

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre : 83/DS/2018

Série : 4/Phy/2018

THÈSE

Présentée pour obtenir le diplôme de
Doctorat en Sciences en Physique
Spécialité: Sciences Des Matériaux

THÈME

**ETUDE DE L'INTERACTION ENTRE LE ZIRCONIUM EN
COUCHE MINCE ET UN SUBSTRAT EN ACIER**

SOUTENUE LE : 14/05/2018.

PAR : BENOUARETH KARIM

Devant le Jury :

Président :	K. MIROUH	Prof.	Université Frères Mentouri Constantine 1
Rapporteur :	A. BOUABELLOU	Prof.	Université Frères Mentouri Constantine 1
Co- Rapporteur:	P. TRISTANT	Prof.	Université de Limoges (France)
Examineurs :	S. CHEKROUD	Prof.	Ecole Nationale Polytechnique Constantine
	M. BOUDISSA	Prof.	Université Ferhat Abbas Sétif 1

À

Mon père que je lui dois tout, de m'avoir appris la rigueur et de m'avoir soutenu pendant les moments difficiles et pour son caractère hors du commun.

Ma mère pour les sacrifices, la bienveillance, l'encouragement, l'écoute et pour sa confiance indéfectible de mes capacités.

Mon épouse Ferroudja et surtout mes deux fils Abdallah et Adam.

Mes frères Mohamed, Samir, Ocba et Hamma
et mes sœurs Hakima et Amira.

À la mémoire du Prof. Rachid Halimi.

Je dédie cette thèse

Remerciements

Le côté expérimental de cette thèse a été réalisé grâce à un détachement en France rendu possible avec l'appui d'une bourse "P.N.E" financée par l'état Algérien.

Mes sincères et profonds remerciements à mon premier directeur de thèse pendant les premiers trois ans et mon précurseur à la recherche, Pr. R. Halimi, de l'Université Frères Mentouri Constantine 1 qui est décédé à la fin de l'année 2009, que Dieu bénisse son âme et qu'il repose en paix dans son vaste paradis.

J'exprime mes plus sincères remerciements à mon deuxième directeur de thèse Mr. A. Bouabellou, Professeur au département de Physique de l'Université Frères Mentouri Constantine 1, d'avoir accepté de m'encadrer après le décès de mon ancien encadreur, aussi pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans la contribution de mon co-encadreur de thèse en France, Pr. P. Tristant de l'Université de Limoges, SPCTS, France. Je tiens à le remercier de m'avoir accueilli au laboratoire SPCTS-ENSIL de Limoges, de m'avoir effectué l'opération de nitruration des substrats ainsi que pour ses conseils, sa maturité scientifique et professionnelle et surtout d'être présent pendant les moments difficiles.

Je remercie Mr. K. Mirouh Professeur au département de Physique de l'Université Frères Mentouri Constantine 1 d'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je remercie vivement messieurs S. Chekroud Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique Constantine et M. Boudissa Professeur à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1 d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Mme C. Nouveau, maître de conférences au LaBoMAP, Centre Arts et Métiers de Cluny, France, pour avoir fourni les substrats et d'avoir réalisé les (nombreux) dépôts de zirconium.

Je remercie tout particulièrement Mr. C. Le Niniven (ingénieur d'études à l'Université de Limoges SPCTS, France) de m'avoir beaucoup aidé pour la préparation des substrats, les mesures de dureté et les observations métallographiques. Aussi pour ses conseils, son humour et les discussions scientifiques et culturelles toujours dans la bonne humeur.

Mes remerciements vont également à C. Jaoul (maître de conférences à l'Université de Limoges, SPCTS, France) qui m'a aidé dans la rédaction de l'article ainsi que pour ses critiques constructives.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Mme Dublanche-Tixier (Professeur à l'Université de Limoges, SPCTS, France) pour les mesures de nanoindentation, ainsi qu'à G. Bouscarrat (du CITRA, Limoges, France) pour les analyses MEB-FEG.

A B. Bouhadiba, qui m'a beaucoup aidé pour m'adapter à la vie en France et de ne pas se sentir dépaycé, à Madjid, G. Bartolissi, L. Idir, Abdelbasir, Mourad, Abdelouahed.

Que les oubliés me pardonnent!

