes par maille de paramètres  $a_0 = 14,01 \text{ \AA}$  et  $c_0 = 4,532 \text{ \AA}$  [1]. Du point de vue structural, c'est également la formation de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  qui est favorisée par rapport à la phase du carbure  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  qui admet une structure cubique à face centrées complexe avec 116 atomes par maille élémentaire et un paramètre de réseau  $a_0 = 10,66 \text{ \AA}$  [1]. Selon le diagramme d'équilibre du système binaire Cr-C, ces deux carbures peuvent se former et coexister pour des concentrations atomiques C allant de 20 à 29 %. Si on considère les énergies de formation des carbures de chrome (Tableau 8), on trouve que  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  est le plus stable comparativement avec la phase  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , et même avec

la phase  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . La mise en évidence par DRX de la formation de la phase  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  en premier après des recuits effectués entre 700 et 900°C est donc en bon accord avec les prédictions thermodynamiques relatives au couple d'atomes Cr-C. De même, la coexistence des deux carbures  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  et  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  et l'absence de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  dans les échantillons traités à 1000°C est parfaitement compatible avec le diagramme de phases pour des deux compositions atomiques de carbone, variant entre 30 et 40%. Aussi, la détection de la phase du carbure ternaire  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  dans les échantillons traité à 1000°C atteste de la diffusion d'atomes Fe du substrat vers le film de revêtement et leur insertion dans le carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  à cette température.

**Tableau 8.** Energie de formation des carbures de Cr (en kcal/mole) [78].

| Composé                    | Energie de formation<br>-ΔG (kca /mole) |       |       |        |
|----------------------------|---|-------|-------|--------|
|                            | 27°C                                    | 227°C | 727°C | 1227°C |
| $\text{Cr}_{26}\text{C}_3$ | 70,3                                    | 72,0  | 74,9  | 78,3   |
| $\text{Cr}_7\text{C}_3$    | 183,4                                   | 187,1 | 195,9 | 204,3  |
| $\text{Cr}_3\text{C}_2$    | 88,8                                    | 90,0  | 95,5  | 102,6  |

En conclusion, nous pouvons dire que la germination des carbures de chrome se produit à l'interface substrat / revêtement et que leur croissance à lieu dans la couche de chrome ou le carbone, y diffuse grâce à l'activation thermique apporté par le recuit. Plus la température du recuit augmente, plus est importante la diffusion des atomes de carbone qui conduit à la formation du carbure de chrome riche en carbone. Nous avons observé que le carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  se forme dans l'intervalle de température 700-900°C, puis il y a la formation  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  et du carbure ternaire  $(\text{Cr},\text{Fe})_7\text{C}_3$  à partir de 1000°C. Il en résulte une libération supplémentaire d'atomes de C et de Fe dans le substrat et qui vont diffuser tout d'abord dans la couche adjacente de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Les atomes de C occupant des sites interstitiels et ceux de Fe vont occuper des positions de substitution dans le réseau de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , ce qui va transformer ce

dernier en carbure ternaire  $(Cr,Fe)_7C_3$ . Il faut enfin noter que le carbure  $Cr_{23}C_6$  n'a pas été détecté dans tout l'intervalle de températures considéré.

D'après les résultats de diffraction des rayons X des échantillons revêtus et traités la phase  $Fe\alpha$  persiste dans les substrats même à  $1000^\circ C$ . Alors que, habituellement, d'après les diagrammes d'équilibre fer-cémentite et fer-graphite, la transformation  $Fe\alpha \longrightarrow Fe\gamma$  se passe entre  $700^\circ C$  et  $800^\circ C$  [95]. L'élévation de la température de transformation de l'état  $\alpha$  est due, vraisemblablement, à la présence du chrome contenu initialement dans le substrat et aussi à la diffusion de Cr du revêtement dans le substrat. Etant alphagène, le chrome élargit donc le domaine  $\alpha$ . En effet, les éléments dits alphagènes (Cr, Mo, W, V, Ti, Si et Al) provoquent l'instabilité à l'austénite ; l'augmentation de la teneur en métal réduit le domaine  $\gamma$  ; la température de transformation  $Fe\gamma \longrightarrow Fe\alpha$  est abaissée et celle de  $Fe\alpha \longrightarrow Fe\gamma$  est généralement élevée [95]. Pour une teneur suffisante en métal, les points de transformation sont élevés, et à la température de  $1000^\circ C$  le fer de l'alliage reste à l'état ferritique.

Comme nous l'avons indiqué plus haut, les transformations de phases dans ce système dépendent beaucoup des conditions de préparation et de traitements des échantillons. Dans la littérature, les résultats qui existent sur ce système en couches minces sont variés. Hintermann [96] avait préparé par la méthode CVD des films de carbure de chrome. Il a obtenu seulement la phase  $Cr_7C_3$ . Comiya et al. [97] et Cholvy et al. [86], utilisant la technique PVD et en évaporant des films minces de Cr en présence d'acétylène, ont obtenu des échantillons biphasés contenant Cr et  $Cr_7C_3$ .

Detrye et al. [98], ont rapporté que la séquence de carburation ou de formation de carbures dépend de la température et de la teneur en carbone dans le méthane ( $CH_4$ ), gaz réactif utilisé avec des films ou des poudres de chrome. Pour un mélange à 1%  $CH_4$ , ils ont obtenu, en élevant la température, les phases successives suivantes : Cr (entre  $400$  et  $650^\circ C$ ), puis  $Cr_2O_3$  ( $650-850$ ), puis  $Cr_{23}C_6$  ( $850-950^\circ C$ ) et enfin  $Cr_7C_3$  ( $T \geq 950^\circ C$ ). Par contre, pour un mélange à 10%  $CH_4$  les produits de la réaction sont Cr ( $400-650^\circ C$ ),  $Cr_2O_3$  ( $650-850$ ) et finalement  $Cr_7C_3$  ( $T \geq 850$ ). Ces chercheurs n'ont pas observé la phase  $Cr_3C_2$ . Contrairement à eux, Leclercq et al. [99] ont utilisé un mélange à 20%  $CH_4$  et ont pu former le carbure  $Cr_3C_2$ . Enfin, Halimi et al [100], en étudiant la carburation de couches de Cr ( $\sim 3000^\circ A$ ) déposées par pulvérisation cathodique magnétron sur des substrats d'acier (XC100C6), ont montré que de la température ambiante à  $500^\circ C$  il y a formation simultanée de  $Cr_2O_3$  et  $Cr_7C_3$ , et pour  $T \geq 650^\circ C$  s'ajoute la phase  $Cr_{23}C_6$ .

