

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DE CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :

Série :

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

Option : Métallurgie Structurale

Présentée

Par

Rachid GHERIANI

*****THEME*****

**INFLUENCE DE LA PROPORTION DE PHASES DANS LE
DOMAINE DE TEMPERATURES
(400°C–1000°C) SUR DES FILMS DE Ti ET DE Cr, DEPOSES
SUR DES SUBSTRATS EN ACIERS**

Soutenue le 14/ 05/ 2005

Devant le Jury :

Président :	R. HALIMI	Prof. Univ. Constantine. Algérie
Rapporteur:	R. BENSABA	Prof. Univ. Constantine. Algérie
Examineurs:	M. P. DELPLANCKE	Prof. Univ. ULB. Belgique
	OGLETREE	
	S. BOUDEBANE	M. C. Univ. Annaba. Algérie
	N. BENOUATTAS	M. C. Univ. Sétif. Algérie
	K. LATROUS	M. C. Univ. Constantine. Algérie

Table des matiers

Introduction	1
Chapitre I : Traitement superficielles des aciers et revêtements durs	3
Partie I : Traitements superficielles des aciers	3
I – Introduction	3
II - Traitements de transformation structurale	4
II. 1 - Microstructure des pièces cémentées	4
II. 2 - Profondeur de cémentation	4
II. 3 - Contraintes résiduelles	4
II. 4 - Propriétés et état mécanique des couches	4
II.5-Implantation ionique	5
II.6-Traitements de conversion	5
II.7-Grenaillage	5
III- Elaboration d'un revêtement extérieure de nature différente	7
III.1-Dépôts physique en phase vapeur (PVD)	7
III. 1. 1 - Caractéristiques des dépôts PVD	7
III. 1. 2 - Contraintes résiduelles	8
III. 2 - Dépôts chimique en phase vapeur (CVD)	10
III. 3 - Revêtement par projection thermique	10
III. 3. 1 - Caractéristiques des revêtements	10
III. 4 - Revêtements électrochimiques	11
Partie II : Revêtements durs	11
I - Paramètres de la dureté	11
I. 1 - La dureté et les forces interatomiques	11
I. 2 - La relation entre la microstructure et la dureté des revêtements	12
I. 3 - La taille des grains et la structure du joint de grain	12
I. 4 - Les paramètres de déposition	13
I. 5 - Structure métastables	14
I. 6 - Les impuretés	14
I. 7 - Les textures	16
II - Les revêtements durs	16
II. 1 - Propriétés des carbures et nitrures de métaux de transition	16
II. 2 - Structure des carbures et nitrures de métaux	16
II. 3 -Propriétés remarquables des carbures et nitrures	17
III - Les carbures	17
II. 1 - Les carbures de groupe IV	17
III. 2 - Les carbures de groupe V	19
III. 3 - Les carbures de groupe VI	21
III. 4 - Les autres carbures	21
IV - Les matériaux et les alliages	21
Chapitre II : Méthodes expérimentales	23
I. Introduction	23
II. La pulvérisation cathodique magnétron	24
III. Diffraction des rayons X (XRD)	25
IV. Spectroscopie d'électron Auger (AES)	29
IV. 1- Mécanisme de l'émission Auger	31
IV. 2- Analyse des couches minces par spectroscopie Auger	34

V. Le microscope électronique à balayage (MEB)	34
VI. Mesure de la microdureté	38
Chapitre III : Matériaux utilisés	
I. Considération dans la sélection revêtement/substrat	41
II. Diagramme d'équilibre Ti – C	41
II. 1 - Propriétés générales de TiC	42
II. 2 - Propriétés importantes	44
III. Diagramme d'équilibre Cr – C	44
Chapitre IV : Etude expérimentale et résultats obtenus	
I – Introduction	47
II – Matériaux et conditions expérimentales	47
II. 1 – Nuances étudiés	47
II. 2 - Préparation des échantillons	47
II. 2. 1 – Dépôt de la couche mince	47
II. 2. 1. 1 – Température de substrat	48
II. 3 - Traitement thermique	48
II. 4 - Mesure de l'épaisseur de la couche mince	51
III. La nuance XC210Cr12	51
III. 1 - Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	52
III. 1. 1 – Discussion	52
III. 2 - Analyse qualitative et semi-quantitative par microanalyse X	58
III. 2. 1- Analyse qualitative	59
III. 2. 2 - Analyse semi-quantitative	59
III. 3 - Analyse morphologique par microscope électronique à balayage	63
III. 3. 1 – Discussion	64
III. 4 - Analyse avec spectroscopie d'électron Auger	64
III. 4. 1 - Analyse des surfaces des échantillons après décapage ionique	66
III. 4. 2 – Discussion	71
III. 5 - Propriétés mécaniques	72
III. 5. 1- Mesure de la microdureté	73
III. 5. 2 – Discussion	73
IV. La nuance St60	78
IV. 1 – Analyse par diffraction des rayons x	78
IV. 2 – Analyse qualitative et semi-quantitative avec microanalyse x	78
IV. 2. 1 – Analyse qualitative	80
IV. 2. 2 – Analyse semi-qualitative	80
IV. 3 – Analyse morphologique avec microscope électronique à balayage	80
IV. 4 – Analyse par spectroscopie d'électron Auger	88
IV. 5 – Mesure de la microdureté	88
V. La nuance 100C6	93
V. 1 – Analyse par diffraction des rayons x	93
V.1 . 1 – Discussion	93
V. 2 – Analyse qualitative et semi-quantitative avec microanalyse x	95
V. 3 – Analyse morphologique avec microscope électronique à balayage	101
V. 4 – Analyse par spectroscopie d'électron Auger	101
V. 4. 1 - Discussion	101
V. 5 – Mesure de la microdureté	106
V. 5. 1 - Discussion	109
	109

Conclusion générale	112
Références	115

INTRODUCTION

La technologie des couches minces a connu un développement accéléré de leurs applications : Dans la micro-électronique, la protection contre l'oxydation et la corrosion, les outils de coupe, les cellules solaires, l'isolation thermique [1]. Les couches minces thermoélectriques sont utilisées dans plusieurs applications (comme des capteurs de flux de chaleur [2], les capteurs de radiation[3], les capteurs de pression [4], capteurs de puissance électrique[5], les thermocouples [6-8]). Cette vaste utilisation est due que les capteurs en couches minces donnent des nombreuses avantages par rapport aux capteurs massifs. Les capteurs en couches minces ont leur résolution excellente, une réponse rapide, et une erreur minimale des constituants contrôlés [9,10].

Les carbures, les nitrures et les carbonitrures des éléments de transition présentent des propriétés physico-chimiques exceptionnelles, leur conductivité, électrique, est voisine de celle des matériaux purs. Leur température de fusion est supérieure à 3000°K, ce qui permet de les classer parmi les matériaux réfractaires[11, 12]. A la température ambiante, ces composés ont une parfaite stabilité chimique et une grande résistance à la corrosion. Par ailleurs, leur dureté est parmi la plus élevée après celle du diamant. Cette propriété permet l'utilisation industrielle du carbure des éléments de transition comme revêtement pour les outils de coupe , en plus il est utilisé dans les applications nécessitant une bonne résistance à l'usure[13,14]. Quelques nitrures de ces éléments sont largement utilisés dans la technologie des semi-conducteurs comme barrière de diffusion[15-17], cette propriété est typiquement identique pour les cristaux covalentes[18]. Cependant la plupart de ces carbures présentent une structure de liaison ionique du type NaCl . Cette combinaison de propriétés a rendu ces carbures importants dans une large variété d'applications technologiques. Le poids léger de TiC l'a rendu particulièrement attirant dans les applications aérospatiales [19].

Il ressort de ces études que les films des carbures et des nitrures peuvent améliorer considérablement les caractéristiques des zones superficielles des matériaux par l'augmentation de la dureté, la réduction des frottements des pièces en contact, la protection contre la corrosion, etc.

Cependant, les couches de carbures sont moins étudiées relativement à celles des nitrures, et ce à cause du fait que les procédés de dépositions relatives, dans le cas des carbures sont plus complexes. Ce qui rend difficile l'obtention reproductible de ces films avec une haute qualité.

L'avantage principale d'obtention des couches minces durs avec la pulvérisation cathodique suivi des traitements thermiques relativement aux procédés de déposition avec introduction de gaz réactifs (CH_4 , N_2 , ...) dans l'enceinte réside dans la qualité de l'adhérence des couches au substrat. En effet, la faible adhésion du film à son support, l'inhomogénéité de la composition et la présence de gaz explosif (toxique) sont les principaux problèmes posés lors de la déposition directe de carbure ou de nitrure de métaux de transition par PVD ou CVD. Cependant dans la première méthode, l'interface n'existe pratiquement pas, vu l'interdiffusion des éléments du substrat dans le film vis-versa. On obtient ainsi, une quasi-continuité de la matière du substrat au revêtement et une adhérence très forte des couches au substrat.

Ce travail a pour objet d'élaborer et de caractériser des couches minces de carbures de titane et de chrome, par dépôt des couches de Ti et de Cr pur avec la méthode de pulvérisation cathodique, sur plusieurs substrats en acier de différents pourcentages massiques en carbone. Dans cette étude, les échantillons ont été recuit sous vide dans un intervalle de température compris entre

400°C et 1000°C. Il se forme donc des carbures de Ti et de Cr. On s'attend à une nette amélioration des caractéristiques mécaniques telles que la dureté et l'adhérence.

L'intérêt croissant de l'étude du comportement mécanique des couches minces de Ti et du Cr sur des aciers dans le domaine de températures 400-1000°C est dû en particulier, au fait que la dureté et l'adhérence obtenues dans ce domaine sont très importantes. En ce qui concerne, le dépôt du titane sur l'acier St60, la dureté obtenue dans le domaine intercritique est aussi importante que celle obtenue en phase austénitique. En effet, dans le domaine de température où existe une structure de l'acier St60 ($\alpha + \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$), l'évolution de la proportion des phases en présence conduit à une transformation de phase qui provoque une augmentation de la dureté.

L'étude que nous présentons contribue à une meilleure compréhension de l'influence des conditions opératoires (vide, température, temps, Pression) et de l'état initial sur le comportement mécanique et métallurgique des couches minces de Ti et Cr déposées sur des aciers St60, XC210Cr12 et 100C6 dans le domaine de températures 400-1000°C.

En plus d'une introduction et un conclusion, la thèse est constituée de quatre chapitres:

Le chapitre (I) est une étude d'une part des traitements superficiels des aciers, et d'autre part nous avons passé en revue les revêtements durs, ainsi que les matériaux utilisés pour leur fabrication, une attention particulière est réservée aux carbures.

Le Chapitre (II) est une analyse détaillée des méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation, qui s'avère nécessaire pour préciser les possibilités et les limites de ces méthodes expérimentales.

Le Chapitre (III) expose les matériaux utilisés comme substrat et ceux utilisés comme revêtements avec leurs propriétés principales.

Le chapitre (IV) présente les résultats obtenus sur les couches minces déposées sur les aciers St60, XC210Cr12 et 100C6. Dans la première partie, nous avons défini l'influence des nuances d'acier St60 et XC210Cr12 sur le comportement des couches minces de Ti. En effet, la distance entre particules de carbure et leur taille sont des paramètres décisifs qui affectent à la fois la germination et la croissance de l'austénite, transformation qui gouverne la dureté dans le domaine intercritique. Dans la seconde partie, nous étudions le dépôt des couches minces de Cr sur un acier 100C6, ne possédant pas à l'équilibre un domaine biphasé ($\alpha + \gamma$). L'acier 100C6 que nous avons choisi en raison de son utilisation dans l'industrie du roulement, devrait donc présenter un comportement très différent de celui observée sur les autre nuances.

L'interaction entre les couches minces et les substrats est étudiée par diffraction de rayons X (DRX), Microanalyse X, Spectroscopie d'électrons Auger (AES) et Microscopie électronique à balayage (MEB).

CHAPITRE I

Partie I : TRAITEMENTS SUPERFICIELS DES ACIERS

Les zones superficielles d'un matériau sont directement exposées aux agressions extérieures, à l'échelle microphysique : les défauts cristallins y sont en contact avec l'environnement. Les dislocations s'y déplacent plus librement et les domaines cristallins s'y déforment plus aisément qu'en pleine matière ; à l'échelle macroscopique, les zones de concentration de contrainte sont associées aux surfaces libres des pièces. Les sollicitations statiques ou cycliques de flexion ou de torsion génèrent des maxima de contrainte en surface. Le développement des traitements et revêtement de surface est un domaine prioritaire dans la mise en œuvre des matériaux, avec pour objectifs l'amélioration de la résistance à la corrosion chimique à basses et à hautes températures, de la résistance à l'usure, de la résistance à la fatigue.

Pour résoudre ces problèmes deux procédés de traitement de surface sont utilisés :

a) Modification des zones superficielles, d'épaisseur convenable de la pièce par modification de la microstructure initiale et / ou de la composition initiale, (traitements de transformation structurale, traitements thermochimiques, traitements chimiques, implantation ionique, et traitements mécaniques)

b) Élaboration d'un revêtement extérieur de nature différente de la pièce originale.

II - Traitements de transformation structurale

Pour améliorer les caractéristiques superficiels d'un acier contre l'usure, par l'augmentation de la dureté et contre la fatigue et la corrosion sous contrainte par la génération de contraintes résiduelles de compression, il faut que la couche superficielle subisse un traitement thermique conduisant à la formation d'une phase dure par transformation martensitique ou par précipitation :

- Traitement de durcissement superficiel par trempe
- Traitement de durcissement superficiel par trempe après cémentation par le carbone.
- Cémentation gazeuse à pression atmosphérique
- Traitement thermique après cémentation

II. 1 - Microstructure des pièces cémentées

Après trempe directe, les régions voisines de la surface sont constituées de martensite aciculaire et d'austénite résiduelle. La taille des plaquettes de martensite dépend de la taille des grains

d'austénite initial. Une double trempe permet d'obtenir des structures plus fines et très homogènes. A des distances croissantes vers l'intérieure, la teneur en carbone diminue, la fraction volumique d'austénite résiduelle diminue au profit de celle de la martensite.

II. 2 - Profondeur de cémentation

Une couche traitée est caractérisée par son profil de microdureté, mesuré sur l'échelle Vickers ou Knoop. Il permet de mesurer l'épaisseur efficace de la couche, appelée profondeur conventionnelle de cémentation. Elle est définie par la distance à la surface du point pour lequel la dureté a une valeur égale à 500 Hv, figure 1.

II. 3 - Contraintes résiduelles

L'existence d'un champ de contraintes résiduelles de compression dans les couches cémentées résulte de l'intervention simultanée, au cours de la trempe, de phénomènes thermiques et métallurgiques.

La contribution métallurgique est liée à la variation de la teneur en carbone à travers la couche à laquelle est associée une variation de la position du point M_s (fig. 2).

Le point M_s étant atteint d'abord à l'intérieur de la pièce, celui-ci se transforme en martensite en premier. L'augmentation de volume résultante est accommodée par déformation plastique des couches superficielles encore austénitiques et à température élevée. La transformation progresse de l'intérieur vers l'extérieur. Lorsque les régions proches de la surface se transforment, l'augmentation de volume a lieu alors que le cœur est déjà martensitique et à température relativement basse, donc beaucoup moins déformable. La région centrale, massive, impose ses dimensions à la zone superficielle et l'empêche de se dilater librement. En conséquence, les couches superficielles sont mises en compression et la zone centrale en traction pour satisfaire l'équilibre des forces.

II. 4 - Propriétés et état mécanique des couches

Les traitements de nitruration et de nitrocarburation forment des couches de diffusion de dureté élevée et améliorent la tenue en service des pièces fortement chargées, en particulier leur résistance à la fatigue. Le durcissement est dû à la mise en solution d'azote dans le $Fe\alpha$ et surtout

à la précipitation des nitrures et carbonitrures. La figure 3 donne le profile de microdureté Vickers d'une couche de diffusion. La profondeur de nitruration, z_n , est définie

conventionnellement par l'abscisse du point où la dureté est supérieure de 100 HV à celle du métal de base.

Les profondeurs de nitruration vont de 0.05 mm à 1 mm. Elles sont fonctions de la température, de la durée du traitement et de la teneur en azote.

II. 5 - Implantation ionique

L'implantation ionique permet d'introduire dans un matériau n'importe quel élément chimique ionisé. Les énergies cinétiques vont de 10^{16} à 10^{20} ions.m⁻².s⁻¹.

L'amélioration optimale des comportements au frottement et à l'usure nécessite des traitements superficiels affectant des couches d'extrême surface d'épaisseur de l'ordre du micromètre. Deux techniques sont utilisées :

- création d'alliages d'extrême surface par implantation ionique directe des éléments chimiques dans la pièce qui sert de cible à des ions fortement accélérés.
- Création d'alliages d'extrême surface par mélange avec substrat de couche prédéposées, sous l'action d'un faisceau d'ions de haute énergie.

La technique permet d'obtenir des couches adhérentes très dures, résistantes à l'usure, à faibles coefficients de frottement, et de tenue à la corrosion améliorée, a de multiples applications dans la fabrication des composants mécaniques et des outils. Le traitement est applicable, à température ambiante ou proche de l'ambiante, aux pièces finies, sans altération dimensionnelle et sans modification des propriétés de masse.

La plupart des aciers et certains alliages de Ti, de Ni, de Co, de Zr et de Be peuvent être implantés.

II. 6 - Traitements de conversion

Ils mettent en œuvre, entre une substance d'apport et le substrat, une réaction permettant de former une couche de conversion protectrice. L'oxydation anodique, la sulfuration, la phosphatation sont des exemples courants.

II. 7 - Grenailage

Le grenailage est un traitement mécanique qui consiste à soumettre la surface d'une pièce à un bombardement contrôlé de particules sphériques d'acier, de céramique ou de verre, propulsées à grande vitesse. Chaque particule imprime dans le matériau une région de déformation plastique plus ou moins profonde selon la nature du matériau et l'énergie cinétique de la particule.

L'opération est terminée lorsque la surface est entièrement recouverte par un réseau d'empreintes suffisamment dense.

La génération de contraintes résiduelles de compression dans cette opération est due que les couches superficielles subi un étirement plastique par effet de martelage sous l'impact répété des billes. Cet effet est très important pour un substrat ductile et des particules dures. Il donne naissance à un profil de contraintes résiduelles présentant un maximum de compression en surface.

Les contraintes résiduelles de compression retardent l'amorçage, et surtout les premiers stades de propagation des fissures superficielles. La dureté des couches grenillées étant peu élevée, elles ne procurent pas d'amélioration de la résistance à l'usure. Le grenillage de précontrainte est utilisé pour améliorer la tenue en fatigue de pièces soumises à des sollicitations cycliques de flexion ou de torsion.

III- Élaboration d'un revêtement extérieure de nature différente

III. 1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les espèces à déposer sont obtenues par voie physique soit par :

- Évaporation thermique sous vide d'une matière solide dont la vapeur se condense sur le substrat.
- Pulvérisation cathodique sous vide du matériau de la source bombardée par les ions positifs d'un plasma de gaz rare comme l'argon, les atomes arrachés à la source se condensant ensuite sur le substrat, figure 4.
- Dépôt ionique : l'espèce à déposer est obtenue par évaporation thermique sous vide se condense sur le substrat dans un plasma de gaz rare (Ar), ce qui améliore les qualités du dépôt comme l'adhérence.

III. 1. 1- Caractéristiques des dépôts PVD

Les procédés PVD permettent de déposer des matériaux, des alliages, des composés réfractaires, des polymères sur une très grande variété de substrats. Dans le cas des métaux ou des alliages métalliques, on utilise une ou plusieurs sources métalliques. Dans le cas de composés complexe, on introduit dans la chambre des gaz comme l'oxygène, l'azote, le méthane pour déposer des

nitrides, des oxydes, des carbures (TiN, Al₂O₃, TiC). Un exemple est fourni par le revêtement d'outils de coupe ou de formage. La dureté maximale de TiN déposé atteint 2500HV.

La microstructure des dépôts PVD dépend de la température du substrat, de l'énergie des atomes incidents et éventuellement de la pression du gaz de pulvérisation. L'augmentation de la mobilité des atomes avec la température provoque le passage d'une morphologie colonnaire très poreuse, de rugosité élevée, à une morphologie colonnaire compacte, de rugosité faible, et enfin à des structures équiaxes.

Les matériaux déposés par les procédés PVD ont des caractéristiques différentes de celles des matériaux conventionnels. Ils présentent de hauts niveaux de contraintes résiduelles, de fortes densités de défauts, des tailles de grain extrêmement faibles, des phases métastables, des impuretés et des porosités. L'adhérence de la couche dépend de l'état de contraintes résiduelles et de la nature de l'interface.

III. 1. 2- Contraintes résiduelles

Elles ont une double origine : contraintes de dilatation différentielle dues à la différence de coefficient de contraction entre le revêtement et le substrat au cours du refroidissement, et les contraintes de dépôt dues aux divers types de défauts apparaissent au cours de la formation du dépôt tels que lacunes, interstitiels, dislocations, porosités.

Par l'effet de grenailage atomique, le bombardement par des ions de haute énergie conduit à des contraintes de compression.

Les dépôts PVD par évaporation présentent des contraintes résiduelles de traction, l'énergie cinétique des atomes thermiques étant insuffisante pour bénéficier de l'effet de grenailage.

Les dépôts de PVD par pulvérisation présentent une transition entre un état de contrainte résiduelle de traction et un état de contrainte résiduelle de compression lorsqu'on augmente la densité de courant de pulvérisation et que la pression du gaz de travail diminue.

Des contraintes trop élevées conduisent à la fissuration du dépôt ou à une perte d'adhérence. Le détachement de la couche est d'autant plus probable que l'épaisseur est importante. Pour les épaisseurs supérieures à 1 μm , il faut diminuer les contraintes pour améliorer la liaison interfaciale. Le nettoyage préalable de la surface par décapage ionique est primordial.

III. 2- Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

La substance à déposer se forme directement sur la surface du substrat ou à son voisinage immédiat par réaction entre deux ou plusieurs espèces gazeuses introduites dans le réacteur. Le substrat doit être maintenu à température élevée pour activer thermiquement la réaction.

Comme un exemple les réactions suivantes permettent de déposer du carbure de titane, du nitrure de bore.



La nécessité de maintenir le substrat à température élevée constitue un condition désavantage des procédés CVD, sous leur forme classique, par rapport aux techniques PVD. Si le substrat est une céramique, il peut supporter des températures élevées sans dégradation de ses propriétés. Si le substrat est un acier à outils, il subi une dégradation de ses propriétés et devra être retraité pour restaurer sa dureté et sa ténacité initiales.

III. 3- Revêtement par projection thermique

Dans ce groupe de procédés, des particules finement divisées d'un matériau, métallique ou non, à l'état fondu, sont projetées à grande vitesse par un jet de gaz sur un substrat convenablement préparé.

III. 3. 1- Caractéristiques des revêtements

Dans tous ces procédés, les particules fondues s'écrasent à grande vitesse sur la pièce en donnant des plaquettes minces qui s'adaptent à la géométrie de la surface sous-jacente en s'engrenant les unes aux autres pour former après refroidissement une couche stratifiée. Les dépôts obtenus présentent un certain nombre de défauts : particules non fondues ou oxydées, cavités ou pores. La préparation de surface est un des paramètres critiques conditionnant l'adhérence du revêtement. Elle comprend au minimum un nettoyage chimique et un sablage.

La qualité du dépôt dépend du procédé utilisé. Il semble que les procédés à combustion à grande vitesse donnent des revêtements de porosité, de teneur en oxydes et de contraintes résiduelles plus faibles que les procédés utilisant le plasma tout en assurant une meilleure adhérence. L'épaisseur des dépôts va de quelques fractions de millimètre à plus de 25 mm sur des pièces de dimensions et de géométrie très diverses.

Les applications de cette technique sont : l'amélioration de la résistance à l'usure, à l'oxydation et à la corrosion ; l'installation de barrières thermiques, les revêtements destinés à améliorer la résistance à la corrosion humide sont essentiellement le zinc, l'aluminium et leurs alliages, les aciers inoxydables austénitiques, les revêtements destinés à améliorer la résistance à l'usure par abrasion, adhésion, comprennent un grand nombre de métaux et d'alliages renforcés ou non par des particules dures, des céramiques, des carbures (carbure de chrome ou de tungstène).

III. 4- Revêtements électrochimiques

Les procédés électrochimiques produisent des revêtements à partir d'un électrolyte aqueux ou organique ou d'un électrolyte fondu. Le fait qu'on puisse, dans de nombreux cas, conduire le traitement à température ambiante et à la pression atmosphérique rend ces méthodes attractives.

Les dépôts les plus fréquents sont des métaux purs, des alliages métalliques.

Les dépôts électrochimiques sont effectués dans une cellule d'électrolyse, la pièce à traiter constituant la cathode au contact de laquelle a lieu une réduction.

La morphologie des dépôts électrochimiques dépend de la surtension, donc de la densité de courant et de la microgéométrie de la surface du substrat

Les revêtements électrochimiques les plus simples sont constitués d'une seule couche d'un métal pur. Pratiquement, tous les éléments métalliques peuvent être déposés : Al, Ag, Au...[20].

Partie II : REVÊTEMENTS DURS

I. Paramètres de la dureté

I. 1- La dureté et les forces interatomiques

Les matériaux ayant une haute dureté caractéristique, généralement sont caractérisés par une haute énergie de liaison, faibles longueur de liaison, et une haute degré de liaison de valence [21]. Le diamant est le plus dur matériau connu, a purement une liaison de valence . Cependant, dans le cas de nitrure de bore cubique (c-BN), qui est le deuxième matériau dans la dureté, la liaison de valence est prédominante, avec une faible contribution de liaison ionique [22].

La dureté intrinsèque d'un matériau est définie par le degré de contribution des liaisons ionique ou métallique relativement à celle de la liaison de valence. Ceci peut être expliqué par le cas des trois composés TiC, TiN, et TiO qui ont la même structure cristalline (B1-NaCl) et des paramètres de réseau similaires [23], mais le degré de covalence diminue quand l'élément non métallique change de C à N à O. Par conséquent la dureté décroît de 3000 Kg/mm² pour TiC à 2000 Kg/mm² pour TiN et à ~1000Kg/mm² pour TiO [24].

La diminution de contribution de liaison de valence, ce n'est pas la seule cause dans la diminution de la dureté, mais aussi le nombre d'électrons de valence des éléments d'insertion carbone, nitrogène, oxygène qui croît respectivement, par conséquent la densité des orbitales occupées dans les antibandes croît aussi, qui a leur influence sur la valeur de la dureté. En plus l'énergie de

cohésion [25], l'enthalpie de formation [26], l'énergie de surface [27], l'entropie de vibration [28] ont leurs influence sur la dureté.

I. 2- La relation entre la microstructure et la dureté des revêtements

Les forces interatomiques ne sont pas la seule importante paramètre dans l'identification de la dureté, mais aussi la structure des dislocations et leurs interaction avec les autres caractéristiques microstructurales. La microstructure des couches minces est contrôlée par les paramètres de déposition, comme la température de substrat et les particules énergétiques de bombardement. Pour les multicouches, la microstructure dépend aussi d'une façon critique de la composition des films qui peut être affecter par la géométrie de la chambre de déposition et les vitesses des flux des gaz.

I. 3- La taille des grains et la structure du joint de grain

La plus importante caractéristique observée dans la microstructure des films minces est la faible taille des grains ($< 1 \mu\text{m}$). La taille des grains est souvent inférieure à 100 nm et dans certains cas, elle est assez petite de 5 à 10 nm pour les composées réfractaires, puisque ils sont habituellement déposés à des températures des substrats T_s très faibles par rapport à leur température de fusion T_f . Dans les films minces de métaux ou d'alliage, les grains fines provoquent un durcissement du matériau, suivant la relation de Hall-Petch [29,30]

$$\mathbf{H = H_0 + Kd^{-1/2}}$$

H : La dureté.

H_0 : La dureté intrinsèque pour un monocristal.

d : La taille de grain.

K : Une constante de matériau.

La relation montre clairement la proportionnalité inverse entre la taille des grains et la dureté. Des études trouvent que la relation de Hall-Petch est valide pour les films monophasés de taille de grain inférieure à 20 nm [31-33].

Pour les composés réfractaires monophasés, la dureté superficielle est légèrement supérieure à celle de volume, comme exemple la dureté des films TiN stoechiométriques est de l'ordre de 2000 à 3000 Kg/mm², cependant la valeur massive mesurée pour un échantillon polycristallin est de l'ordre de 2000 Kg/mm² [27].

Both Hibbs et leur collaborateurs [34], et Jacobsson, Nimmagadda, et Bunshah [35] trouvent que la dureté des films de TiN décroît avec la concentrations des vides dans les joints des grains. Les matériaux avec des grains fins et faibles joints des grains contenant des vides sont facilement à déformer. La porosité et les microfissures, dans les composées réfractaires abaissent considérablement la dureté [27].

I. 4- Les paramètres de déposition

Les paramètres de déposition, tel que, la vitesse de déposition, la pression, et le bombardement ionique, peuvent entraîner des changements considérables dans la microstructure, spécialement les grandes vitesses et les hautes pressions peuvent donner des structures ouvertes avec faibles joints des grains, résultant des faibles duretés dans les composées réfractaires.

La figure 5 présente la variation de la dureté avec la température de substrat pour des revêtements réfractaires. D'après les études de Münz et Hessberger [36] sur des revêtements de TiN déposés par pulvérisation cathodique, trouvent que la dureté croît de 1300 Kg/mm² à 3500 Kg/mm² en changeant la température de substrat de 100 à 600°C.

Hibbs et leur collaborateurs[34], observent même résultat pour les revêtements de TiN déposés avec pulvérisation cathodique sur des substrats d'acier inoxydable. Dans ce cas la taille des grains déterminée par diffraction des rayons x croît de 300 à 600 nm suivant l'augmentation de la température de substrat de 200 à 650°C. Raghuram et Bunshah [37], montrent que pour les films de TiC la dureté et la taille des grains croît rapidement aux températures de substrats au dessus de 700°C (0.3 de température de fusion de TiC). Pour les films de TiB₂ préparés par CVD, Pierson et Mullendore [38, 39], remarquent une augmentation de la dureté de 2900 Kg/mm² avec une taille des grains égale 6 nm à 3200 Kg/mm² avec une taille des grains égale à 29 nm suivant l'augmentation de la température de substrat de 600 à 900°C. Des comportements similaires sont aussi observés pour les films de TiB₂ déposés par évaporation directe [40] et pour TaB₂ déposé par CVD [41].

L'argument le plus communément utilisé pour expliquer l'accroissement de la dureté avec la température de substrat pour les composées réfractaires qui possèdent généralement une incomplète homogénéité structurale et une certaine déviation de la stœchiométrie, est la réduction de défauts de structure. En plus l'élévation de la température de substrat active le processus de diffusion, après l'agitation thermique les atomes atteignent leurs positions d'équilibre dans le réseau cristallin

I. 5 - Structures métastables

Les phases métastables et les positions métastables des atomes sont souvent observés dans les couches minces réfractaires. Comme exemple la formation des structures polyphasés tel que $Ti + Ti_2N + TiN$ [42] ou les solutions solides supersaturés $Hf + Hf_3N_2 + Hf_3N_4 + HfN$ [43, 44] et l'incorporation de C ou N dans les positions interstitielles dans les carbures [45, 46] et les nitrures [47, 48]. Dans tous ces cas, il est résulte une large distorsion du réseau. La génération des atomes incorporés dans des sites interstitielles provoquant des structures métastables est causée par les conditions de déposition , surtout les basses températures, hautes vitesses de déposition, et le bombardement intense des particules énergétiques, ces conditions sont souvent trouvés dans la méthode de de déposition PVD, cependant dans le cas de la méthode CVD, Généralement est réalisée dans des conditions proche de l'équilibre thermodynamique.

6 - Les impuretés .

Les impuretés ont un important rôle dans la détermination des propriétés des revêtements, en effet la plus part des revêtements de la production commerciale sont déposés sous vide moyen, qui implique l'incorporation des atomes de gaz résiduel dans les films. Il a été trouvé que les impuretés affectent considérablement les propriétés mécaniques des composés réfractaires, comme exemple, moins de 1 % at. de bore dans TiC change leur propriétés structurales [49]. Les atomes d'impureté tel que le carbone, le nitrogène et l'oxygène de gaz résiduel, s'incorpore dans les sites substitutionnelle et interstitiels du réseau de matériau et dans les joints des grains. Hoffman et Thornton ont démontré le rôle d'incorporation des gaz rares dans la génération des contraintes compressives dans les films métalliques [50, 51]. Pan et Grenne [52] ont remarqué la possibilité d'incorporation jusqu'à 1.5 at. % d'argon dans les films de TiC

méthode de déposition PVD, cependant dans le cas de la méthode CVD, généralement est

I. 7 - Les textures

Généralement les films déposés par les techniques de PVD ou CVD croissent suivant des orientations préférentielles. Les plans les plus dense croissent parallèlement aux surfaces de substrat. Ces textures sont fortement dépends des paramètres de déposition ou de croissance, en plus d'influence de la vitesse de croissance, pression de gaz et de la structure de la surface de substrat. La température de substrat est probablement le plus important paramètre. Les changements dans le texture des films peuvent résulter des variations dans les valeurs de la dureté spécialement dans les composés réfractaires.

La mono-cristal hexagonal α -SiC à une dureté égale à 2500 Kg/mm² suivant le plan (0001) et 3000 Kg/mm² pour le plan (1100) [53]. Tandis que pour le carbure WC la dureté est 2100 Kg/mm² suivant le plan (0001), cependant elle est 1060 Kg/mm² sur le plan (1101) [54].

II - Les revêtements durs

II. 1 - Propriétés des carbures et nitrures de métaux de transition

Les propriétés physiques des matériaux (énergie de liaison, densité, dureté..) sont, généralement, basées sur la nature des liaisons interatomiques. Les carbures et les nitrures de métaux de transition forment une classe unique de composés. En effet, suivant la nature de leurs liaisons, ils sont classés entre les composés métalliques et les composés covalents, et leur structure électronique ressemble à celle de certains catalyseurs.

Ces composés ont déjà fait l'objet de très nombreuses études pour leur comportement tout à fait remarquable [55]. A cause de leur grande dureté et durabilité, ils ont été traditionnellement utilisés, par exemple dans les têtes de missiles et dans les têtes de forages.

II. 2 - Structure des carbures et nitrures de métaux

Les structures des composés interstitiels peuvent être décrites par la règle de Hägg, qui dit que la structure dépend du rapport du rayon du non-métal à celui du métal. Si r est inférieur à 0.59, les métaux de transition forment leur structure habituelle (cubique à faces centrées(cfc), hexagonale compacte(hcp), ou hexagonale simple (hex), dont les atomes de non-métal sont placés dans les sites interstitiels(octaédriques ou cubiques prismatiques). Quand le rapport est supérieur à 0.59, le réseau métallique original subit une distorsion pour permettre l'introduction des atomes non-métalliques, et pour préserver les interactions métal-métal. Bien que la règle de Hägg donne une explication géométrique simple de la formation des structures communes, les structures cristallines des carbures et nitrures sont aussi dépendantes des propriétés électroniques. Ainsi, selon la théorie de Engel-Brewer, la structure (du métal ou du composé) dépend du nombre d'électrons par atome (e/a). Pour des valeurs de e/a comprise entre 1 et 1.5, la structure cubique centrée est observée ; pour e/a compris entre 1.7 et 2.1, la structure est hexagonale compacte ; et à e/a comprise entre 2.5 et 3, la structure est cubique à face centrées . L'introduction de carbone ou d'azote dans un réseau métallique, induit une augmentation moyenne du nombre d'électrons par atome. Comme exemple le tungstène métallique est cubique centré, le carbure de tungstène est hexagonal et le nitrure de tungstène a une structure cubique à faces centrées.

II. 3- Propriétés remarquables des carbures et nitrures

Les liaisons dans un carbure ou un nitrure peuvent être deux types, métal-métal, métal-non-métal. Si la liaison entre les atomes métalliques présente toutes les caractéristiques des liaisons métalliques classiques (conductivité électrique et thermique, liaison non dirigée), la liaison métal-non métal ressemble à une liaison covalente, entraînant la dureté et la non-conductivité. Notons que la différence d'électronégativité, même faible, induit un certain pourcentage de caractère ionique dans les liaisons. Les propriétés induites par ces liaisons particulières conduisent à combiner les avantages des métaux et des composés covalents. Par exemple, les carbures seront conducteurs de l'électricité et de la chaleur, comme les métaux, mais seront durs et auront un point de fusion élevé, comme les covalents.

III - Les carbures

Les carbures des métaux de transition de groupe IV (TiC, ZrC, HfC) sont les plus communément utilisés. Par ailleurs plusieurs études et recherches ont été réalisées sur les carbures des métaux de groupe V (VC, NbC, et TaC) et de groupe VI (Cr-C, Mo-C, et W-C). Tous les carbures monophasés des groupes IV et V ont la structure B1-NaCl, tandis que les carbures de groupe VI ont des structures plus complexes [27]. Généralement les carbures sont plus durs que les nitrures, ceci est dû à la forte contribution de la liaison de valence. Cette dernière est confirmée dans l'étude de TiC et TiN [56].

III. 1- Les carbures de groupe IV

Le carbure de TiC déposé par CVD ou PVD est le plus étudié. Leur application comme revêtement déposé par CVD, est en 1950 [57], mais il n'a été appliqué dans le domaine de protection contre l'usure qu'en 1960 [58, 59]. Dans la méthode CVD de déposition, le carbone est fourni par le méthane pour la réaction $TiCl_4 + CH_4 \rightarrow TiC + 4HCl$, mais dans le cas des substrats contenant du carbone, la plus part de quantité nécessaire de cet élément dans la réaction sera aussi fournie par le substrat, ceci résulte de la formation d'une zone fragile entre le revêtement et le substrat.

Vourinen et Horswell [60, 61], ont réalisé en détail une étude structurale sur les films de TiC par l'utilisation de microscope électronique à transmission TEM, ils ont trouvé que la microstructure varie avec l'épaisseur. Pour les films de 6 µm d'épaisseur les deux premiers microns sont composés de petites grains équiaxiaux avec des diamètres allant de 10 à 100 nm, dans la partie interne les grains sont plus gros avec des joints de grains bien définis.

Généralement les films de TiC déposés par CVD, croissent suivant des orientations préférentielles. Lee et Chun [62] ont observé un changement de (111) à une façon aléatoire puis à (110) quand la température de substrat varie de 1000, 1050 à 1100°C. Pour les mêmes films la dureté maximale est de l'ordre de 2800 à 3000 Kg/mm² à la température de déposition 1050°C. Cho et Chun [63] ont montré que la dureté aussi dépend de la vitesse de flux de CH₄, en dessous d'une valeur de la vitesse de flux dite critique la croissance est principalement contrôlée par une réaction hétérogène, tandis que au-dessus de cette valeur la croissance est contrôlée par une réaction homogène, qui résulte des films poreux avec des faibles duretés.

Les films de carbure de titane TiC déposés par la méthode PVD sont extensivement étudiés. En particulier, Bunshah avec ses collaborateurs [64] ont réalisé des études sur la structure et les propriétés des films de TiC déposés par deux méthodes l'évaporation réactive activée (ARE) et l'évaporation directe des cibles compactes de TiC. Ainsi, des autres techniques telles que la pulvérisation sont utilisées pour la préparation des films de TiC [65, 66]. Comme dans le cas de TiN et autres nitrures les valeurs rapportées de la dureté de TiC sont trop dispersées, varient de moins de 1000 à plus de 5000 Kg/mm², mais la croissance des carbures est plus compliquée par rapport aux nitrures spécialement pour les ratios atomiques C.%at/M.%at.>1. La taille des grains des films TiC près d'une structure stoechiométrique, comme le cas des nitrures, sont relativement petites (< 100 nm) pour les températures au-dessous 600°C, mais pour les hautes températures, ils croissent rapidement. A 1000°C la taille des grains est de l'ordre de 4µm [67].

Les films de TiC sont caractérisés par des hautes densités de défauts résultants des contraintes intrinsèques de nature compressives des valeurs varient de 10⁷ à 10⁹ Pa [68, 69].