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre I	
Étude Bibliographique	
I.1. La déposition thermo-réactive (TRD)	4
I.1.1. Principe	4
I.1.2. Historique.....	4
I.1.3. Comparaison entre TRD, PVD et CVD.....	5
I.1.4. Etapes de formation du revêtement par TRD.....	6
I.1.5. L'effet de la teneur en carbone et en azote.....	8
I.1.6. Les méthodes de dépôt par TRD.....	9
I.1.6.1. Le bain de borax.....	9
I.1.6.1-a. Les réactions chimiques dans le bain.....	10
I.1.6.2. Le lit fluidisé.....	11
I.1.6.3. L'emballage à Poudre.....	12
I.1.6.4. Le dépôt de nitrure par TRD à basse température.....	13
I.1.7. Avantages et inconvénients du procédé TRD.....	14
I.1.8. Applications.....	15
I.2. Etude bibliographique sur zirconium et de ces carbures et nitrures.....	16
I.2.1. Le zirconium.....	16
I.2.1.1. Structures cristallines et différentes phases	16
I.2.1.2. Quelques propriétés de couches minces de zirconium.....	19
I.2.1.2-a. Paramètre de maille.....	19
I.2.1.2-b. Texture	20
I.2.1.2-c. Taille de grains	21
I.2.1.2-d. Dureté.....	21
I.2.1.3. Applications du zirconium.....	22
I.2.2. Carbure zirconium	25
I.2.2.1. Système Zr-C.....	25
I.2.2.2. Applications du carbure de zirconium.....	26
I.2.2.3. Quelques propriétés des films minces de carbure de zirconium.....	27
I.2.2.3-a. Paramètre de maille.....	27
I.2.2.3-b. Texture.....	28
I.2.2.3-c. Taille de grains.....	29

I.2.2.3-d. Propriétés mécaniques.....	29
I.2.3. Nitrure de zirconium	30
I.2.3.1. Système Zr-N.....	30
I.2.3.2. Applications du nitrure de zirconium.....	31
I.2.3.3. Quelques propriétés des films de nitrure de zirconium.....	32
I.2.3.3-a. Paramètre de maille.....	33
I.2.3.3-b. Taille de grains.....	33
I.2.3.3-c. Texture.....	34
I.2.3.3-d. Propriétés mécaniques.....	35
I.2.4. L'oxyde de zirconium.....	35
I.2.4.1. Système Zr-O.....	35
I.2.4.2. Applications de l'oxyde de zirconium.....	37
I.3. Mécanismes de diffusion du carbone et de l'azote dans les films minces.....	38
I.3.1. Aspect thermodynamique.....	39

Chapitre II

Procédures expérimentales et techniques de caractérisation

II.1. Procédures d'élaboration.....	41
II.1.1 Choix du substrat	41
II.1.2. Système Fe-C.....	42
II.1.3. Préparation des substrats	44
II.1.3.1. Découpage et polissage	44
II.1.3.2. Nettoyage chimique des substrats	45
II.1.4. Recuit des échantillons.....	45
II.1.4.1. Pompe à diffusion d'huile	46
II.1.4.2. Pompe rotative (à palette)	47
II.1.4.3. Choix du type de recuit	48
II.1.4.4. Etalonnage du four et cycle thermique	48
II.1.2. La nitruration	49
II.1.5.1. Le système binaire fer-azote	50
II.1.5.2. Le système ternaire fer-azote-carbone	53
II.1.5.3. Le réacteur utilisé pour le traitement de nitruration	53
II.1.5.4. Protocole du traitement	54

II.1.6. Procédé utilisé pour l'élaboration des dépôts de zirconium	56
II.1.6.1. La pulvérisation cathodique	56
II.1.6.2. La pulvérisation magnétron	57
II.1.6.3. Bâti de pulvérisation dual magnétron R.F	58
II.1.6.4. Nettoyage ionique	59
II.1.6.5. Nettoyage de la cible et début de l'opération de dépôt.....	60
II.2. Techniques de caractérisation	61
II.2.1. Diffraction des rayons X	61
II.2.2. Observation microstructurale par microscopie.....	62
II.2.2.1. Microscope optique.....	62
II.2.2.2 Microscope électronique à balayage.....	62
II.2.3. Mesures de la rugosité.....	63
II.2.4. Analyse de composition par Spectroscopie à Décharge Luminescente SDL.....	64
II.2.4.1. Principe.....	64
II.2.5. Mesure des propriétés mécaniques.....	66
II.2.5.1. Dureté.....	66
II.2.5.2. Nanoindentation.....	66

Chapitre III

Résultats des traitements thermiques de l'acier brut et de l'acier nitruré

III.1. Acier C100 brut	69
III.1.1. Diffraction des rayons X	69
III.1.2. Analyse qualitative par spectroscopie à décharge luminescente (SDL)	70
III.1.3. Microstructure	71
III.1.4. Mesure de la microdureté	76
III.2. Acier C100 nitruré	77
III.2.1. Diffraction de rayons X	77
III.2.2. Analyse qualitative par spectroscopie à décharge luminescente (SDL)	78
III.2.3. Microstructure de l'acier C100 nitruré	80
III.2.3.1. Observation métallographique de la surface	80
III.2.3.2. Observation métallographique des coupes transversales	81
III.2.4. Mesure de la dureté de l'acier nitruré	84
III.2.4.1. Mesure de microdureté	84