L'analyse quantitative EDX met en évidence une diminution progressive de l'intensité des signaux de chrome avec l'accroissement de la température de recuit, et en même temps une augmentation de l'intensité des signaux de carbone. Nous avons observé l'apparition des signaux d'oxygène.

Dans le cas de la série épaisse (C-N), Les résultats d'analyse montrent que la quantité d'azote incorporée durant le dépôt du film de chrome est suffisante pour la formation de nitrure de chrome  $\text{Cr}_2\text{N}$  et  $\text{CrN}$  en général. Cependant, les recuits à 900 et 1000°C conduisent à la formation des carbures  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  et le carbonitride de chrome  $\text{Cr}_3\text{N}_{0,4}\text{C}_{1,6}$ . Seulement, il est important de souligner que le traitement thermique effectué à 1000°C conduit à la disparition total des deux phases nitrures de chrome au profit de la croissance de la phase carbonitride de chrome avec laquelle coexiste la même phase carbure de chrome.

En effet, à 800°C et sous atmosphère d'air, Knotek et al [48] ont indiqué que  $\text{Cr}_2\text{N}$  se transforme en  $\text{CrN}$ . Des travaux réalisés sur la nitruration du chrome pur, sous différentes atmosphères (à base d'azote) et températures, ont noté également la formation des deux nitrures de chrome ( $\text{CrN}$  et  $\text{Cr}_2\text{N}$ ) suite à la diffusion des atomes d'azote dans le chrome. Kacsich et al [101, 102] ont montré que le composé  $\text{Cr}_2\text{N}$  subit la transformation en  $\text{CrN}$  et en oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Généralement, les nitrures de chrome sont stables thermiquement jusqu'à 700- 800°C, et au-delà de cette température l'oxydation devient importante. Dans notre cas, l'oxygène est détecté pour la microanalyse EDS même si aucun oxyde de chrome n'est pas mis en évidence par les rayons X. Probablement, l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se forme en petites quantités que les rayons X ne détectent pas. En effet, Lee et al [84] ont observé qu'au-delà de 700°C il y a l'apparition de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans des couches de  $\text{CrN}$ , et qu'à 900°C, seul cet oxyde est présent. Ainsi, il ressort que la transformation de phases de nitrure, carbure et carbonitrides dépendent primordialement des conditions de préparation des échantillons, de la nature et des conditions opératoires des traitements thermiques. Il faut donc s'attendre à ce que l'ordre d'agencement des phases ne soit certainement pas respecté, En vertu de la rapidité de la diffusion de C dans Cr, nous pensons que l'apport de carbone à l'interface substrat/revêtement et au front de réaction est suffisamment important qu'il est plus favorable de former le carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , plus riche en carbone, que  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Il se pourrait qu'en élevant la température de recuit, le carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  en croissance atteint une certaine épaisseur pouvant retarder la diffusion du carbone du substrat vers la couche de revêtement. Il s'en suit alors une diminution de la quantité de C

fournis au front de réaction, ce qui serait plutôt favorable pour la formation de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  riche en Cr, mais en faible quantité non décelable par la technique DRX.

Il faut noter enfin que dans tous les cas, les transformations de phases donnent naissance à d'importantes distorsions du réseau, ce qui augmente la force motrice d'activation de glissement des dislocations et des déplacements des joints de grain.

In dépendamment de la température de déposition utilisée, les paramètres les plus influents sur l'adhérence substrat-couche mince sont les contrainte dans les couche mince, la contamination au niveau de l'interface, les liaisons chimiques entre la couche mince et le substrat, la rugosité du substrat, le prénettoyage chimique des substrats. A ce titre, le nettoyage par bombardement ionique des substrats est devenu la méthode efficace pour améliorer l'adhérence des couches minces, du fait qu'il permet l'élimination des couches superficielles contaminées des substrats. L'effet du bombardement ionique des substrats sur l'adhérence de couche minces a été analyse en détail par Kari Koski [103]. Un influence importante de ces différents paramètres sur cette propriété, le procédé le mieux approprié pour améliorer l'adhérence dépôt-substrat n'est définitivement pas clair.

L'adhérence d'une couche est déterminée par l'énergie de ces particules condensées sur la surface des substrats et par la pression du gaz dans l'enceinte de déposition. Ceci explique que les dépôts de revêtements Cr et de Ti obtenus par l'implantation ionique ou par pulvérisation sont nettement plus adhérents que ceux obtenus par évaporation [104]. Il est établir que la technique de déposition par PVD à faible pression produit des dépôts fortement adhésifs.

Dans notre cas, ce phénomène trouve en partie son explication probablement dans la quantité d'oxygène adsorbée sur la surface des substrats, qui pourrait détériorer par la suite l'adhérence des films de chrome sur le substrat en acier.

L'observation par l'AFM en 2d et 3d montre que la rugosité Rms des revêtements non traités et traités thermiquement varie entre 3 et 32 nm pour Cr et entre 5 et 34 nm pour Cr-N. Ces valeurs sont très cohérentes avec les observations MEB. Cette morphologie qui est considérée acceptable est supposée être une conséquence directe de l'effet du nettoyage du substrat par bombardement ionique avant la déposition des couches minces.

La nanodureté, mesurée dans notre travail par nanoindentation, croit avec l'élévation de la température de recuit jusqu'à une certaine valeur maximale puis elle décroît. Le maximum est atteint à 800°C (H= 24,77 GPa). L'augmentation de la nanodureté est attribuée à la formation et croissance de nitrure de chrome Cr<sub>2</sub>N et CrN (H de CrN mesurée par nanoindentation étant 19 et 20 GPa [105]). Cependant, la décroissance de Hv est associée à la diffusion du fer et à la formation du carbure de chrome, en particuliers, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>.