Les films des carbures de Zirconium (ZrC), sont moins étudiés que TiC, ils sont proposés comme revêtements de protection en vue de diminuer l'usure, ce carbure présente une bonne stabilité même à des températures supérieures à 1500°C.

Raghuram et Bunshah [37], ont trouvé que les films de ZrC et HfC déposés par ARE ont une dureté proche des valeurs massives (1600-2800Kg/mm²), La dureté augmente avec le ratio entre la pression d'acétylène et la vitesse de déposition, donc avec l'augmentation de carbone dans les films. Pour des très hautes pressions d'acétylène la dureté des films de HfC est plus de 3850 Kg/mm². Pour les films de ZrC déposés par évaporation directe d'une cible de ZrC. Bunshah et ses collaborateurs ont trouvés des valeurs moins importantes que les valeurs massives varient entre 1000 et 2100 Kg/mm² qui dépend des paramètres de déposition.

III. 2 - Les carbures de groupe V

Malgré qu'ils ont des propriétés similaires à ceux des carbures de groupe IV, les carbures VC, NbC, et TaC utilisés comme revêtement protectives contre l'usure sont moins étudiés, cependant les films de NbC sont plus étudiés à cause de leurs haute température de transition à des supraconducteurs.

Le carbure de vanadium a été déposé par CVD sur des substrats en aciers. Horvath et Perry ont montré que des structures denses équiaxiales peuvent se former avec une dureté de 2600 Kg/mm². Si la concentration en carbone dans le substrat dépasse 1.4 % en masse une couche intermédiaire de cémentite se forme entre le film et le substrat [70].

Le carbure de tungstène WC maintient sa dureté à hautes températures, il est le composé majeur des carbures de cémentation, il a été aussi étudié sous forme de couche mince, comme monocarbure WC ainsi que W₃C et W₂C [71, 72]. Des films minces des composites de WC-Co ont été aussi déposés [73,74]. Il est établi que la présence de Co dans le système W-C est essentielle pour réduire le frottement et l'usure [74].

La croissance des couches de WC est un processus complexe, la structure et la composition sont critiquement dépends des paramètres de processus. Srivastavu et al [72] ont montré que les films de carbure de tungstène déposés sur des substrats à 200°C sont multi-phasés (contenant le mono- le di-, et le tricarbure), tandis que dans l'intervalle de températures 400-500°C les couches sont monophasées (elles contiennent WC).

Dans le système Cr-C, il existe trois phases des carbures : le carbure du type Cr₂₃C₆, avec une structure cubique à faces centrées complexe ; le carbure Cr₇C₃ d'une structure hexagonale, et enfin le carbure Cr₃C₂ d'une structure orthorhombique. Des revêtements des

Tableau. 1. Rapport du rayon de l'atome de carbone au rayon atomique du métal de transition

Métal	Ti	V	Cr	Zr	Nb	Mo	Hf	Ta	W
Rapport	0.526	0.576	0.609	0.483	0.530	0.556	0.486	0.529	0.553

Tableau. 2. Quelques propriétés importantes des carbures et nitrures [55].

Groupe	Point de fusion (K)	Micro-dureté (Kg/mm ²)
Groupe 4		
Ti	1940	
TiC	3370	3000
TiN	3220	2000
Groupe 5		
V	2170	
VC	2970	2900
VN	2450	1500
Ta	3250	110
TaC	4070	1800
TaN	3360	1050
Groupe 6		
Cr	2130	
Cr ₃ C ₂	2070	1400
CrN	1770	1100
Mo	2890	210
MO ₂ C	2770	1500
W	3670	400
WC	3070	2200

III. 3 - Les carbures de groupe VI

carbures de Chrome ont été déposés par CVD [75], et peu des travaux ont été réalisé pour préparer des revêtements par PVD [76, 77]. Kamiya et leur collaborateurs [78] ont obtenus des films biphasées ils contiennent du Cr et de Cr₇C₃ avec une dureté comprise entre 1300 et 2100 Kg/mm².

III. 4 - Autres carbures

Les revêtements de SiC ont un grand intérêt technologique, à cause de leurs vaste applications en électronique, et dans les dispositifs semiconducteurs à hautes températures [79]. Ils sont aussi caractérisées par leur hautes résistance contre l'usure [80]. Ces revêtements ont été préparé par les techniques CVD et PVD. Le carbure SiC a deux structures, cubique (β -SiC) et hexagonale (α -

SiC). Plusieurs travaux montrent la formation des films amorphes aux températures des substrats au-dessous 600 à 700°C [79, 81, 82]

La dureté des échantillons massifs de SiC varie entre 2250 et 2500 Kg/mm² qui dépend de la structure cristalline et l'orientation du cristal [83]. Wasa, Nagai, et Hayakawa [79] ont obtenu des valeurs de la dureté des films β -SiC et α -SiC dans l'ordre de 4000 Kg/mm².

Brütsch [84] a récemment rapporté que des valeurs varient aux moins de 2000 à plus de 6000 Kg/mm² pour les films β -SiC déposées par CVD. La valeur maximale 6000Kg/mm² a été obtenue pour des films stoechiométriques déposés aux températures $>$ à 1000°C. Pour les films déposées aux basses températures, la dureté est inférieure à 3000 Kg/mm² .

IV. Les matériaux et les alliages

Généralement les matériaux et les alliages n'atteint jamais les mêmes valeurs la dureté des revêtements composés. Dans plusieurs applications pratiques des valeurs dans l'ordre de 1000 Kg/mm² sont suffisantes. Le plus communément matériau utilisé est le chrome, mais aussi des autres métaux et alliages tel que Mo, Ta, ont des résultats optimales.

La dureté des films des métaux et alliages décroît avec la température de substrat d'une façon contraire aux comportements des revêtements composés réfractaires.

Pour les revêtements de Cr la dureté décroît de 800-855 kg/mm² à la température de substrat $T_s = 300^\circ\text{C}$ à 150 Kg/mm² pour la température de substrat $T_s = 800$ à 900°C [140,141]. La déposition des métaux purs exige des basses températures des substrats pour obtenir des films durs. Cependant, ceci souvent provoque des problèmes à cause de la haute densité des contraintes intrinsèques résultants la fissuration des films et une faible adhérence avec le substrat. Les autres paramètres aussi tel que la vitesse de déposition, le bombardement avec les particules énergétiques et la pression de gaz résiduelle ont leurs influence sur la dureté.

La dureté des films de Cr évaporés, augmente de 775 Kg/mm² à une température de substrat $T_s = 50^\circ\text{C}$ et une vitesse de déposition 150 nm/min à 1250 Kg/mm² à la vitesse de déposition 600 nm/min [85].

Pour des films de Cr obtenus par pulvérisation rf, la dureté est dans l'ordre de 700 Kg/mm² à une vitesse de déposition 40 nm/min et 1600 Kg/mm² à une vitesse de déposition 80 nm/min.

Komiya, Ono, et Umezu [35] Ont trouvé les valeurs 1040 et 950 Kg/mm² pour des films de Cr évaporés par un faisceau électronique déposés aux températures de substrats 190 et 520 °C respectivement.

Aubert et al [86], ont obtenus des valeurs de dureté entre 425 et 840 Kg/mm² pour des films de chrome déposés par pulvérisation cathodique sur des substrats en acier. Par l'introduction des

gaz N_2 et CH_4 dans l'enceinte de déposition, ils ont obtenu des films de dureté 2400 Kg/mm^2 contenant 4 at% C et des films de dureté 3300 Kg/mm^2 contenant 24 at % N.

Hänni et Hintermann [87] ont déposées des films de chrome sur des substrats en acier riche en carbone, ils ont remarqué la formation des carbures de chrome suite à la diffusion de carbone de substrat vers la couche de chrome, il ont trouvé aussi que la dureté varie avec la teneur en carbone dans les substrat de 1500 à 2200 Kg/mm^2 .

Chapitre II

Méthodes Expérimentales

I. Introduction

Après l'élaboration des échantillons, les objectifs de ce chapitre consistent à éclairer les points suivants :

- Quelles sont les phénomènes observés.
- Quelles sont les compositions chimiques des composés obtenus.
- Quelles sont les propriétés des matériaux et des composés obtenus.

L'obtention des informations précédentes nécessite différentes techniques de caractérisation physico-chimiques, structurales et micromécaniques.

La diffraction des rayons X restera, pour longtemps, l'une des techniques utilisées pour l'identification des structures cristallographiques et les phases formées.

Pour la composition chimique, il s'agit, d'une part, de déterminer le profil de distribution de métal déposé en fonction de la profondeur avant et après les traitements thermiques, ainsi d'avoir une information sur la variation des concentrations et d'autre part d'avoir une information sur la contamination des couches par l'oxygène. Pour réaliser cette tâche, nous avons choisi la spectroscopie d'électron Auger (AES). En effet, la AES est une technique muni d'un faisceau de décapage ionique permet, à la fois, de donner la concentration exacte en profondeur étudiée et d'avoir une idée sur la dureté de l'échantillon étudiée.

Pour avoir des informations sur l'effet des traitements thermiques et les conditions de déposition des couches minces sur la morphologie de surface des échantillons, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage (SEM).

Pour étudier l'effet des traitements thermiques sur les propriétés micromécaniques des échantillons, nous avons utilisé le microdurmètre méthode Vickers, c'est une technique simple et pouvant apporter différentes information sur le comportement micro-mécanique des échantillons. Dans ce chapitre, nous avons rappelé les différentes techniques utilisées. notre but n'est pas de décrire de façon exhaustive chaque technique utilisée, ce qui sort du cadre de cette thèse, mais

plutôt de mettre l'accent sur certains points spécifiques à chaque technique, d'exposer ses avantages et les informations données.

II. La pulvérisation cathodique magnétron

Le principe de la pulvérisation cathodique en courant continu peut être décrit brièvement comme suit : une cible, à partir de laquelle un film sera synthétisé, est placée dans une enceinte à vide, figure 6, où un substrat est fixé sur le porte échantillon qui fait face à la cible et un gaz, généralement de l'argon, est introduit dans l'enceinte. Quand une différence de potentiel suffisante est appliquée entre la cible et le substrat, les électrons libres présents dans l'enceinte sont accélérés et ionisent par collisions les molécules rencontrées. Ces ions positifs sont attirés par la cathode (cible) où ils expulsent des atomes et des électrons qui sont accélérés à leur tour et produisent de nouvelles ionisations. Si la pression répond aux conditions de déclenchement du plasma (1-10 Pa), le phénomène s'amplifie jusqu'à un état d'équilibre dans lequel les neutralisations compensent les ionisations. Durant la décharge, les ions positifs issus du gaz ionisé éjectent les atomes de la cible qui vont migrer dans toutes les directions de l'enceinte à vide jusqu'à ce qu'ils rencontrent une surface où ils peuvent s'y condenser.

Si on équipe la cathode avec des aimants permanents qui créent un champ magnétique parallèle à la surface de la cathode, figure 7, on peut augmenter la vitesse de dépôt d'un facteur 50 [88].

Etant donné la présence du champ magnétique parallèle à la surface de la cathode, les électrons émis par le bombardement ionique de la cathode ne peuvent pas s'échapper vers l'anode mais sont piégés dans un mouvement giratoire autour des lignes de champ magnétique, figure 8. Ce mouvement entraîne un allongement de la trajectoire des électrons et augmente la probabilité d'une collision ionisante. La densité ionique augmente donc près de la cathode, ce qui augmente le nombre des ions attirés vers la cathode et ainsi la vitesse de dépôt. Cette technologie permet de déclencher et de maintenir une décharge plasma à faible pression, jusqu'à l'ordre de 0.1 Pa. Les champs magnétiques des aimants permanents (alliage Al-Ni-Co) utilisés dans un magnétron sont généralement compris entre 200 et 500 Gauss [88]. Pour éviter que ces aimants s'échauffent au dessus de leur température de curie pendant la décharge, la cathode est refroidie par une circulation d'eau.

Le principal désavantage d'une cathode magnétron est lié à l'érosion non uniforme de la cathode. L'érosion est plus importante dans la région où le champ magnétique est parallèle à la surface de la cathode. Pour un magnétron plan par exemple, cette piste d'érosion peut affecter la distribution des lignes de champ magnétiques à proximité de la cathode et ainsi changer les conditions de dépôts en fonction de l'usure de la cathode.

Les principaux avantages de pulvérisation cathodique par rapport à l'évaporation sont :

1. Le mécanisme de pulvérisation proprement dit est purement collisionnel. La cathode reste froide et on peut donc la monter dans toutes les positions et lui donner une forme appropriée pour le processus de dépôt. Dans la pratique, la cible s'échauffe mais n'atteint jamais les températures utilisées en évaporation. Néanmoins, un dispositif de refroidissement est souvent couplé à la cible pour éviter un échauffement trop important. Nous pouvons donc déposer des matériaux avec des faibles tensions de vapeur saturantes à des vitesses relativement importantes sans devoir utiliser des températures très élevées favorisant un dégazage de l'enceinte de dépôt.
2. Le problème d'évaporation sélective des éléments constitutifs d'un alliage disparaît pour la pulvérisation. En règle générale, le dépôt possède une stoechiométrie proche de celle de la cible.
3. L'énergie des particules pulvérisées est plus importante que dans l'évaporation : l'énergie moyenne vaut en effet de 1 à 10 eV, ce qui correspond à des températures d'évaporation de l'ordre de 10.000°C et une quantité non négligeable d'atomes pulvérisés est éjectée avec une énergie dépassant 10 eV (pour environ 0.2 eV en évaporation). Ces particules énergétiques sont donc capables de pulvériser à leur tour la couche mince qui se forme sur le substrat. On constate généralement que l'adhésion des dépôts créés par pulvérisation est supérieure à l'adhésion des films obtenus par évaporation.
4. Enfin, dans le cas de l'évaporation, la quasi-totalité des atomes arrivant sur le substrat est neutre. Par contre, dans le cas de pulvérisation, une proportion non négligeable d'espèce qui participent au dépôt est ionisée (quelques % pour une décharge en courant continu, 10 à 20% pour la décharge radiofréquence). Ceci permet d'améliorer l'adhésion et la compacité des couches grâce au potentiel de plasma qui accélère ces ions vers le substrat. Cette accélération peut également être améliorée en superposant une tension négative, appelée (bias) au niveau du substrat.

III - Diffraction des rayons x (XRD)

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline.

La connaissance des positions des pics de diffraction et les intensités des faisceaux diffractés

permet l'identification des phases présentes, la mesure des contraintes résiduelles, le paramètre de maille, la taille des grains et l'étude des textures. Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque Siemens D5000. La source utilisée est une anticathode de cuivre fonctionnant sous une puissance de 1200 W (30 mA et 40 kV)

Lorsqu'on irradie une espèce cristalline par un rayonnement X de longueur d'onde λ incliné d'un angle θ le rayonnement est diffracté si la loi de Bragg est vérifiée :

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

En diffraction X la configuration symétrique $\theta/2\theta$ est la plus utilisée dans les diffractomètres commerciaux. Dans cette configuration le plan de l'échantillon passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe à une vitesse constante et réglable w . Le détecteur placé sur le même cercle que la source X se déplace à une vitesse $2w$. Le montage est généralement à focalisation approchée dite de Bragg-Brentano. Avec cette géométrie, la technique de diffraction X, en tant que méthode d'analyse structurale, est peu sensible à la surface à cause de la grande pénétration des rayons X dans la matière. Pour s'en rendre compte nous pouvons calculer, à l'aide d'un modèle simple, la profondeur analysée dans cette configuration géométrique. Considérons, pour un matériau donné, une raie de diffraction correspondant à un angle de Bragg θ . Soit I_d l'intensité du faisceau X diffractée par les plans situés dans la couche d'épaisseur x du matériau, Figure 11a . Avant d'atteindre le détecteur le faisceau incident est atténué par la traversée d'une distance L_{tot} du

matériau. Dans l'approximation cinétique et en négligeant l'angle de réfraction, cette distance est donnée par la relation :

$$L_{tot} = 2(x/\sin\theta) \dots\dots\dots(3)$$

L'absorption des rayons X suivant une loi exponentielle, l'atténuation de l'intensité est donnée par la relation 4 où μ est le coefficient d'absorption massique du matériau de masse volumique ρ :

$$\frac{I_d}{I_0} = \exp(-\mu_r L_{tot}) = \exp\left(-\frac{2\mu_r x}{\sin\theta}\right) \dots\dots\dots(4)$$

Tableau. 3. Les paramètres de la diffraction des rayons X utilisés pour des applications métallurgiques

Position des pics de diffraction (θ)	Nature et structure d'un métal, d'une phase ou d'un composé intermétallique composition d'une solution solide transformation ordre-désordre
Variation de position d'un pic de diffraction ($\Delta 2\theta$)	contraintes résiduelles
Intensités des pics de diffraction (I)	dosage de phase
Variation d'intensité d'un pic de diffraction (ΔI)	texture cristallographique mesures d'épaisseur
Forme d'un pic de diffraction	taille de grain (cristallite), micro déformation

Si on considère G la fraction de l'intensité totale diffractée par l'échantillon, alors l'épaisseur contribuant au signal est donnée par la relation dérivée de l'équation 4

$$x = \frac{\sin q}{2 \mu r} \text{Ln} \left[\frac{1}{1-G} \right] \dots\dots\dots(5)$$

Considérons, pour le titane dont le coefficient d'absorption pour la radiation Cu(K α) est $\mu = 202.4 \text{ cm}^2/\text{g}$, l'épaisseur de la couche contribuant à 95% du signal enregistré (G=0.95). La raie la plus intense de la phase α -Ti est celle correspondant à la famille des plans (101) dont l'angle de Bragg est $2\theta \sim 40^\circ$. La relation 5 donne une épaisseur de 5.58 μm . Cette couche est plus épaisse que celle obtenue par la pulvérisation cathodique.

Considérons maintenant le même échantillon analysé dans une configuration asymétrique où l'angle d'incidence est α , Figure 9b. Dans cette géométrie, l'échantillon est fixé alors que seul le détecteur se déplace. La même analyse que précédemment permet d'évaluer la couche contribuant au signal total à :

$$x = \frac{1}{\mu r} \text{Ln} \left(\frac{1}{1-G} \left[\frac{1}{\sin a} + \frac{1}{\sin (2q-a)} \right] \right)^{-1} \dots\dots\dots(6)$$

La relation (5), appliquée au cas du titane, donne $x=390 \text{ nm}$ pour $\alpha = 0.7^\circ$, $x = 830 \text{ nm}$ pour $\alpha = 1.5^\circ$ et $x = 310 \text{ nm}$ pour $\alpha = 0.5^\circ$. Ceci est pratiquement valable pour le carbure et le nitrure de titane, puisque les coefficients d'absorption du carbone et de l'azote sont faibles par rapport à celui du titane. Il est clair que pour $\alpha = 0.5^\circ$ presque la totalité du signal diffracté provient de la couche déposée. Ceci montre l'intérêt de l'utilisation de la configuration d'incidence rasante pour l'étude des couches minces. En diminuant l'angle d'incidence on s'arrange pour que les rayons x diffractés proviennent des couches les plus proches de la surface. Dans notre travail, la diffraction des RX est utilisée pour suivre la formation et la croissance des différentes phases, en particulier les carbures, lors des divers traitements thermiques.

IV. Spectroscopie d'électron Auger (AES)

La spectrométrie d'électrons Auger est essentiellement une méthode d'analyse d'extrême surface, c'est-à-dire l'analyse des premières couches atomiques d'un solide. Elle permet la détermination et la détection des éléments, et éventuellement leur quantification. Elle permet aussi, dans

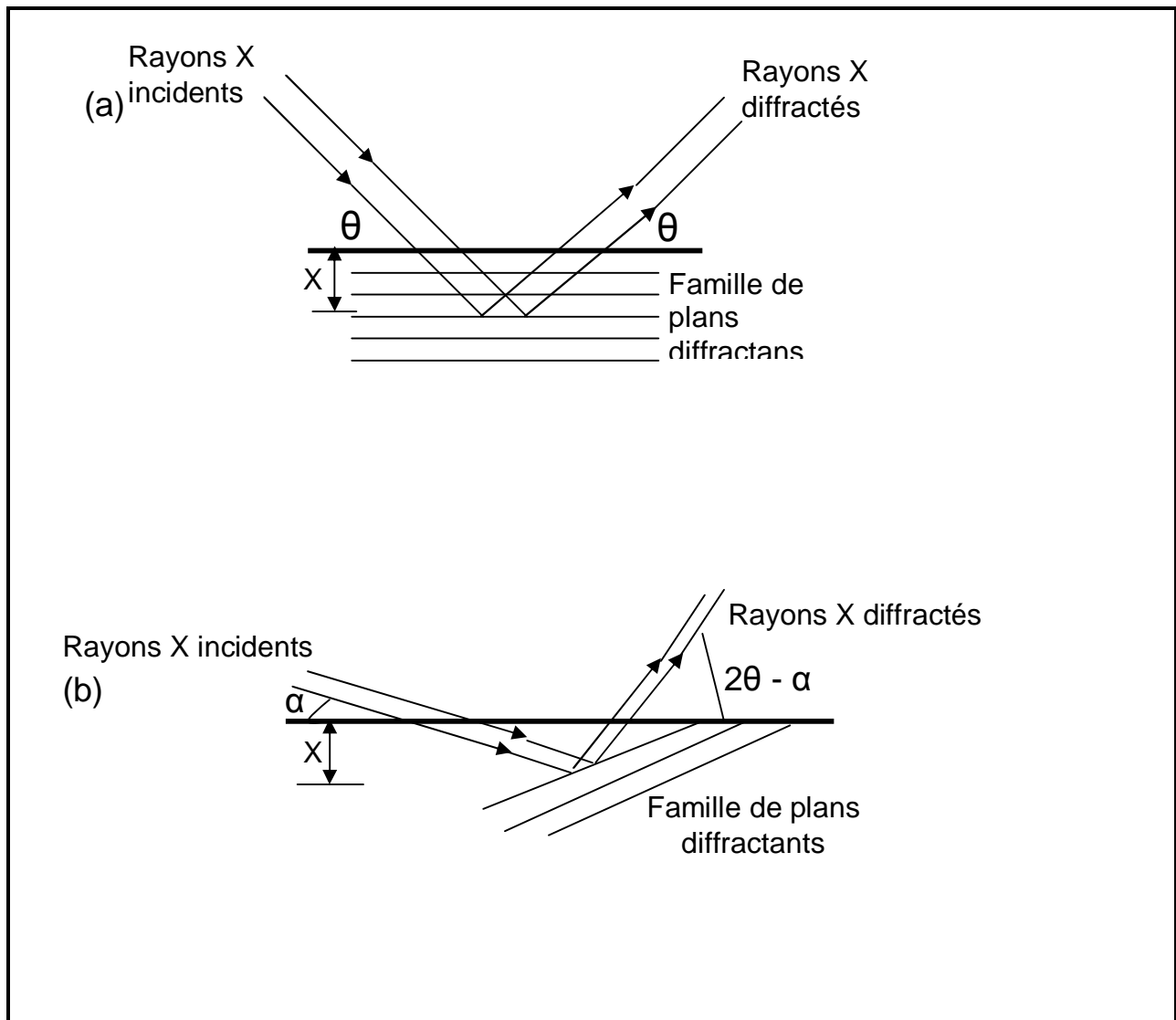


Fig. 9. Représentation schématique des deux configurations géométriques de diffraction x : (a) Position de Bragg symétrique. (b) Position de Bragg asymétrique (incidence rasante). La réfraction des rayons x est négligée.

certains cas de connaître l'état de liaison de ces éléments.

Associée à l'érosion ionique, la spectrométrie d'électrons Auger est largement utilisée pour l'analyse des couches minces. C'est la méthode dite "profil de répartition en profondeur" : elle donne le profil de répartition des éléments en fonction de la profondeur dans une couche mince . La possibilité de produire des faisceaux d'électrons de faible diamètre ($<1\mu\text{m}$) peut éliminer les effets de bords du cratère durant l'érosion ionique.

Parmi les différents processus qui se produisent lorsqu'un faisceau d'électrons d'énergie cinétique de l'ordre du KeV interagit avec un solide, deux sont particulièrement intéressants pour la caractérisation des matériaux. La génération de rayons x secondaires, utilisés en microanalyse x et la génération d'électrons secondaires utilisés en spectrométrie d'électrons secondaires : AES (Auger Electron spectrometry) et en microanalyse Auger à balayage (SAM) pour l'obtention d'images Auger.

L'utilisation des électrons comme moyen d'information pour l'analyse d'un solide apporte quelques avantages [89] :

- * Le libre parcours moyen des électrons définit la profondeur à partir de laquelle est obtenue l'information caractéristique de la méthode. Cette profondeur dépend de l'énergie cinétique de l'électron et sa valeur est de l'ordre du nanomètre.
- * Les électrons peuvent facilement être focalisés en faisceaux, accélérés par l'application de champs électriques ou magnétiques appropriés.
- * Les électrons peuvent être efficacement détectés.
- * L'analyse de l'énergie et de la distribution angulaire peut se faire au moyen d'un système de lentilles électrostatiques et de système de déflexion.
- * Les électrons ne causent aucune contamination du système de pompage de l'enceinte d'analyse, suite à ces analyses.

IV. 1- Mécanisme de l'émission Auger

La distribution angulaire des électrons secondaires ,figure 10, peut être partagée en quatre zones selon l'énergie de ces électrons. La région qui concerne les électrons Auger est la zone III.

Les différentes zones sont :

Zone I : Pic des électrons élastiques, c'est-à-dire des électrons primaires rétrodiffusés élastiquement ou quasi-élastiquement (pertes phonons).

Zone II : Les électrons primaires subissent des pertes caractéristiques d'énergie (pertes plasmons), pertes d'excitation électrique et pertes d'ionisation.

Zone III : Région des électrons secondaires résultant du processus Auger

Zone IV : Région correspondant aux électrons secondaires "vrais" (courbe en trait discontinu résultant principalement des processus en cascade dans le solide. Ces électrons sont utilisés en microscopie électronique à balayage (MEB).

Lorsque l'émission d'un électron Auger a lieu, trois niveaux atomiques sont mis en jeu comme montré dans la figure 11 . Sous l'effet de l'impact du faisceau d'électrons primaires, un électron d'une couche interne (E_W) est expulsé. Le trou ainsi créé, sera occupé par un électron provenant d'une couche externe (E_X). L'occupation de ce trou s'accompagne d'un transfert d'énergie de cet

électron à un électron d'une couche plus externe (E_Y). L'énergie transférée ($E_W - E_X$) provoque l'éjection de l'électron de la couche (E_Y) hors du solide : c'est l'électron Auger ; ou bien cette énergie est émise sous forme de photons x. L'énergie cinétique des électrons Auger est caractéristique de l'élément considéré. Elle est fonction de son numéro atomique Z , du travail de sortie et des trois niveaux mis en jeu lors de l'éjection de l'électron Auger. Cette énergie s'écrit sous la forme.

$$W_{wxy} = E_w(Z) - E_x(Z) - E_y(Z + \Delta) - \Phi_s \dots\dots\dots(7)$$

Le facteur Δ est un terme de correction qui tient compte du fait que la charge nucléaire effective Z change suite à l'état finale de l'atome doublement ionisée [90].

Cette correction peut être trouvée par l'utilisation de formules empiriques [91]. La relation qu'on obtient est alors la suivante:

$$W_{wxy} = E_w(Z) - \frac{1}{2} [E_x(Z) + E_y(Z) + E_x(Z+1) + E_y(Z+1)] - \Phi \dots\dots\dots(8)$$

Les électrons Auger émis représentent une faible fraction ($<10^{-4}$ en général) du courant total des électrons secondaires. Ils ne sont pas facilement identifiables dans la distribution en énergie des électrons secondaires $N(E)$ (spectre direct). Sur le spectre différencié $dN(E)/dE$, les électrons Auger sont clairement séparés du bruit de fond. La différenciation de $N(E)$ est réalisée à l'aide d'un système électronique ou numérique (informatique) approprié durant ou après l'acquisition du spectre direct $N(E)$.

IV. 2- Analyse des couches minces par spectrométrie Auger

Les grandeurs accessibles expérimentalement dans l'analyse par AES de la surface d'un échantillon aminci par un bombardement ionique sont: le courant Auger I_i et la durée t du décapage ionique subi par l'échantillon. Le problème à résoudre est celui de la transformation des graphes $I_i = f(t)$ recueillis expérimentalement en profile de concentration $C_i = g(t)$, C_i étant la concentration de l'élément i à l'instant t . Selon la littérature [92], la transformation de I_i en C_i s'effectue généralement à partir de la relation :

$$C_i = \frac{(I_i/S_i)}{\sum_j (I_j/S_j)} \dots\dots\dots(9)$$

C_i : la concentration atomique des atomes i , les I_i sont les courants Auger et les S_j les sensibilités relatives de chaque élément.

En tenant compte que l'intensité Auger est proportionnelle à la hauteur pic à pic de la transition Auger sur la courbe $dN(E)/dE$ on a alors :

$$C_i = \frac{(P_i/S_i)}{\sum_j (P_j/S_j)} \dots\dots\dots(10)$$

P_j : hauteur pic à pic d'une transition particulière associée à l'élément j .

S_j : le facteur de sensibilité pour la spectroscopie Auger qui est lié au nombre atomique de l'élément analysé.

V. Le microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyse, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en biologie, chimie, métallurgie, médecine et géologie. Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60.

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces signaux forment une image, dite électronique. Ils permettent aussi de déterminer la composition chimique de l'échantillon analysé ou l'une de ses phases.

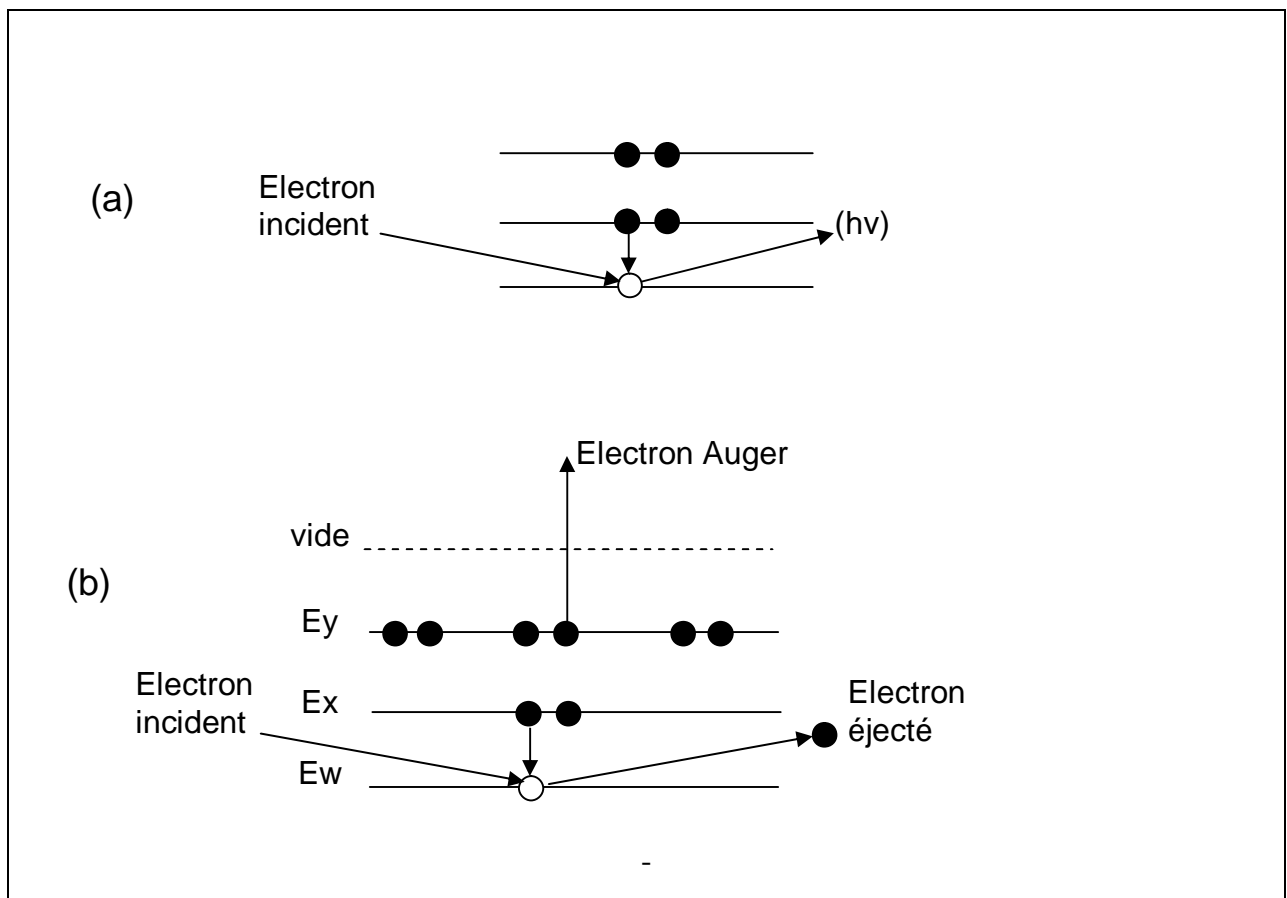


Fig. 11. Diagramme des interactions d'un électron avec un échantillon solide

Microanalyse : émission de rayons X (a) ; AES : émission d'électron Auger (b).

Les électrons secondaires sont produits par l'effet de répulsion des électrons primaires (faisceau d'électrons) sur les électrons des couches électroniques des atomes composant l'échantillon analysé. Les électrons secondaires sont éjectés des couches atomiques et possèdent une énergie inférieure à 50 électrons volt (eV). À cause de leur faible énergie, ils sont détectés seulement s'ils ont été produits près de la surface de l'échantillon (au plus 500 Å). La détection d'électrons secondaires permet d'analyser la topographie de l'échantillon.

Les électrons rétro-diffusés indiquent la densité des phases minérales présentes, permettant la visualisation de minéraux sur un échantillon poli, notamment pour ceux ayant un numéro atomique élevé.

Les rayons "x" permettent l'identification des éléments chimiques et l'évaluation de leur concentration.

Le microscope électronique est couplé à un système de traitement de données et d'images. L'information recueillie par le microscope peut être transférée sous forme d'images numérisées ou sous forme de spectres.

Les signaux provenant du détecteur de rayons "x" sont d'abord pré amplifiés de quelques micro Volts à quelques Volts. Ces impulsions sont ensuite amplifiées afin de faire correspondre le voltage de l'impulsion à l'énergie du rayon "x". La magnitude d'une impulsion de 1kV correspond donc à l'énergie d'un rayon-x de 1 keV. Ces signaux analogiques sont convertis en signaux digitaux qui représentent chacune des impulsions comptées toute les 12 microsecondes. Cette constante de temps (time constant) représente la durée d'une impulsion pour le type de détecteur utilisé. La valeur numérique de chaque impulsion est classée dans un des 1024 canaux de l'analyseur. La quantité d'impulsions (coups) reçues dans chaque canal produit le spectre des éléments chimiques de l'échantillon analysé durant un temps de comptage prédéterminé (on utilise la plupart du temps, 100 sec de comptage) .

Le spectre de distribution normale représente tous les rayons "x" émis des couches K,L,et M de tous les éléments chimiques entre 0 et 10 keV ou 0 et 20keV d'énergie selon l'échelle choisie. La tension au filament (20 kV) ne permet pas l'excitation des rayons "x" de très haute énergie.

Le spectre des rayons X est constitué de deux parties : les raies caractéristiques des niveaux profonds des atomes excités par les électrons primaires et le fond continu composé du rayonnement d freinage et de fluorescence. Le rayonnement correspondant au fond continu n'a pas d'utilité pratique. Seules les raies caractéristiques donnent des renseignements sur la nature des éléments constituant le corps analysé.

On sélectionne à l'aide d'un monochromateur, une longueur d'onde caractéristique de l'élément auquel on s'intéresse puis on mesure l'intensité correspondante. La concentration apparente de l'élément analysé dans le volume excité est donnée par la relation :

$$K = C_t \frac{I_e - I_{BF}}{I_t - I_{BF}} \dots\dots\dots(11)$$

Où : I_t et I_e sont les intensités X mesurées sur le témoin et l'échantillon respectivement.

I_{BF} est l'intensité du bruit de fond. C_t est la concentration de l'élément analysé, dans le témoin.

La concentration réelle C dans l'échantillon est donnée par :

$$C = F.K.\dots\dots\dots(12)$$

Où F est un facteur de correction.

L'analyse semi-quantitative est obtenue à partir du traitement mathématique d'un spectre dont tous les pics des éléments sont identifiés. Elle donne la concentration de chaque élément choisi par pourcentage de poids et évalue la concentration de l'oxyde correspondant si nécessaire.

La concentration des éléments est déterminée par le rapport du nombre d'impulsions pour l'élément dans l'échantillon et celui d'un standard de composition similaire analysé dans les mêmes conditions instrumentales. Les résultats obtenus sont semi-quantitatifs, leur degré de précision se situant entre 10 et 20 %.

Une méthode n'utilisant pas de standard est employée lorsque celui-ci n'est pas disponible. Cette méthode est basée sur un calcul des concentrations d'un standard théorique analysé aux mêmes conditions instrumentales. Les variables instrumentales sont la tension au filament, le diamètre du faisceau incident, la distance entre l'échantillon et le détecteur et l'inclinaison de l'échantillon. La qualité du polissage des échantillons et des standards ainsi que la qualité du revêtement conducteur augmente la précision analytique.

Le calcul de la concentration des éléments doit tenir compte aussi de quatre corrections afin d'en maximiser la précision.

- Une correction pour la fluorescence secondaire du détecteur "SiLi". Cette correction permet d'éliminer les pics de silicium qui sont produits par des rayons "x" de haute énergie ayant réagi avec le cristal de "SiLi" ;
- Une correction pour le bruit de fond. Cette correction permet de soustraire du spectre le bruit de fond spectral ;
- Une correction pour l'influence commune des pics d'énergie voisine.
- Finalement, une correction ZAF permet de tenir compte de l'influence du numéro atomique des éléments sur l'efficacité de l'excitation et de la détection (facteur Z), de la probabilité qu'un rayon "x" soit réabsorbé avant même d'être détecté (facteur A) et de la contribution des rayons "x" émis d'un élément suite à l'absorption d'un rayon "x" émis par un autre élément (fluorescence secondaire, facteur F).

VI. Mesure de la microdureté

La valeur de la dureté mesurée sur un revêtement déposé sur un substrat résulte, pour une large gamme de charges d'indentation, des contributions du revêtement et du substrat. Pour déterminer la dureté du revêtement lorsque le substrat interfère sur la mesure de la dureté, il est alors nécessaire de séparer ces contributions. Pour cela, des modèles existent qui prennent en compte ce comportement. Les auteurs expriment l'interaction substrat/revêtement de manière semi-empirique [93-95], à partir des aires affectées par la dureté [96, 97], à partir des volumes déformés plastiquement [99-101]. L'application de chacun de ces modèles, qui sont utilisés principalement dans le cas de revêtement durs, peut conduire à une estimation de la dureté du film.

Cependant en l'absence de renseignements complémentaires, il n'est pas possible d'affecter à la valeur obtenue une signification précise. En effet, les duretés des films obtenues pour un même couple de matériaux substrat / revêtement peuvent être très différentes à cause de l'originalité de chaque modèle. Toutefois, les modèles peuvent être validés sur des revêtements épais pour lesquels on peut déterminer directement la dureté du film pour les charges d'indentation les plus faibles. Cependant, en pratique, l'utilisateur est aussi le plus souvent confronté aux problèmes de détermination de la dureté de films minces de quelques micromètres d'épaisseur. Dans ce cas,

l'utilisation de modèles est nécessaire mais il n'existe pas de critères pouvant justifier l'application d'un modèle par rapport à l'autre.

Dans cette dernière partie de ce chapitre, nous proposons une revue critique des modèles utilisés et nous montrons comment il est possible de déterminer la dureté d'un film à partir des duretés de l'ensemble et du substrat seul. Pour discuter de la validité des différents modèles et pour une meilleure lisibilité, nous étudions le coefficient d'influence plutôt que la dureté de quelques revêtements. Parmi les essais de dureté, l'essai de Vickers, qui utilise un diamant en forme de pyramide à base carrée d'angle au sommet 136° , est couramment utilisé pour caractériser la dureté d'un matériau. Pour cet essai, la dureté s'obtient en faisant le rapport de la charge appliquée à l'aire projetée de l'empreinte.

$$H_v = 1.8544 \frac{P}{d^2} \dots\dots\dots(13)$$

Où P est la charge exprimée en Kgf et d la diagonale de l'empreinte en mm.