III.2.4.1-a. Mesure de dureté en surface	84
III.2.4.1-b. Mesure de dureté en profondeur pour l'acier nitruré non recuit	85
III.2.4.2. Mesure de nanodureté	86
III.2.4.2-a. Mesure de dureté de surface	86
III.2.4.2-b. Mesure de nanodureté en profondeur des échantillons nitrurés	87
III.3. Conclusion.....	89

Chapitre IV

Etude du système Zr/C100 sous l'effet de recuits thermiques sous vide

IV.1. Analyse par diffraction des rayons X des échantillons Zr/C100.....	90
IV.1.1. Analyse des spectres de diffraction.....	90
IV.1.1.1. Echantillon non recuit.....	90
IV.1.1.2. Echantillon recuit à 600°C.....	91
IV.1.1.3. Echantillon recuit à 700°C.....	92
IV.1.1.4. Echantillon recuit à 800°C.....	93
IV.1.1.5. Echantillon recuit à 900°C.....	93
IV.1.1.6. Echantillon recuit à 1000°C.....	94
IV.1.1.7. Echantillon recuit à 1100°C.....	94
IV.1.2. Texture.....	98
IV.1.2.1. Texture de la phase de zirconium.....	99
IV.1.2.2. Texture de la phase de carbure de zirconium.....	101
IV.1.3. Paramètres de maille	103
IV.1.3.1. Zirconium	103
IV.1.3.2. Carbure de zirconium	106
IV.1.4. Taille de grains	107
IV.1.5. Conclusion	108
IV.2. Analyse qualitative par Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL)	110
IV.2.1. Analyse des spectres SDL.....	110
IV.2.1.1. Echantillon non recuit.....	110
IV.2.1.2. Echantillon recuit à 600°C.....	110
IV.2.1.3. Echantillon recuit à 800°C.....	111
IV.2.1.4. Echantillon recuit à 900°C.....	112
IV.2.1.5. Echantillon recuit à 1000°C.....	113

IV.2.1.6. Echantillon recuit à 1100°C.....	114
IV.2.2. Discussion.....	115
IV.3. Microstructure, morphologie et rugosité	121
IV.3.1. Etat de surface et rugosité avant et après dépôt	121
IV.3.2. Evolution de la morphologie des dépôts en fonction de la température de recuit ...	124
IV.3.2.1. Echantillon non recuit et recuit entre 600°C et 800°C.....	124
IV.3.2.2. Entre 900°C et 1100°C.....	128
IV.3.3. Variation de l'épaisseur des films en fonction de la température de recuit.....	131
IV.3.4. Couleur.....	132
IV.3.5. Conclusion.....	133
IV.4. Propriétés mécaniques des échantillons Zr/C100	134
IV.4.1. Evolution des propriétés mécaniques en surfaces des films avec le recuit	134
IV.4.1.1. Mesure de Nanodureté en surface	134
IV.4.1.2. Mesure du module d'Young en surface.....	135
IV.4.2. Evolution des propriétés mécaniques en profondeur des revêtements en fonction des recuits thermiques.....	136
IV.4.2.1. Echantillon non recuit	136
IV.4.2.2. Echantillon recuit à 600°C	137
IV.4.2.3. Echantillon recuit à 700°C	138
IV.4.2.4. Echantillon recuit à 800°C	139
IV.4.2.5. Echantillon recuit à 900°C	140
IV.4.2.6. Echantillon recuit à 1000°C	142
IV.4.2.7. Echantillon recuit à 1100°C	144
IV.4.3. Conclusion	146

Chapitre V

Etude du système Zr/C100 nitruré sous l'effet de recuits thermiques sous vide

V.1. Résultats de diffraction des rayons X des échantillons Zr/C100 nitruré.....	148
V.1.1. Analyse des spectres de diffraction	148
V.1.1.1. Echantillon non recuit	148
V.1.1.2. Recuit entre 600 et 800°C.....	150
V.1.1.3. Après recuit à 900°C	155
V.1.1.4. Après recuit à 1000°C	156