Dans son étude [61], P. Hones a rapporté que les films Cr<sub>2</sub>N sont plus durs que celle de CrN à cause du fait que, selon le même auteur, le composé Cr<sub>2</sub>N peut favorablement coexister avec le chrome qui cristallise aussi dans le même système cubique que Cr<sub>2</sub>N. Ceci induit donc des grains de taille réduite et, donc, des films plus denses.

Nos résultats, obtenus expérimentalement sont en bon accord avec les résultats des autres travaux antérieurs. Généralement, la dureté mesurée pour les dépôts de CrN se situe entre 17 et 30 GPa [106], Cependant, seuls Mayrhofer et al [108] ont obtenu des revêtements avec une dureté de 38 GPa, Le tableau IV.1 présente les valeurs de dureté déterminées par différent groupes de chercheurs.

**Tableau IV.1** dureté des revêtements du nitrure de chrome CrN

| <b>Dureté (GPa)</b> | <b>Auteurs</b>         |
|---------------------|------------------------|
| 25                  | Sato et al. (107)      |
| 17-20               | Gautier et al. (106)   |
| 29-38               | Mayrhofer et al. (108) |
| 29                  | Héau et al. (109)      |
| 21                  | Ortmann et al. (110)   |
| 20                  | Nouveau et al. (111)   |
| 22                  | Ducros. (112)          |

Les nitrures de chrome CrN et Cr<sub>2</sub>N sont les deux phases cristallisées du système binaire Cr-N. Dans les systèmes nitrurés, la phase Cr<sub>2</sub>N a certes suscité beaucoup d'intérêt pour des applications tribologiques, mais la phase CrN demeure le meilleur candidat compte tenu de sa forte dureté, sa tenue à l'usure, sa résistance à la corrosion et à l'oxydation et sa haute ténacité [4]. Bien que ce revêtement présente une dureté inférieure à la majorité des

revêtements durs, Rodriguez et al. [113] ont montré que, comparé à TiCN, TiN, ZrN et AlTiN, le nitrure CrN possède la vitesse d'usure la plus faible lors de tests effectués par avec une bille en acier (100Cr6). Par ailleurs, ces dernières années, la phase CrN attire de plus en plus l'attention des chercheurs pour ses applications pratiques contre l'usure et la corrosion des outils de coupe. On trouve aujourd'hui sur le marché des outils revêtus par le nitrure CrN [114].

A titre comparatif, le nitrure de bore BN a prouvé sa capacité à augmenter la durée de vie de certains composants exposés à des environnements corrosifs utilisés en industrie de polymères [115].

*Tableau I.6. Caractéristiques mécaniques de revêtements de carbures, nitrures et carbonitrures de chrome.*

|  | <b>Dureté</b>                    | <b>Module d'Young (GPa)</b> | <b>Méthode d'élaboration</b>             | <b>Références</b> |
|--|----------------------------------|-----------------------------|--|-------------------|
| <b>Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> amorphe</b><br><b>Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> cristallisé</b> | 1500 HV<br>2000 HV               | -                           | MOCVD<br>pression réduite                | [116]             |
| <b>CrN</b>   | 1900 HV                          | -                           | MOCVD<br>pression réduite                | [73]              |
| <b>Cr</b><br><b>CrN</b><br><b>Cr<sub>2</sub>N</b>  | 600 HV<br>1100 HV<br>1250 HV     | -                           | Pulvérisation RF<br>magnetron            | [117]             |
| <b>Cr-C-N</b>  | 13,5-23 GPa<br>(nanoindentation) | 170-320 GPa                 | Déposition<br>réactive par arc           | [71]              |
| <b>CrN</b>   | 19-20 GPa<br>(nanoindentation)   | 200-300 GPa                 | Pulvérisation<br>cathodique<br>magnetron | [105]             |

Les valeurs du module du Young E, mesurées par nanoindentation, sont en bon accord avec celle de la nanodureté. Il semble que ces valeurs dépendent de la taille des grains et de l'état microstructural des phases constituant le système CrN/XC100. E décroît quand la taille des grains augmente pour une phase donnée.

# *Conclusion Générale*

Cette étude nous a permis de mieux comprendre le comportement structural et mécanique des couches minces de chrome (Cr) d'épaisseur 1-1,42  $\mu\text{m}$  déposées sur des substrats en aciers XC100, non chauffés dans le domaine des températures 700 – 1000°C. Les couches minces de revêtement ont été obtenues par pulvérisation cathodique magnétron. Cette technique offre l'avantage de déposer une couche mince uniforme et homogène avec une bonne adhérence au substrat. L'étude a porté sur deux séries d'échantillons élaborés sans azote (série C) et en présence de gaz d'azote (15%  $\text{N}_2$ ) (séries CN) durant la pulvérisation de Cr. Dans les deux cas, l'analyse a montré que les films de revêtement obtenus sont amorphes avant le recuit thermique. La cristallisation et la formation de phases de carbures pour la série C, de nitrure, carbures et carbonitrides pour la série (C-N) ont été mises en évidence après des traitements thermiques sous atmosphère inerte  $\text{N}_2$ , dans l'intervalle de température variant entre 700°C et 1000°C pendant 45 minutes.

D'après les résultats obtenus, la phase  $\text{Fe}\alpha$  relative au substrat persiste jusqu' à 1000°C, en vertu de la présence du chrome qui est un élément alphagène élargissant le domaine  $\alpha$ .

Pour la série C, nous avons révélé la formation du carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  seulement entre 800 et 900°C. Etant l'élément diffusant le plus rapide par rapport à Cr, le carbone diffuse depuis le substrat contenant 1% atomique C vers la couche de Cr où il réagit avec ce dernier. L'augmentation de la température de recuit à 1000°C a conduit à l'apparition du carbure de chrome riche en carbone  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  et de l'alliage de carbure  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  attestant de l'activation thermique des atomes de fer à cette température. La séquence de formation des deux carbures est en accord avec les prédictions du diagramme de phases Cr-C. Cependant, la non formation de la phase  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  laisse supposer que la diffusion des atomes C est importante donnant lieu à une composition atomique de carbone supérieur à 29%. De plus, la consommation totale du revêtement Cr du départ a lieu à haute température (1000°C).