En réalité, la valeur de la dureté obtenue par cette relation n'est pas constante, elle dépend de la charge appliquée.

On peut constater que la valeur mesurée de la dureté est fortement dépendante du choix de la gamme de charges. C'est pourquoi il est nécessaire d'indiquer pour quelle charge la dureté est mesurée. La dépendance de la valeur de la dureté en fonction de la charge appliquée a été étudiée par Meyer [102] qui propose de relier la charge F à la diagonale d de l'empreinte Vickers, par la relation :

$$F = a_m d^n \dots\dots\dots(14)$$

Où a_m et n sont liés par l'équation aux dimensions.

Le paramètre n qui dépend du matériau, représente la dépendance de la valeur de la dureté vis à vis de la charge. Il est le plus souvent inférieur à 2. Quand n égale à 2, en accord avec la relation (11), la valeur de la dureté est indépendante de la charge appliquée.

Thomas [103] a étudié la variation de la valeur de la dureté en fonction de la diagonale d de l'empreinte Vickers et a montré que la dureté s'exprime en fonction de l'inverse de la diagonale, par la relation :

$$H_v = H_0 + \frac{b}{d} \dots\dots\dots(15)$$

Dans cette relation, H_0 représente la dureté absolue et est obtenue par extrapolation des valeurs expérimentales pour une charge infiniment grande. En pratique, il est nécessaire de toujours préciser pour quelle charge appliquée la valeur de la dureté est obtenue.

Chapitre III

Matériaux utilisés

I. Considérations dans la sélection revêtement/substrat

Plusieurs revêtements peuvent être déposés par les deux techniques CVD et PVD. Les critères pour sélectionner les matériaux de dépôt dépendent du substrat utilisé et de l'application, ceci nécessite une fondamentale connaissance sur les interactions revêtement/substrat et l'interaction de revêtement avec leur environnement pendant l'utilisation. Comme exemples, les paramètres importants pendant la sélection des revêtements durs, sont l'adhérence des couches minces avec les substrats, la dureté des revêtements.

Aussi, différents types de contraintes dans les revêtements peuvent entraîner des problèmes au niveau de l'interface. Par exemple, les contraintes thermiques causées par la différence de coefficient de dilatation entre le revêtement et le substrat, sont très importantes dans le cas des revêtements déposés à hautes températures, qu'ils apparaissent pendant le refroidissement à partir de la température de déposition. Le tableau 4 donne quelques propriétés physiques des matériaux les plus utilisés. Donc il faut choisir une meilleure combinaison revêtement- substrat, pour avoir de petites valeurs des contraintes thermiques où celles générées par la différence des propriétés élastiques entre le revêtement et le substrat.

Pour les films déposés par CVD, à des hautes températures et faibles vitesses de déposition il se produit une zone interfaciale commune due à l'interdiffusion substrat-film, ceci donne une forte liaison métallique, résultant d'une bonne adhérence, sans formation de phases fragiles au niveau de ces zones interfaciales.

Pour les revêtements préparés avec PVD [104] aux basses températures, on peut améliorer l'adhérence par l'utilisation de substrats structurellement similaires aux matériaux déposés. Les mêmes caractéristiques structurales et chimiques résultent d'une interface d'une basse énergie qui donne une haute adhérence. Il faut aussi, que le revêtement soit ductile le plus possible pour empêcher la fissuration des couches minces, qui provoque l'initiation de fissuration des substrats, donc une fissure complète de l'échantillon [105, 106]. C'est un problème, souvent observé quand la déposition des couches dures sur les aciers à outils, qui dépend de l'épaisseur du revêtement. L'utilisation de matériaux de revêtement de très grande dureté minimise la génération des fissures.

Le titane présente des caractéristiques technologiques importantes, faible masse volumique et une résistance à la corrosion remarquable, permet leur utilisation dans le domaine aéronautique. Le chrome, en film minces, donne une excellente couche d'accrochage ou de promotion d'adhérence sur de nombreux substrats. Il est également utilisé pour la fabrication de photomasques, de résistance dans les circuits imprimés et comme miroirs et séparateurs de faisceaux en optique.

II - Diagramme d'équilibre Ti-C

Le titane est un des métaux de transition, présente une transformation allotropique à la température 882°C. Au dessous de cette température sa structure est hexagonale compacte, dite α -Ti et au-dessus il a une structure cubique centrée dite β -Ti. Sa température de fusion est 1668°C. Le titane ne forme qu'un seul carbure TiC_x de structure cfc(x représente le rapport des concentrations atomiques du carbone et du titane) qui s'étend sur un large domaine de composition avec des écarts à la stœchiométrie pouvant aller de 0.47 à 1).

Le diagramme de phase du système titane-carbone a été proposé par Cadoff [109] puis repris par Storms [110]. C'est le diagramme, le plus récent, proposé par ce dernier qu'il est illustré sur la figure 12. Le diagramme est relativement simple présente cinq domaines principaux : la phase liquide, la phase α -Ti, la phase β -Ti, le graphite et une phase dont la structure est cubique à faces centrées, généralement notée TiC, de type NaCl.

À cause de la grande affinité de ce système avec certains éléments métalloïdes (notamment l'oxygène et l'azote), une fluctuation notable des mesures est à noter, c'est pourquoi les diagrammes d'équilibre Ti-C ne sont pas absolument identiques. En tenant compte des travaux expérimentaux publiés, Seifert et al. [111] ont calculé récemment un autre diagramme de phase mais qui diffère très peu de celui présenté dans la figure 13.

Il est bien établi que la solubilité du carbone est très faible dans les deux phases α -Ti et β -Ti de titane pur. Cependant les limites de solubilité sont difficiles à établir expérimentalement puisqu'elles sont très sensibles à la présence d'oxygène ou d'azote. Le maximum de solubilité en carbone dans la phase α -Ti est de 1.6%at. à 920°C et il n'est que de 0.6%at. dans la phase β -Ti pour des températures allant de 920°C à 1650°C.

II. 1- Propriétés générales de TiC

Les atomes de carbone occupent les sites interstitiels dans la structure de titane. Il forme le carbure de titane TiC, ayant une structure de type NaCl [112]. Goreski, a montré par diffraction des neutrons une structure cubique de paramètre double de celui obtenu pour la structure NaCl pour Ti₂C [113]. Après avoir étudié par diffraction des rayons x le TiC_{0,60}, Khaenko et al. [114, 115] ont observé des réflexions supplémentaires et ont proposé une nouvelle structure Ti₈C₅.

Tableau. 4. Propriétés mécaniques et thermiques de quelques revêtements et substrats typiques[107].

Matériaux	Module de Young (kN mm ⁻²)	Coefficient de dilatation thermique(10 ⁻⁶ K ⁻¹)	de Dureté (kg/mm ²)	Point de fusion (°C)
Revêtements				
TiC	450	7.4	2900	3067
HfC	464	6.6	2700	3928
TaC	285	6.3	2500	3983
WC	695	4.3	2100	2776
Cr ₃ C ₂	370	10.3	1300	1810
TiN	---	9.35	2000	2949
Al ₂ O ₃	400	9.0	2000	2300
TiB ₂	480	8.0	3370	2980
Substrats				
High speed steels	250	12-15	800-1000	---
Al	70	23	30	658

Tableau. 5. Caractéristiques physico-chimiques de Fe, C, Ti, Cr [108].

Caractéristiques	Fe	C	Cr	Ti
Nombre atomique	26	6	24	22

Configuration électronique	3d ⁶ 4s ¹	2S ²	3d ⁵ 4s ¹	3d ² 4s ²
Densité volumique (g/cm ³)	7.86	2.25	7.19	4.51
Structure cristalline	BCC,CC	Hex<200°k<Diam.c	CC	Hex<882°C< BCC<1670°C
Rayon atomique (Å)	1.26	77	1.29	1.32
Point de fusion (°K)	1808.0	3905.0	2130	1670
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	11.9	1.1	4.5	8.5
Conductivité thermique (wm ⁻¹ k ⁻¹)	80.2	5.7	93.7	18

Ces auteurs, ont montré récemment que la structure de carbure de titane pour des concentrations atomiques en carbone allant de 33 à 43% et au dessus de 800°C peut être décrite par une maille trigonale notée δ' -Ti₆C_{3+x}.

Dans tout le domaine de solution solide, le paramètre de la maille du carbure de titane varie en fonction de la composition chimique. Les différentes valeurs obtenues de paramètre de maille de Ti_xC_{1-x} sont due à l'existence d'impuretés telle que l'oxygène ou l'azote qui ont tendance à diminuer fortement ce paramètre. Les résultats obtenus avant 1967, ont été rassemblées par Stroms[110].

II. 2 - Propriétés importantes

Les carbures, nitrures et carbonitrures de titane, ont une grande importance technologique, faisant l'objet des plusieurs recherche, ils sont principalement utilisées comme des revêtements durs, des barrières contre l'oxydation, la corrosion et la micro-électronique. Ils sont classés parmi les matériaux réfractaires, d'une température de fusion supérieure à 3000°K[3], Le carbure de titane TiC est parmi les matériaux les plus durs après le diamant, permet leur utilisation comme des couches superficielles pour les outils de coupe, en plus il présente une bonne résistance à l'usure[4, 5], sa dureté varie suivant l'écart à la stœchiométrie [110, 111]. Les carbures de titane à la température ambiante ont une haute stabilité chimique et une grande résistance à la corrosion, par contre aux températures élevées il a une faible résistance à l'oxydation.

III - Diagramme d'équilibre Cr-C

Actuellement, les littératures mettent en évidence trois phases Cr₂₃C₆, Cr₇C₃ et Cr₃C₂.

Le point de fusion de métal du chrome a été trouvé dans une grande gamme de température. Ceci est dû largement à l'effet d'oxygène, azote, et au grand teneur en carbone comme des

impuretés. Chaque un de ces éléments cause un abaissement du point de fusion, pour cela les plus hautes valeurs sont favorisées.

D'après W. H. Smith [116], la solubilité de carbone dans Cr est très légère, atteint jusqu'à $\text{CrC}_{0.014}$ (0.32% wt) même à l'eutectic. Donc, le carbone baisse le point de fusion de Cr environ de $0.13^\circ/\text{ppmC}$. Ce comportement est commun aux autres membres de Groupe 6.

Bloom et Grant, [117] trouvent le point de fusion peritectique de Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , et Cr_3C_2 à 1520° , 1780° , et 1895° , respectivement, et le point eutectique Cr-Cr $_{23}\text{C}_6$ qui fond à 1498° . Friemann et Sauerwald, [118] donne la valeur 1515° pour cette dernière température.

Le diagramme d'équilibre le plus illustré a été construit comme montré dans la Figure 13.

Tableau. 6. Structures et paramètres de maille de Ti et de TiC.

Phases en équilibre	Composition	Structure	Paramètre cristallin de la maille (Å)
$\alpha\text{-Ti}$	Pure	HCP	$a = 2.95111 \pm 0.00006$ $c = 4.68433 \pm 0.00010$
$\beta\text{-Ti}$	Pure à 25° (obtenue par extrapolation)	CC	$a = 3.287 \pm 0.004$
A-Ti + TiC	$\alpha\text{-TiC}_{0.016}$	HCP	$a = 2.9550$ $c = 4.7025$
TiC + $\alpha\text{-Ti}$	TiC $_{0.47}$ (trempé à partir de 1650°C)	CfC	$a = 4.285$
TiC	TiC $_{0.86}$ (maximum)	CfC	$a = 4.3305$
TiC + C	TiC $_{1.0}$	CfC	$a = 4.3280$

Le métal du chrome est bcc avec $a_0 = 2.8829\text{Å}$. La phase Cr_{23}C_6 présente une structure CFC complexe avec 116 atomes par maille et un paramètre de réseau $a_0 = 10.66\text{Å}$, Westgren, [119]. La phase Cr_7C_3 a aussi été trouvée dans les aciers, Crafts et Lamont, [120]. Une structure hexagonale avec 80 atomes par maille et $a_0 = 14.01\text{Å}$, $c_0 = 4.532\text{Å}$ ont été rapportés par Westgren, Kelley et al., [121] ont donné les paramètres $a_0 = 13.98\text{Å}$, $c_0 = 4.5\text{Å}$ à cette phase. Stecher et al., [122] rapportent $a_0 = 14.01\text{Å}$, $c_0 = 4.525\text{Å}$.

Cr_3C_2 a été désigné par Hellstrom et Westgren, [123] comme orthorhombic, et les paramètres $a_0 = 2.82\text{Å}$, $b_0 = 5.52\text{Å}$, $c_0 = 11.46\text{Å}$ ont été calculés par Kelley et al. Cela peut être comparé à $a_0 = 11.47\text{Å}$, $b_0 = 5.545\text{Å}$, $c_0 = 2.830\text{Å}$ trouvés par Stecher et al. Plus tard la structure a été confirmée

par Meinhardt et Krisement [124], par l'utilisation des neutrons thermiques, mais les sites du carbone sont légèrement différentes.

Chapitre V

Résultats expérimentales et discussion

I- Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons de caractériser le comportement mécanique et structurale des couches minces déposées sur des aciers hypoeutectoïdes (St60), hypereutectoïdes (100C6) et un acier inoxydable (XC210Cr12) dans le domaine de températures 400-1000°C et d'analyser les évolutions morphologiques et structurales de ces couches minces.

Dans la première partie de ce chapitre nous analyserons l'influence des aciers XC210Cr12 et St60 sur les couches minces de Ti. Nous étudions en particulier l'acier St60 dans le domaine de température intermédiaire (A_1 - A_3) où coexistent les phases α et γ . Par contre dans la seconde partie, nous étudions l'influence des couches minces de chrome déposées sur un acier 1000C6. Pour cela, nous avons choisi les états recuits entre 400-1000°C.

II- Matériaux et conditions expérimentales

Les comportements mécaniques et métallurgiques des couches minces obtenus dans le domaine de température 400-1000°C dépendent de la taille, de la morphologie et de la répartition des constitutions du substrat, qui influencent dans une large mesure les phénomènes de germination et de croissance.

II. 1- Nuances étudiées

Les couches minces ont été déposées sur des substrats en acier de nuances St60, XC210Cr12 et 100C6, dont leurs compositions chimiques sont données dans le tableau 7.

L'acier St60 a été livré dans un état ferrito-perlitique (fig. 14). Alors que l'acier XC210Cr12 a une structure initiale de type ferritique (fig. 15). Et enfin, à l'état initial, l'acier 100C6 (fig. 16) présente une structure ferritique contenant de nombreuses lamelles de perlite.

II. 2- Préparation des échantillons

Après le tronçonnage des petits échantillons en forme de disque de 10 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur, on a effectué un polissage mécanique primaire avec une série de papiers abrasifs à base de carbure de Si : 100, 240, 500, 800, 1000. Puis un polissage de finition avec l'alumine à différentes étapes, 3h, 12h, 24h, 48h, qui permet l'élimination des fines rayures du polissage primaire, cette opération permet d'obtenir une surface lisse des substrats.

Après le polissage mécanique et pour éliminer les traces de cette étape, on a effectué un nettoyage chimique qui comprend les étapes suivantes :

- a- Rinçage à l'eau courante, puis à l'eau distillée, suivi de séchage à l'air chaud.
- b- Dégraissage par le trichloréthylène dans un bain ultrason pendant 10 minutes pour enlever les huiles ou les graisses provenant des opérations précédentes tels que le tronçonnage, polissage,...
- c- Dégraissage des échantillons à l'acétone dans un bain ultrason pendant 10 minutes, pour enlever les traces de trichloréthylène.
- d- Nettoyage au méthanol dans l'ultrason pendant 10 minutes.

Afin d'enlever les traces des opérations de nettoyage précédentes et les couches de contamination, une partie des substrats a subi un nettoyage ionique par bombardement ionique d'Ar⁺, dans l'enceinte de déposition juste avant l'opération de dépôt pendant 4 minutes.

II. 2. 1 - Déposition de la couche mince

Par la méthode de pulvérisation cathodique, on a préparé deux séries d'échantillons avec les substrats des nuances X210Cr12 et St60 ; la première série se distingue par un nettoyage ionique avant la déposition de la couche de titane de pureté 99.99%, cependant dans la deuxième série, le film de titane est directement déposé sur les substrats sans décapage ionique des substrats. Aussi, nous avons préparé deux séries des couches minces de chrome de pureté 99.99% sur la nuance 100C6. Les conditions des deux opérations sont donnés dans le tableau 8.

II. 2. 1. 1 - Température de substrat

La température de substrat est un des paramètres qui influe sur les caractéristiques des couches minces protectives. La température élevée pendant le dépôt limite sévèrement le choix des matériaux utilisés comme des substrats. Plusieurs matériaux et quelques nuances d'acier perdent de leur dureté et leurs propriétés mécaniques, quand ils sont traités au-dessus de 500°C [125]. Movchan et Demichishin [126] ont étudié l'influence de la température du substrat T_s et la température de fusion de matériau T_f à déposer sur la microstructure de dépôt (figure 17) :

1. La température faible des substrats ($T_s \ll$): Les atomes de la phase gazeuse ont des énergies cinétiques faibles ce qui favorisent la couche de prendre une structure colonnaire de faibles sections s'élargissant vers l'extérieur (zone 1)

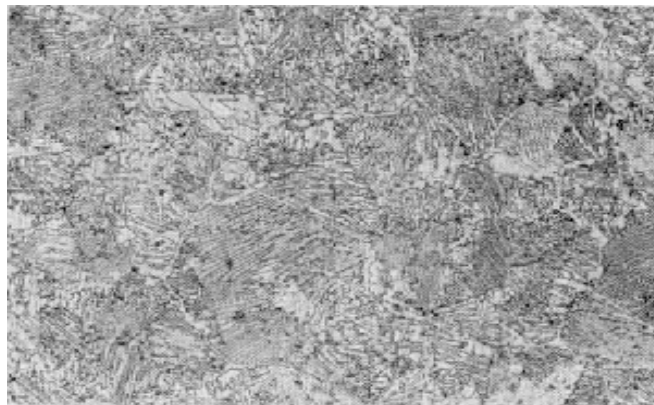
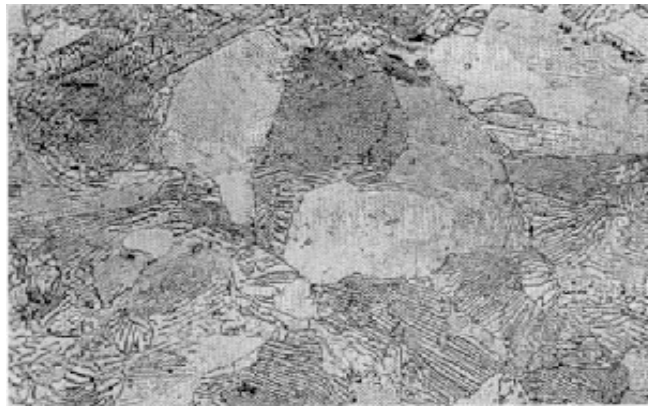
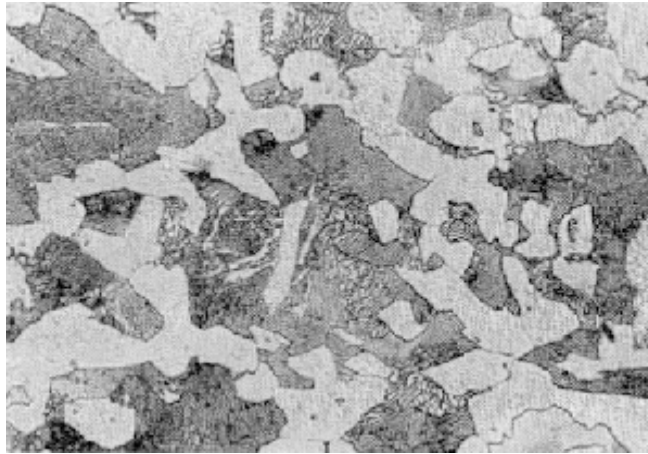


Fig. 15. Etat initiale de la nuance : (a) St60 ; (b) XC210Cr12 ; (c) 100C6.

Tableau 7. Composition chimique des substrats utilisés

Nuance	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr
ST60	0.57	0.03-0.3	0.3-0.5	0.08	0.05	0.00
100C6	1	0.1-0.35	0.25-0.4	<0.025	0.00	1.3
X210Cr12	2.07	0.2-0.4	0.2-0.4	0.035	0.035	11-12

Tableau 8. Conditions de nettoyage ionique et de déposition.

Opération	Temps(min)	Intensité(A)	Tension(V)	Préssion(mbar)	Température de substrat(°C)
Décapage	4	1	320	3.4×10^{-3}	25
Déposition	30	0.5	298	3.4×10^{-3}	200

2. La température de substrat dépasse le tiers de la température de fusion du matériau déposé ($T_s > T_f/3$) : Dans ce cas, la structure de dépôt obtenue est fibreuse, les colonnes apparues sont très fines, unidirectionnelles et perpendiculaires à la surface du substrat (zone 2). Le phénomène de diffusion atomique en surface est prépondérant.

3. La température de substrat T_s dépasse 0.45 de la température de fusion du matériau déposé ($T_s > 0.45T_f$). Le dépôt obtenu représente une structure de morphologie colonnaire ou équiaxiale (zone 3). Dans ce cas la diffusion volumique est prépondérante. Thornton [127], a ajouté une zone additionnelle de transition (zone T) située entre la zone 1 et la zone 2. La zone T présente une structure fibreuse plus fine et plus dense, et a des propriétés mécaniques élevées. La température de substrat lors de la déposition a aussi son influence sur les propriétés mécaniques des revêtements obtenus. Westbrook et Stover [128] ont réalisé un grand nombre de mesures de microdureté sur différents carbures en fonction de la température de déposition. Ils ont trouvé que pour des faibles températures, le TiC est le carbure le plus dur, mais il perd rapidement sa dureté avec l'augmentation de la température.

II. 3- Traitements thermiques

Afin d'activer la réaction entre les substrats et les couches minces de Ti et du Cr déposées, nous avons effectué des recuits dans l'intervalle de température 400 à 1000°C pendant une heure. Nous avons aussi effectué les mêmes traitements thermiques sur les substrats non revêtus pour pouvoir faire la comparaison entre les deux types d'échantillons. Le traitement est réalisé sous vide (10^{-5} mb) dans un tube en quartz pour minimiser l'effet d'oxydation.

II. 4 - Mesure de l'épaisseur de la couche mince

On peut distinguer deux méthodes de mesure [89], méthode de mesure d'épaisseur hors enceinte telle que les méthodes optiques, électroniques, gravimétriques, mécaniques, les méthodes utilisant un rayonnement. La deuxième concerne les méthodes in-situ tels que les moniteurs optiques et les moniteurs à quartz piézo-électrique. La méthode de palpeur mécanique nécessite une marche dans le film déposé et le substrat, soit en masquant une partie du substrat soit en enlevant une partie de la couche après dépôt, et généralement on utilise un témoin placé à

côté du substrat de façon de ne pas détériorer le film. La marche est déplacée en translation devant un palpeur qui amplifie sa dénivellation. La différence de déplacement vertical est convertie en signal électrique par un transducteur, qui sera amplifiée. La trace obtenue avec le talystep est montrée sur la figure 18. On a utilisé la méthode de palpeur mécanique, l'épaisseur moyenne mesurée de cinq mesures est de l'ordre de 0.3 μm

III- La nuance XC210Cr12

III. 1- Analyse par diffraction des rayons X

Afin d'identifier les composés formés, et leurs structures, nous avons utilisé un diffractomètre de type Siemens D500, équipé d'un filtre en Ni et d'un anticathode de cuivre utilisant la radiation $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 1.5406\text{\AA}$. Les conditions de travail sont $U = 40\text{ kV}$ et $I = 30\text{ mA}$ avec une vitesse égale à 0.02 °/s.

La figure 19 montre l'évolution des spectres des rayons x du substrat XC210Cr12 non recuit (fig. 19a) et des couches minces de Ti déposées sur le substrat XC210Cr12 (XC210Cr12/Ti) avant le traitement thermique (fig.19b).

L'analyse de ces spectres de diffraction (fig. 19a) montre qu'il sont constitués de $\text{Fe}\alpha$, Fe_3C , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , Cr_3C_2 . Par contre, le spectre de l'échantillon (XC210Cr12/Ti) non traité illustré dans la figure 19b, montre, outre le fer, le cementite (Fe_3C), et les phases des carbures du chrome, l'apparition des pics caractéristiques de titane, avec une réduction dans le nombre et l'intensité des pics du substrat. Cela nous confirme que les films déposés sont constitués de titane pur.

Les diffractogrammes des échantillons traités dans l'intervalle de température de 400 à 1000°C pendant une heure, montrent la réduction progressive des intensités, de nombre de pics de titane et de phases de substrat, de l'autre côté une augmentation progressive des intensités et de nombre des pics de carbure binaire du titane (TiC). Cette phase n'a aucune orientation préférentielle. Nous remarquons aussi l'apparition des oxydes du fer, du titane, et du chrome à hautes températures, figures 20, 21 et 22. Malgré que le Mn a une plus haute affinité à l'oxygène, on note l'absence des pics d'oxydes de Mn, même après la diffusion de Mn du substrat vers les couches externes comme montré dans les spectres EDS. C'est possible qu'il se forme en petites quantités que la diffraction des Rayons X ne le détecte pas, à cause de la basse concentration de Mn (0.3%) dans la composition de substrat par rapport à celui de Cr (12%).

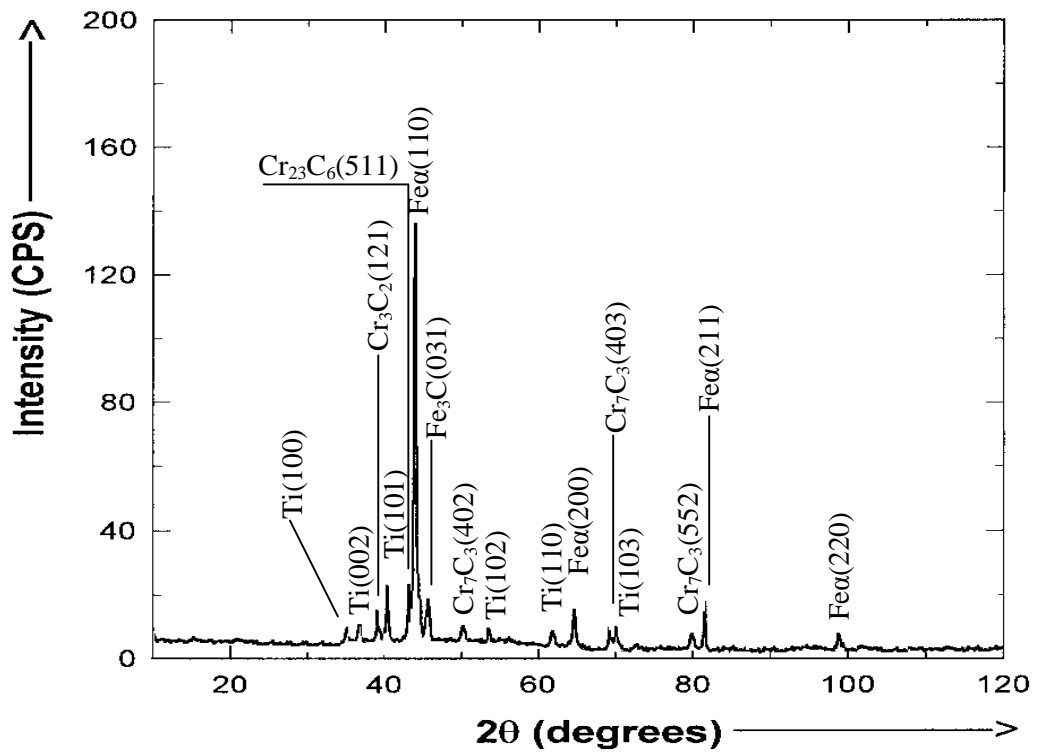
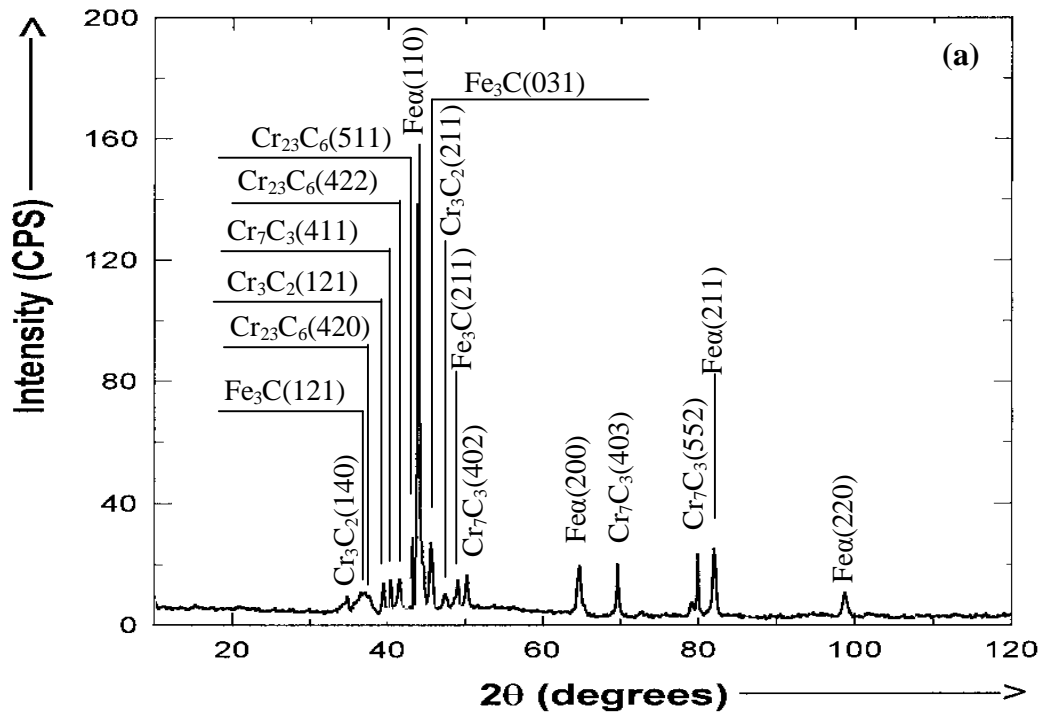


Fig. 19. Spectre de DRX des échantillons :

(a) Substrat X210Cr12, non recuit

(b) X210Cr12/Ti, Non recuit

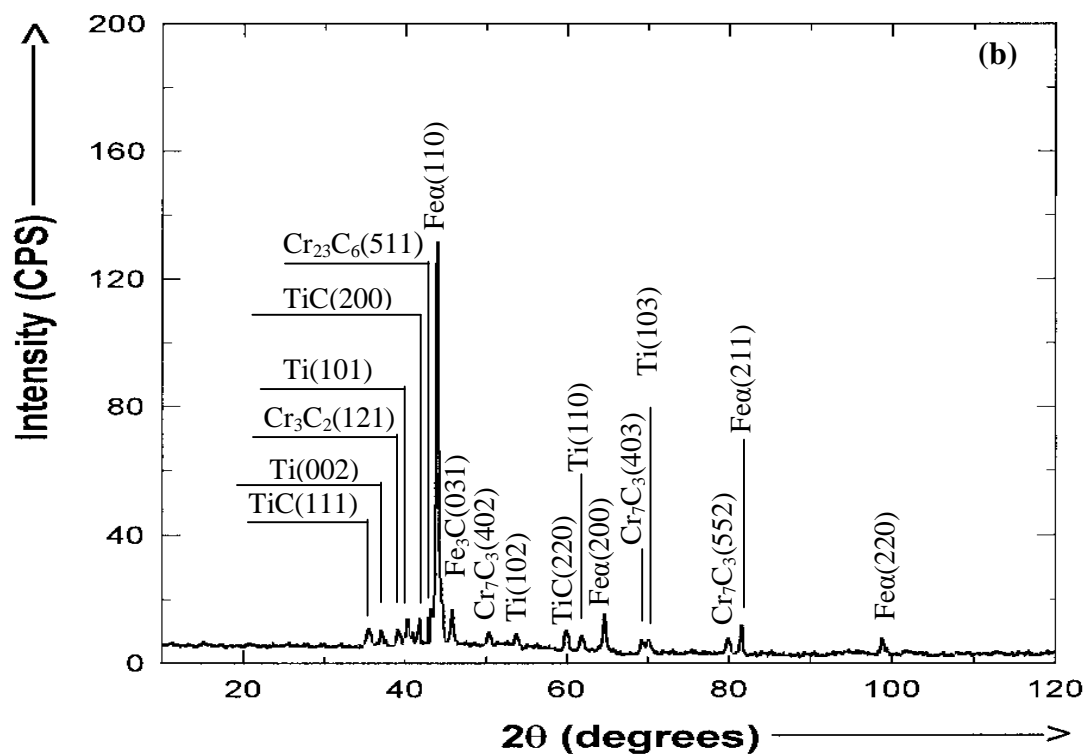
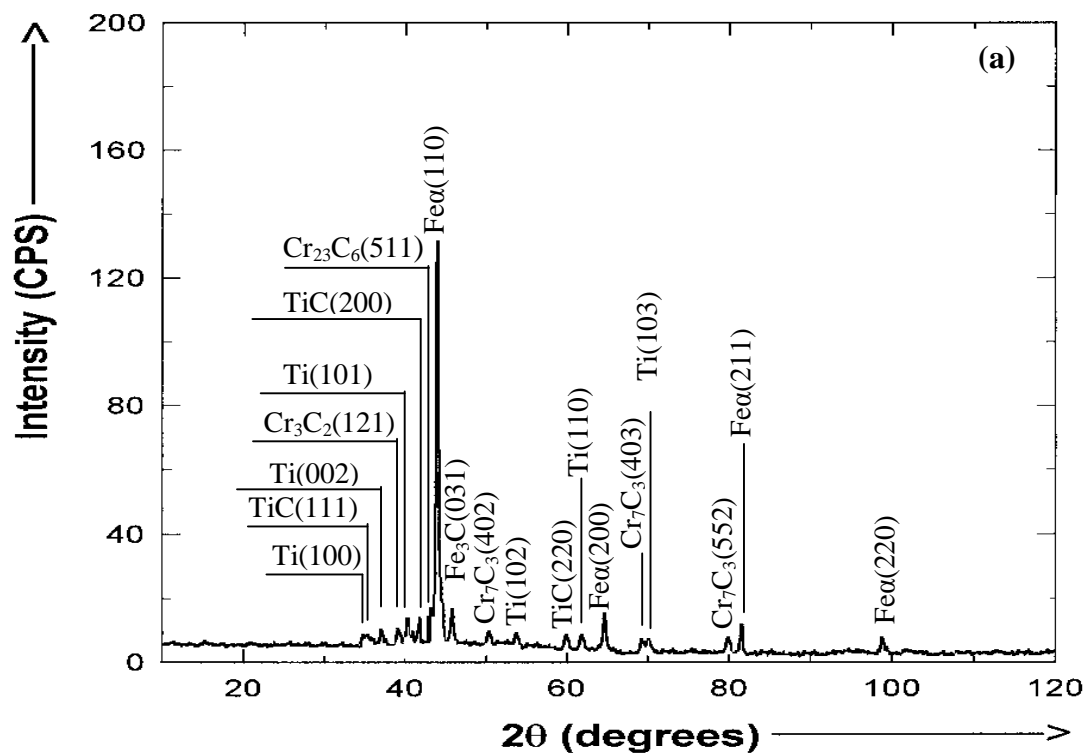


Fig. 20. Spectre de DRX des échantillons :

(a) X210Cr12/Ti, recuit à 400°C pendant 1h.

(b) X210Cr12/Ti, recuit à 600°C pendant 1h.

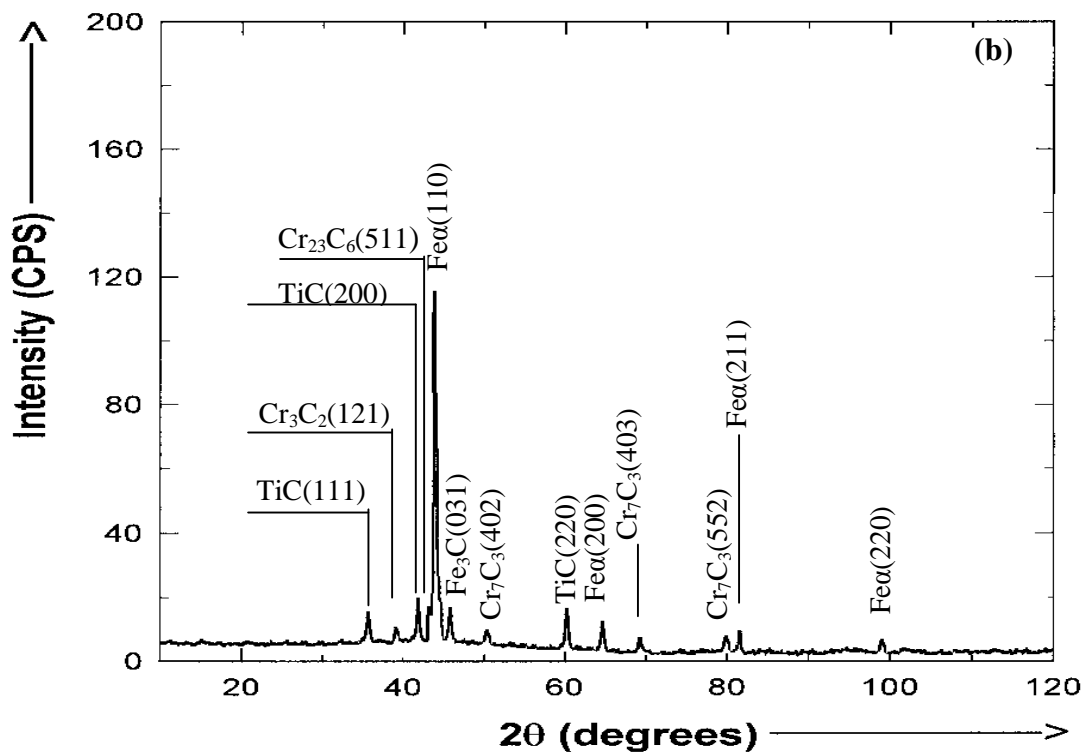
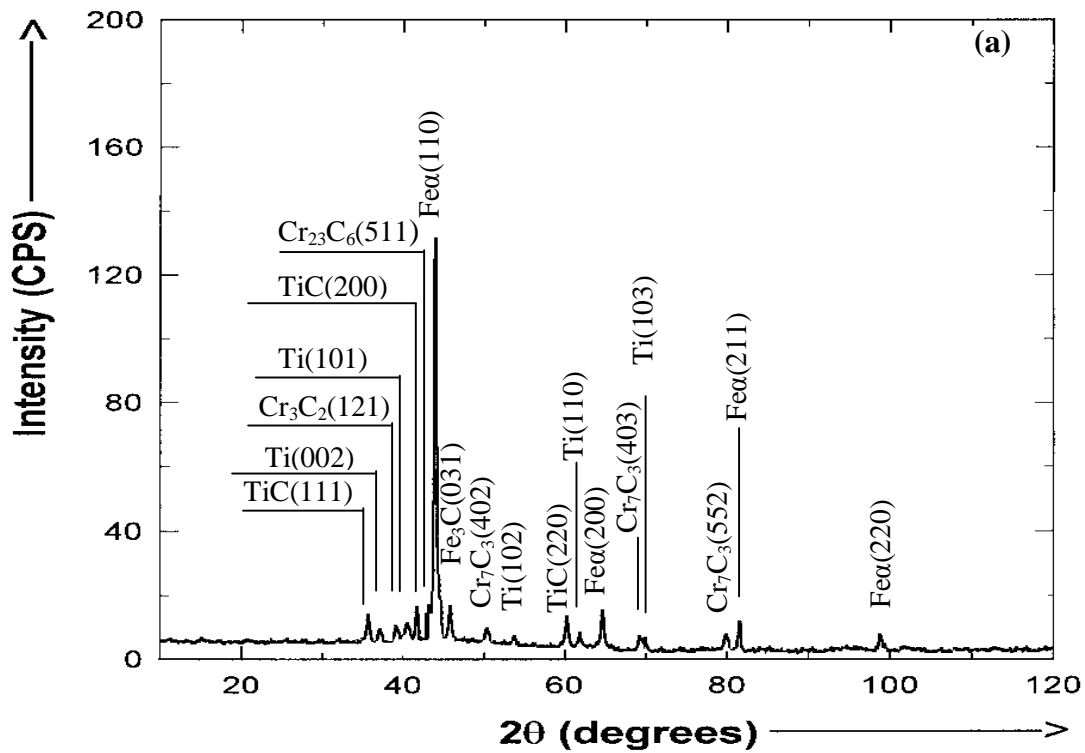


Fig. 21. Spectre de DRX des échantillons :
 (a) X210Cr12/Ti, recuit à 700°C pendant 1h.
 (b) X210Cr12/Ti, recuit à 800°C pendant 1h.