L'analyse des échantillons de la série CN a montré que le recuit effectué entre 700 et 800°C conduit à la formation des deux phases polycristallins de nitrures de chrome  $\text{Cr}_2\text{N}$  et  $\text{CrN}$  qui coexistent même après un traitement à 900°C. A cette température, les atomes de carbure de l'acier sont activés thermiquement pour diffuser et réagir en donnant lieu à l'apparition du carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  et au carbonitride  $\text{Cr}_3\text{N}_{0,4}\text{C}_{1,6}$ . L'accroissement de la diffusion des atomes C dans le film de revêtement à 1000°C

explique la disparition totale des deux nitrures de chrome au détriment de la croissance de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  et du carbonitride de chrome  $\text{Cr}_3\text{N}_{0,4}\text{C}_{1,6}$ . la microanalyse à mis en évidence une diminution progressive de l'intensité des signaux de chrome en fonction de la température de recuit, mais par contre une augmentation de l'intensité des signaux de carbone. Après les traitements thermiques, nous avons souligné l'apparition des signaux des éléments de la composition de substrat (fer et carbone). La présence de l'oxygène en quantité décelable dans quelques échantillons peut être liée en grande partie aux conditions de la déposition et des traitements thermiques. L'étude morphologique nous a montré l'effet des traitements thermiques sur la topographie des surfaces des échantillons, ainsi que l'effet du bombardement ionique des substrats avant la déposition des couches minces. L'observation par AFM en 2d et 3d a montré que la rugosité Rms des revêtements varie entre 3 et 32 nm pour Cr et varie entre 5 et 34 nm pour Cr-N. Ces valeurs sont très cohérentes avec les observations par MEB.

L'augmentation de la nanodureté est attribuée à la formation du nitrure de chrome  $\text{Cr}_2\text{N}$  et  $\text{CrN}$  qui sont plus durs. Cependant, sa décroissance est associée à la diffusion du fer et à la formation du carbures  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  et du carbonitride de chrome  $\text{Cr}_3\text{N}_{0,4}\text{C}_{1,6}$  qui sont moins durs que les nitrures de chrome  $\text{Cr}_2\text{N}$  et  $\text{CrN}$ .

La variation du module de Young est en bon accord avec celle de la nano-dureté.

# *Références*

- [1]. E.K. Storms, "*Refractory carbides*", Academic Press, New York, 1967.
- [2]. J.-E. Sundgren and H. TG. Hentsell, *J. Vac. Sci. Technol.*, A<sub>4</sub> (5), p.2259, 1986.
- [3]. B.C Schramma, H. Scheererbm H. Hochebm E Brosweitbm E. Qbeleqm C. Bergerbm *Tribological properties and dry machining characteristics of PVD-coated carbide inserts*, *Surface & Coatings Technology*, p.188-189, 2004.
- [4]. P. Hones, R. Sanjines, F. Levy, *Thin Solid Films*, 240, p. 332? 1998.
- [5]. R.A. Roy, K.F. Etzold et J.J. Cuomo, *Ferroelectric film synthesis, past and present: a select review*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 200, p.141-152, 1990.
- [6]. N. Staviski, V. Lyahovitskaya, J. Nair, I. Zon, R. Popovitz-Biro et al, *Substrate-free crystallization of distorted hexagonal barium titanate thin films*, *Appl. Phys. Lett.* 81 (22), p.4177-4179, 2002.
- [7]. M. Baatouche, *Etude structurale des interfaces d'une couche mince en YBaCu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> déposée sur différents substrats*, Thèse de magister, Université de Batna, 2005.
- [8]. J. Villain, A. Pinpinelli, *Physique de la croissance Cristalline*, Ed. Eyrolles, Paris, 1995.
- [9]. Ph. Lami et Y. Pauleau, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology*, 135, p.980, 1988.
- [10]]. B. Grolleau, *Le vide, les couches minces*, 204, 1980.
- [11]. T. Matsushima, thèse de doctorat, Université d'Osaka, Japon, p.49, 1991.
- [12]. J.L. Vossen et W. Kern, *Thin film processes*, Ed. Academic Press, NewYork , 1978.
- [13]. D. Bouchier, thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, p.122, 1985.
- [14]. J. Lu, Z. Ye, J.H. huang, L. Wang, B. Zhao, *Appl. Surf. Sci.*, 207, p.295, 2003.

- [15]. Y.M JIANG, *Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur*, thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 1992.
- [16]. H. Hervé, *Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une Post-décharge micro-onde*, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003.
- [17]. G. Huertas, *Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des micros batteries au lithium*, thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2006.
- [18]. J.A. M. Deoca-Valero, *Elaboration du carbure et nitrure de titane par des procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation de la microstructure*, thèse de doctorat, E.D.S.C –Université Bordeaux- France, 2002.
- [19]. V. Reymond, *Nouvelles couches minces et multicouches dérivées de BaTiO<sub>3</sub>. optimisation des propriétés diélectriques*, thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2004.
- [20]. P. Plantin, *Dépôts multicouche Fe/W sur substrat de Fe par pulvérisation magnétron D.C.* Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2006.
- [21]. S. Ido, M. Kashiwagi, M. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, p.445, 1999.
- [22]. L. Tomasini, *Les traitements de surface sous vide*, SOLLAC, Groupe Usinor, La Revue de Métallurgie – CIT, 2001.
- [23]. A.A. Voevodin and M.S. Donley, *Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review*, *Surf. Coat, Technol.*, 82, p.199 – 213, 1996.
- [24]. N. Sbai benchikh, *Couches minces nanostructurées de carbone dopées ou alliées: Elaboration par ablation laser femtoseconde et caractérisations.* Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2005.
- [25]. G. Aliprandi, "Materiaux réfractaires et céramiques technique", Ed. Septima, Paris 1996.
- [26]. M. Ruda, D. Farkas, *Scripta Materialia*, 46, p.349-355, 2002.

- [27]. L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, 1971.
- [28]. O. Eriksson, L. Nordstrom, J. Appl. Phys, 86, p.3758-3767, 1999.
- [29]. H.W. Hugossom, O. Eriksson, Phys. Rev.B, 63, p.1341, 2001.
- [30]. S.T. Oyama, *the chemistry of transition metal carbides and nitrides*, Chapman& Hall, New York, p.2, 1996.
- [31]. H.W. Hugossom, *A theoretical treatise on the Electronic Structure of designer Hard Materials*, thèse de doctorat, Uppsala University-Suède, 2001.
- [32]. B. O. Johansson, U. Helmersson and J.-E. Sundgren, J. Appl. Phys., 58,p.3112, 1985.
- [33]. R.Collonges, "La non stéchiométrie", Masson & Cie editeurs, Paris 1971.
- [34]. H. Holleck, J. Vac. Sci. Technol. A<sub>4</sub> P.2661-2669, 1986.
- [35]. D.A. Hardwich, *thin Solid Films*, 145, p.109, 1987
- [36]. B. Ghodbane, *Vieillissement de revêtement de carbure de tantale, sous forme de couches minces, à l'air et à la température ambiante*, thèse de magister, université de Batna, 2002.
- [37]. E. Pink, Ralf Eck, *Refractory metals and their alloys*, Materiels Science and Technology, vol.10, New-York, p.593, 1994.
- [38]. G. Maeder, J.L. Lebrun, J.M. Sprauel, *Détermination par Diffraction des Rayons X des Contraintes Internes: Aspects Macro et Microscopiques. Physique et Mécanique de la Mise en Forme des Métaux 2*, Ensam Paris, p.142-155, 1993.
- [39]. M. François, J.M. Sprauel, C.F. Déhan, M.R. James, F. Convert, J. Lu, J.L. Lebrun, V. Ji, R.W. Hendricks. *X-Ray Diffraction Method: Chapter 5 - Handbook of measurement of residual stresses*, Ed. Jian Lu, The Fairmont Press Inc. Lilburn, U.S.A, p.71-131, 1996.
- [40]. G. Abadias, Y.Y. Tse, *Determination of intrinsic stresses in textured and epitaxial TiN thin films deposited by dual ion beam sputtering*, Surface and Coatings Technology, 180-181, p.33-40, 2004.

- [41]. Laboratoire LM3/MET-X ENSAM, Paris, *Détermination des contraintes résiduelles par diffractions des rayons X*. Première Partie : Cas Général, 2000.
- [42]. G. Meader, *Les traitements de précontraintes des couches minces superficielles des matériaux métalliques*, collection ENSAM, Ed Communications actives, Paris, 61, 1985.
- [43]. G. Olivier, *Caractérisation par DRX de la microstructure d'alliages à base de nickel et à base de Titane forgés : prévision des propriétés mécaniques*, Thèse de doctorat, Ensam Paris, 2000.
- [44]. C.Harkati, *Elaboration et étude des propriétés structurales et mécaniques de revêtement durs de carbures de chrome*, thèse de Magister, Université de Constantine, 1998.
- [45]. WiKipédia. L'encyclopédie libre, <http://www.fr.wikipedia.org/wiki/chrome>.
- [46]. A. W. Weimer, *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*, Chapman & Hall, London, 1997.
- [47]. Sundgren, J. E. Sundgren, *thin solid films* 128, P. 21, 1985.
- [48]. O. Knotek, W. Bosch, M. Atzor, W. D. Munz, D. Hoffman, J. Goebel, *High temperatures-High Pressures* 18, p.435-442, 1986
- [49]. G. Bertrand, C. Savall, C. Meunier, *Surf. Coat. Technol* 96, p.323-329, 1997
- [50]. K. Kashwagi, K. Kobayashi, *J.Vac. Sci. Technol. A*4 (2). 1986.
- [51]. O.Knotek, A. Schrey, "Hard and Protective Materials" in *Handbook of Thin film Process Technology*, (1995)
- [52]. Y. Chiba, T. Omura, *J. Mater. Res*, Vol. 8, N° 5, 1993.
- [53]. E. Broszeit, C. Fridrich, G. Berg, *Surf. Coat. Technol* 115, p.9-16, 1999.
- [54]. J. Vertter, R. KNaup, H. Dwuletzki, E. Scneider, S. Vogler, *Surface and Coatings technology* 86-87, p739-747, 1996.
- [56]. J. Creus, H. Idrissi, H. Mazille, F. Sanchette, P. Jaquot, *surface Engineering* 14(5), p 432-436, 1998.

- [57]. Y. L. Su, S. H. Yao, Z. L. Leu, C. S. Wei, Wu. C. T, *Wear* 213, p.165-174,1997.
- [58]. R. R. Aharonov, B. F. Coll, R. P. Fontana, *Surf. Coat. Technol* 61, p. 223-226, 1993
- [59]. Y. G. Chang, R. K. Warsop, N. E. Farb, R. Parsons, *Surf. Coat. Technol* ,68-69, p.157-165, 1994
- [60]. W.D. Sprauel, *Thin Solid Films*, 107, p.141, 1983
- [61]. P. Hones, Thèse de doctorat n°2116, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2000.
- [62]. A. Hermann. Jehn, *Surface and Coatings Technology*, Volume 131, p.433-440, 2000.
- [63]. E.Lugscheider, K. Bobzin, S. T. Barwulf, T.H. Hornig, *Surface and Coatings Technology*, volumes 133-134, p540-547, 2000.
- [64]. M. Brizula et al, *Magnetron Sputtering of CrAlN coatings: Mechanical and tribological study*, 2005
- [65]. X. Whqo. Dingm X. T. Weng, *structural, mechanical and tribological properties of CrAlN coating deposited by reactive unbalanced magnetron Sputteringm Surfqce & Coqtngs Technology* 200, p.1372-1376, 2005.
- [66]. J.H.Winjngaard, Communication BALZER,  
<http://www.balzers.fr/docs/Pdf/Metz>
- [67]. a. Raveh, M. Weiss, M. Pinkas, D. Z. Rosen, G. Kimmel, *Surface and Coatings Technology*, Volume 114, p.269-27712, 1999.
- [68]. M. Cekada, M. Macek, D. Kek Merl, and P. Panjan, "*Properties of Cr(C,N) hard coatings deposited in Ar-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> plasma*", *Thin Solid Films* 433(1-2) 174-179. (2003)
- [69]. S.H. Yao and Y.L. Su, "*The tribological potential of CrN and Cr(C,N) deposited by multi-arc PVD process*", *Wear* 212 85-94. 1997.
- [70]. T. Polcar, L. Cvrcek, P. Siroky, and R. Novak, "*Tribological characteristics of CrCN coatings at elevated temperature*", *Vacuum* 80 113-116. 2005.