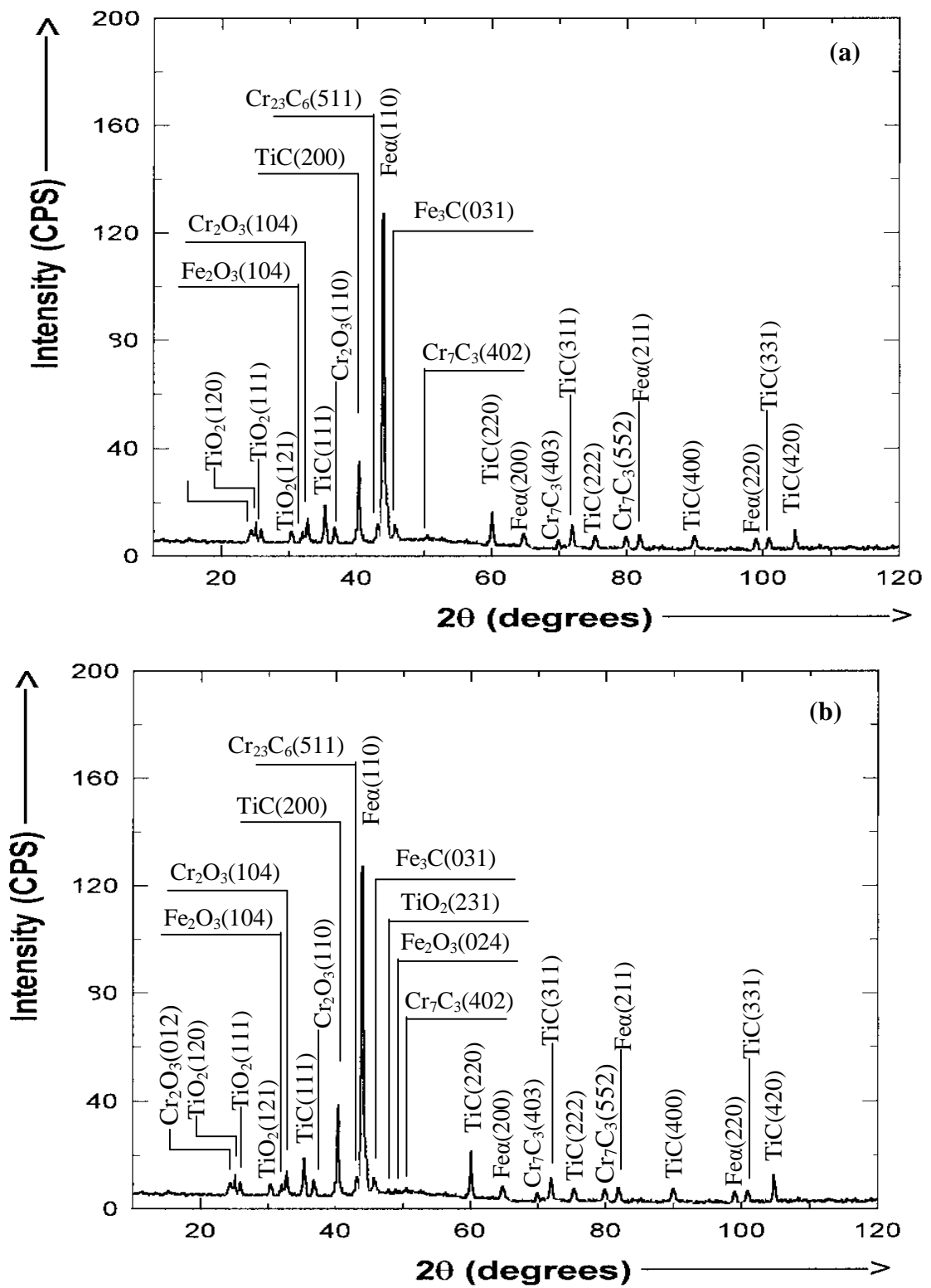


Fig. 22. Spectres de DRX des échantillons :

(a) X210Cr12/Ti, recuit à 900°C pendant 1h.

(b) X210Cr12/Ti, recuit à 1000°C pendant 1h.

La croissance de la phase TiC est dû à la consommation de la couche du titane qui est traduite par une réduction en nombre et intensité des pics correspondants au titane, de l'autre côté nous constatons l'augmentation d'intensité des pics du carbure de titane au dépend de la couche du Ti. L'apparition des oxydes du fer, titane et du chrome, Fe_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , est dû probablement aux conditions opératoires insuffisantes pendant les traitements thermiques (vide insuffisant) dans les températures élevées. A. Mitsuo, S. Uchidas et leurs collaborateurs ont trouvé que le carbure de titane, TiC, commence à s'oxyder au-dessus de température 723°K [129]. Cela peut indiquer que ces films ont une structure ouverte, avec des vides le long des joints du grain. Une structure ouverte avec des vides le long des joints du grain a été observée pour le TiN[130].

D'après les résultats de diffraction des rayons X des échantillons revêtus et traités la phase Fe_α persiste dans les substrats même à 1000°C. Alors que, habituellement, suivant les diagrammes d'équilibre fer-cémentite et fer-graphite, la transformation $\text{Fe}_\alpha \rightarrow \text{Fe}_\gamma$ se passe entre 700 et 800°C[16]. L'élévation de la transformation $\text{Fe}_\alpha \rightarrow \text{Fe}_\gamma$ est due à la présence du chrome dans le substrat et à la diffusion de titane du revêtement dans le substrat. Ces deux éléments sont alphagènes, ils élargissent donc le domaine $\text{Fe}_\alpha \rightarrow \text{Fe}_\gamma$. En effet, d'après la référence précédente les éléments dits alphagènes (Cr, Mo, W, V, Ti, Si, et Al) provoquent l'instabilité de l'austénite, l'augmentation de la teneur en métal réduit le domaine γ , la température de transformation $\text{Fe}_\gamma \rightarrow \text{Fe}_\alpha$ est abaissée et celle de $\text{Fe}_\alpha \rightarrow \text{Fe}_\gamma$ est généralement élevée, et pour une teneur suffisante en métal, comme notre cas 12% de Cr, les points de transformation sont élevés et à la température de 1000°C, le fer de l'alliage reste à l'état ferritique.

III. 1. 1- Discussion

L'apparition de la phase TiC à la température 400°C est dû à la diffusion du carbone de substrat vers la couche mince de titane, puis sa réaction avec la couche mince de titane. L'augmentation du nombre de raies de TiC au fur et à mesure que la température de recuit s'élève est dû à l'augmentation de flux de diffusion de carbone vers le substrat. La croissance de la phase TiC se fait par consommation de la couche de titane, qui se traduit par la diminution de l'épaisseur et de l'intensité de pics correspondants, par contre on note l'augmentation d'intensité des pics de TiC. L'observation des raies du substrat est due à l'épaisseur relativement faible de la couche de titane par rapport à la profondeur de pénétration du rayonnement d'analyse et aussi à la diffusion du fer vers les couches superficielles pour les températures les plus élevées.

L'apparition des oxydes de fer (Fe_2O_3) et du titane (TiO_2) sont dûs à l'effet d'accumulation d'oxygène sur les substrats durant leur stockage avant le dépôt de la couche mince, puis celui-ci

se diffuse facilement lors des traitements thermiques vers les couches superficielles des échantillons et réagit donc avec le titane et le fer diffusé, en donnant naissance à des couches d'oxyde. Ces derniers sont provoqués par l'oxygène se trouvant dans l'enceinte de pulvérisation et le tube en quartz dans lequel on a effectué nos recuits. A cause de cela les applications des carbures de transition sont limitées du fait de leur faible résistance à l'oxydation.

III. 2 - Analyse qualitative et semi-quantitative par microanalyse X .

III. 2. 1 - Analyse qualitative

Le bombardement d'un échantillon par des électrons suffisamment énergiques provoque une émission de rayons X. Le spectre complet comporte un fond continu et des raies caractéristiques des éléments constituant le volume bombardé.

L'intensité du spectre continu croît proportionnellement avec la tension d'accélération des électrons incidents. Elle dépend aussi de l'intensité du courant du faisceau d'électrons. Le fond continu a pour origine un ralentissement des électrons incidents par les champs électromagnétiques des noyaux atomiques de la cible. La perte d'énergie correspondante effectue une émission de photons X. L'augmentation de l'intensité du fond continu quand E_0 croît est due au fait que le nombre de collisions (électrons incidents-noyaux atomiques de la cible) augmente avec E_0 .

Le spectre d'analyse qualitative des échantillons X210Cr12 sans couche montre qu'en plus des signaux de fer d'intensités remarquables qu'il existe des signaux caractéristiques des éléments de la composition des substrats (Cr, C, Mn, Si), figure 23a. L'analyse des spectres des échantillons revêtus avec la couche de titane et non recuits montre qu'ils sont principalement constitués de titane, on peut avoir aussi des raies de fer et de carbone avec des faibles intensités, qui peuvent provenir des substrats à cause de la faible épaisseur de la couche mince et en plus de la profondeur de pénétration de faisceau électronique liée à leur énergie initiale figure 23b.

L'analyse des spectres des échantillons recuits pendant 1 heure dans l'intervalle considéré de température, montre une diminution progressive de l'intensité du signal de titane lorsque la température de recuit augmente. Nous constatons en même temps que l'intensité des signaux de carbone et du fer augmente progressivement. Nous remarquons aussi l'apparition des éléments de substrats par ordre selon leur concentration dans la composition dans le substrat, figures 24 et 25. Nous observons que les échantillons traités à 900°C et 1000°C pendant une heure, sont oxydés ce qui provoque la formation des oxydes figure 25.

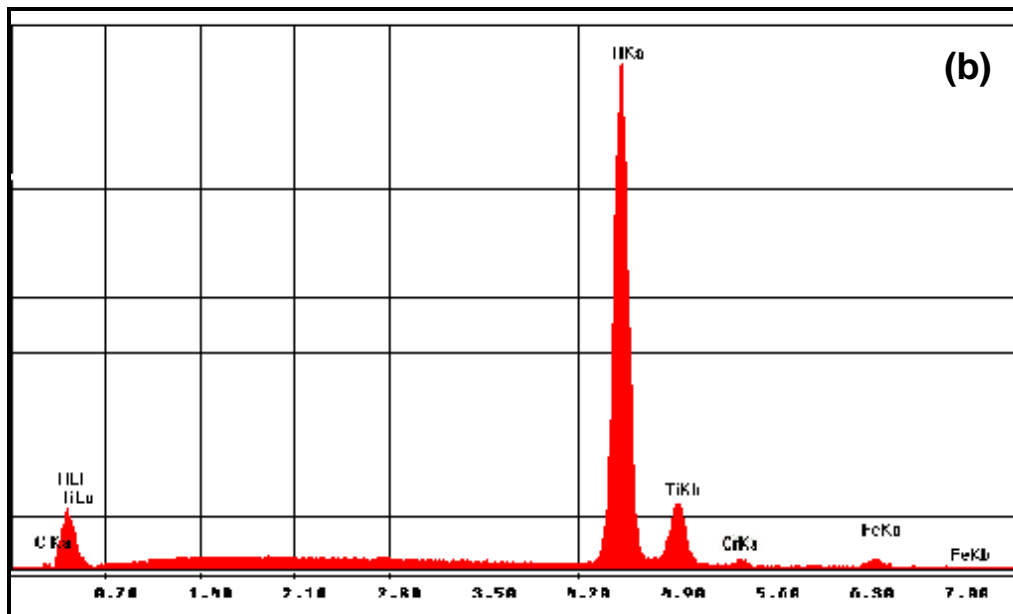
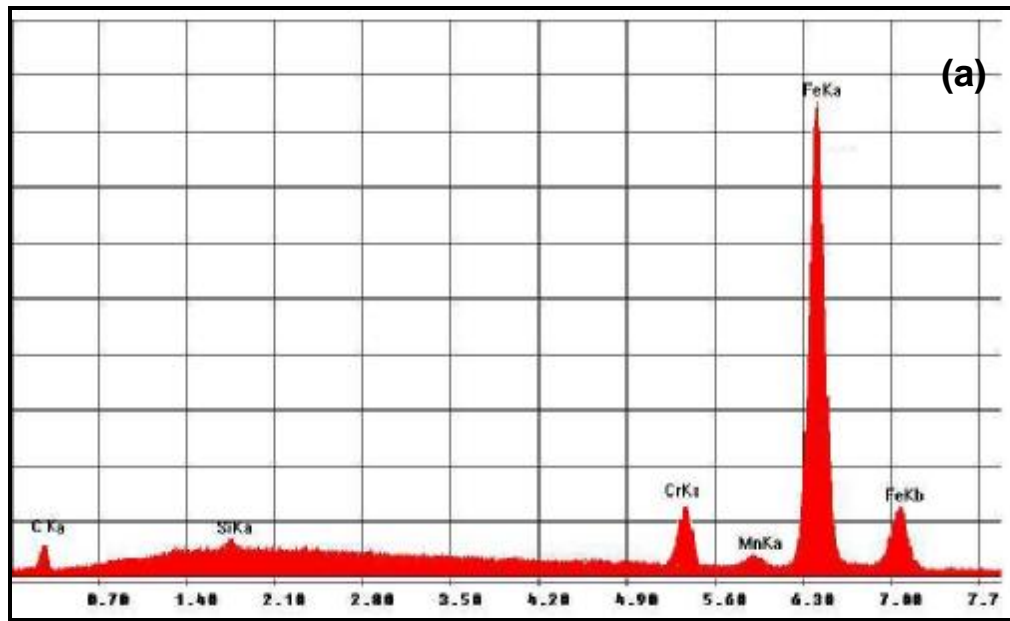


Fig. 23. Spectres d'analyse qualitative avec microanalyse x des échantillons :

(a) Substrat X210Cr12, non recuit.

(b) X210Cr12/Ti, non recuit.

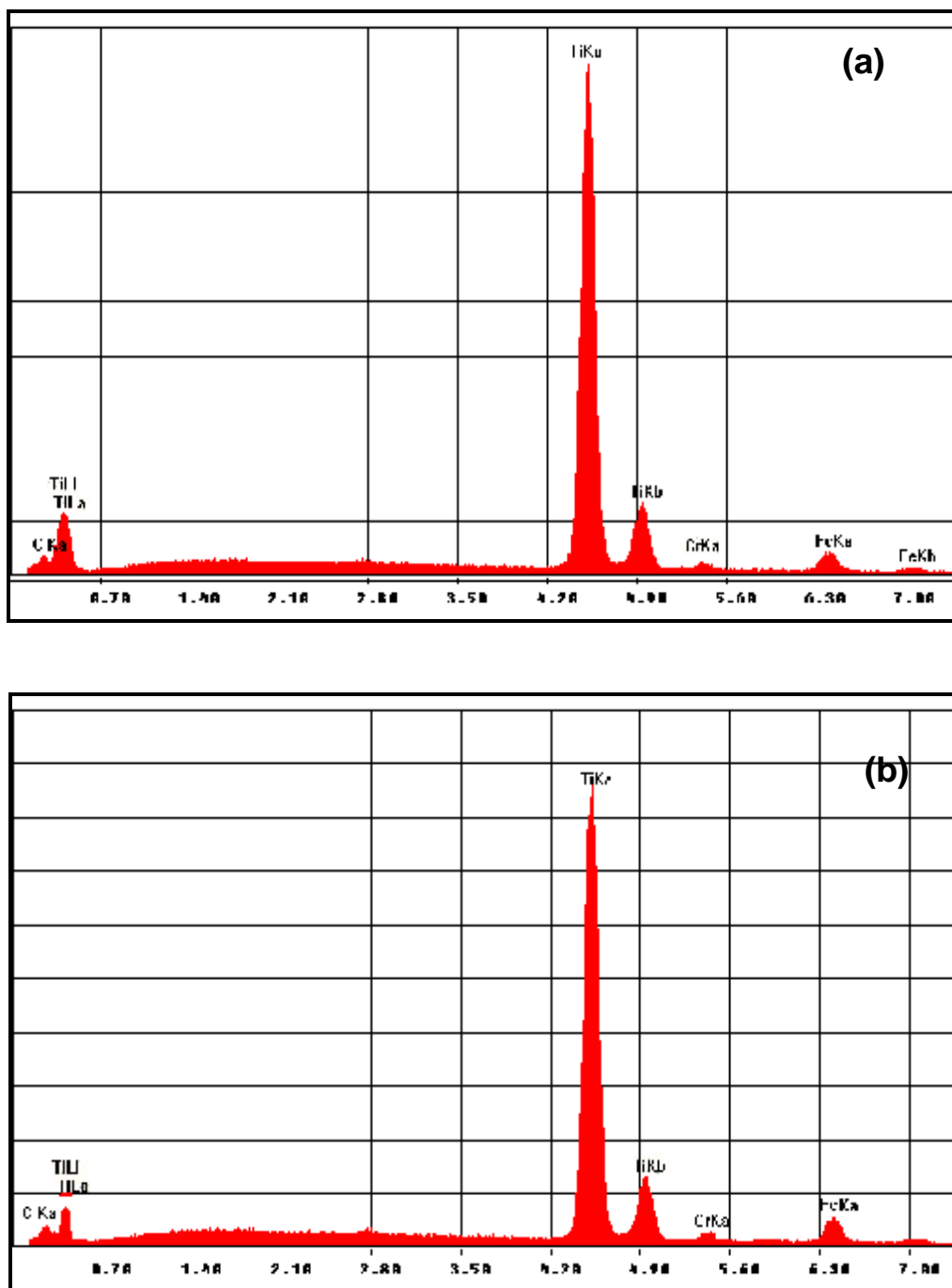


Fig. 24. Spectres d'analyse qualitative avec microanalyse x des échantillons :

(a) X210Cr12/Ti, recuit à 400°C pendant 1h.

(b) X210Cr12/Ti, recuit à 900°C pendant 1h.

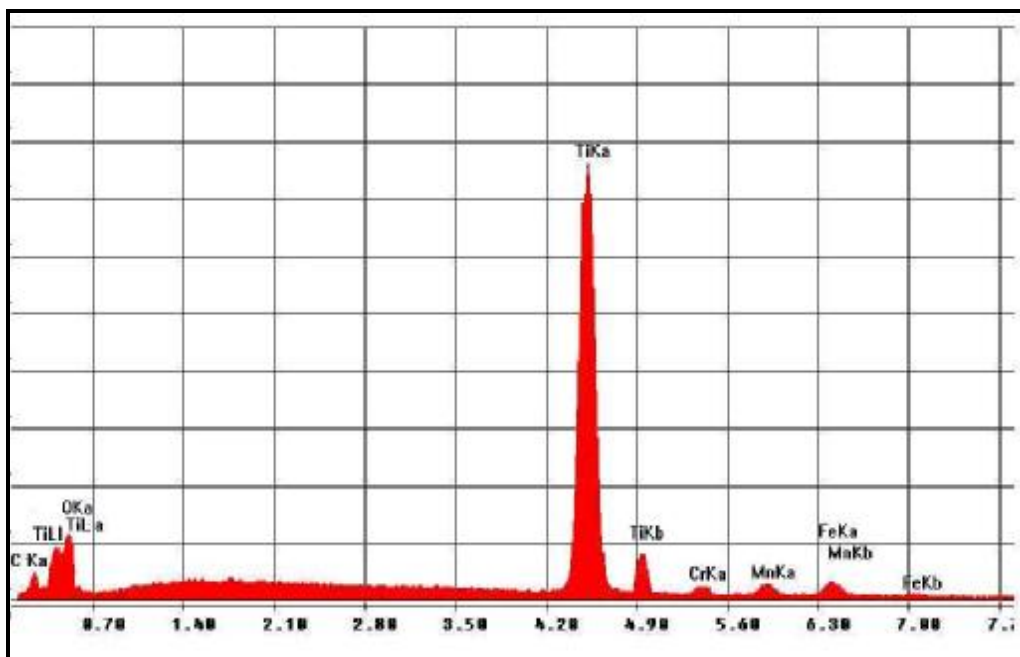


Fig. 25. Spectres d'analyse qualitative avec microanalyse x d'échantillons X210Cr12/Ti, recuit à 1000°C pendant 1h.

III. 2. 2 - Analyse semi-quantitative

L'analyse semi-quantitative est obtenue à partir du traitement mathématique d'un spectre dont tous les pics des éléments sont identifiés. Elle donne la concentration de chaque élément choisi par pourcentage de poids et évalue la concentration de l'oxyde correspondant si nécessaire.

La concentration des éléments est déterminée par le rapport du nombre d'impulsions pour l'élément dans l'échantillon et celui d'un standard de composition similaire analysé dans les mêmes conditions instrumentales. Les résultats obtenus sont semi-quantitatifs, leur degré de précision se situe entre 10 et 20%.

La méthode n'utilisant pas de standard est employée lorsque celui-ci n'est pas disponible. Cette méthode est basée sur un calcul des concentrations d'un standard théorique analysé aux mêmes conditions instrumentales. Les variables instrumentales sont la tension au filament, le diamètre du faisceau incident, la distance entre l'échantillon et le détecteur et l'inclinaison de l'échantillon. La qualité du polissage des échantillons et des standards, ainsi que la qualité du revêtement conducteur augmentent la précision analytique.

Le calcul de la concentration des éléments doit tenir compte aussi de quatre corrections afin d'en maximiser la précision :

- Une correction pour la fluorescence secondaire du détecteur 'SiLi'. Cette correction permet d'éliminer les pics de silicium qui sont produits par des rayons X de haute énergie ayant réagit avec le cristal de 'SiLi'.
- Une correction pour le bruit de fond, qui permet de soustraire du spectre le bruit de fond spectral.
- Une correction pour l'influence commune des pics d'énergie voisine.
- Finalement, une correction ZAF permet de tenir compte de l'influence du numéro atomique des éléments sur l'efficacité de l'excitation et de la détection (facteur Z), de la probabilité qu'un rayon X soit réabsorbé avant même d'être détecté (facteur A) et de la contribution des rayons x émis d'un élément suite à l'absorption d'un rayon x émis par un autre élément (fluorescence secondaire, facteur F).

Grasse à un ordinateur lié au microscope électronique à balayage, on peut évaluer les concentrations des différents éléments présents dans le volume analysé par le calcul de correction ZAF

Nous observons pour le titane, au fur et à mesure que la température de recuit s'élève, la teneur de Ti décroît, et d'une façon notable, surtout aux températures de recuit les plus élevées. La

concentration massique de carbone commence à croître progressivement dans l'intervalle de température de recuit 400 à 900°C et avec une vitesse de croissance plus rapide dans l'intervalle 900°C à 1000°C. Nous observons le même allure pour la courbe représentant le fer, mais avec des concentrations plus importantes que celles de carbone figure 29. Cependant les courbes de variation de la concentration massique avec la température de recuit des échantillons St60, ceci montrent une augmentation douce de concentration de carbone avec la température de recuit, et d'une façon plus importante dans le cas de fer avec des valeurs plus élevées relativement aux celles des échantillons X210Cr12/Ti. Par contre, Nous constatons une diminution de la concentration de titane avec la température de recuit avec des pentes moins importantes figure 26.

III. 3 – Analyse morphologique avec microscope électronique à balayage

L'étude morphologique des échantillons revêtus de différentes nuances avant le recuit avec SEM, montre une surface lisse avec une couleur grise, figure 27. Cependant dans le cas de l'échantillon X210Cr12/Ti traité à 400°C pendant une heure (fig. 28), nous observons que sa surface comporte des reliefs constitués par des îlots, et la couleur devient plus sombre. La figure 29a montre l'état de la surface de l'échantillon X210Cr12/Ti recuit à 700°C pendant une heure elle montre un aspect poreux , alors que la figure 29b montre clairement cet aspect avec une autre agrandissement. Nous remarquons aussi que cette échantillon possède des taches blanches réparties aléatoirement, l'analyse qualitative de ces taches avec SEM montre qu'ils sont riche en manganèse, figure 30. Dans le cas des échantillons X210Cr12/Ti recuits à 900°C la structure devient plus fine et la concentration des taches blanches augmente, justifiant la diffusion des éléments de substrat vers la surface, figure 31.

La figure 32 montre l'effet de prétraitement des substrats avant la déposition des couches minces, représenté par l'échantillon X210Cr12/Ti traité à 400°C pendant une heure sans décapage ionique de substrat avant le dépôt, nous constatons dans ce cas un début de fissuration de la couche mince, qui est la conséquence d'une faible adhérence entre la couche et le substrat. Alors que la figure 33 montre le décollement total de la couche mince de l'échantillon X210Cr12/Ti traité à 900°C pendant une heure, nous observons les mêmes aspects dans le cas des échantillons ST60/Ti traité à 900°C, préparés sans décapage ionique des substrats avant le dépôt .

III. 3. 1 - Discussion

Quelque soit la technique de dépôt utilisé, plusieurs paramètres influent sur l'adhérence substrat-couche mince : (a) - Les contraintes dans la couche mince. (b) - Contamination au niveau de l'interface. (c) - La liaison chimique entre la couche mince et le substrat. (d) - Les

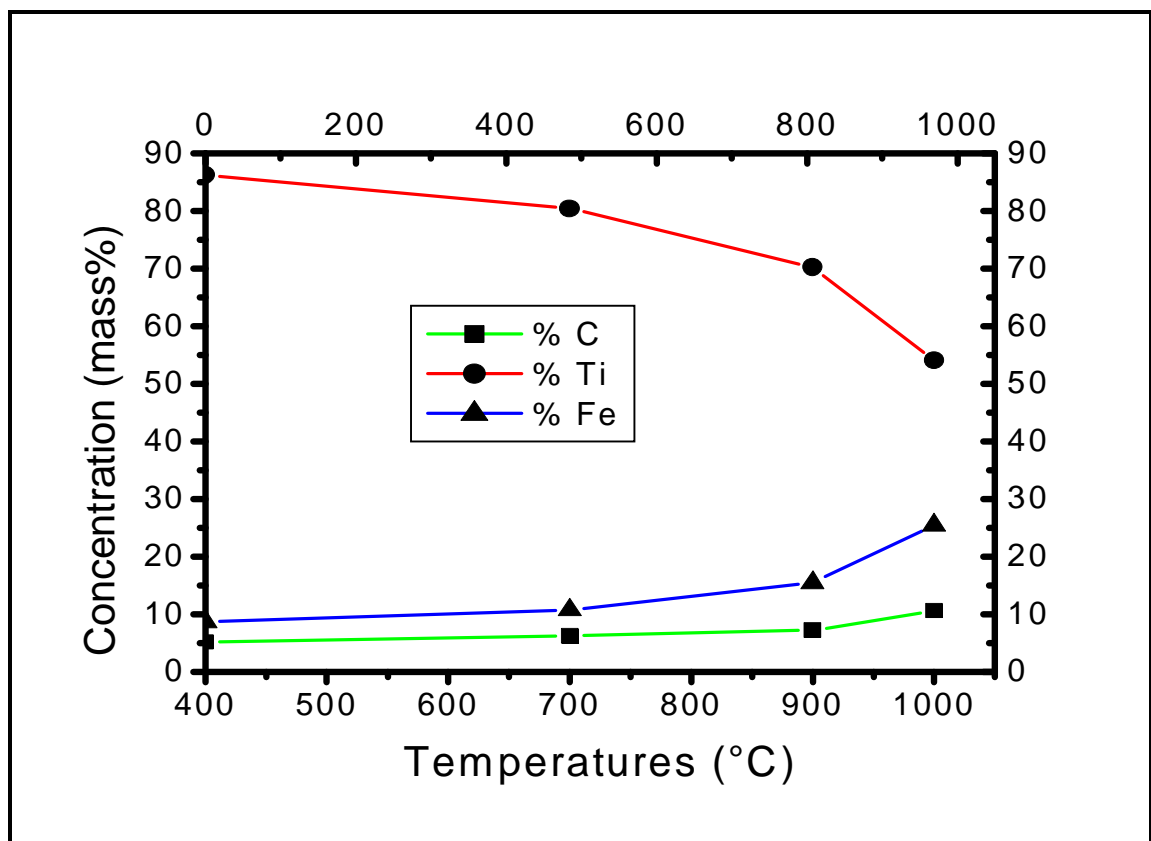


Fig. 26. Variations de concentration massique avec la température de recuit pour l'échantillon X210Cr12/Ti

propriétés physiques et la rugosité des substrats. (e) - Le pré-nettoyage chimique des substrats. (f) - Nettoyage par bombardement ionique des substrats est devenu la méthode efficace pour améliorer l'adhérence des couches minces, qui assure l'élimination des couches superficielles contaminées des substrats. Cette relation entre le bombardement ionique des substrats et l'adhérence des couches minces est trouvée par Kari Koski, Jorma Hölsa et leur collaborateurs[131]. A cause de ces plusieurs paramètres qui ont une influence importante sur cette propriété, le mécanisme exacte pour améliorer l'adhérence dépôt-substrat n'est définitivement pas claire. L'adhérence d'une couche est déterminée par l'énergie de ces particules condensées sur la surface de son substrat et par la pression de l'enceinte de déposition. Ceci explique que les dépôts de Ti ou de Cr obtenus par l'implantation ionique ou par pulvérisation sont nettement plus adhérents que ceux obtenus par évaporation[132]. La technique de déposition par PVD à faible pression produit des dépôts fortement adhésifs. Mukherjee et al. [133] ont montré que l'adhérence TiC/acier augmente avec l'augmentation de la température du substrat. Stanislav et al. [134] ont montré que le film de TiN déposé sur l'acier allié (Cr, Mo) présente une meilleure adhérence qu'à ce déposé sur les autres aciers dans les mêmes conditions.

De ces précédentes résultats, on peut justifier la grande différence en adhérence entre les deux séries obtenus avec et sans décapage ionique des substrats avant le dépôt, ce phénomène trouve son explication probablement dans la quantité non négligeable d'oxygène et de carbone adsorbée sur la surface des substrats qui détériore par la suite l'adhérence des films de titane.

III. 4- Analyse par spectroscopie d'électrons Auger

La spectroscopie d'électrons Auger est largement utilisée dans de nombreux domaines surtout dans les sciences des matériaux et des surfaces.

Dans le domaine des surfaces en particulier, l'utilisation de la spectroscopie Auger comme méthode d'analyse élémentaire est extrêmement répandue. Elle s'applique parfaitement aux études : d'adsorption-désorption, de réactions superficielles, de nucléation et croissance, et de ségrégation. Dans les expériences de laboratoire, la vérification de la propriété d'une surface s'effectue communément par spectroscopie Auger. Les contaminants de surface peuvent être détectés à des teneurs de l'ordre du 1/100 de monocouche.

L'apport de la spectroscopie Auger à l'étude des matériaux est extrêmement riche et varié. Les propriétés chimiques (corrosion, oxydation, activité catalytique des surfaces) et les problèmes rencontrés dans la technologie microélectronique (défaillances électriques et/ou mécaniques dûes

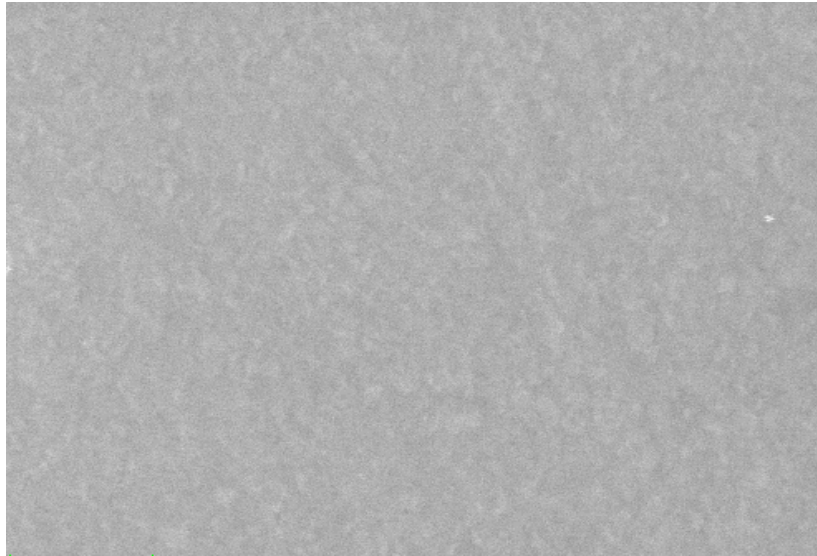


Fig. 27. état morphologique d'échantillon X210Cr/Ti non recuit

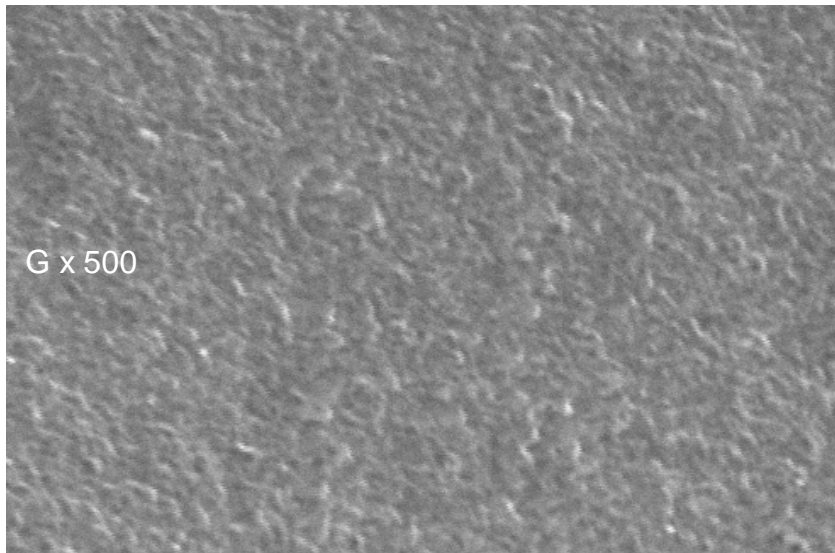


Fig. 28. Etat morphologique d'échantillon X210Cr/Ti, recuit à 400°C pendant 60min.

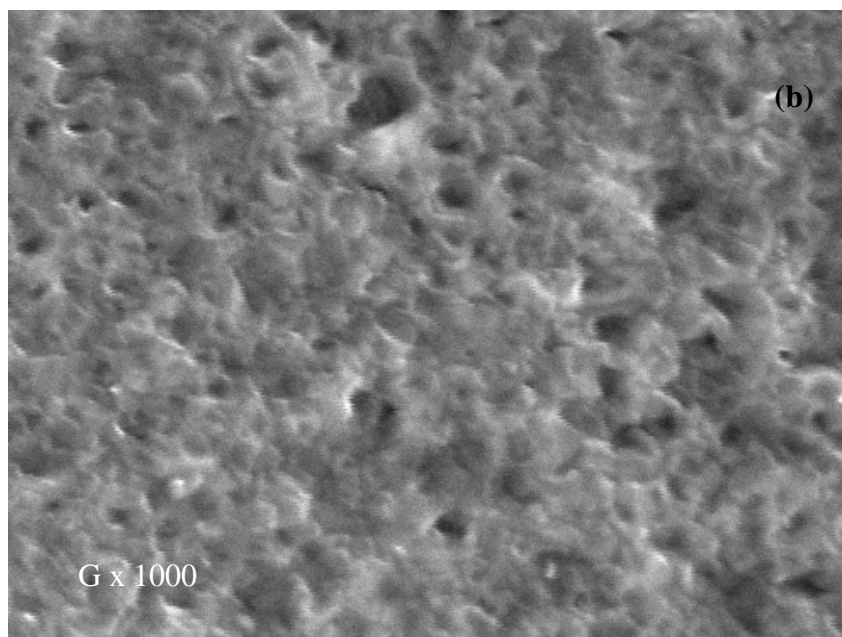
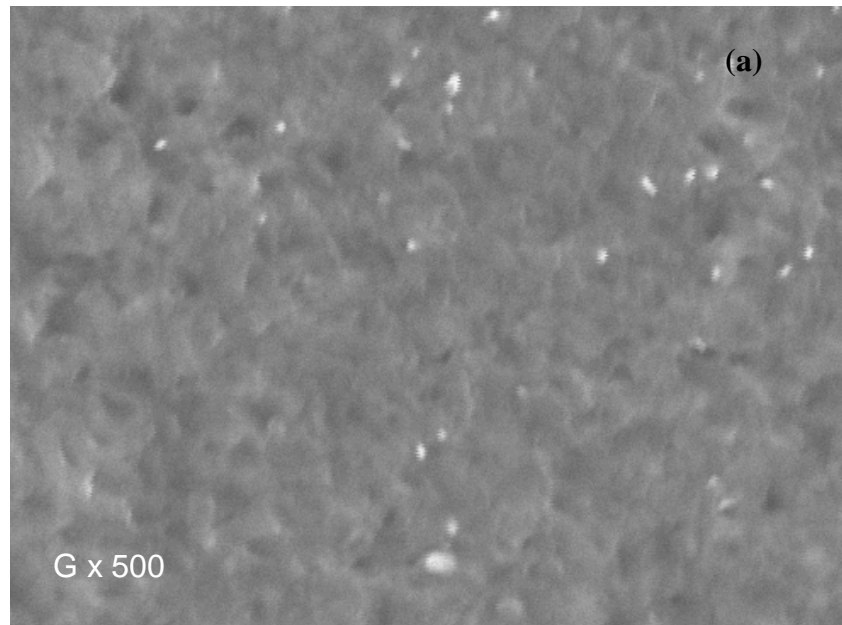


Fig. 29. Etat morphologique d'échantillon :

(a) X210Cr12/Ti, recuit à 700°C pendant 60min : x500.