- [71]. J. Almer, M. Oden, and G. Hakansson, "*Microstructure, stress and mechanical properties of arc-evaporated Cr-C-N coatings*", *Thin Solid Films* 385(1-2) 190-197, 2001.
- [72]. B. Berini, Elaboration de couches minces de Sm Fe O<sub>3</sub> et La Ni O<sub>3</sub>, de structure perovskite par dépôt laser pulsé: *Etudes associées des transitions de phase à haute température par ellipsométrie spectroscopique in situ*, thèse de doctorat, Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines, 2007
- [73]. F. Schuster, F. Maury, J.F. Nowak, and C. Bernard, "*Characterization of chromium nitride and carbonitride coatings deposited at low temperature by OMCVD*", *Surface and Coatings Technology* 46 275-288. 1991.
- [74]. J. Almer, M. Oden, and G. Khakansson, "*Microstructure and thermal stability of arcevacaporated Cr-C-N coatings*", *Philosophical Magazine* 84(7) 611-630. 2004.
- [75]. D.K. Merl, P. Panjan, M. Cekada, and M. Macek, "*The corrosion behavior of Cr-(C,N) PVD hard coatings deposited on various substrates*", *Electrochimica Acta* 49(9-10) 1527-1533. 2004.
- [76]. R.Manory, *Surface Engineering*, Volume 3, p. 233-238, 1987.
- [77]. M. Okumiya, M. Griepentrog, *Surface and Coatings Technology*, Volume 112, p. 433-440, 1999.
- [78]. R. Gheriani, thèse de Magister Univ. Constantine, 1994.
- [79]. F.Maurice, L. meny, R tixier « *Microanalyse et Microscopie Électronique à Balayage* » Les Éditions de Physique d'Orsay-Paris, ISBN 2-902731-03-5, (1978)
- [80]. Y.BENLATRECHE « *Elaboration et caractérisation de revêtements durs par PVD en vue de leur application sur outils de coupe* » p23, 2007.
- [81]. W.C. Oliver and G.M. Pharr, *J. Mater. Res.*, 7, p.1564, 1992.
- [82]. B.Z Zhao., ReK Z. U., Yallisove S. M., Bilello J. C., *Thin Solid Films* xx, xxx-xxx, 2004.

- [83]. B. Balzers, site web [www. Balinit.balzers.com](http://www.Balinit.balzers.com), 2001.
- [84]. S-C. Lee, W. -Y. Ho, F. D. Lai, *Materials Chemistry and physics* 43 266-273, 1996.
- [85]. S. Hoshion, H. A Laitinen, G. B Hoflund, *J. electrochem. Soc*, 133, p.681, 1986.
- [86]. G. Cholvy, J. L. Derep, M. Gantoi, *Thin Solid Films*, 126, p. 51, 1985.
- [87]. K. Nakamura, K. Inagawa, K. Tsuruaka, S. Komiya, *Thin Solid Films*, 40, p.155, 1977.
- [88]. N. Marchale, E. Quesnel, Y. Pauleau, *J. Mater. Res*, 9, p.1820, 1994.
- [89]. F. Maury, S. Abisset, L. Pelletier, L. Lagarde, L. Gueroudji, C. Vahlas, A. Reynes, *Ann. Chim. Sci. Mat*, 23, p.681-693, 1999.
- [90]. J. Almer, M. Oden, L. Hultman, G. Hakansson, *Journal of Vacuum Science and Technology A*18, 121, 2000.

- [91]. E. V. Boricov, P. L. Gruzin, "Revetement de protection des métaux", N°2 (1976).
- [92]. R. A. Woff, H. W. Paxton, trans. Met. Soc. AIME, 233, P.1426, 1964.
- [93]. P. L. Gruzin, V. G. Kostagonov, P. A. Platonov, doklad. Accad. Sci. USSR, 100, 1955.
- [94]. A. W. Bowen, G. M. Leak, Met. Trans. 6, P. 1695, 1970.
- [95]. C. Chaussin et G. Hilly, "Métallurgie-tome 1", Ed. Dunod, Paris, 225, 1976.
- [96]. H. E. Hinterman, Tribol. Int., 13, P.26è, 1980.
- [97]. S. Koomia, S. Ono, N. Umezu and T. Narusawa, Thin Solid Films, 45, P.433, 1977.
- [98]. M. Detroye, F. Reniers, C Buess-Herman and J. Vereecken, appl. Surf. Sci., 120, P.85, 1995.
- [99]. G. Leclercq, M. Kamal, J. F. Lamonier, L. Feigenbaum, P. Masson And L. Leclercq, Appl. Catal., 121, P.169, 1995.
- [100]. R. Gheriani et R. Halimi, Sci. Technol., Univ. C<sup>ne</sup> ., 9, p. 19, 1998.
- [101]. T. Kacsich, K. -P. Lieb, *Thin Sold Films*, 235, P.4, 1994.
- [102]. T. Kacsich, K. -P. Lieb, A. Scahper, O. Schuite, J. Phys: Condens. Matter 10703, P. 8, 1996.
- [103]. K. Koshi, J. Holsa, *Surface and Coat. Technol.* 80, P. 195-199, 1996.
- [104]. P. A. Steinman, P. Leang, *L'essai d'adhérence par rayures applique aux revêtements metallurgiques minces et dur.* le vide, les couches minces 220, P. 87, 1984.
- [105]. J.-W. Lee, S.-K. Tien, Y.-C. Kuo, and C.-M. Chen, "*The mechanical properties evaluation of the CrN coatings deposited by the pulsed DC reactive magnetron sputtering*", Surface and Coatings echnology 200(10) (2006) 3330-3335.
- [106]. C. Gautier, J. Machet, *Thin Solid Films, Study the growth echanisms of chromium nitride films deposited by ARC evaporation*, 295, p. 43-52, 1997.
- [107]. T. Sato, M. Tada, Y.C. Hayang and H. Takey, thin Solid Films, *Physical vapour deposition of chromium and titanium nitrides by the hollow cathode discharge process*, 54, p. 61-65, 1978.