(b) X210Cr12/Ti, recuit à 700°C pendant 60min : x1000

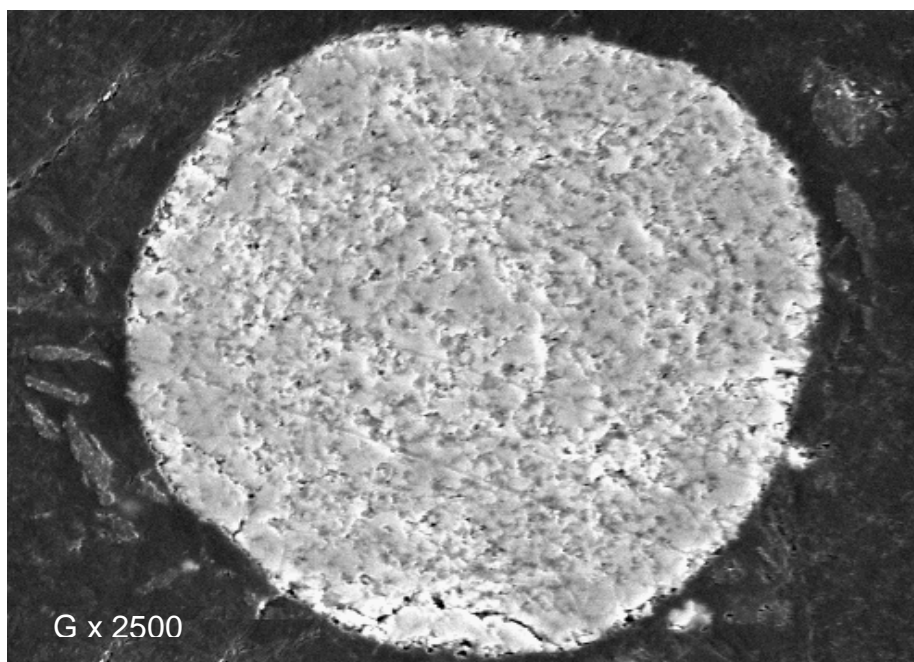


Fig. 30. Etat morphologique d'échantillon X210Cr/Ti, recuit à 700°C pendant 60min. représentant les taches blanches de manganèse

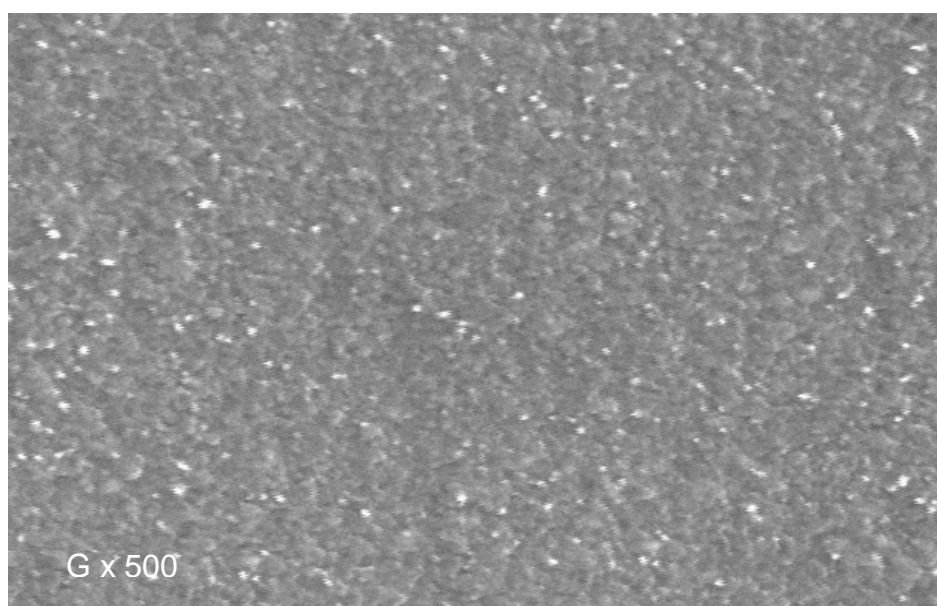


Fig. 31. Etat morphologique d'échantillon X210Cr/Ti, recuit à 900°C pendant 60min.

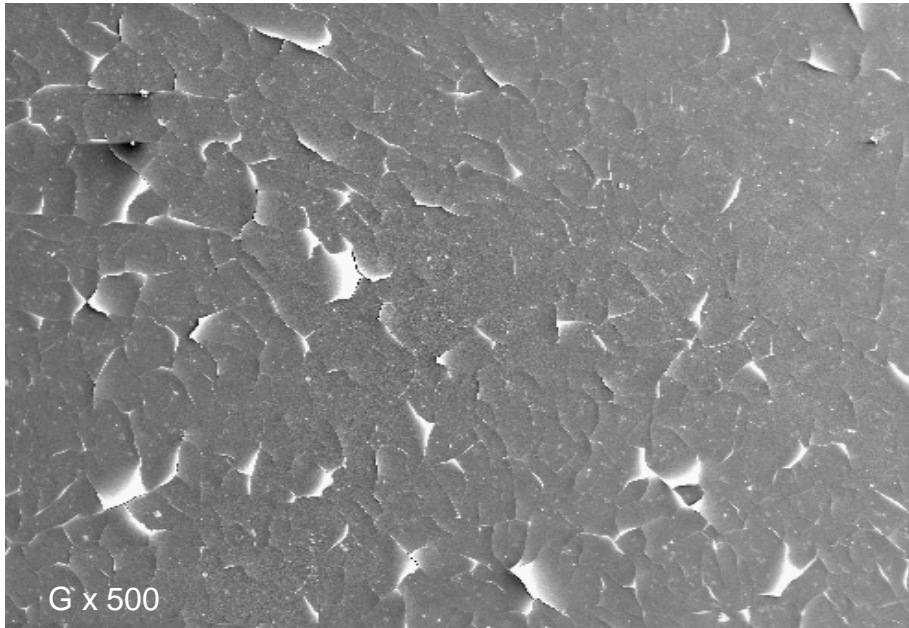


Fig. 32. Etat morphologique d'échantillon X210Cr/Ti, sans décapage ionique,
recuit à 400°C pendant 60min.

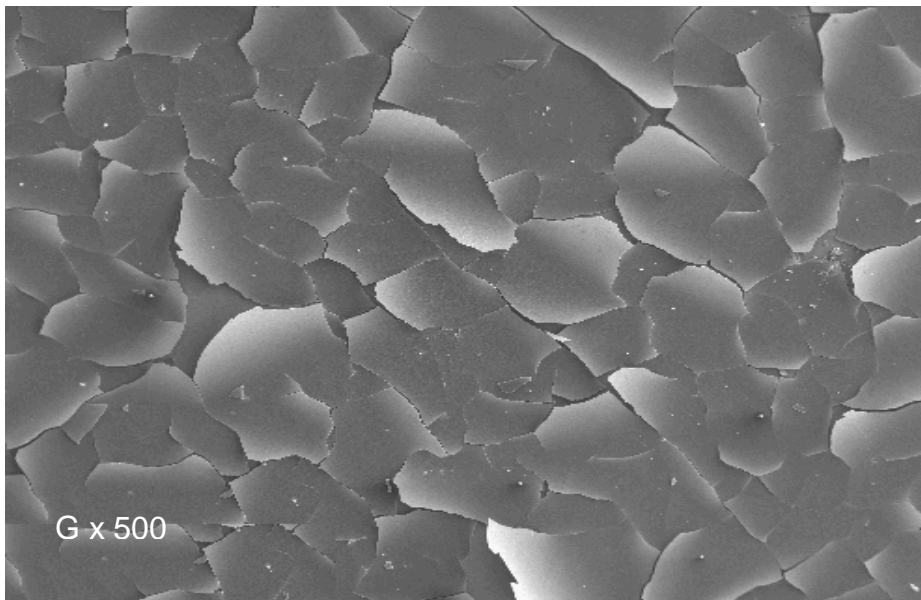


Fig. 33. Etat morphologique d'échantillon X210Cr/Ti, sans décapage ionique,
recuit à 900°C pendant 60min.

à la contamination, l'oxydation) fournissent des sujets particulièrement bien adaptés à des études de spectroscopie Auger.

III. 4. 1 - Analyse des surfaces des échantillons après décapage ionique

Les profils de répartition en fonction de la profondeur permettent la compréhension de beaucoup de processus tels que la diffusion, l'oxydation, la corrosion, la ségrégation interfaciale, etc. A part les méthodes non destructives telles que la microanalyse par faisceau d'électrons et la rétrodiffusion d'ions de haute énergie (RBS), il existe d'autres techniques pour étudier la distribution en profondeur de certains éléments par l'analyse chimique.

Le principal inconvénient de ces méthodes chimiques est de modifier certaines propriétés mécaniques et chimiques de la matrice du matériau analysé. Une méthode universelle applicable au décapage ou l'érosion des couches solides est de bombarder la surface de ces couches avec des ions d'énergie comprise entre quelques centaines et quelques milliers d'eV . En parallèle avec ce décapage ionique, la détection simultanée des ions pulvérisés (SIMS) est un puissant moyen pour l'analyse de profondeur.

Les techniques de réalisation de profils de répartition en profondeur doivent être séparées en deux catégories : les techniques destructives et les techniques non destructives. Dans les techniques destructives, une surface de la couche mince est érodée dans presque tous les cas par un faisceau d'ions ou par un laser . En général, l'analyse de la surface et l'érosion ionique doivent avoir lieu dans les mêmes conditions de vide afin d'obtenir un profil continu et d'éviter la contamination de la surface des couches minces (oxydation).

La sensibilité de l'analyse varie d'une technique à l'autre. Deux aspects différents sont à considérer, le type d'information qu'on veut obtenir par une méthode spécifique (atomes, hydrogène, isotopes ou composés) et les limites de détection de cette méthode . Deux cas sont à distinguer en ce qui concerne la résolution : la résolution latérale et la résolution en profondeur. La résolution en profondeur est déterminée par l'homogénéité du processus d'érosion et par la profondeur de la zone qui émet les particules analysées.

La résolution en profondeur idéale doit être de l'ordre de quelques Å (de l'ordre d'une monocouche), et ceci spécialement dans l'étude de l'extension des régions des interfaces.

La figure 34, représente le profil Auger décapage ionique-analyse d'échantillon X210Cr12 /Ti, non recuit, ce dernier montre des concentrations élevées en carbone et en oxygène en surface ; ceci résulte de l'effet d'atmosphère sur la surface d'échantillon avant l'analyse et l'accumulation d'oxygène et de carbone. Cette accumulation résulte une diminution en concentration de titane.

Juste après 20 minutes de décapage ionique les concentrations d'oxygène et de carbone diminuent rapidement, cette observation nous montre que les films déposés par la méthode de pulvérisation cathodique sont relativement purs.

La concentration de titane sur les substrats est constante jusqu'à 50 minutes de décapage ionique. Après on remarque un léger abaissement de concentration de titane dans l'intervalle 50 à 60 minutes de décapage ionique. Ceci est dû probablement à une légère interdiffusion entre le substrat et la couche mince pendant l'opération de déposition dû à la température de substrat (200°C). Le profil montre une légère diffusion de carbone et de fer vers les couches extérieures.

L'augmentation de la concentration de l'oxygène à la surface des échantillons résulte de l'adsorption de l'oxygène sur la surface libre des films de titane pendant le stockage avant leur analyse. Par contre, l'apparition de l'oxygène au niveau de l'interface est causée par l'accumulation de l'oxygène sur la surface des substrats avant le dépôt des couches de titane.

Après 75 minutes de décapage, on atteint l'interface substrat-film, on observe une augmentation notable de la concentration en fer dans le substrat.

Les profils Auger des échantillons revêtus et traités aux différentes températures de recuit pendant une heure, montrent une diminution progressive de la concentration de titane. La diminution est la conséquence de la réaction de titane avec le carbone provenant du substrat suivi de la formation de carbure de titane, que nous avons remarquons de l'analyse avec la diffraction des rayons x. Nous notons aussi une diminution progressive de la concentration d'oxygène au niveau de la surface libre des échantillons au fur et à mesure que la température de recuit augmente, qui peut être expliquée par la formation des oxydes (TiO_2 , Fe_2O_3). L'oxygène peut provenir aussi des conditions de recuit et d'analyse (vide).

Nous constatons que la diffusion de titane se fait vers le substrat et le fer vers la couche mince, cette observation est de plus importante pour les températures de recuit les plus élevées, figures 35, 36.

III. 4. 2 - Discussion

La formation des carbures de titane TiC , les oxydes de titane et de fer, peut être expliquée à l'aide des considérations physico-chimiques et thermodynamiques. En ce qui concerne le carbure de titane, nous pensons qu'il se forme à l'interface substrat/titane, puis croît

dans la couche de titane, c'est la diffusion du carbone de substrat vers le film de titane. Cette diffusion de carbone est favorisée par l'effet de taille (le carbone ayant le plus petit rayon atomique parmi les autres éléments, titane, fer, oxygène), par conséquent, le carbone diffuse facilement dans le titane et le fer. D'autre part, compte tenu des paramètres de diffusion donnés dans le tableau 9, l'énergie d'activation de diffusion de carbone dans l'intervalle de température 600 à 800°C (égale à 30.5 kcal/mol) est à peu près deux fois moins importante que l'énergie d'activation de diffusion de titane dans le fer et dans un intervalle de température plus élevée 1075 à 1225°C (égale à 60 kcal/mol), et ceci malgré la contribution de la température facilitant le mécanisme de diffusion. Cette observation justifie la considération précédente concernant l'avancement de front de réaction.

III. 5 - Propriétés mécaniques

III. 5. 1 - Mesure de la microdureté

On a effectué des mesures de la microdureté à l'aide d'un pénétrateur de mode Vickers de marque PHILIPS, à cause de l'épaisseur relativement faible des couches déposées, on a choisi la charge $P = 40\text{g}$ et le temps de pénétration de 15 secondes.

Les valeurs de la microdureté sont déterminées par la formule suivante :

$$H_v = 1.8544 \frac{P}{d^2}$$

$H_v(\text{Kg}/\text{mm}^2)$: La microdureté.

$P(\text{g})$: La charge utilisée.

$d(\mu\text{m})$: diagonale de la pointe.

Nous avons effectué les mesure de la microdurté sur les différentes substrats de différentes nuances recuits et non recuits, ainsi que pour les échantillons revêtus. Les résultats obtenus sont portées dans le tableau 10.

La figure 37 représente les variation de la microdurté en fonction de la température de recuit pour les substrats et les échantillons revêtus de la nuance X210Cr12. On remarque pour la courbe représentant les substrats une augmentation de la microdureté jusqu'à une valeur maximale $600.52\text{Kg}/\text{mm}^2$ à la température de recuit 700°C , puis un décroissance relativement douce. Cependant les valeurs de la microdureté des échantillons revêtus sont plus importantes et atteignent leur maximum $3200.23\text{Kg}/\text{mm}^2$ à 900°C puis commence à décroître.

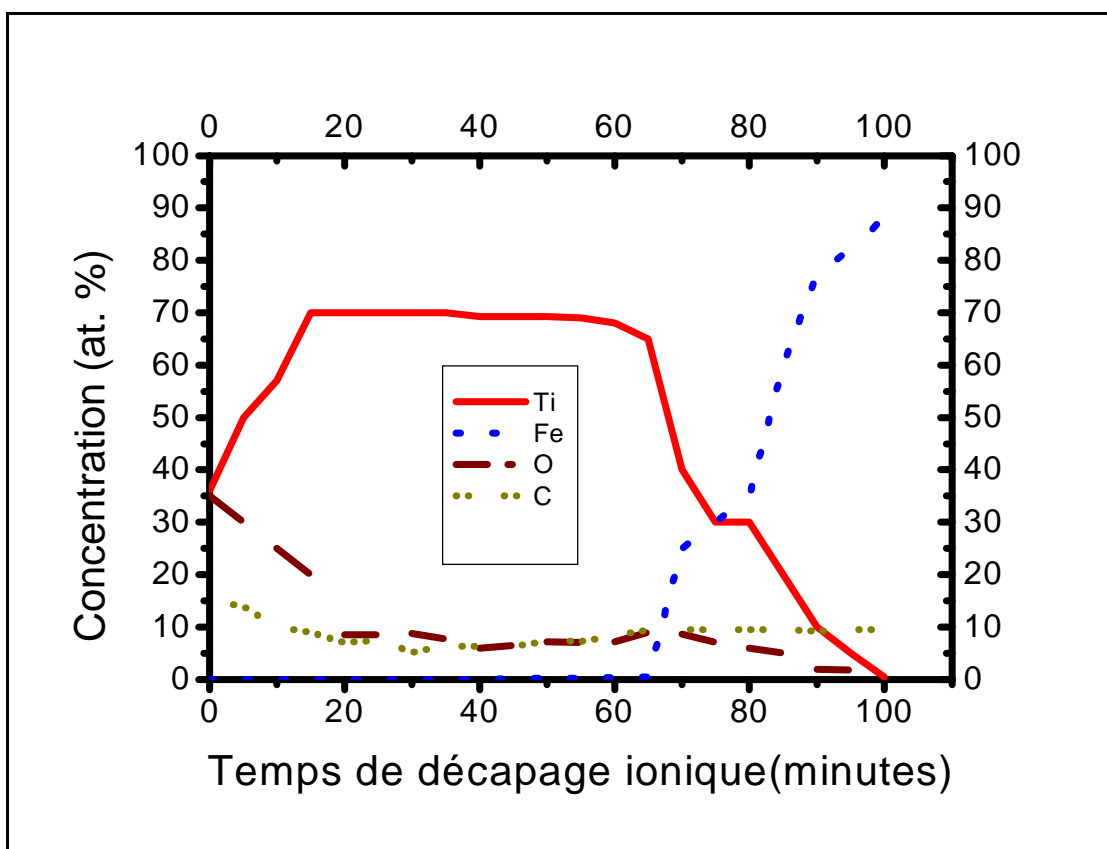


Fig. 34. Profils AES de concentration obtenus sur l'échantillon X210Cr12/Ti, avant recuit.

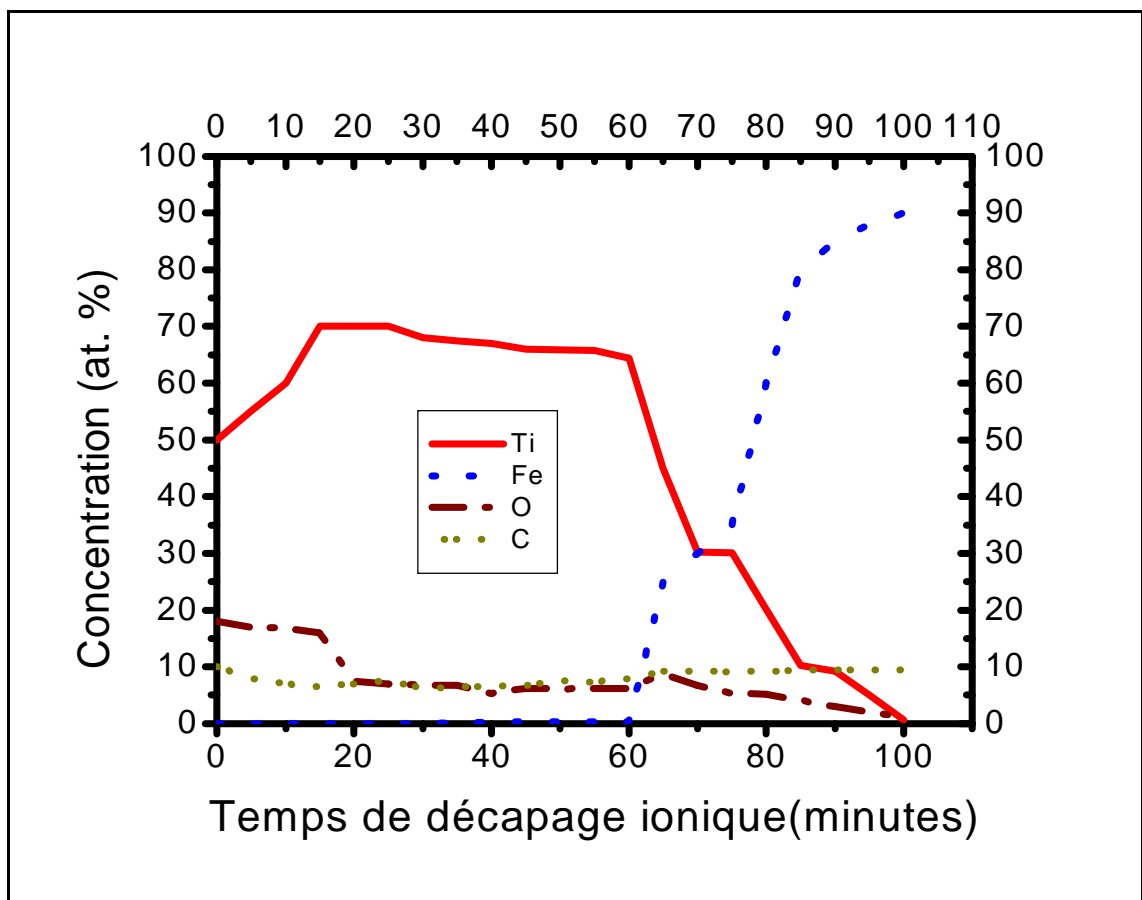


Fig. 35. Profils AES de concentration obtenus sur l'échantillon X210Cr12/Ti, recuit à 400°C pendant 60min.

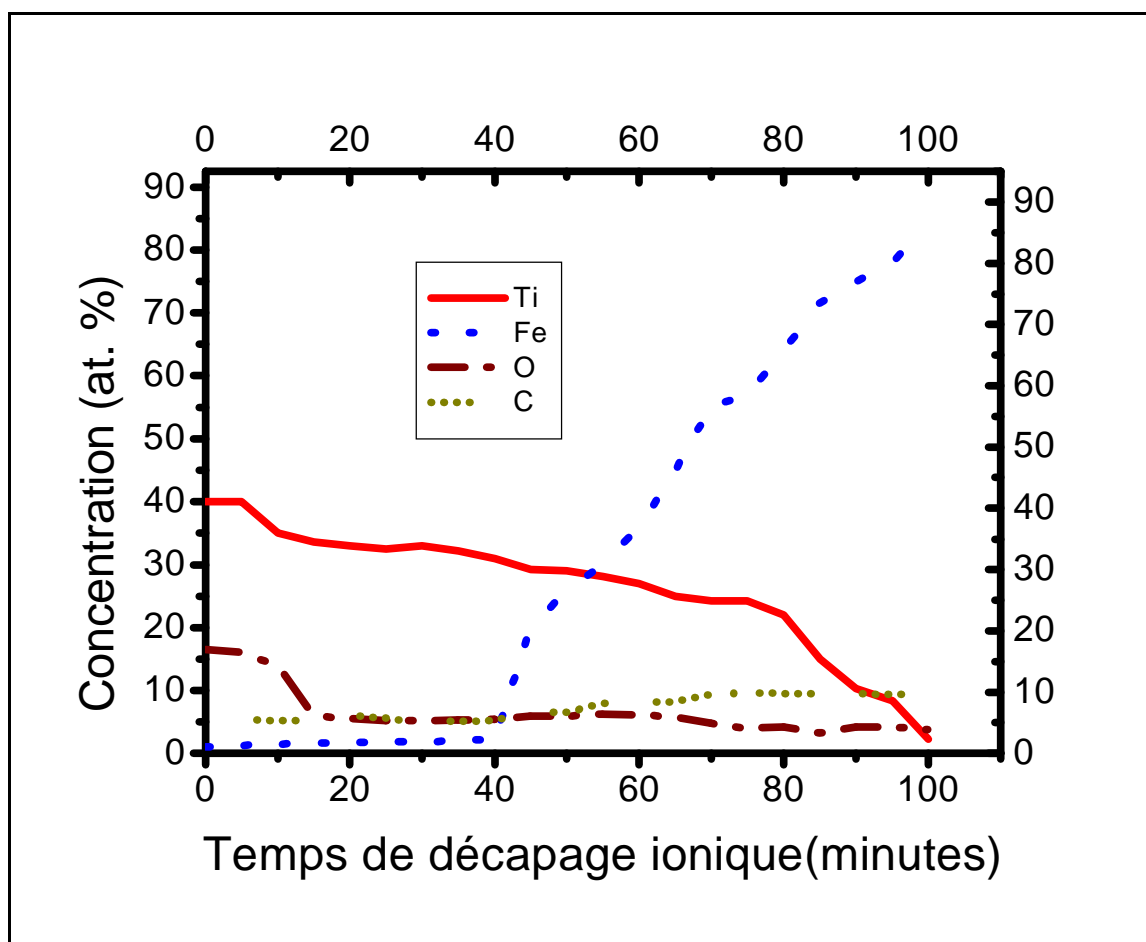


Fig. 36. Profils AES de concentration obtenus sur l'échantillon X210Cr12/Ti, recuit à 900°C pendant 60min.

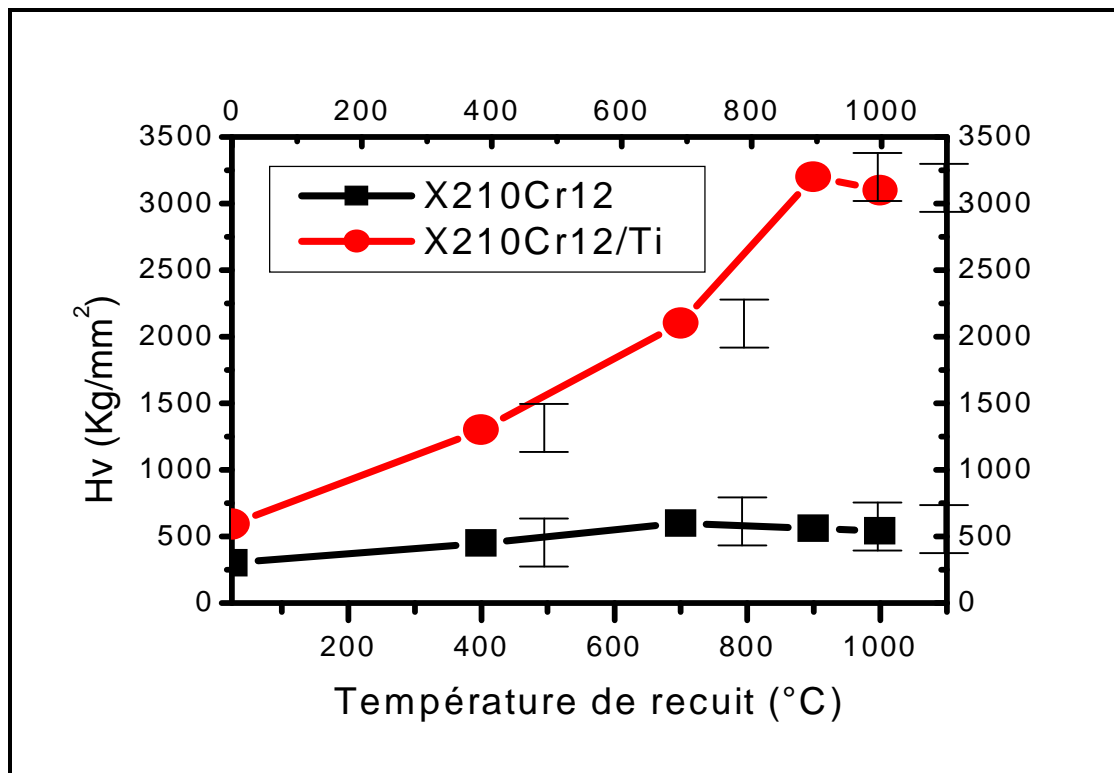


Fig. 37. Variations de la microdureté avec la température de recuit des échantillons X210Cr12 et X210Cr12/Ti.

III. 5. 2 - Discussion

L'augmentation de la microdureté avec la température de recuit observée dans le cas d'échantillons de la nuance X210Cr12, est due à la diffusion de carbone de substrat vers la couche de titane et à la formation et la croissance de carbure de titane TiC. La vitesse d'avancement de front de réaction de l'interface vers la surface libre des échantillons, ainsi que la concentration de carbone dans le carbure TiC ont une importante influence sur les propriétés mécaniques et physiques des couches, comme le montre le tableau 11. Ces données nous montrent clairement que la microdureté augmente avec l'augmentation de la concentration de carbone, liée au flux de diffusion de carbone.

En plus, une concentration plus élevée de carbone assure une structure plus compacte (plus dense). Une autre cause d'augmentation de la microdureté est la structure fine des échantillons traités aux températures correspondantes.

La diminution de la microdureté après la valeur maximale est due probablement à la diffusion du fer et de la formation des oxydes Fe_2O_3 et TiO_2 , qui sont moins dur que le TiC. L'effet des substrats est improbable ou très faible, compte tenu de la charge utilisée $P = 40g$ qui est assez petite. La cause la plus probable à cette diminution c'est l'appauvrissement en C suite à la diffusion de celui-ci vers le film et la formation de TiC. Ceci provoque la formation d'une zone fragile entre le revêtement et le substrat qui est constitué d'une matrice ferritique.

(même quand on utilise des petites charges) le ferrite se déforme et on peut lire des plus petites valeurs de la microdureté.

Both Hibbs et leur collaborateurs [34], et Jacobsson, Nimmagadda, et Bunshah [35] trouvent que la dureté des films de TiN décroît avec la concentration des vides dans les joints des grains. Les matériaux avec des grains fins et faibles joints des grains contenant des vides se déforment facilement. La porosité et les microfissures dans les composés réfractaires abaissent considérablement la dureté [9].

On souligne aussi que la température de substrat a une grande influence sur les propriétés mécaniques obtenues de carbure de titane TiC. Westbrook et Stover [128] ont réalisé un grand nombre de mesures de microdureté sur différents carbures en fonction de la température de déposition. Ils ont trouvé que pour des faibles températures, le TiC est le carbure le plus dur mais qu'il perd rapidement sa dureté avec l'augmentation de la température.

IV. La nuance St60

IV. 1- Analyse par diffraction des rayons x

La figure 38a montre le spectre de rayons x des substrats St60 sans traitement thermique .

Tableau. 9. Paramètres de diffusion.

Élément Diffusant	$D_0(\text{cm}^2/\text{s})$	Énergie d'activation (kcal/mol)	Intervalle de Températures($^{\circ}\text{C}$)	Références
Dans le titane				
^{14}C	7.9×10^{-4}	30.5	600-800	[135]
^{55}Fe	0.6	45.00	900-1300	[136]
Dans le fer				
^{14}C	Fe(α) 6.2×10^{-3}	19.2	350-850	[135]
	Fe(γ) 0.1	32.4	950-1060	[135]
Ti	0.15	60.00	1075-1225	[137]

Tableau. 10. Valeurs de la microdureté de la nuance X210Cr12

Échantillons	25 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	700 $^{\circ}\text{C}$	900 $^{\circ}\text{C}$	1000 $^{\circ}\text{C}$
X210Cr12	300.12	450.23	600.52	560.21	540.14
X210Cr12/Ti	590.45	1300.21	2100.96	3200.23	3100.31

Tableau. 11. Propriétés physiques et mécanique de TiC en fonction de la concentration de carbone.

X = C/Ti	Microdureté(Kg/mm^2) [138]	Modul de Young(GPa)[139]	Densité(g/cm^3) [140]	Paramètre de réseau[141]
0.75	2400	410	4.74	0.43223
0.85	2800	440	4.84	0.43243
0.95	3100	470	4.92	0.43258
1	3200	490	4.93	0.43270

Nous observons uniquement des pics caractéristiques de la ferrite ($Fe\alpha$) et de cémentite (Fe_3C) avec une intensité des pics du Fe_3C moins importante que celle de l'acier XC210Cr12. Ceci est dû à cause de la teneur élevée en carbone dans l'acier XC210Cr12. Sur la figure 38b, nous avons représenté le spectre typique des échantillons St60/Ti juste après le dépôt de la couche de titane. Nous constatons en plus des pics de fer et de cémentite, une série de pics de titane.

Après recuit des échantillons dans l'intervalle de température considérée pendant une heure, nous avons enregistré les diffractogrammes X correspondants qu'ils sont illustrés sur les figures 39, 40 et 41. Nous notons la disparition progressive des raies de titane et l'apparition des raies de carbure de titane (TiC). Aussi on note l'absence de quelques raies de TiC constatées dans la première nuance, et en plus nous remarquons la présence des pics de TiO_2 et même du fer pour toutes les températures de recuit.

La diminution de nombre de raies de Fe_3C et de TiC dans les échantillons traités dans le cas de la nuance St60 par rapport à la nuance X210Cr12 est due à la différence de concentration en carbone, par conséquent une différence dans le flux de diffusion de carbone vers la couche déposée, provoquant aussi une différence dans la quantité de carbure de titane formée.

IV. 2 - Analyse qualitative et semi-quantitative avec microanalyse x.

IV. 2. 1 – Analyse qualitative

Dans le cas des substrats St60 non revêtus, la figure 42 montre les signaux des différents éléments de leur composition avec une augmentation de nombre de raies de fer par rapport aux substrats X210Cr12. L'apparition des autres raies caractéristiques de fer est dû probablement à une concentration plus importante de fer dans ces substrats.

Les spectres d'analyse des échantillons St60/Ti traités, montrent les mêmes aspects observés dans les échantillons X210Cr12/Ti traités, avec une augmentation des intensités relatives de fer et une diminution dans les celles de carbone. On note aussi l'apparition des signaux d'oxygène dans les échantillons traités aux températures plus élevées, figures 43, 44.

IV. 2. 2 – Analyse semi-quantitative.

Les courbes de variation de la concentration massique en fonction de la température de recuit des échantillons St60. montrent une augmentation progressive de concentration en carbone avec la température de recuit. L'analyse de ces courbes montrent que la concentration du fer est plus élevée dans le cas de la nuance St60, en comparaison à celle de l'acier XC210Cr12. Par contre,

nous remarquons la diminution de la concentration de titane en fonction de l'élévation de la température de recuit, figure 45.

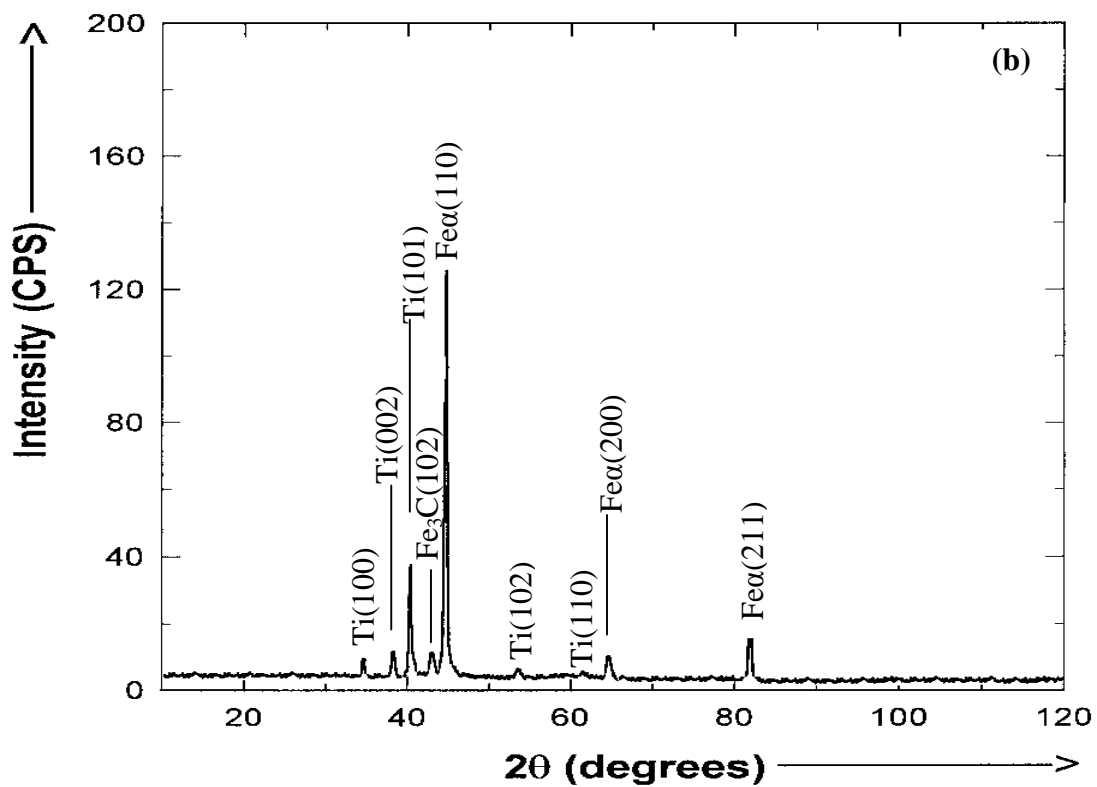
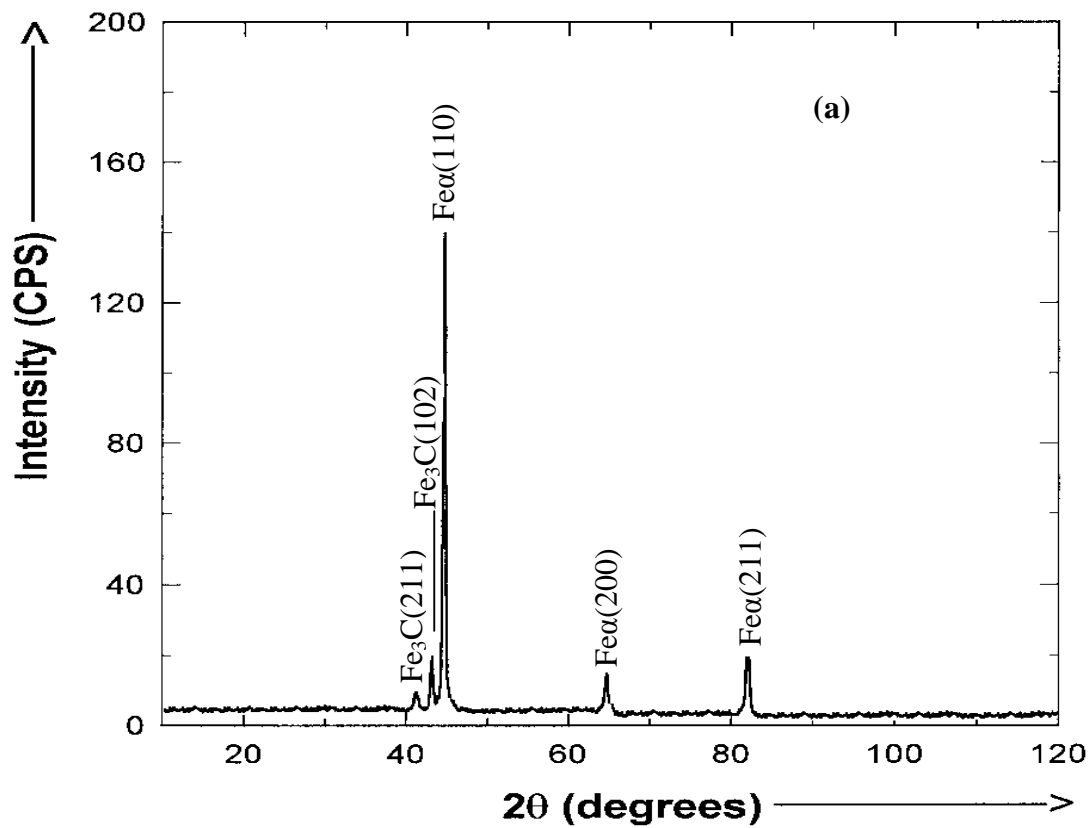


Fig. 38. Spectres de DRX des échantillons :

(a) Substrats St60 non recuit. (b) St60/Ti non recuit.