- [108]. P.H. Mayrhofer, G. Tischler, C. Mitterer, *Surface and coating technology, Microstructure and mechanical/ thermal properties of CrN coating by reactive unbalanced magnetron Sputtering*, 124-144, P.78-84, 2001.
- [109]. C. Héau, R.Y. Fillit, F. Vaux, F. Pascaretti, *Study of thermal stability of Some hard nitride coating deposited by reactive magnetron Sputtering*, *Surface and Coating technology* 120-121, p. 200-205,
- [110]. S. Ortmann, A. Savan, Y. Gerbig, H. Haefke, *In process structuring of CrN Coating, and its influence on friction in dry and lubricated sliding*, *Wear* 254, p.1099-1105, 2003.
- [111]. C. Nouveau, M.A. Djouadin, C Decés-Petit, P. Beer, M. Lambertin, *Influence of Cr<sub>x</sub>N<sub>x</sub> Coating deposited by magnetron Sputtering on tool service life in wood processing*, *Surface and coating technology*, 142-144, p. 94-101, 2001.
- [112]. C. Ducros, V. Benventb and F. Sanchette, *Deposition, characterization and machining performance of multilayer OVD Coating cemented carbide cutting tools*, *Surface and Coating Technology*, 163-164, p. 681-688, 2003.

- [113]. R. Rodríguez. J, García j. A, A. Medrano, M. Rrico, R. Sánchez, R. Martínez, C. Labrugère, M. Lahaye, A.Guette, 67(26), p .559, 2002.
- [114]. M. Uchida, N. Nihira, A. Mitsuo, K. toyoda, K. kubota , T. Aizawa, surface and coatings technology 627, p. 177-178 , 2004.
- [115]. L. Cunha, M. andritschky, L. Rebouta, R. Silva, Thin Solid Films 351, p.317, 1998.
- [116]. D. Oquab, "*Applications du procédé OM-CVD aux revêtements de céramiques suracier: dépôts basse température de carbure de chrome à partir de bis arènes chrome*", Thèse de doctorat de l'INPT – Toulouse, n° d'ordre 147, 1988
- [117]. M. Pakala and R.Y. Lin, "*Reactive sputter deposition of chromium nitride coatings*", Surface and Coatings Technology **81**, p. 233-239, 1996.

## دراسة تأثير الازوت و التلدين الحراري على الخواص الميكانيكية للشرايح الرقيقة لنتريد الكروم



قمنا في هذا العمل بدراسة تشكل النتريد، الكريبيد و الكربوننتريد للكروم بواسطة التفاعل بين شريحة رقيقة من الكروم و التي تم وضعها وفق تقنية الرش المهبطي المغناطيسي RF في قيم مختلفة لضغط الغاز المتشكل من الازوت والأرغون ( $Ar, N_2$ ) علي مساند من الفولاذ ذات الصيغة 100 XC (وفق AFNOR) تحتوي علي 1% د ربا من الكربون. بعد المعالجة الحرارية في المجال  $700-1000^{\circ}C$  في مدة زمنية تقدر ب 45 دقيقة يتشكل لنا الكريبيد و نتريد و الكربوننتريد الكروم. و اعتمد في تحديد مميزات و خواص الأطوار الناتجة علي التقنيات التجريبية التالية : انعراج الأشعة السينية (DRX)، المجهر الالكتروني (MEB)، التحليل ألمجهري X (EDX)، المجهر ذو القوة الدرية (AFM) وطريقة الغرز النانومتري لقياس الصلادة المجهرية و معامل يونغ.

و قد تم تلخيص أهم النتائج فيما يلي :

✚ تحليل العينات (C و C-N) بواسطة تقنية الأشعة السينية (DRX) قبل المعالجة تثبت انه تتكون من  $Fe\alpha$  الذي يبقى موجود حتي  $1000^{\circ}C$  وذلك لوجود الكروم الذي يصنف من العناصر  $alphagène$  لتحريضه علي استقرار الطور  $\alpha$ .

✚ التلدين الحراري بالنسبة للعينات (C-N) يؤدي إلي تشكل النتريد  $Cr_2N$  و  $CrN$  عند  $700$  و  $800^{\circ}C$  إلا أن التلدين الحراري عند  $900^{\circ}C$  يعزز تشكل الكربوننتريد  $Cr_3N_{0,4}$   $C_{1,6}$  أما عند رفع درجة حرارة التلدين إلي  $1000^{\circ}C$  يخفئ كليل النتريد بين  $Cr_2N$  و  $CrN$  ويتحول الي الكريبيد  $Cr_7C_3$  أما بالنسبة للعينات (C) أثبتت تقنية الأشعة السينية (DRX) تحول Cr الي الكريبيد  $Cr_7C_3$  عند  $800$  و  $900^{\circ}C$  الناتج عن انتشار الكربون في شريحة الكروم ثم يتحول جزئيا إلي كربيد ثلاثي  $(Cr, Fe)_7C_3$  عند  $1000^{\circ}C$  و يتشكل لنا الكريبيد الغني بالكربون  $Cr_3C_2$ .

✚ تحليل العينات بواسطة مجهر القوة الدرية (AFM) تبين أن الخشونة (Rms) محصورة بين 3 و 32 nm للعينات C و محصورة بين 5 و 34 nm بالنسبة للعينات (C-N) وهي توافق ما لوحظ بالنسبة MEB.