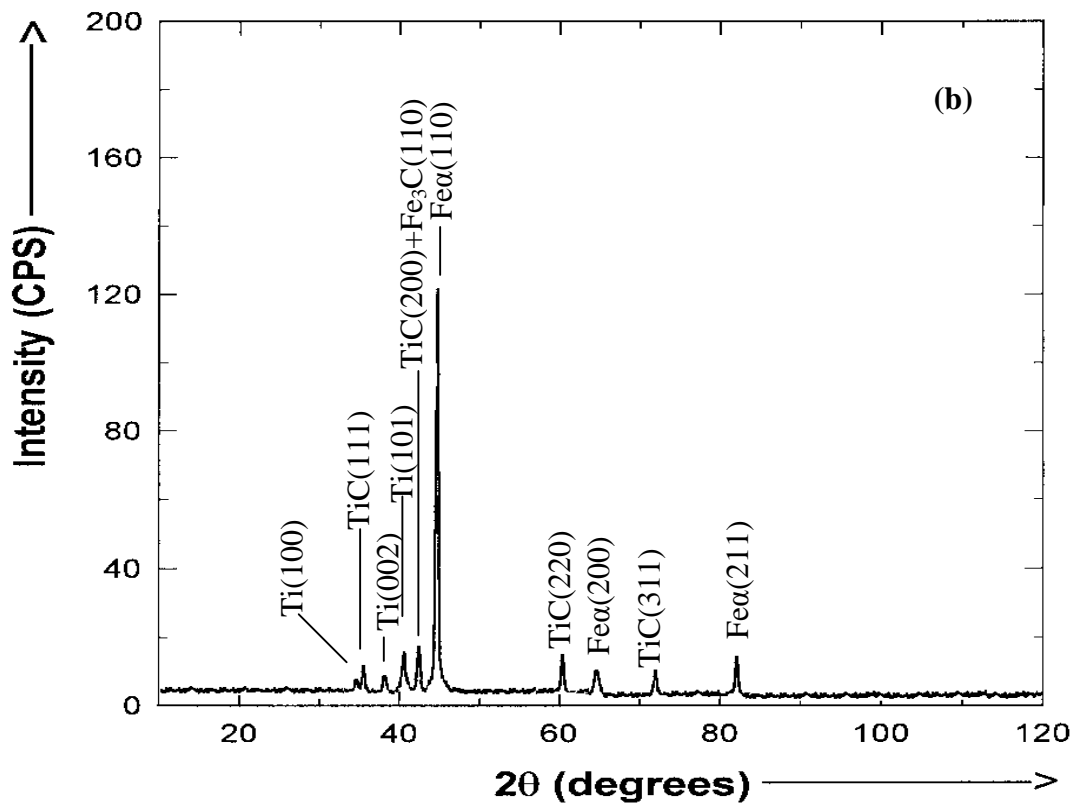
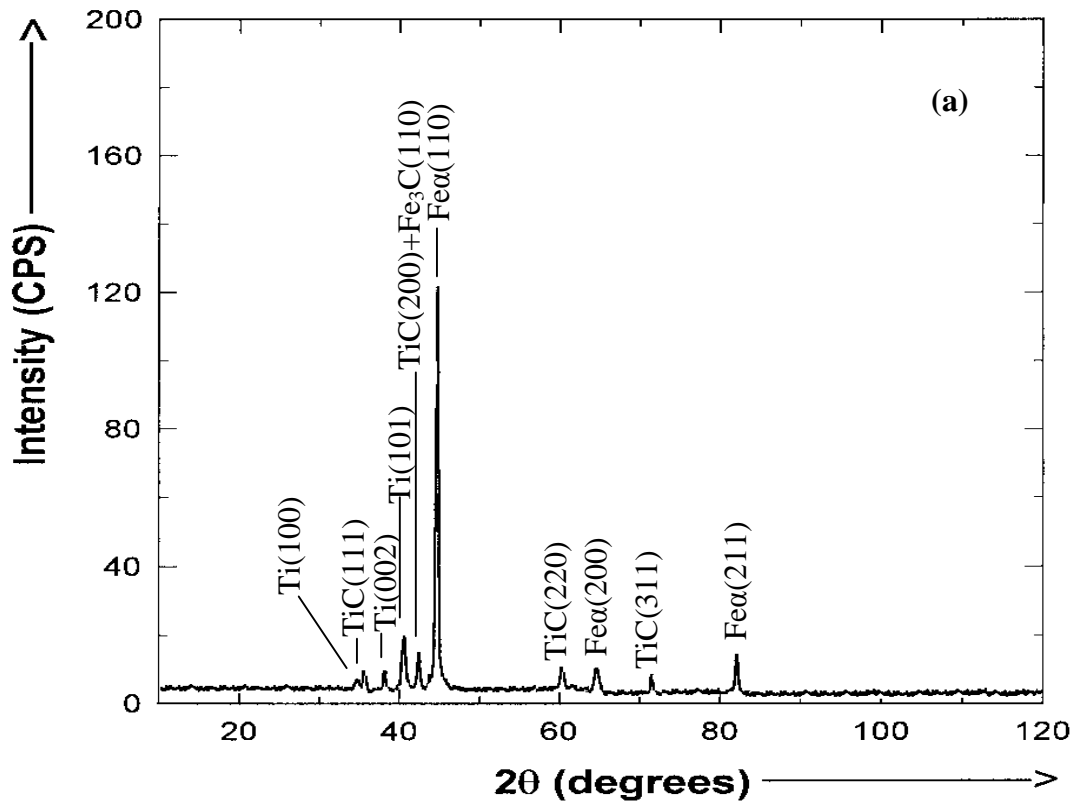


Fig. 39. Spectres de DRX des échantillons : (a) St60, recuit à 400°C, 1h. (b) 600°C, 1h.

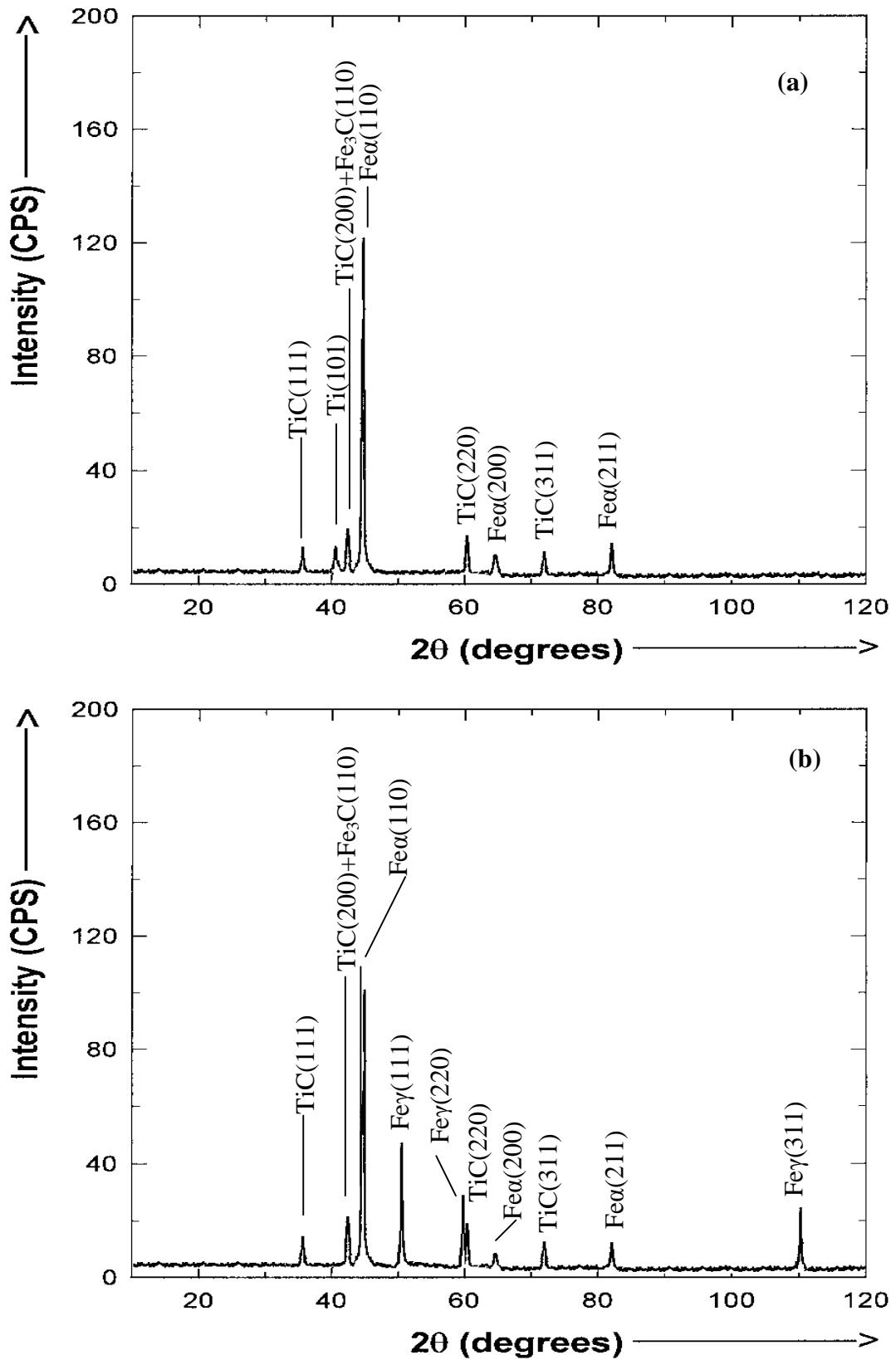


Fig. 40. Spectres de DRX des échantillons

(a) St60/Ti, recuit à 700°C pendant 1h.

(b) St60/Ti, recuit à 800°C pendant 1h.

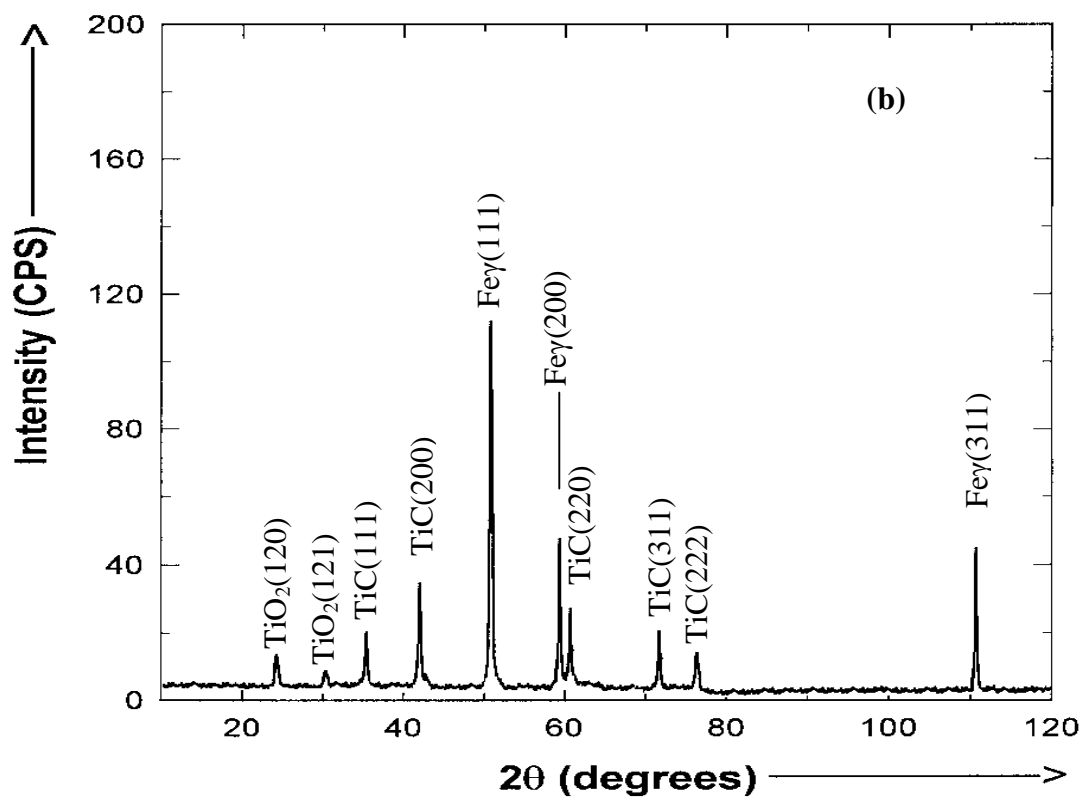
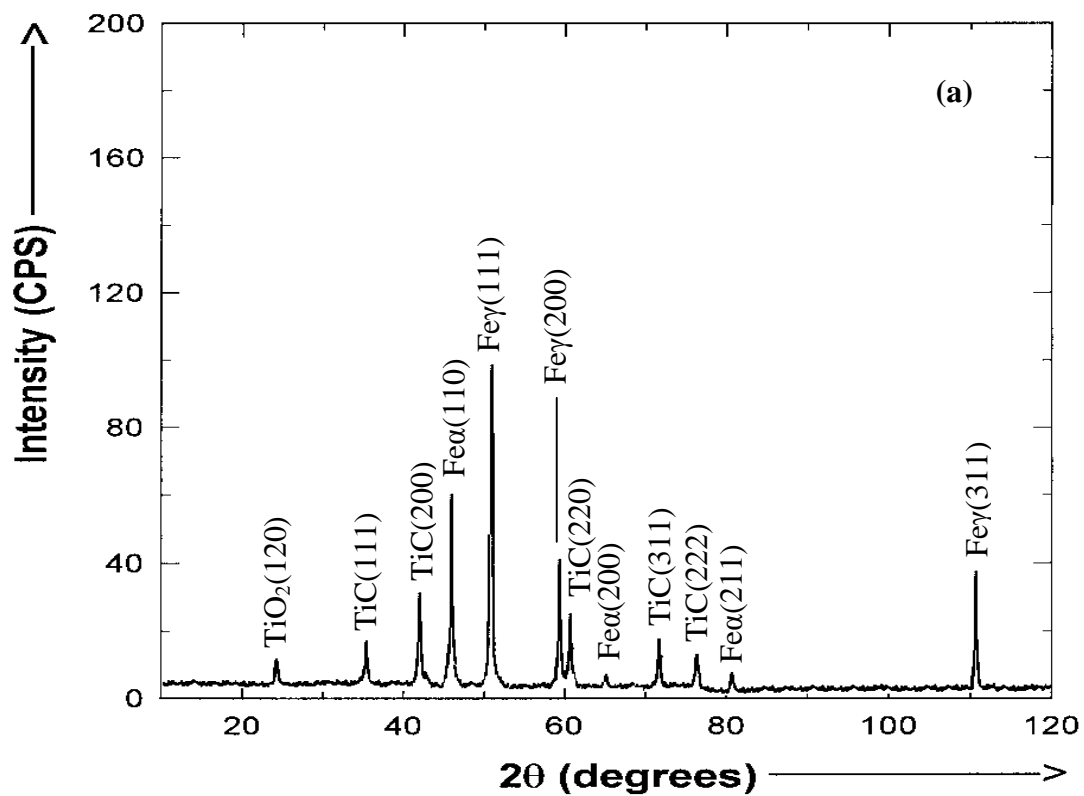


Fig. 41. Spectres de DRX des échantillons :

- (a) St60/Ti, recuit à 900°C pendant 1h.
- (b) St60/Ti, recuit à 1000°C pendant 1h.

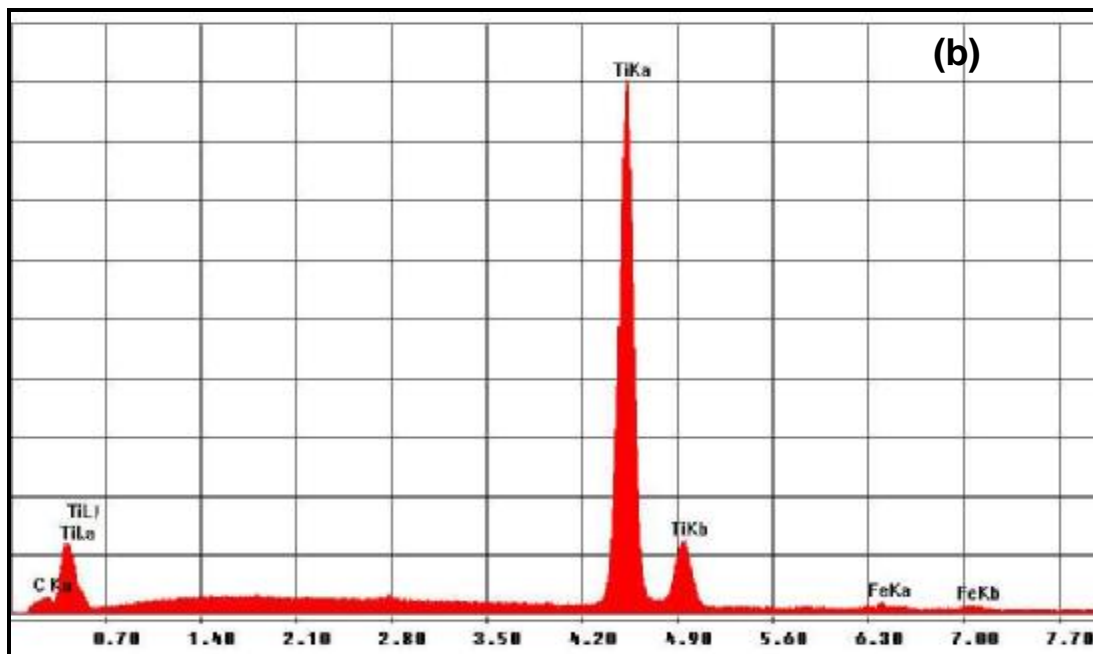
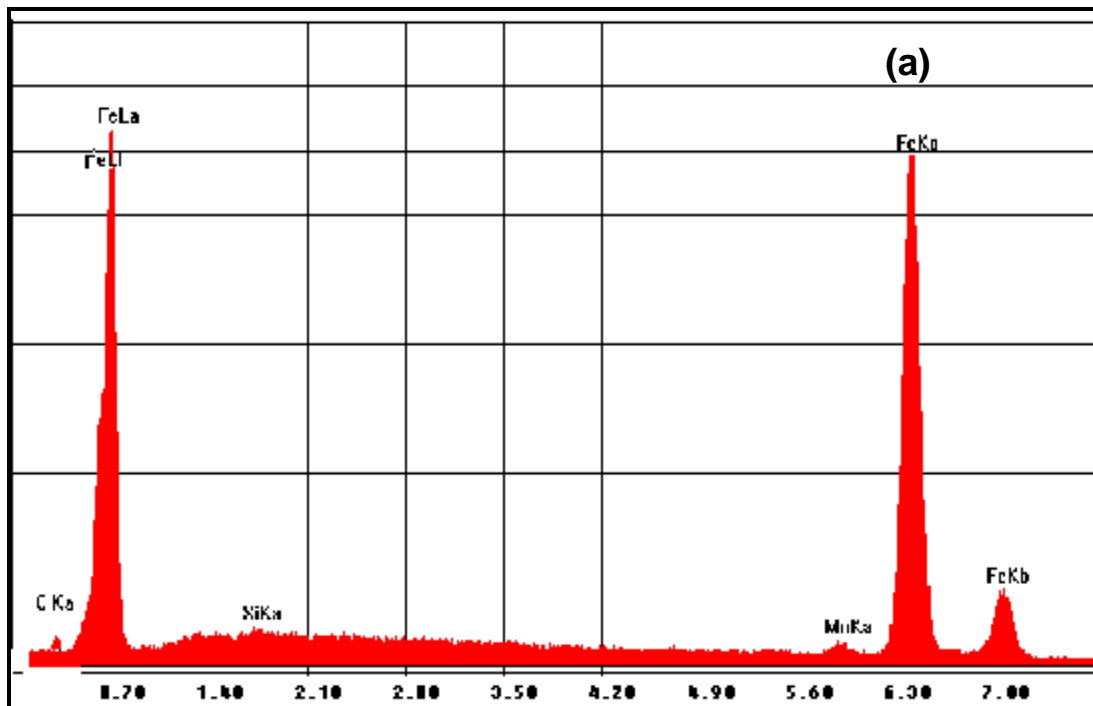


Fig. 42. Spectres d'analyse qualitative avec microanalyse x des échantillon :

- (a) Substrat St60, non recuit.
- (b) St60/Ti, non recuit

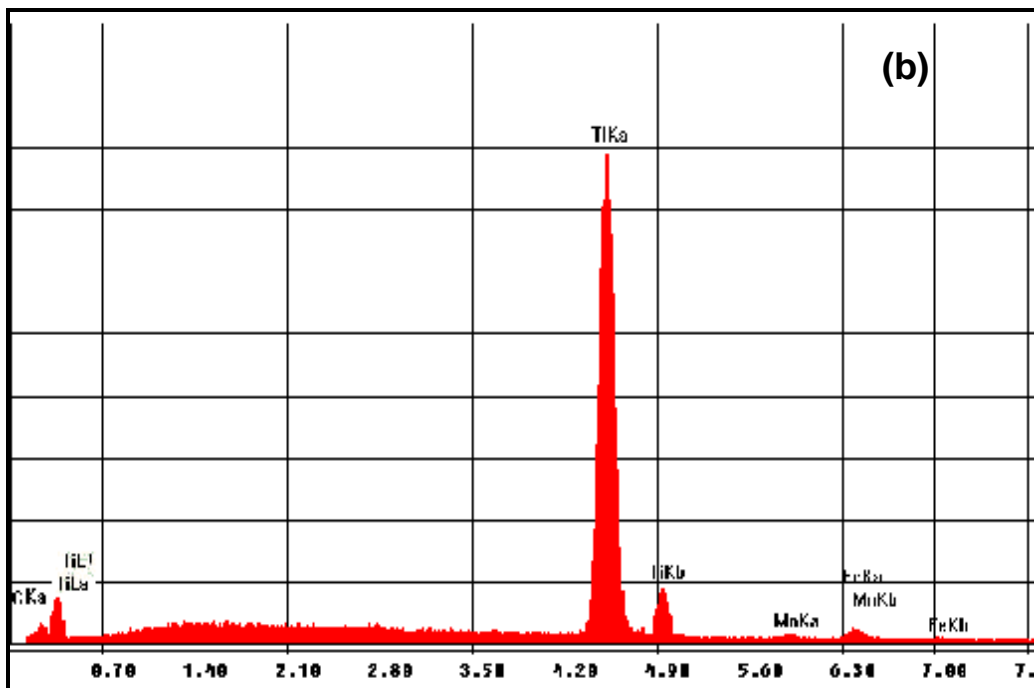
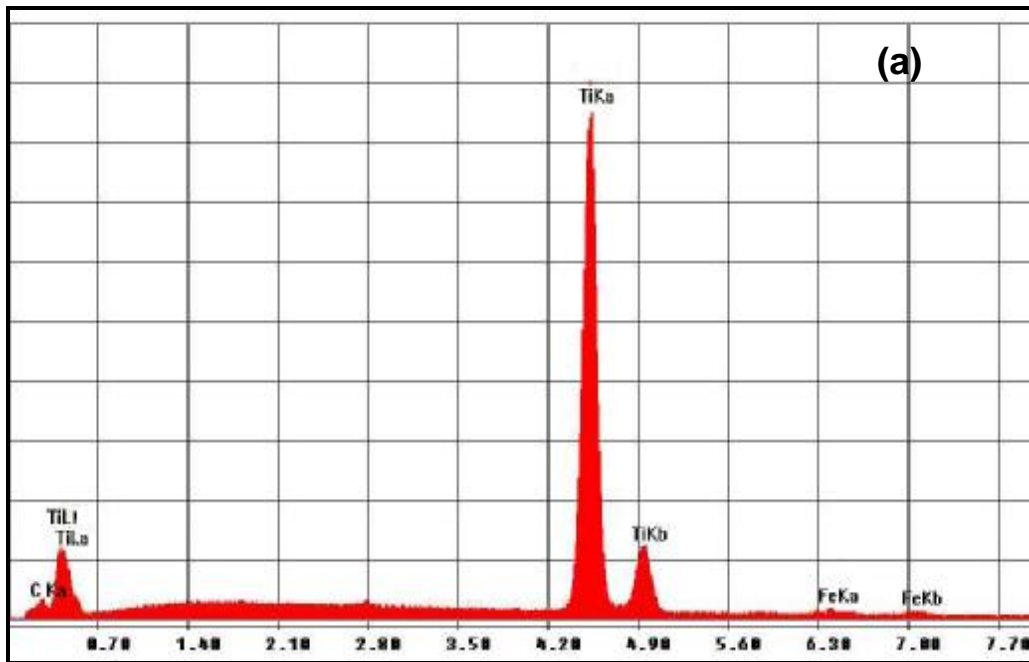


Fig. 43. Spectres d'analyse qualitative avec microanalyse x des échantillon :
 (a) St60/Ti, recuit à 400°C pendant 1h.
 (b) St60/Ti, recuit à 900°C pendant 1h.

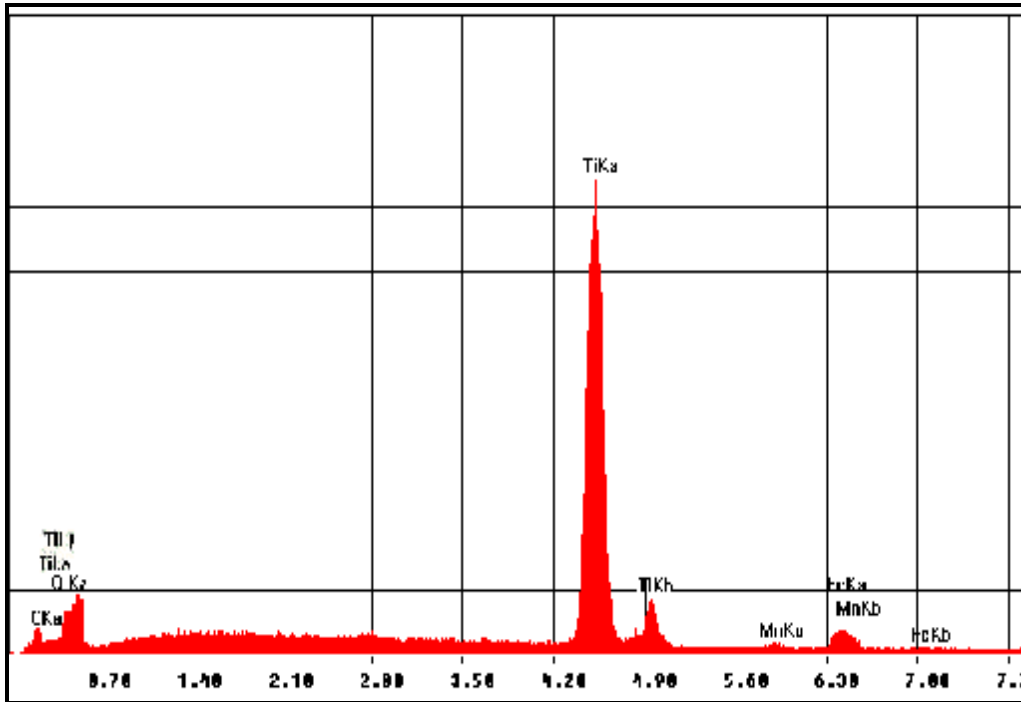


Fig. 44. Spectres d'analyse qualitative avec microanalyse x d'échantillon St60/Ti, recuit à 1000C pendant 1h.

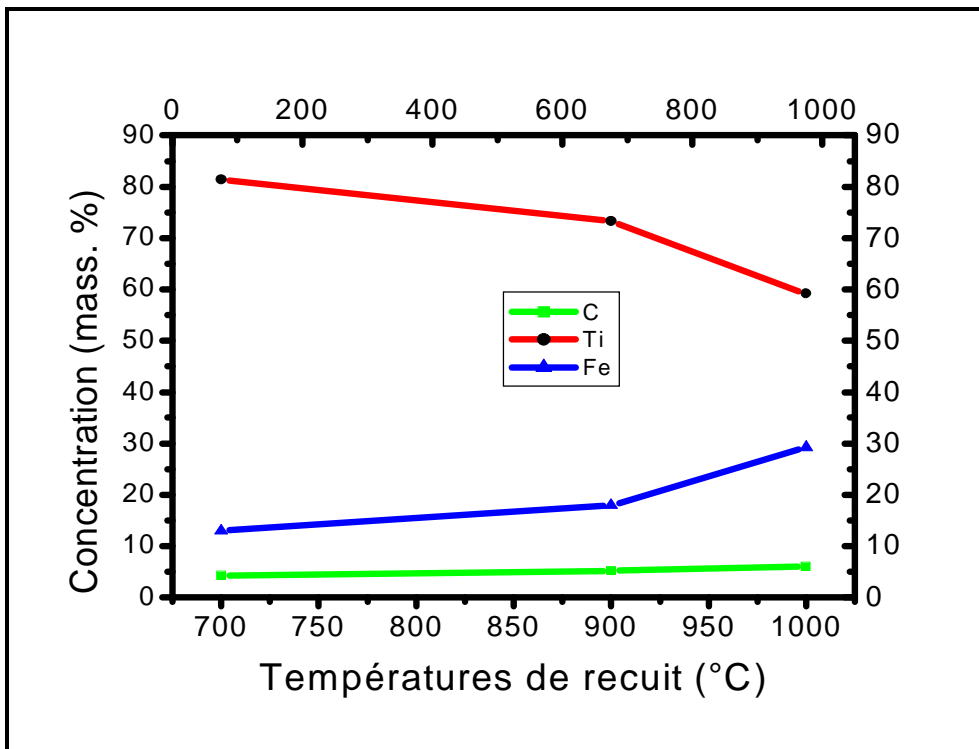


Fig. 45. Variations de concentration massique avec la température de recuit pour l'échantillon St60/Ti.

IV. 3 – Analyse morphologique avec microscope électronique à balayage.

l'analyse morphologique des échantillons St60/Ti montre que les taches blanches commencent à apparaître dans l'échantillon St60/Ti recuit à 400°C pendant une heure, figure 46. Cette apparition est dû à la concentration relativement plus élevée en manganèse dans la composition des substrats St60. Cependant, la fissuration commence à apparaître dans l'échantillon St60/Ti recuit à 600°C pendant 1 heure de la deuxième série, figure 47.

IV. 4 – Analyse par spectroscopie d'électron Auger.

Le profil Auger des concentrations des éléments en profondeur de l'échantillon St60/Ti non recuit, figure 48 montre une surface libre, relativement moins contaminée que l'échantillon X210Cr12/Ti non recuit, dont on remarque une concentration plus élevée en titane (~50%). On remarque aussi une diffusion importante de fer vers les couches superficielles de substrat qui est dûe probablement à la température de substrat pendant l'opération de déposition (~200°C). cette diffusion du fer est favorisé par la concentration moyenne de celui-ci dans le substrat St60 (~98.735%), qui est plus élevée que dans les substrats X210Cr12 (~85.76%).

La concentration de titane après les couches de contamination, reste relativement constante jusqu'à l'interface après 60 minutes de décapage ionique. Ce dernier montre généralement une structure moins dure que celle de l'échantillon X210Cr12/Ti non recuit, dont on atteint l'interface après 75 minutes de décapage ionique

Dans les profils Auger des échantillons St60/Ti après traitements thermiques illustrés dans les figures 49 et 50, on note la diffusion importante de fer vers les couches superficielles. Celle-ci augmente avec la température de recuit d'une façon plus intense que l'état de la nuance X210Cr12. On remarque en plus une diminution importante de flux de carbone diffusé vers la couche de titane. Le profile montre aussi une diminution lente de concentration de titane de l'interface vers la surface libre des échantillons. Celle-ci provoque le développement lent de l'intervalle de réaction titane-carbone en comparaison avec la première nuance riche en carbone. On a souligné aussi une diminution de concentration moyenne d'oxygène dans les différentes parties de système substrat-couche mince.

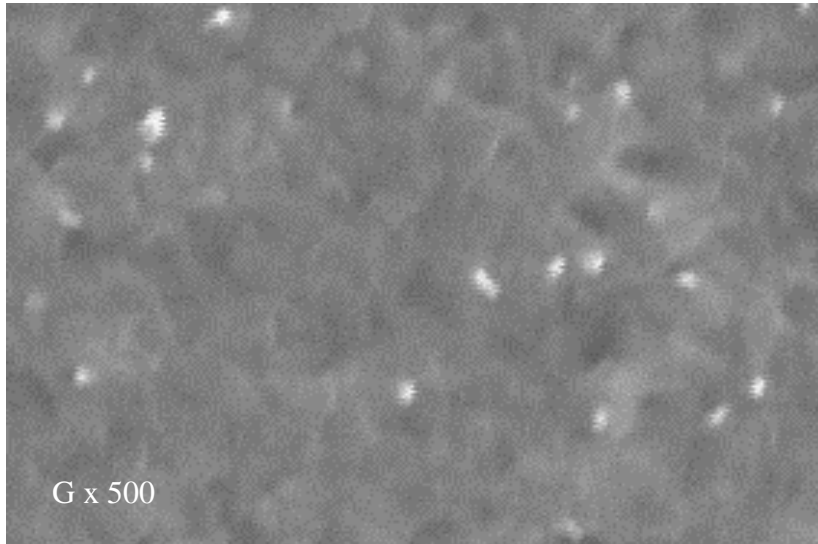


Fig. 46. Etat morphologique d'échantillon St60/Ti, recuit à 400°C pendant 60min.

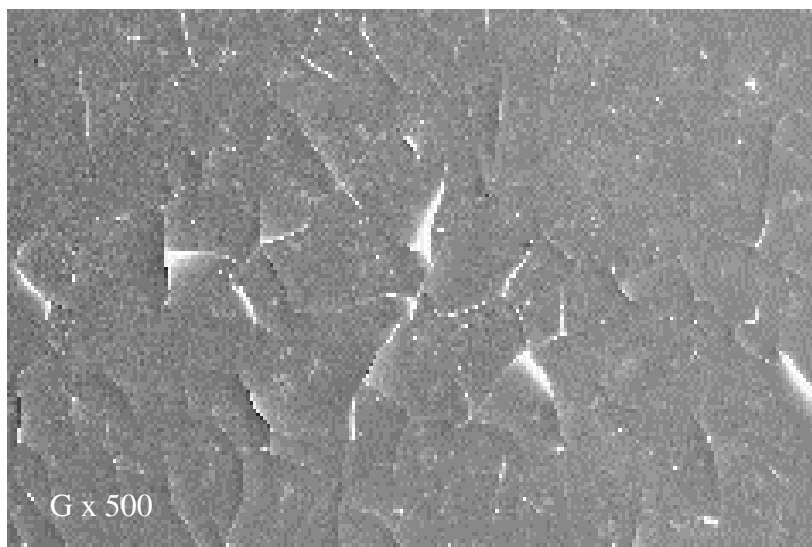


Fig. 47. Etat morphologique d'échantillon St60/Ti, recuit à 600°C pendant 60min (série 2).

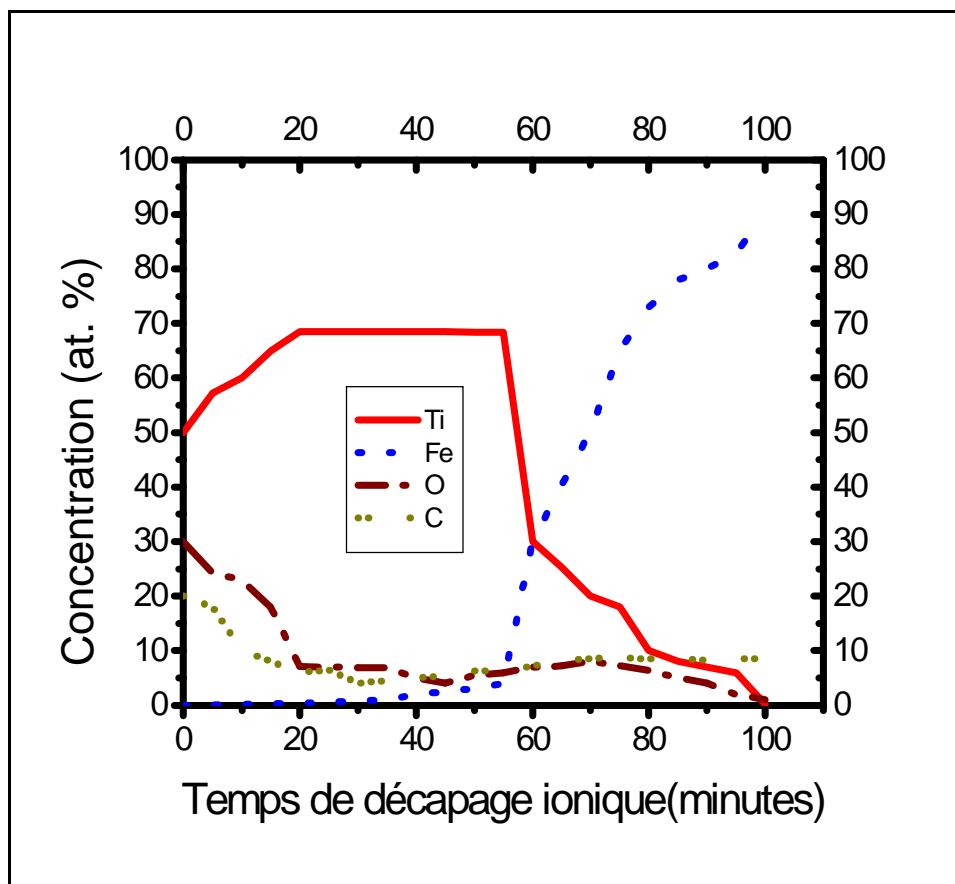


Fig. 48. Profils AES de concentration obtenus sur l' échantillons St60/Ti, non recuit.

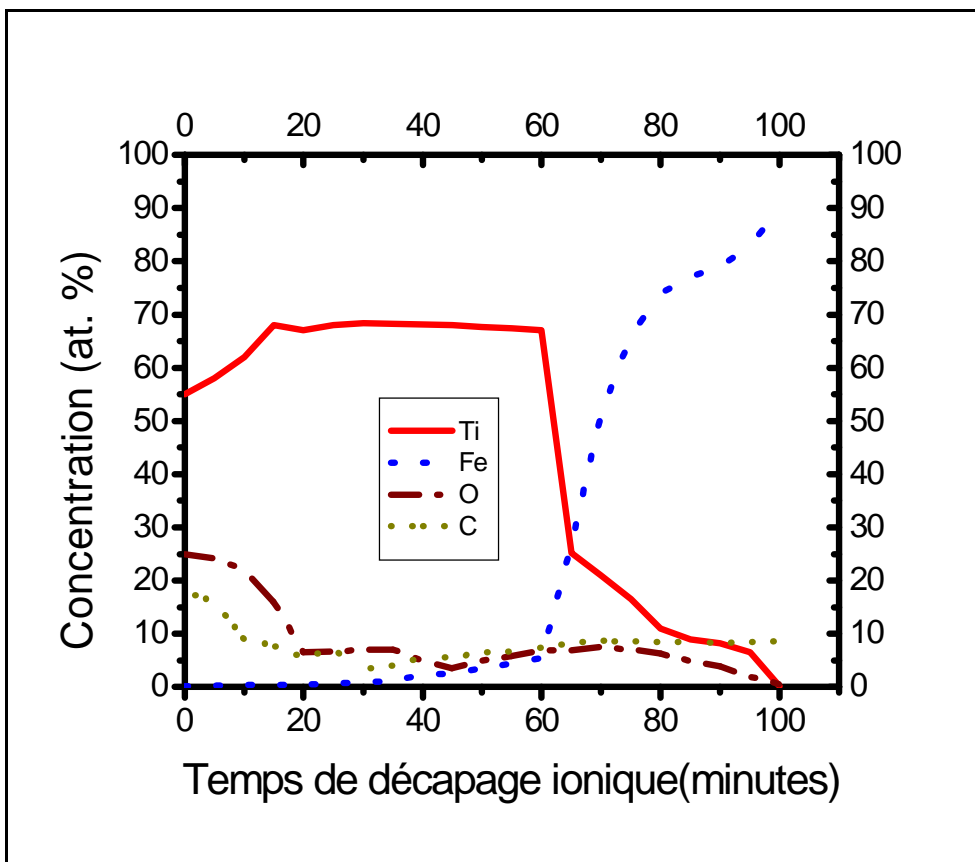


Fig. 49. Profils AES de concentration obtenus sur l'échantillon St60/Ti, recuit à 400°C pendant 1h.

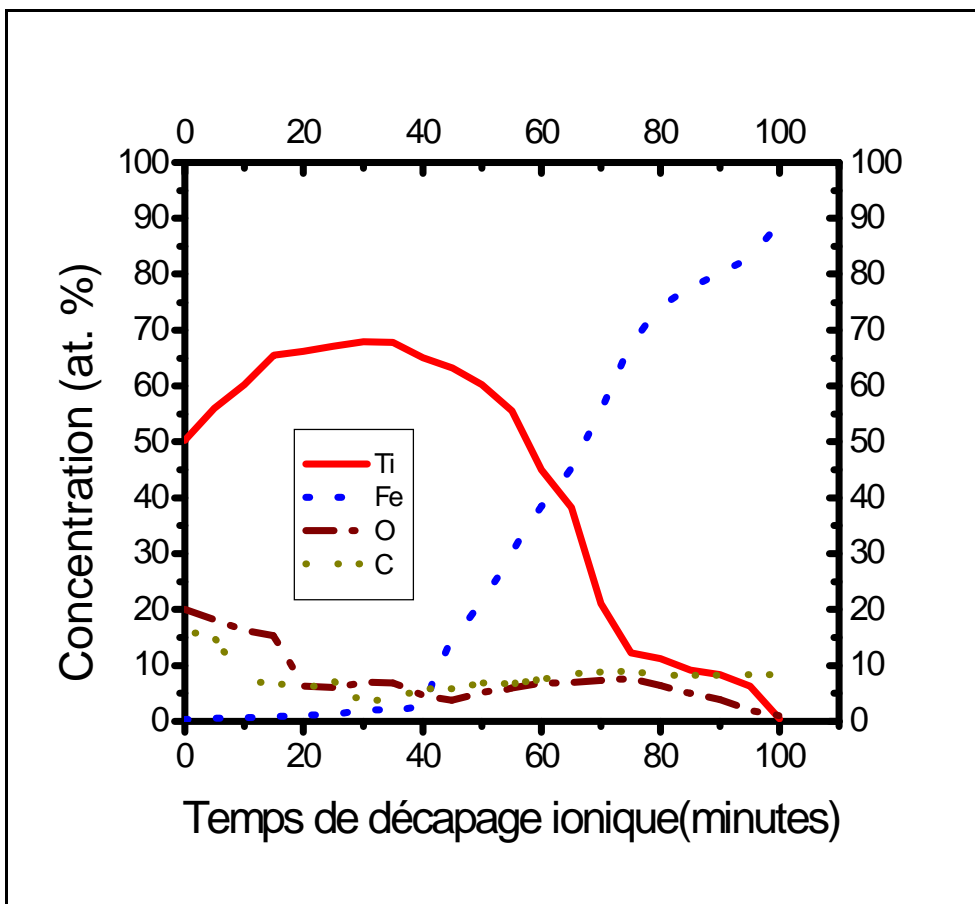


Fig. 50. Profils AES de concentration obtenus sur l' échantillon St60/Ti, recuit à 900°C pendant 1h.

IV. 5. Mesure de la microdureté.

Nous avons effectué les mesures de la microdureté avec les mêmes conditions que dans le cas de la nuance XC210Cr12. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 12.

L'évolution de la microdureté des échantillons de la nuance St60 est représentée dans la figure 51. Cette dernière représente généralement les mêmes aspects avec des valeurs de microdureté moins importantes, sauf que le maximum de la microdureté pour les substrats est atteint à 900°C. On remarque la décroissance des deux courbes après les valeurs maximales.

V. La nuance 100C6

V. 1- Analyse par diffraction des rayons x

Le spectre de diffraction x obtenu pour les substrats en acier 100C6 est illustré sur la figure 52a. Le diffractogramme montre les pics principaux caractéristiques du fer et du cémentite Fe_3C , avec des intensités remarquables. Sur la figure 52b, nous avons représenté le spectre typique des échantillons 100C6/Cr non traités. On remarque, en plus des pics de fer, une série de pics de chrome, d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) et de carbure de Cr (Cr_7C_3).

Le recuit des échantillons dans l'intervalle de température 400 - 1000°C stimule l'interdiffusion, provoque la réaction et conduit à des transformations de phases. Le spectre de diffraction x enregistré sur l'échantillon recuit à 400°C pendant une heure est porté sur la figure 53a. La comparaison de diffractogramme correspondant au échantillon non recuit, montre l'apparition de plusieurs nouveaux pics, identifiés comme étant du carbure Cr_7C_3 .

Il faut souligner que les spectres de diffraction enregistrés sur les échantillons revêtus et recuits aux températures 400, 600 et 700°C pendant une heure sont pratiquement semblables, sauf une augmentation légère dans l'intensité des pics de carbure Cr_7C_3 .

Le recuit des échantillons à 800°C pendant une heure favorise la croissance du carbure Cr_7C_3 et entraîne une transformation partielle de la phase $Fe\alpha$ en phase $Fe\gamma$ (figure 54b). Cette transformation se révèle par la diminution de l'intensité des raies $Fe\alpha$ et par l'apparition des pics (111), (200) et (311) de $Fe\gamma$. Cependant, on remarque l'absence des pics de Fe_3C à l'intervalle de température de recuit. La formation de ce carbure est assurée par la réaction des atomes de chrome du revêtement avec les atomes de carbone du substrat. La croissance de cette phase se fait par consommation du revêtement initial ce qui se traduit par une diminution de l'épaisseur de la couche de Cr et de l'intensité de ses pics. A l'opposé, l'intensité des pics de Cr_7C_3 augmente.

Tableau. 12. Valeurs de la microdureté de la nuance St60

Échantillon	25°C	400°C	700°C	900°C	1000°C
St60	220.23	240.11	370.36	450.14	455.28
St60/Ti	350.34	570.25	800.24	970.21	965.32

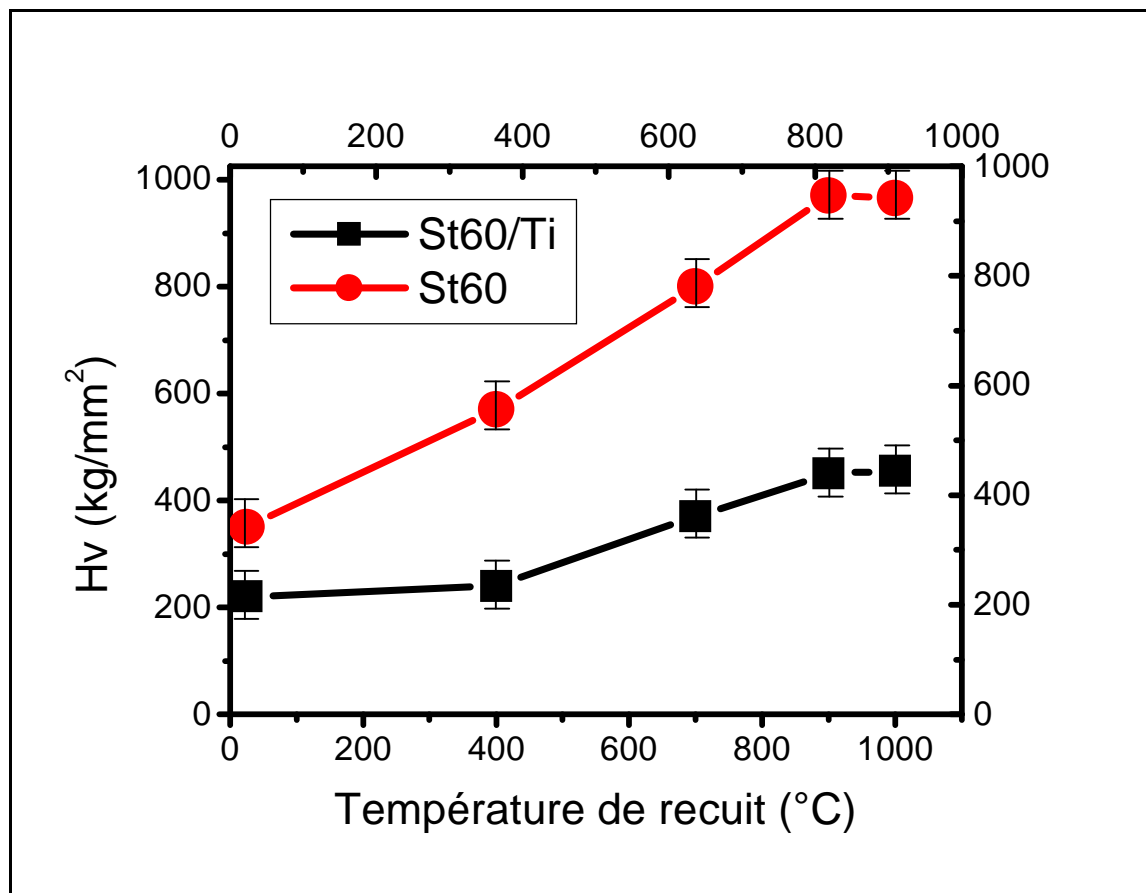


Fig. 51. Variations de la microdureté avec la température de recuit des échantillons St60 et St60/Ti.

Sur le spectre enregistré sur l'échantillon 100C6/Cr recuit à 900°C pendant une heure, On constate l'apparition de pics de diffraction de carbure Cr_{23}C_6 . En outre, l'apparition des nouveaux pics des oxydes de fer et de chrome Fe_2O_3 et Cr_2O_3 , figure 55a.

En augmentant encore la température de recuit, jusqu'à 1000°C on remarque une transformation partielle du carbure binaire Cr_7C_3 en carbure ternaire $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, avec une consommation totale du film de Cr (figure 55b). On observe, également, une évolution croissante des pics de Cr_{23}C_6 en intensité et en nombre ce qui témoigne de sa croissance dans cette gamme de température. En fin on souligne la présence, toujours, des pics de $\text{Fe}\alpha$ à côté de ceux de $\text{Fe}\gamma$.

V. 1. 2 – Discussion

Dans le cas de nuance 100C6 nous avons trouvé que le composé Cr_7C_3 se forme et croît dans les premiers stades de la réaction, et même pendant l'opération de dépôt à 200°C. La phase Cr_{23}C_6 , apparaît dans les températures de recuit élevées.

Cette formation de phase "séquentielle" peut être justifiée par des considérations thermodynamiques et structurales. En effet, si on considère les énergies de formation de ces carbures (tableau 13), on trouvera que Cr_7C_3 est le plus stable et il suffit qu'une faible énergie pour le former comparativement avec les deux autres carbures. Le composé Cr_{23}C_6 , ayant la plus grande énergie

de formation, nécessite une énergie suffisamment importante pour se former. La phase Cr_3C_2 , malgré qu'elle a une énergie de formation plus petite que celle de Cr_{23}C_6 , n'a pas été mise en évidence par la diffraction des rayons x. Il est possible qu'elle se forme en petite quantité que la diffraction X ne la détecte pas.

Si on considère le côté structural, la phase Cr_{23}C_6 admet une structure cubique à faces centrées complex avec 116 atomes par maille élémentaire et un paramètre du réseau $a_0 = 10.66 \text{ \AA}$. Cependant, le carbure Cr_7C_3 présente une structure hexagonale avec $a_0 = 14.01 \text{ \AA}$ et $c_0 = 4.532 \text{ \AA}$ [142]. De la formule stoechiométrique des deux composés, il apparait évident qu'il faut 23 atomes de Cr et 6 atomes de C pour former Cr_{23}C_6 , alors que pour Cr_7C_3 il faut seulement 7 atomes de Cr et 3 atomes de C. Donc, du point de vue structural, c'est également la formation de Cr_7C_3 qui est favorisée.

La formation de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 est dûe probablement aux conditions opératoires moyennes de préparation des échantillons et de leurs traitements thermiques postérieurs. L'oxygène, se trouvant dans les substrats et dans le milieu ambiant, c'est-à-dire dans l'enceinte de

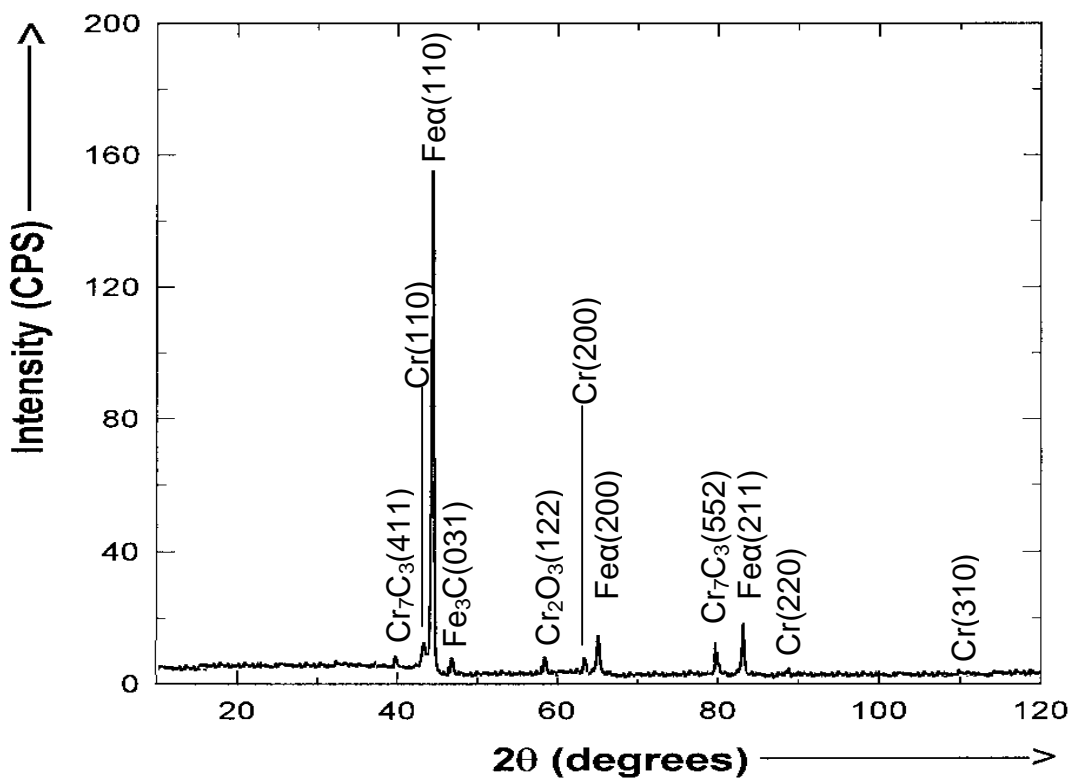
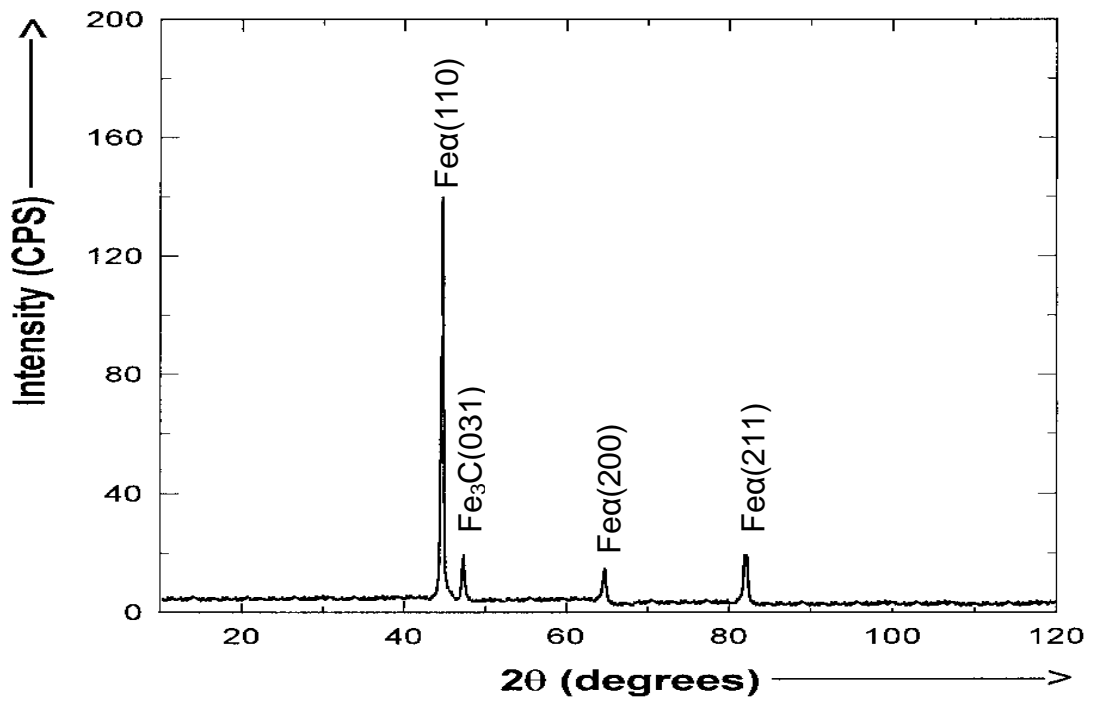


Fig. 52. Spectres de DRX des échantillons :

- (a) Substrats 100C6 non recuit
- (b) 100C6/Cr, non recuit

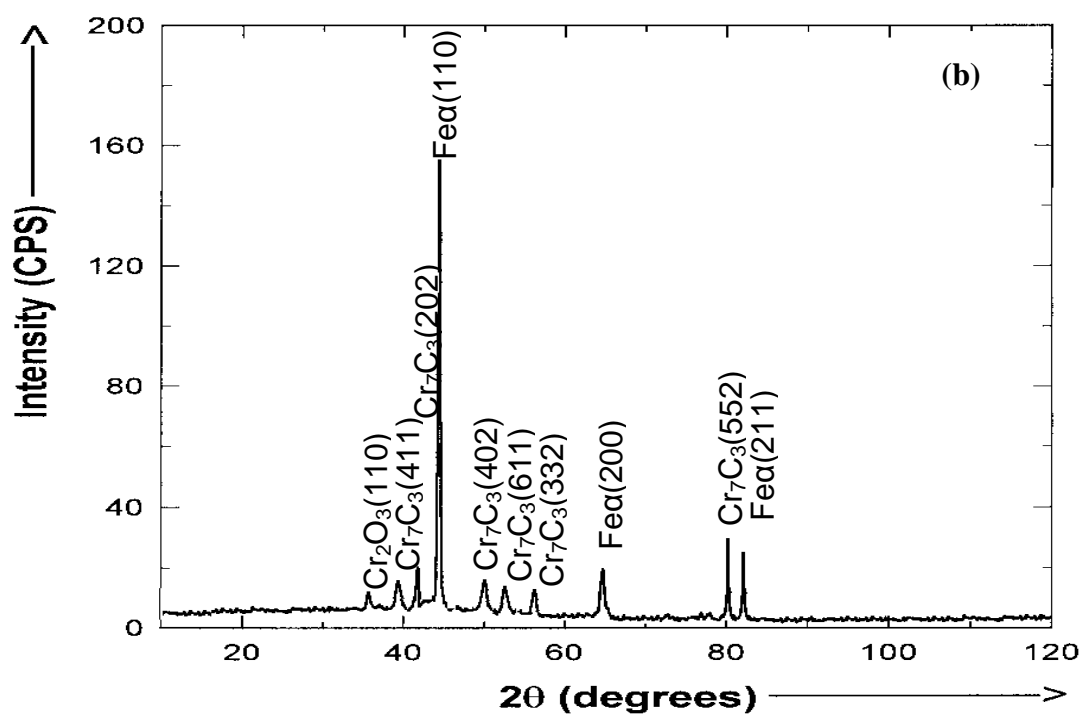
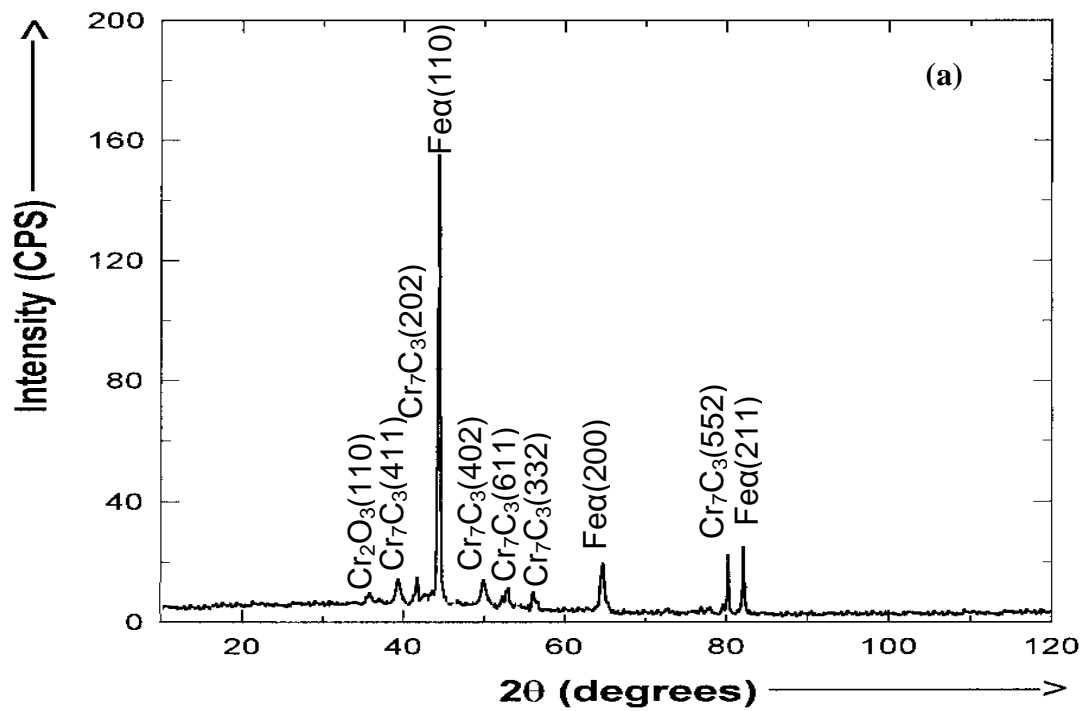


Fig. 53. Spectres de DRX des échantillons :

(a) 100C6/Cr, recuit à 400°C pendant 1h.

(b) 100C6/Cr, recuit à 600°C pendant 1h.

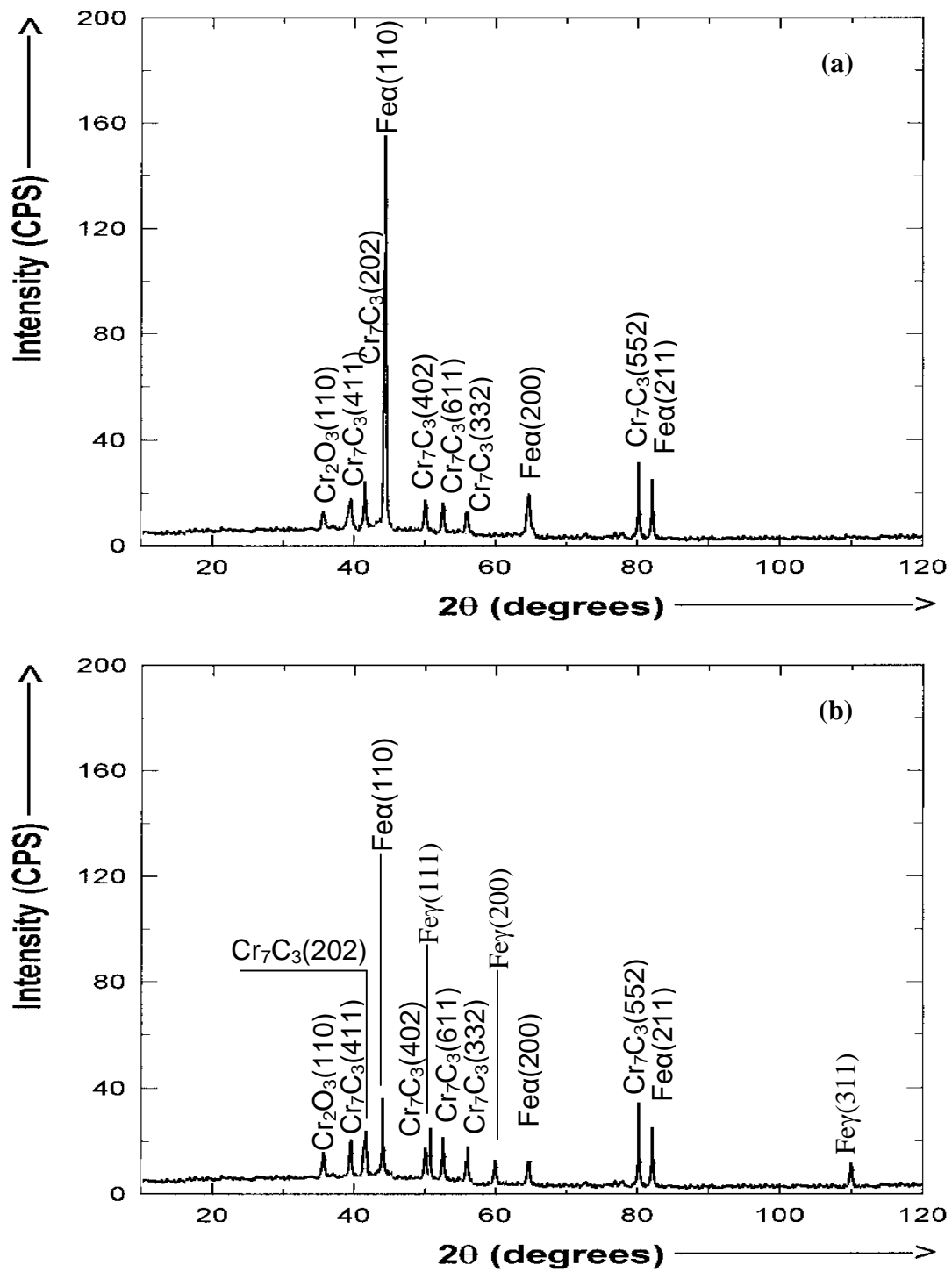


Fig. 54. Spectres de DRX des échantillons :

(a) 100C6/Cr, recuit à 700°C pendant 1h.

(b) 100C6/Cr, recuit à 800°C pendant 1h.

Tableau. 13. Enthalpie et Energie de formation des carbures de Cr.(en Kcal/mol),[143].

Composé	- ΔH (25°C)	- ΔG (27°C)	- ΔG (227°C)	- ΔG (727°C)	- ΔG (1227°C)
Cr_{23}C_6	68.7	70.3	72.0	74.9	78.3
Cr_7C_3	177.9	183.4	187.1	195.9	204.3
Cr_3C_2	89.9	88.8	90.0	95.5	102.6

pulvérisation et du tube en quartz dans lequel on a effectué les recuits ($\text{vide} = 10^{-5}$ Torr), réagit avec le film de Cr, pendant les traitements thermiques, et donne naissance à une couche d'oxyde de chrome à la surface libre des échantillons.

La présence de l'oxyde de fer Fe_2O_3 après les recuits des échantillons est provoquée, certainement, par la diffusion du fer vers la couche de chrome, où les atomes de Fe réagissent avec l'oxygène pour former ce composé.

V. 2 – Analyse qualitative par microanalyse x.

La figure 56a présente le spectre des substrats 100C6 non traité qu'il montre les raies caractéristiques de substrat, cependant dans le cas de l'échantillon 100C6/Cr non recuit on remarque l'apparition d'un signal remarquable de Cr en plus des raies de substrat avec des intensités faibles, figure 56b ; les échantillons 100C6/Cr traités montrent une diminution progressive de signal de Cr. Par contre, elle montre un accroissement progressif des signaux des éléments de la composition de substrat figure 57.

V. 3 – Analyse morphologique par microscope électronique à balayage

Dans le cas de la série deux, dont on a déposé les couches minces de Cr sans décapage ionique des substrats, l'échantillon 100C6/Cr traité à 600°C pendant une heure et l'échantillon traité à 700°C pendant 1h, montrent deux sortes de fissuration de la couche mince :

- Fissuration uniforme : Cette sorte de fissuration apparaît sous forme d'un réseau de lignes blanches parallèles qui se coupent entre elles en formant de petits losanges. Ces derniers se détachent durant les opérations de recuit, figure 58.
- Le deuxième type de fissuration se manifeste par un gonflement de la couche, puis par la fissuration des bosses formées, figure 59.

V. 4 – Analyse par spectroscopie d'électron Auger

La figure 60 représente le profil Auger d'échantillon 100C6/Cr avant traitement thermique. Le profil montre comme nous avons trouvé dans le cas de la nuance XC210Cr12, des concentrations remarquables en carbone et en oxygène en niveau de surface sous l'effet des conditions de stockage avant l'analyse.

Après 10 minutes de décapage ionique les concentrations de ces éléments diminuent rapidement, suggérant soit que la profondeur des couches de contamination est moins importante que celle de nuance XC210Cr12, ou qu'elles sont moins dur.

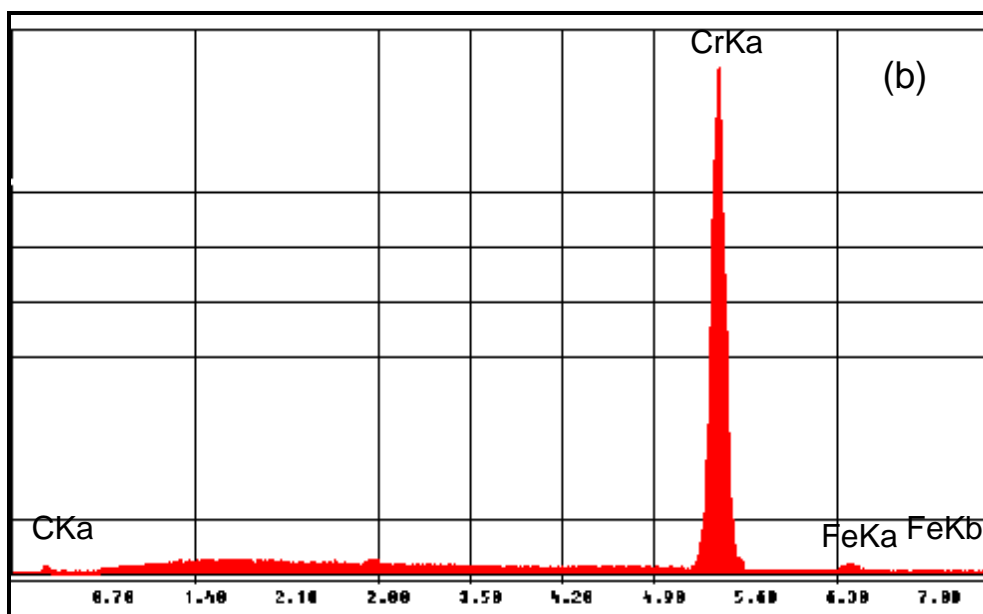
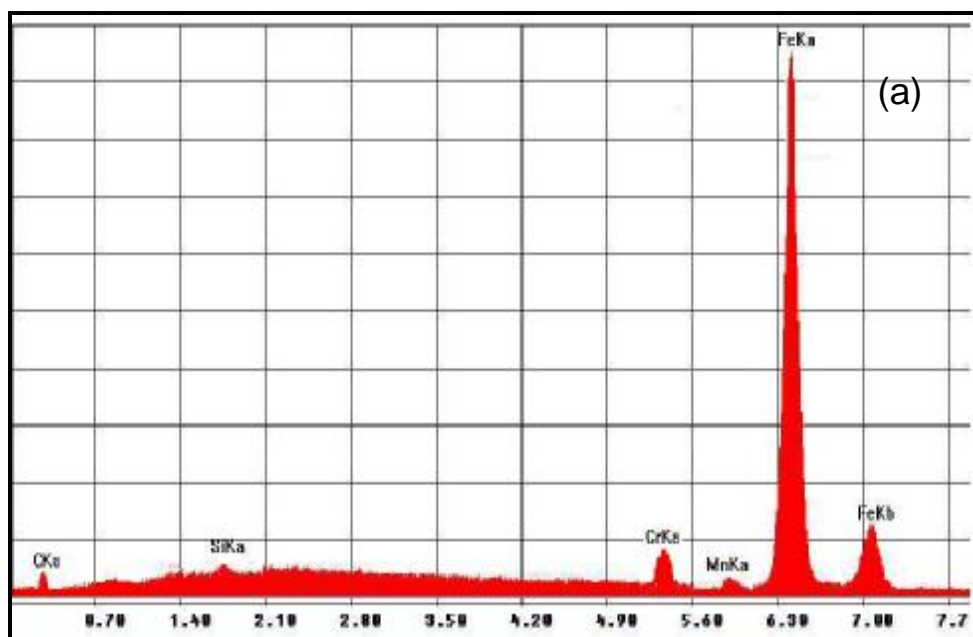


Fig. 56. Spectres d'analyse qualitative des échantillons :

(a) Substrat 100C6, non recuit.

(b) 100C6/Cr, non recuit.

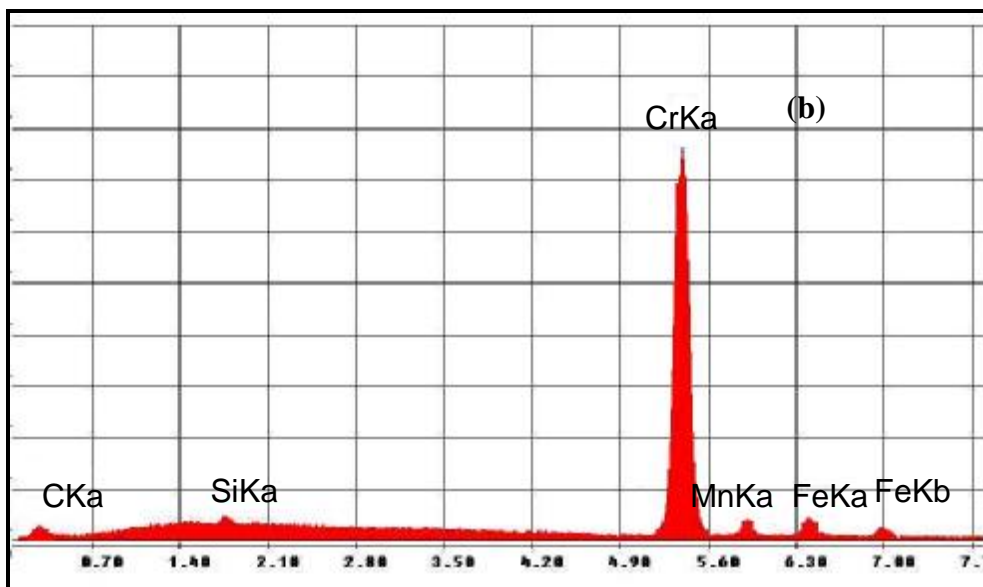
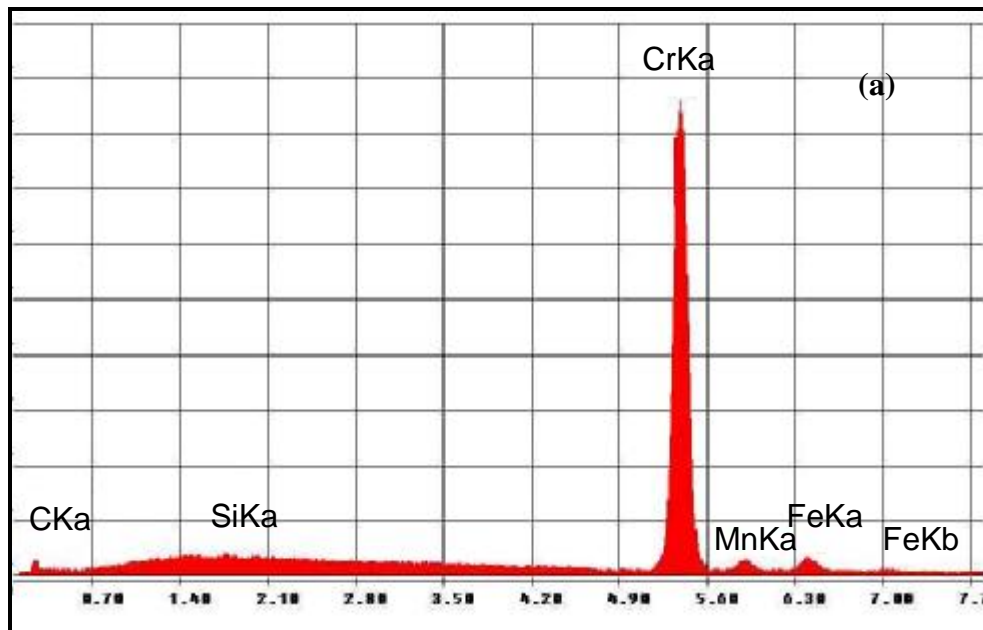


Fig. 57. Spectres d'analyse qualitative des échantillons :

(a) 100C6/Cr, recuit à 400°C pendant 1h.

(b) 100C6/Cr, recuit à 900°C pendant 1h.

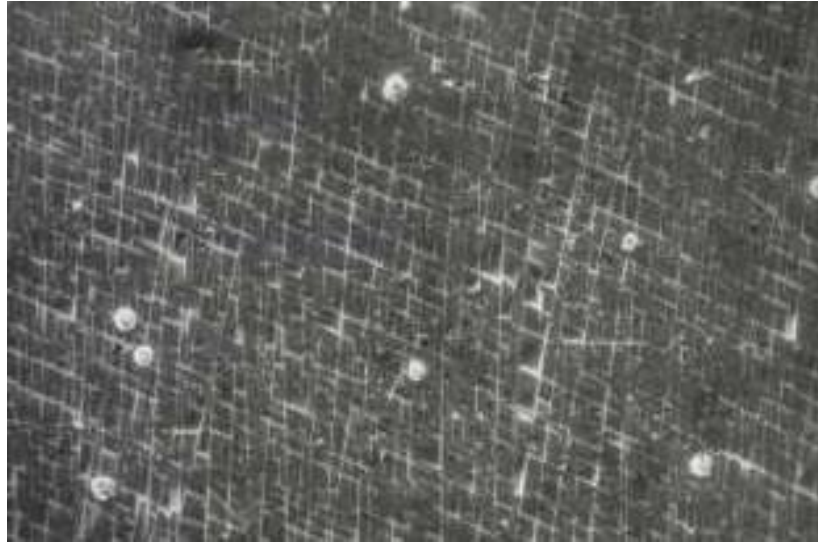


Fig. 58a. Etat morphologique d'échantillon 100C6/Cr, série 2, recuit à 600°C pendant 1h : G x 500.

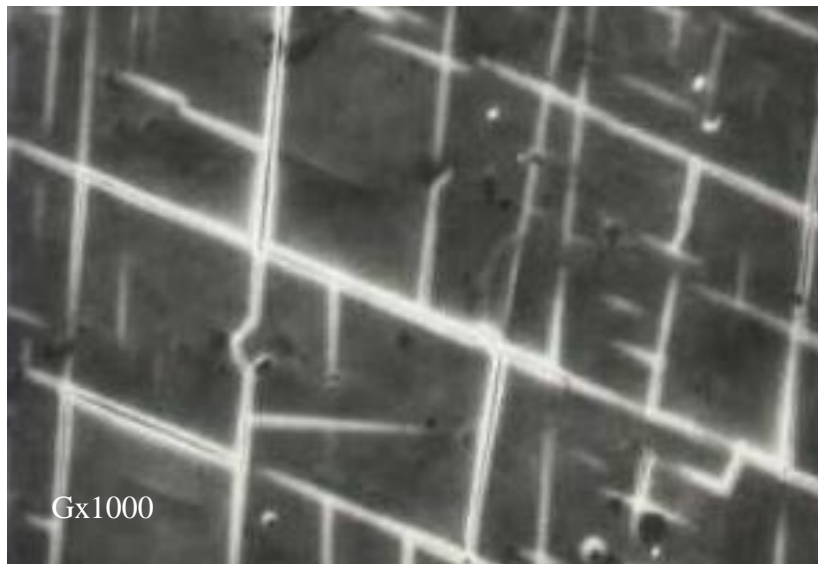


Fig. 58b. Etat morphologique d'échantillon 100C6/Cr, série 2, recuit à 600°C pendant 1h : G x 1000.



Fig. 59. Etat morphologique d'échantillon 100C6/Cr, série 2, recuit à 600°C pendant 1h : G x 1000.

La concentration de Cr sur les couches superficielles est constante, jusqu'à 30 minutes de décapage ionique. Par conséquent la couche de chrome est sensiblement homogène en profondeur sur le substrat.

Les profils montrent clairement une légère diffusion de carbone et de fer vers les couches extérieurs. Ceci est dû à la température de substrat pendant le dépôt (200°C).

L'interface substrat-film est atteinte après 60 minutes de décapage ionique. On observe une augmentation notable de la concentration en fer et une diminution de la concentration en Cr dans le substrat.

Les profils Auger des échantillons 100C6/Cr recuits à 900 pendant 60 minutes, figure 61, montre une diminution importante de la concentration de Cr. Cette diminution est à cause de la réaction de cet élément avec le carbone provenant du substrat résultant la germination et la croissance de carbure de chrome Cr_7C_3 et ultérieurement le carbure Cr_{23}C_6 .

L'augmentation observée dans la concentration d'oxygène peut être expliquée par les conditions de recuit et d'analyse (vide) suivi par la formation des oxydes de Cr (Cr_2O_3) et de fer (Fe_2O_3) qui sont mis en évidence par DRX. On note aussi la diffusion de Cr vers le substrat et le fer vers la couche mince.

Après 45 minutes de décapage ionique. On remarque que : sur la partie riche en Cr le rapport (%Cr / %C) est de l'ordre de 3.80 ce qui correspond au carbure Cr_{23}C_6 .

Après décapage de 45 à 65 minutes, les concentrations en Cr et en C sont faibles et le rapport (%Cr / %C) est de l'ordre de 2.3 ce qui correspond au carbure Cr_7C_3 .

V. 4. 1 – Discussion

La formation des carbures de Chrome Cr_7C_3 et Cr_{23}C_6 ainsi que les autres composés, en particulier les oxydes, peut être expliquée à l'aide de considérations physico-chimiques et thermodynamiques.