✚ ان الصلادة المجهرية المقاسة بطريقة الغرز النانومتري تزداد بزيادة درجة حرارة التلدين حتي تبلغ قيمتها العظمي عند  $800^{\circ}C$  ( $H=24,77$  GPa) وذلك لتشكيل النتريد بين  $Cr_2N$  و  $CrN$  تتناقص تبعا لانتشار الحديد و تشكل الكريبيد  $Cr_7C_3$  و الكربوننتريد  $Cr_3N_{0,4}$   $C_{1,6}$  و هذه الأطوار هي اقل صلادة مقارنة بالنتريدين  $Cr_2N$  و  $CrN$ .

✚ تغيير معامل يونغ E المقاس بطريقة الغرز النانومتري يتوافق بشكل جيد مع نتائج الصلادة النانومترية

**الكلمات المفتاحية:** شرايح رقيقة، الرش المهبطي المغناطيسي، الكريبيدات، النتريدات، الكربوننتريدات

الكروم.

**Study of the influence of nitrogen and heat treatment on properties of chromium nitride thin films**

## **Abstract**

In this present work we have studied the formation of chromium nitrides, carbides and carbonitrides by the reaction between chromium films, magnetron sputtered at different pressures of N<sub>2</sub> - Ar gas, and the carbon contained in the substrates. The substrates are XC100 steel (according to AFNOR norm) containing 1 at. % C. After heating between 700 and 1000°C during 45min, chromium carbides, nitrides and carbonitrides of are formed.

- ✚ The obtained samples are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray microanalysis and nano-indentation techniques. At 700 and 800°C we have observed the formation and growth of Cr<sub>2</sub>N and CrN nitride phases. The chromium Cr<sub>3</sub>N<sub>0,4</sub>C<sub>1,6</sub> carbonitride and Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> are carbide detected at 900°C. However, Cr<sub>2</sub>N and CrN nitrides disappear totally at 1000°C.
- ✚ For Cr coating, the deposited Cr film is amorphous and it transforms into Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> carbide in the temperature range 800 - 900°C. At temperature above 1000°C, the Fe atoms diffuse into the coating layer and then Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> carbide transforms partially into (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> ternary carbide, and in the same time the Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> phase is observed at 1000°C.
- ✚ The SEM and AFM observations have shown that the morphology of the surface samples depends on the heat treatment temperature. The roughness (Rms) of samples varies from 3 to 32 nm for Cr coating and from 5 to 34 nm for Cr-N coating.
- ✚ The nanohardness increases with increasing the annealing temperature and reaches a maximum of 25 GPa at 800°C. However, the hardness decrease is associated to the Fe atoms diffusion in the coating film and to the formation of chromium Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> carbides, and Cr<sub>3</sub>N<sub>0,4</sub>C<sub>1,6</sub> carbonitride. These three phases are less hard than the chromium Cr<sub>2</sub>N and CrN nitrides.
- ✚ The variation of the Young modulus is in concord with that of the nanohardness.

**Key words:** *Thin films, chromium, coating, magnetron sputtering, Carbides, nitrides, carbonitrides, nanoindentation.*

## Etude de l'influence de l'azote et du recuit thermique sur les propriétés de films minces de nitrure de chrome

### Résumé

Dans ce présent travail, nous avons étudié la formation des nitrures, carbures et carbonitrures de chrome par la réaction entre des couches micrométriques de chrome, déposées par pulvérisation cathodique magnétron, et l'azote (gaz  $N_2$  représentant 15% du mélange Ar- $N_2$  durant le dépôt) et le carbone contenu dans le substrat. Les substrats sont des aciers de type XC100 (norme AFNOR) contenant 1% d'atome de carbone. Après traitement thermique sous atmosphère dans l'intervalle  $700^\circ - 1000^\circ C$  durant 45min, des carbures, des nitrures et des carbonitrures de chrome se forment.

- ✚ Les différents échantillons obtenus sont caractérisés par les techniques DRX, MEB, EDS, AFM et nano-indentation. Pour les revêtements réalisés sous atmosphère partielle de  $N_2$ , Nous avons mis en évidence la formation et la croissance de deux phases de nitrures  $Cr_2N$  et  $CrN$  à  $700$  et  $800^\circ C$ . Par ailleurs, le carbonitrure de chrome  $Cr_3N_{0,4}C_{1,6}$  est détecté à  $900^\circ C$ , et en même temps il y a formation du carbure  $Cr_7C_3$ . A  $1000^\circ C$ , les deux nitrures disparaissent. Pour les revêtements Cr obtenus sans sous atmosphères d'azote, l'étude a montré que le film Cr transforme en carbure  $Cr_7C_3$  après recuit entre  $800$  et  $900^\circ C$ . A  $1000^\circ C$ , il y a formation du carbure  $Cr_3C_2$  riche en carbone et du carbure ternaire  $(Cr, Fe)_7C_3$ .
- ✚ L'observation par AFM en 2d et 3d montre que la rugosité  $R_{ms}$  des revêtements varie entre  $3$  et  $32$  nm pour Cr et varie entre  $5$  et  $34$  nm pour Cr-N. Ces valeurs sont très cohérentes avec les observations MEB.
- ✚ La nano-dureté, mesurée par nano-indentation croit avec l'élévation de la température jusqu'à son maximum à  $800^\circ C$  ( $H=24,8$  GPa). Cependant, sa décroissance est associée à la diffusion du fer et à la formation des carbures ( $Cr_7C_3$  et  $Cr_3C_2$ ) et du carbonitrure de chrome  $Cr_3N_{0,4}C_{1,6}$ . Ces trois dernières phases sont moins dures que les deux nitrures de chrome  $Cr_2N$  et  $CrN$ .
- ✚ La variation du module de Young est en bon accord avec celle de la nano-dureté,

**Mots Clés :** *Couche Mince, chrome, revêtement, pulvérisation cathodique RF, carbures, nitrures, carbonitrure, nanoindentation.*