Pour ce qui est des carbures de Chrome, nous pensons qu'ils se forment à l'interface substrat/Cr, puis 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 14, 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 température, est de 32.4 kcal/mol).

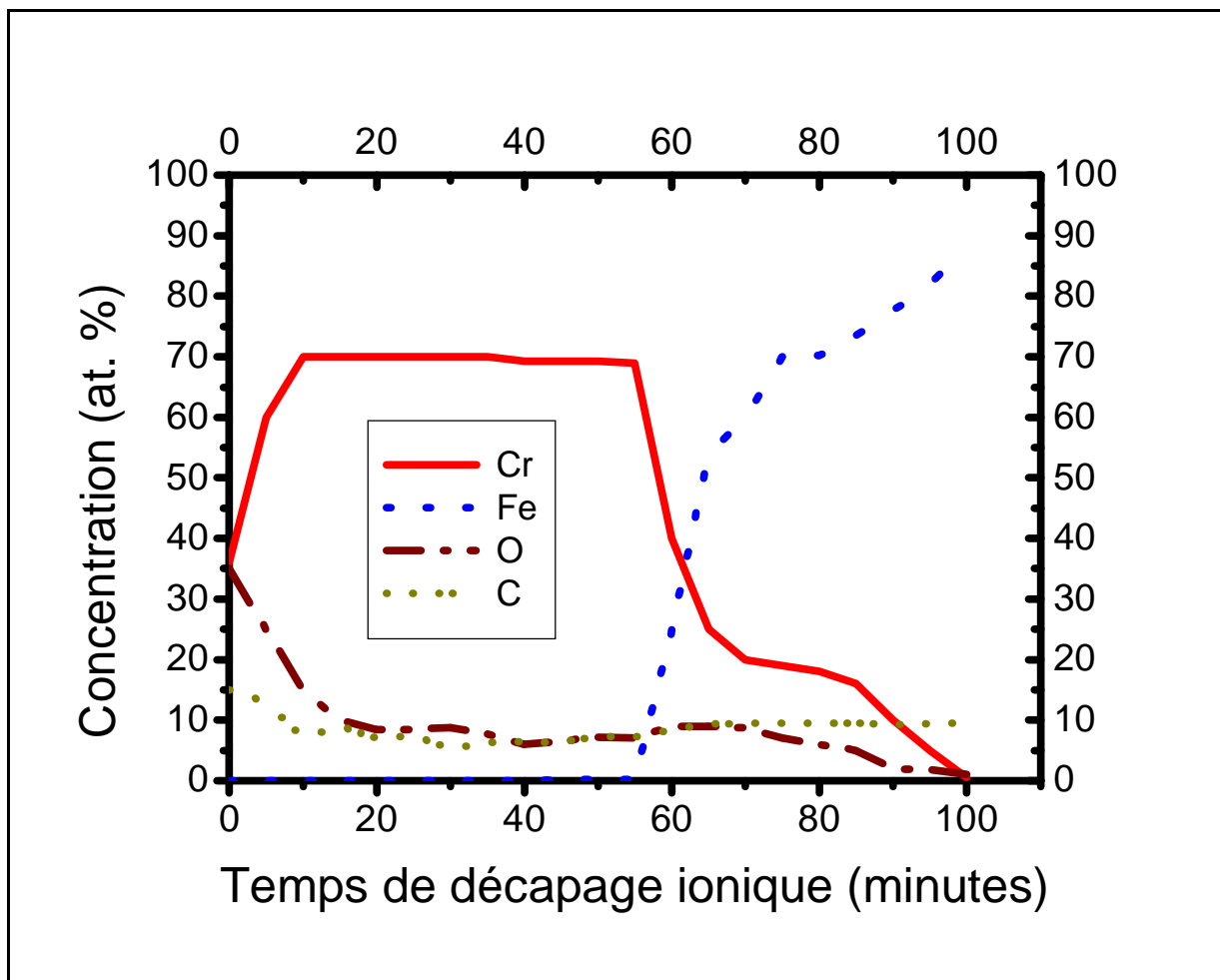


Fig. 60. Profils AES de concentration obtenus sur l'échantillon 100C6/Cr, non recuit.

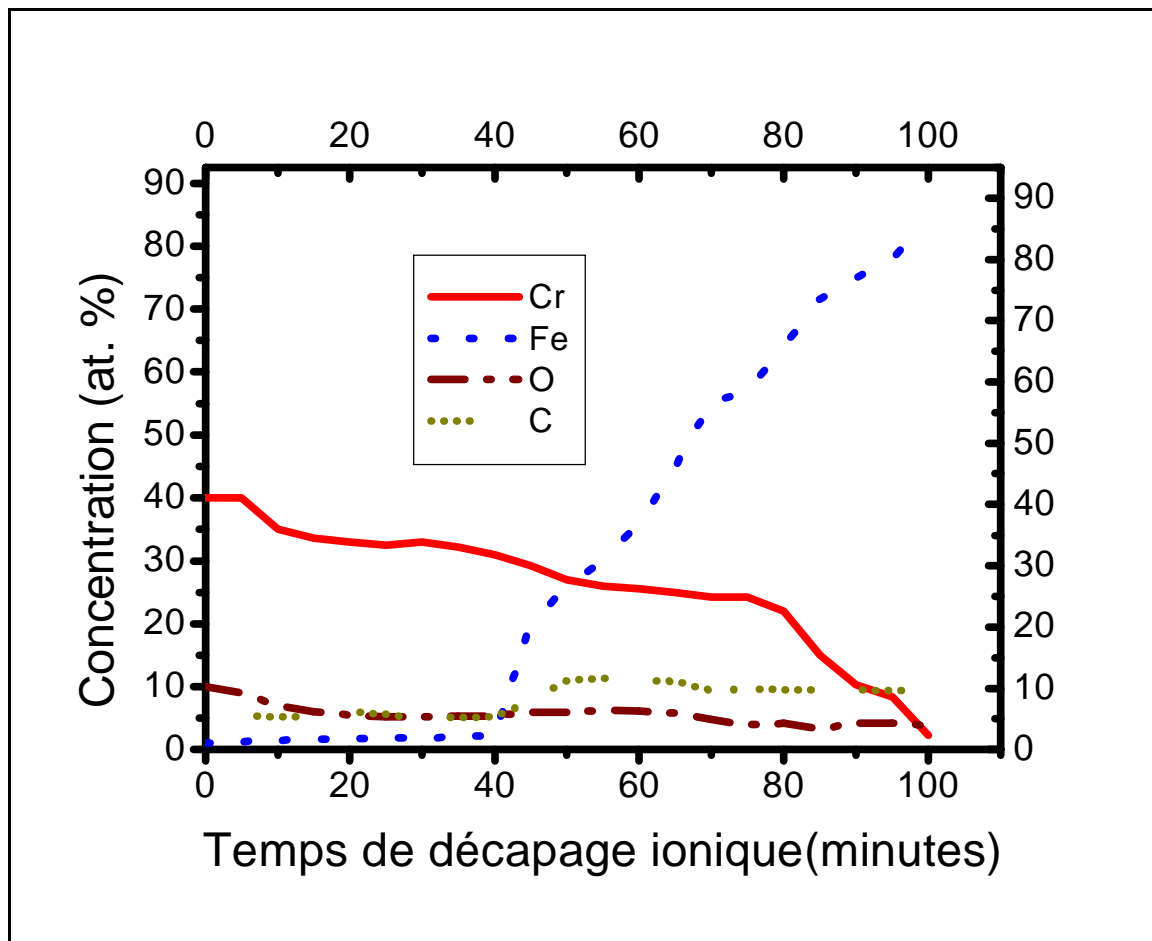


Fig. 61. Profils AES de concentration obtenus sur l'échantillon 100C6/Cr, recuit à 900°C pendant 60min.

Par ailleurs, l'énergie d'activation de diffusion du chrome polycristallin (69.7 kcal/mole) 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 très improbable relativement à la diffusion de C dans Cr. Le sens du déplacement du front de la réaction, c'est à dire la croissance des carbures Cr_7C_3 et $Cr_{23}C_6$ est donc du substrat vers la surface libre des échantillons. En d'autre terme, la croissance se fait principalement dans la couche de chrome.

V. 5 - Mesure de la microdureté

Les résultats de mesures que l'on a obtenu sur les échantillons 100C6/Cr sont illustrés sur le tableau 15. L'allure générale du courbe est presque le même obtenu pour les échantillons St60/Ti et présente des valeurs proches surtout pour les températures élevées. La valeur maximale est 1003.6 Kg/mm^2 obtenu à 900°C , figure 62.

V. 5. 1 – Discussion

L'élévation observée de la microdureté est dûe essentiellement à la formation des carbures de chrome, en particulier, Cr_7C_3 . Nous avons vu dans les paragraphes précédentes que ce carbure se forme et croit dans l'intervalle de températures considéré, surtout dans les premiers stades de la réaction suite à la diffusion de carbone des substrats dans la couche supérieure de chrome. Par ailleurs Cr_7C_3 est le carbure le plus dur parmi les carbures de Cr : Cr_7C_3 a $H_v = 1600 \text{ kg/mm}^2$, $Cr_{23}C_6$ a $H_v = 1000 \text{ kg/mm}^2$ et Cr_3C_2 a $H_v = 1300 \text{ kg/mm}^2$.

La diminution de la microdureté lorsqu'on augmente la température de recuit est due, probablement, à la formation du deuxième carbure $Cr_{23}C_6$ (moins dur que Cr_7C_3), à la diffusion du fer dans les couches superficielles et à la formation aussi d'oxydes Cr_2O_3 et Fe_2O_3 .

Tableau 14. Paramètres de diffusion

Elément Diffusion	$D_0(\text{cm}^2/\text{s})$	Energie d'activation (Kcal/mol)	Intervalle de températures	Références
Dans Cr polycristallin				
^{14}C	9×10^{-3}	26.5	1200-1500°C	[144]
^{55}Fe	0.47	79.3	1200-1413°C	[145]
Dans Fe polycristallin				
^{14}C	6.2×10^{-3}	19.2	350-850°C	[146]
	0.1	32.4	950-1250°C	
^{51}Cr	0.52	59.9	800-880°C	[147]
	10.8	69.7	950-1400°C	

Tableau. 15. Valeurs de la microdureté de la nuance 100C6

Échantillons	25°C	400°C	700°C	900°C	1000°C
100C6	250.11	320.14	460.31	465 .13	463.21
100C6/Cr	400.26	700.25	900.75	1003.6	1000.05

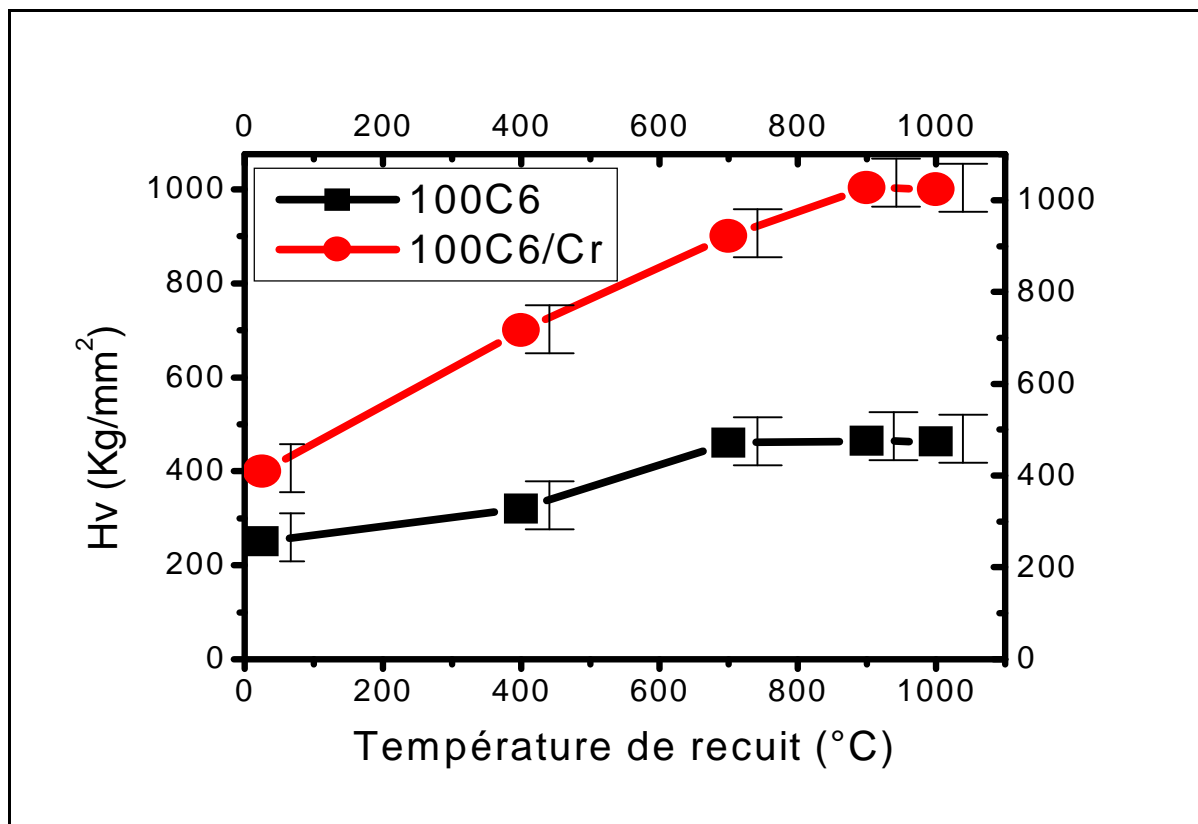


Fig. 62. Variations de la microdureté avec la température de recuit des échantillons 100C6 et 100C6/Cr.

Conclusion générale

Cette étude nous a permis de mieux comprendre le comportement mécanique et structurale des couches minces de Ti et du Cr déposées sur des substrats en aciers (St60, XC210Cr12 et 100C6) dans le domaine de température 400°C-1000°C. Les couches minces ont été obtenues par pulvérisation cathodique. Cette dernière assure des épaisseurs de la couche mince déposées uniforme et homogène avec une bonne adhérence.

Nous avons mis en évidence l'influence favorable de la diffusion du carbone des substrats en aciers XC210Cr12, St60 et 100C6 sur les couches minces de Ti et de Cr déposées sur ceux-ci. Nos échantillons ont subi des traitements thermiques sous vide, dans l'intervalle de température compris entre 400°C et 1000°C, pendant une heure.

Nous constatons, après traitements thermiques, que dans le cas des couches minces de Ti déposées sur l'acier XC210Cr12, la formation des carbures de titane. Ce phénomène est provoqué par suite à la diffusion du carbone des substrats vers les couches minces de Ti. Celui-ci est confirmé par la diffraction x, l'apparition des pics de carbure de titane (TiC). Les raies de diffractions montrent l'influence des couches minces obtenues et des traitements thermiques sur les aciers utilisés comme substrats. En effet, nous constatons la disparition des pics de cémentite (Fe_3C). Alors que, la microanalyse x met en évidence une diminution progressive d'intensité des signaux de titane et une augmentation de celle du carbone. Nous pensons, d'une part que le carbone des substrats diffuse vers les couches extérieures et d'autre part que la réaction du titane avec celui-ci réagit progressivement en fonction de la température du recuit. Les profils d'analyse par spectroscopie Auger des échantillons non traités, donne une bonne idée sur l'homogénéité en profondeur des couches minces obtenues. Dans le cas des échantillons traités les profils montrent la consommation progressive de la couche de titane suite à sa réaction avec le carbone diffusé et la formation de carbure de titane. Les profils montre aussi une diffusion des atomes de fer vers les couches superficielles, ainsi que la diffusion des atomes de titane vers la matrice de substrat. L'analyse morphologique avec microscope électronique à balayage montre d'une façon claire l'influence de prétraitement des substrats avant le dépôt des couches minces sur l'adhérence et la qualité des couches minces obtenues. Nous constatons la fissuration et le décollement des couches préparées sans bombardement ionique des substrats avant le dépôt. La formation de carbure de titane influe sur les propriétés mécaniques des échantillons. Celle-ci a pour conséquence l'augmentation progressive de la microdureté en fonction de la température de recuit, et surtout dans l'intervalle (700°C - 900°C). La diminution de la microdureté après les

valeurs maximales est dû probablement à la diffusion de fer et à la formation des oxydes de fer (Fe_2O_3), de Cr (Cr_2O_3) et de titane (TiO_2).

Pour étudier l'effet de la teneur en carbone sur les revêtements obtenus, nous avons aussi déposé des couches minces de titane pur sur des substrats en acier St60, contenant 0.57 % mass. en carbone, d'une structure initiale ferrito-perlitique. L'analyse par diffraction des rayons x des substrats St60 non traités montre une diminution en nombre des raies de Fe_3C , par rapport à celui de la nuance XC210Cr12. Les spectres montrent l'effet de teneur en carbone sur l'avancement de la réaction couche mince – substrat. Nous observons un nombre moins important des pics de TiC, ainsi que leurs intensités par rapport à ceux obtenus dans la nuance XC210Cr12. Alors que, les spectres de la micranalyse x montre les mêmes aspects observés dans le cas de la nuance XC210Cr12, une diminution progressive des intensités des signaux de Ti et une augmentation progressive des signaux de carbone. Lors de l'analyse des substrats non traités, nous remarquons une augmentation de nombres des signaux de fer par rapport à ceux de la nuance XC210Cr12. L'étude des échantillons St60/Ti avant traitement thermique montre une structure moins dure, que celle des échantillons XC210Cr/Ti non traités. En effet, on atteint l'interface substrat-couche mince après 60 minutes de décapage ionique, par contre dans le cas de la nuance XC210Cr, celle-ci est atteinte après 75 minutes de décapage ionique, dans les mêmes conditions de faisceau ionique (Ar^+). Les profils Auger obtenus sur les échantillons St60/Ti traités dans le domaine de températures considérées, montrent une vitesse de consommation de la couche de titane plus lente par rapport à celle observée dans le cas de l'acier XC210Cr12. L'effet de prétraitement des substrats reste le plus efficace, quelque soit la nature de la nuance utilisée. La teneur en carbone dans le substrat a son influence sur la quantité de carbure formée, ainsi que sur la concentration de carbone dans les carbures. Ces deux paramètres ont une influence directe sur la microdureté des revêtements obtenus. Cette conséquence est observée dans les mesures de la microdureté, dans le cas de la nuance St60, les valeurs de celle-ci sont moins importantes que celles de la nuance XC210Cr12.

Nous avons déposé des couches minces de Cr sur les substrats 100C6, Les spectres de diffraction des rayons x montrent la formation et la croissance des carbures de chrome (Cr_7C_3 et Cr_{23}C_6), ainsi que les transformations de phases au niveau des substrats en fonction de la température de recuit. Les oxydes de chrome (Cr_2O_3) et de fer (Fe_2O_3) sont observés dans les températures élevées de recuits. Le carbure Cr_7C_3 se forme en premiers stades de réaction, alors que le carbure Cr_{23}C_6 n'est décelable que pour les températures élevées. Malgré que, le carbure

Cr_3C_2 a une énergie de formation moins importante que celle de Cr_{23}C_6 , mais il n'est pas mis en évidence par les rayons x. Ceci est du probablement, qu'il se forme en petites quantités et que les rayons x ne le détecte pas. L'analyse avec microanalyse x met en évidence une diminution progressive d'intensité des signaux de chrome en fonction de la température de recuit, par contre une augmentation d'intensité des signaux de carbone. Après les traitements thermiques, nous avons souligné l'apparition des signaux des éléments de la composition de substrat, ainsi que celles de l'oxygène dans quelques échantillons. Les profils AES des concentrations confirment la réaction substrats – couches minces. Nous avons montrée théoriquement et expérimentalement le phénomène d'interdiffusion entre les deux systèmes. Ces profils donnent la distribution des éléments en profondeur à l'aide d'une alternance décapage ionique – analyse. Les atomes de carbone du substrat diffusent vers les couches minces, aussi que les atomes de chrome diffusent avec des vitesses moins importantes vers les substrats, suivi par la germination et la croissance des carbures de chrome jusqu'à la consommation totale des couches minces déposées. Aux températures de recuits élevées, nous avons remarqué une diffusion intense de fer vers les couches extérieurs. L'étude morphologique, nous a montré l'effet des traitements thermiques sur la morphologies des surfaces des échantillons, ainsi que l'effet du bombardement ionique des substrats avant la déposition des couches minces. L'augmentation de la microdureté est attribuée à la formation et la croissance de carbures de Cr qui sont plus durs. Cependant, sa décroissance est associée à la diffusion du fer et à la formation des oxydes dans les températures de recuit les plus élevés.

L'interprétation de nos résultats est très délicate car les paramètres opératoires définissent le comportement des couches minces, évoluent de façon complexe au cours des traitements thermiques dans le domaine de température 400°C-1000°C. L'évolution de ces paramètres dans ce domaine de températures traduit l'interaction de plusieurs phénomènes métallurgiques dans les substrats : la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$; les différents mécanismes d'adoucissement (restauration et la recristallisation),...

REFERENCES

- [1]. A. Richard et A. M. Durand, “ Le vide, les couches minces – les couches dures”, Ed. Fine, Paris (1994).
- [2]. A. W. Van Herwaarden, P. M. Sarro, *Sensors Actuat.* 10 (1986) 321.
- [3]. C. Shibata, C. Kimura, J. O. Brittain, *Mater. Sci Eng A* 111(1989).
- [4]. F. Volklein, W. Schnelle, *Sensors Mater*, 3 (1991) 41.
- [5]. M. Klonz, T. Weimann, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* IM-38 (1989) 335.
- [6]. J. C. Godefroy, C. Gageant, D. Francis, M. Portat, *J. Vac. Sci. Technol.* A5 (1987) 2917.
- [7]. D. Bendersky, *J. Mech. Eng.* 75 (2) (1955) 117.
- [8]. K. G. Kreider, *Sensors Actuat. A* 34(1992) 95.
- [9]. D. Burgess, M. Yust, K. G. Kreider, *Sensors Actuat. A* 24 (1990) 155.
- [10]. H. D. Bhatt, G. C. Fralick, submitted.
- [11]. R. Vedula, H. D. Bhatt, S. B. Desu, *Thin Solid Films*, submitted.
- [12]. E. K. Storms, *The Refractory Carbides*, Academic Press, New York, 1967 p.1.
- [13]. Y. Shao, J. Paul, *Thin Solid Films* 238 (1994) 8.
- [14]. A. K. Dua, V. C. George, *Thin Solid Films* 247 (1994) 34.
- [15]. L. E. Toth, *Transition Metal Carbide and Nitrides*, Academic Press, New York, 1971.
- [16]. H. D. Bhatt, R. Vedula, C. T. A. Suchicital, S. B. Desu, *Rev. Sci. Instrum.* , Submitted.
- [17]. L. I. Maissel, R. Glang (Eds.), *Handbook of Thin Films*, IBM Corp., McGraw-Hill.
- [18]. R. Steinitz, R. Resnick, *J. Appl. Phys.* 37 (9) (1966) 3463
- [19]. O. A. Golikova, E. O. Dzhafarov, A. I. Avgustinik, G. M. Klimeshin, *Heat Transfer-Soviet Res.* 5 (2) (1973) 11.
- [20]. *Transition Materials Carbides* United Kingdom Edition published by ACADEMIC PRESS INC. (LONDON) LTD
- [21]. E. A. Almond, *Vacuum* 34, 835 (1984).
- [22]. C. A. Brookes, in *Science of Hard Materials*, IOP Conference Series No. 75, edited by E. A. Almond(IOP, Bristol, 1986), p. 207.
- [23]. L. E. Toth, *Transition metal Carbides and Nitrides* (Academic, New York, 1971)
- [24]. J. E. Sundgren, unpublished thin films results.
- [25]. J. N. Plendle and P. J. Gielisse, *Phys. Rev. B* 125, 828 (1962).
- [26]. J. J. Gilman, *J. Appl. Phys.* 41, 1664 (1970).

- [27]. L. E. Murr, *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys* (Addison Wesley, Reading, (1975), p. 285.
- [28]. G. Grimvall and M. Thiessen, in Ref. 18, p. 61.
- [29]. P. Hansen, *Physical Metallurgy* (Cambridge University Press, Cambridge, 1978).
- [30]. R. W. Armstrong, I. Codd, *Philos. Mag.* 7, 45 (1962).
- [31]. S. Komiya, S. Ono, and N. Umezu, *Thin Solid Films* 45, 473 (1977).
- [32]. J. A. Augis, C. C. Lo, and M. R. Pinnel, *Thin Solid Films* 58, 357 (1979).
- [33]. P. E. Wierenger, A. G. Dirks, *Thin Solid Films* 119, 375 (1984).
- [34]. M. K. Hibbs, B. O. Johansson, J. E. Sundgren, *Thin Solid Films* 122, 115 (1984).
- [35]. D. E. Jacobsson, R. F. Bunshah, and R. Nimmagadda, *Thin Solid Films* 63, 333 (1979).
- [36]. W. D. Münz and G. Hessberger, *Vak. Tech.* 30, 78 (1981).
- [37]. A. C. Raghuram and R. F. Bunshah, *J. VAC. Sci. Technol.* 9, 1289 (1972).
- [38]. H. O. Piersson and A. W. Mullendore, *Thin Solid Films* 72, 511 (1980).
- [39]. H. O. Piersson and A. W. Mullendore, *Thin Solid Films* 95, 99 (1982).
- [40]. R. F. Bunshah, R. Nimmagadda, W. Dunford, *Thin Solid Films* 54, 85 (1978).
- [41]. E. Randich, *Thin Solid Films* 72, 517 (1980).
- [42]. J. Chevallier, J. P. Chabert, *Departement de Metallurgie, Centre d'Etudes Nuclearies de Grenoble*, 1981, Internal Report No. 21/28, abstract in *Thin Solid Films* 80, 263 (1981).
- [43]. R. Nimmagadda and R. F. Bunshah, *Thin Solid Films* 63, 327 (1979).
- [44]. B. O. Johansson, J. E. Sundgren, U. Helmersson, *Appl. Phys. Lett.* 44, 670 (1984).
- [45]. A. Aubert, R. Gillet, A. Gaucher, and J. P. Terrat, *Thin Solid Films* 108, 165 (1983).
- [46]. J. E. Sundgren, B. O. Johansson, and S-E. Karlsson, *Thin Solid Films* 80, 77 (1981).
- [47]. T. Shikama, H. Araki, M. Fujitsuka, M. Fukutomi, H. Shimo, and M. Okada, *Thin Solid Films* 106, 185 (1983).
- [48]. J. P. Noël, D. C. Houghton, G. Este, F. R. Shepherd, and H. Plattner, *J. Vac. Sci. Technol.* A2, 284 (1984).
- [49]. W. S. Williams, *Trans. AIME* 236, 211 (1966).
- [50]. D. W. Hofmann and J. A. Thornton, *Thin Solid Films* 49, 355 (1977).
- [51]. J. A. Thornton and D. W. Hofmann, *J. Vac. Sci. Technol.* 18, 203 (1981).
- [52]. A. Pan and J. E. Greene, *Thin Solid Films* 78, 25 (1981).
- [53]. G. R. Sawyer, P. M. Sargent, and T. F. Page, *J. Mater. Sci.* 15, 1001 (1980).
- [54]. T. Takahashi and E. J. Freise, *Philos. Mag.* 12, 1 (1965).
- [55]. *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, edited by S. T. Oyama. Chapman Hall, 1996.

- [56]. R. B. LEVY, M. BOUDART. *Science*, 181 (1973), 547.
- [57]. A. Münster and W. Ruppert, *Z. Elektrochem.* 57, 564 (1953).
- [58]. G. Persson, *Met. Prog.* 97, 81 (1970).
- [59]. P. O. Snell, *Jernkontorets, Ann.* 154, 564 (1953).
- [60]. S. Vourinen and A. Horsewell, in *Proceedings of the 3rd European Conference on Chemical Vapor Deposition (Laboratoire Suisse de recherché Hortogers, Neuchatel, 1980)*, p.
- [61]. S. Vourinen and A. Horsewell, in *Science of hard Materials*, edited by R. K. Visswanadham, D. J. Roweliff (Plenum, New York, 1983), p. 433.
- [62]. C. W. Lee and J. S. Chun , in *Proceedings of the 8th International Conference on Chemical Vapor Deposition (Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1981)*, p. 563.
- [63]. J. S. Cho and J. S. Chun, in *Ref. 170*, p. 573.
- [64]. R. F. Bunshah and A. C. Raghuram, *J. Vac. Sci. Technol.* 9. 1385 (1972).
- [65]. S. Komiya, N. Umezu, and T. Narusawa, *Thin Solid Films* 54, 51 (1978).
- [66]. H. M. Gabriel and K. H. Kloos, *Thin Solid Films* 105, 355 (1983).
- [67]. B. E. Jacobsson, R. F. Bunshah , and R. Nimmagadda, *Thin Solid Films* 54, 107(1978).
- [68]. A. Kinbara and S. Baba, *Thin Solid Films* 107, 359 (1983).
- [69]. M. Eizenberg and S. P. Muraka, *J. Appl. Phys.* 54, 3190 (1983).
- [70]. E. Horvath and A. J. Perry, *Thin Solid Films* 65, 309 (1980).
- [71]. N. J. Archer and K. K. Yee, *Wear* 48, 237 (1978).
- [72]. P. K. Srivastavu, T. V. Rao, U. D. Shankar, and K. L. Chopra, *J. Vac. Sci. Technol.* A2, 121 (1984).
- [73]. E. Eser, R. E. Ogilvie, and K. A. Taylor, *J. Vac. Sci. Technol.* 15, 396 (1978).
- [74]. E. Eser, R. E. Ogilvie, and K. A. Taylor, *J. Vac. Sci. Technol.* 15, 401 (1978).
- [75]. M. A. Nicholet, *Thin Solid Films* 52, 415 (1978).
- [76]. M. Wittmer and H. Melchior, *Thin Solid Films* 93, 397(1982).
- [77]. J. R. Petersson, *J. Vac. Sci. Technol.* 11, 715 (1974).
- [78]. K. Wasa, T. nagai, and S. Hayakawa, *Thin Solid Films* 124, 101 (1985).
- [79]. J. Stiglich and D. G. Bhat, *Thin Solid Films* 72, 503 (1980).
- [80]. Y. Hirohata, M. Kobayashi, S. Maeda, and T. Yamashina, *Thin Solid Films* 63, 237 (1979).
- [81]. H. Yoshihara, H. Mori, and M. Kiuchi, *Thin solid Films* 76, 1 (1981).
- [82]. B. Lawn and R. Wilshaw, *J. Mater. Sci.* 10, 1049 (1975).
- [83]. R. Brütsh, *Thin Solid Films* 126, 313 (1985).
- [84]. R. L. Hatschek, *American Machinist, Special Report* 752, 129 (1983)

- [85]. H. T. G. Nilsson, K. A. B. Andersson and P. J. Nordlander, *Thin Solid Films* 45, 463 (1977).
- [86]. A. Aubert, R. Gillet, A. Gaucher, and J. P. Terrat, *Thin Solid Films* 108, 165 (1983).
- [87]. W. Hänni and H. E. Hintermann, in *Proceedings of the 8th International Conference Chemical Vapor Deposition* (Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1981), p; 597.
- [88]. Gissler W., Jehn H. A. , *Advanced Techniques for surface Engineering*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, NI(1992).
- [89]. A.Piegari, E. Masetti, *Thin Solid Films*. 124, p. 249 (1985).
- [90]. J. Grob, P. Shiffert, *Crystal Growth and Charact.* 8, p.59 (1984).
- [91]. P. Sigmund, *Topics in Applied Physics*. 96, p.147 (1981).
- [92]. S. Wolf, R. N. Tauber, *Silicon Processing*. 63, P. 341 (1987).
- [93]. H. Buckle. Les possibilités et les limites d'application des essais de microdureté pour les revêtements métalliques, *La Machine Outil Française*, 206, (1965), pp. 125-147.
- [94]. H. Buckle. Use of the hardness test to determine other material properties. , *Science of Hardness Testing and its Research Application.*, Ed by J. H. Westbrook and Conrad, ASM Metals Park, Ohio (1971) pp. 453-491.
- [95]. H. Buckle. L'essai de microdureté et ses applications., *Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air*, 90, (1990).
- [96]. B. Jonsson, S. Hogmark. Hardness measurements of thin films., *Thin Solid Films*, 114, (1984), 257.
- [97]. D. Chicot, J. Lesage. Influence de l'interaction substrat / revêtement sur la mesure de la dureté. Cas des revêtements épais, *Mécanique Industrielle et Matériaux*, Vol 47 N3, (1994), pp. 374-377.
- [98]. P. J. Burnett, D. S. Rickerby. The mechanical properties of wear resistant coatings. I : Modelling of hardness behaviour., *Thin Solid Films* 148, (1987), 41.
- [99]. P. J. Burnett, D. S. Rickerby. The mechanical properties of wear resistant coatings. II : Experimental studies and interpretation of hardness., *Thin Solid Films* 148, (1987), 51.
- [100]. P. J. Burnett, T. F. Page. Surface softening in silicon by ion implantation.; *J. Mater. Sci*, 19, (1984), pp. 85-860.
- [101]. D. Chicot, J. Lesage. Absolute hardness of films and coatings., *Thin Solid Films*, 254, (1995), 123.
- [102]. E. Meyer. *Phys. Z.* 9, (1908), 66.
- [103]. A. Thomas. Microhardness measurement as a quality control technique for thin hard coating, *Surface. Engineering*, 3, (1987), 117.
- [104]. A. Pan and J. E. Greene, *Thin Solid Films* 97,79 (1982).
- [105]. B. Kramer, *Thin Solid Films* 108, 117 (1983).
- [106]. P. Hellman and P. Billgren, in *Proceedings of the 1984 International Powder Metallurgy Conference*, Toronto, June 17-22, , p.33 (1984).
- [107]. B. Kramer, *Thin Solid Films* 108, 117 (1983).
- [108]. C. Harkati, these de magister, Université de Constantine novembre (1998).
- [109]. I. Cadoff, J. P. Nielsem, *Trans. Metall. Soc., AIME.*, 197 248 (1953) .
- [110]. E. K. Storms, *The Refractory carbides.*, ed. Academic Press, New York (1967).
- [111]. H. J. Seifert, H. L. Lukas, G. Petzow, *J. Phase. Equilibra.*, 17 24(1996).
- [112]. L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides.*, Ed. Academic Press, New York 44(1971) .
- [113]. H. Goretzki, *Phys. Stat. Sol.*, 20 (1967).

- [114]. B. V. Khaenko, V. V. Kukol, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 34 905(1989) .
- [115]. B. V. Khaenko, S. Y. Gollub, M. P. Arbusov, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 25 63(1980) .
- [116]. W. H. Smith, *J. Metals*, 947(1957).
- [117]. D. S. Bloom et N. J. Grant, *Trans. AIME*194626(1952).
- [118]. E. Friemann et F. Sauerwald, *Z. Anorg. Allgem. Chem* 64 203(1931).
- [119]. A. Westgren, *Jernkontorets Ann.*, 117501(1933).
- [120]. W. Crafts, J. L. Lamont, *Trans. AIME*, 185957(1949).
- [121]. K. K. Kelley, F. S. Boericke, *U.S. Bur. Mines. Tech. Paper*, 662(1944).
- [122]. P. Stecher, F. Benesovsky, *Planseeber. Pulvermet.* 1289(1964).
- [123]. K. Hellström, A. Westgren, *Svensk. Kem. Tidskr.* 45141(1933).
- [124]. D. Meinhardt, O. Krisement, *Z. Naturforsch.* 15a880 (1960).
- [125]. C. Shibata, C. Kimura, K. Mikami, *Digest, First Sensor symposium, IEE Japan*, p.221(1981).
- [126]. B. A. Movchan, A. V. Denuchishin. *Fiz Metall Metallored*, 28653. Cité dans la référence 1 (1969) .
- [127]. J. A. Thornton, *Plasma in Deposition Process, Cours Université California June* (1980).
- [128]. J. H. Westbrook, K. R. Stover. *High Temperature Materials and Technology.*, Ed I. E. Campbell and E. M. Sherwood; Wiley, New York 312 (1967) .
- [129]. A. Mitsuo, S. Uchida. *Thin Solid Films*, 190265-277 (1990).
- [130]. N. G. Odrey, L. Tongson, J. V. Biggers, *Thin Solid Films* 79, 83 (1981).
- [131]. K. Koski, J. Hölsä, *Surface and Coat. Technol.* 80, 195-199 (1996).
- [132]. P. A. Steinman, P. Laeng, l'essai d'adhérence par rayures applique aux revêtements métallurgiques minces et dur., le vide, les couches minces 220 , 87 (1984).
- [133]. J. L. Mukherjee, L. G. Wu, Influence of Ar sputtering pressure on the adhesion of TiC films to steel substrates., *Jour. Vac. Sci. Technol*, Vol. 12, N°4, 850 (1975).
- [134]. J. Stanislav, J. Sikac, Properties of magnetron deposited polycrystalline TiN layers., *Thin Solid Films* 191 , 255 (1991).
- [135]. the M- L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York (1971).
- [136]. E. K. Storms, *The Refractory Carbides*, Academic Press, New York (1967).
- [137]. M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego 547 (1992).
- [138]. H. Holleck, *J. Vac. Sci. Tech. A.* 4 (6) 2661 (1996).
- [139]. R. H. J. Hannink, M. I. Murry, *J. Mater. Sci.* 9 223(1980).
- [140]. G. V. Samsonov, L. A. Klochkov, I. I. Tomofeeva, *Refractory Carbides Naukova Dumka*, Kiev, p. 46 (1975).
- [141]. S. S. Kiparisov, Y. V. Levinsky, A. P. Petrov, *Titanium Carbide : Production, Properties and Applications*, Moscow. Metallurgia, p. 215 (1987).
- [142]. E. K. Storms, *The Refractory Carbides*, academic Press, New York, Chap. 7(1967)
- [143]. R. Gheriani, *Thèse de Magister*, octobre (1994).
- [144]. E. V. Boricov, P. L. Gruzin, " Revêtement de protection des métaux", N°2 (1968).
- [145]. R. A. Woff, H. W. Paxton, *trans. Met. Soc. AIME*, 233, p. 1426 (1964).
- [146]. P. L. Gruzin, V. G. Kostagonov, P. A. Platonov, *Doklad. Accad. Sci. USSR*, 100(1955).
- [147]. A. W. Bowen, G. M. Leak, *Met. Trans.* 6, p. 1695 (1970).

.....

Résumé

Les revêtements des carbures et nitrures des éléments de transition sont largement utilisés à cause de leurs bonnes caractéristiques réfractaires et mécaniques. Les carbures de titane et de chrome sont les plus utilisés. Dans ce travail nous avons étudié l'interaction entre les couches minces (de titane et de chrome) et des substrats en acier X210Cr12, St60, 100C6, qui ont une teneur en carbone de 0.57 à 2 % mass. Les couches minces sont déposées à la température 200°C par la pulvérisation cathodique. Afin d'activer l'interaction entre les substrats et les couches minces, les échantillons sont traités thermiquement sous vide dans l'intervalle de température 400 - 1000°C pendant 60 min. La structure des revêtements est examinée en fonction de la température de recuit, par la diffraction des rayons x (DRX). La distribution des concentrations des différents éléments en profondeur est étudiée avec la spectroscopie d'électron Auger (AES). Les contraintes dans les films, la contamination, la liaison chimique et les propriétés physiques des substrats influent sur l'adhérence de la couche mince-substrat. Le nettoyage ionique est la méthode efficace dans le processus de PVD afin d'améliorer l'adhérence des couches minces. Nous avons préparé deux séries d'échantillons pour étudier la corrélation entre le pré nettoyage des substrats et les propriétés des revêtements obtenus. La première série est distinguée de l'autre par un bombardement ionique avec des ions d'argon avant la déposition. La morphologie des surfaces des échantillons et le phénomène de fissuration sont observés par microscopie électronique à balayage (SEM). Les changements des caractéristiques constatés dans des échantillons après les traitements thermiques sont causés par la diffusion de carbone, de fer et la formation des carbures. Il est établi que l'adhérence de la première série est plus importante que celle de la seconde série. Cette différence est due probablement au décapage ionique des substrats avant déposition.