V.1.1.5. Après recuit à 1100°C	157
V.1.2. Taille de grains	160
V.1.3. Texture.....	161
V.1.3.1. La phase α -Zr.....	161
V.1.3.2. La phase ZrN.....	164
V.1.4. Paramètres de maille.....	165
V.1.4.1. La phase α -Zr.....	165
V.1.4.2. La phase ZrN.....	167
V.1.5. Conclusions.....	170
V.2. Analyse qualitative par Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL)	171
V.2.1. Analyse des spectres SDL	171
V.2.1.1. Echantillon non recuit.....	171
V.2.1.2. Echantillon recuit à 600°C.....	171
V.2.1.3. Echantillon recuit à 800°C.....	172
V.2.1.4. Echantillon recuit à 900°C.....	176
V.2.1.5. Echantillon recuit à 1000°C.....	174
V.2.1.6. Echantillon recuit à 1100°C.....	175
V.2.2. Discussion.....	179
V.3. Microstructure, morphologie et rugosité	183
V.3.1. Etat de surface et rugosité avant et après dépôt	183
V.3.2. Evolution de la morphologie des dépôts en fonction de la température du recuit	187
V.3.2.1. Echantillon non recuit et recuit entre 600°C et 900°C.....	187
V.3.2.2. Après recuit à 1000°C et 1100°C.....	192
V.3.3. Couleur.....	196
V.3.4. Conclusion.....	197
V.4. Les propriétés mécaniques des échantillons Zr/C100 nitruré	198
V.4.1. Evolution des propriétés mécaniques des surfaces des films avec le recuit	198
V.4.2. Evolution des propriétés mécaniques en profondeur des revêtements en fonction des recuits thermiques	200
V.4.2.1. Echantillon non recuit	200
V.4.2.2. Echantillon recuit à 600°C	201
V.4.2.3. Echantillon recuit à 800°C	202
V.4.2.4. Echantillon recuit à 900°C	203
V.4.2.5. Echantillon recuit à 1000°C	204

V.4.3. Discussion	206
V.4.4. Conclusion	210
Conclusion générale	211
Références bibliographiques	215

Introduction générale

I. Introduction générale

Les sollicitations auxquelles sont soumises les pièces en service, surtout dans les industries de pointes, sont nombreuses: d'ordre thermique à cause de l'échauffement engendré par le frottement outil-pièce, d'ordres mécanique et tribologique telles qu'abrasion, érosion et frittage dans des applications comme l'emboutissage ou le fraisage et enfin d'ordre physico-chimique imposées par le milieu d'utilisation telles que la corrosion ou l'oxydation. Ces trois éléments sont les principales sources d'endommagement de ces pièces. Ainsi, le rôle des propriétés superficielles des matériaux est de plus en plus important, puisque il est possible d'augmenter leur dureté et leur résistance à l'usure ou à la corrosion en appliquant un revêtement de faible épaisseur (quelques micromètres) à la surface du matériau de la pièce servant de support, et cela à même un intérêt économique en augmentant la durée de vie de ces pièces. Les matériaux en couches minces sélectionnés doivent présenter des propriétés exacerbées par rapport à la pièce métallique à recouvrir. Souvent, ces revêtements présentent des duretés bien supérieures à la pièce support et sont donc qualifiés de « revêtements durs ». Typiquement, les revêtements durs recouvrent des pièces outil, comme des outils de coupe, de mise en forme, de fraisage, d'emboutissage ou bien des moules pour la coulée d'objets en aluminium ou en plastique, des roulements, des engrenages, etc.

Certains facteurs importants doivent être considérés pour que la combinaison support-revêtement soit efficace, comme les performances mécaniques de l'ensemble (accrochage, cohésion, dureté élevée et bas coefficient de frottement de la couche). La stabilité thermique des revêtements employés peut être requise, le contact de deux pièces pouvant générer localement des élévations importantes de température. Enfin, les revêtements pourront présenter une bonne tenue à la corrosion suivant les sollicitations physico-chimiques imposées par le milieu d'utilisation de la pièce outil.

Un choix judicieux du matériau de revêtement est d'une grande importance pour la réussite de son application. Le zirconium, qui est un élément du groupe IV des éléments de transition (et ces alliages), a été choisi pour ses excellentes propriétés. Il est largement utilisé dans les appareils industriels et il est intéressant dans les domaines nucléaire, aérospatial, électronique, chimique et optique [1-4].

Les techniques qui permettent de réaliser les revêtements durs minces, sont généralement divisées en deux types, qui sont les procédés PVD (Les dépôts physique en phase vapeur) et CVD (Les dépôts chimique en phase vapeur). Cependant, une troisième technique peut être également considérée, et qui est les dépôts par procédé thermoréactif (TRD). Cette technique

peut être appliquée pour les revêtements durs de type carbure, nitrure ou borure de bonne adhérence avec le substrat [5]. Dans le procédé (TRD), les revêtements durs d'un élément de métal de transition sont déposés thermo-chimiquement sur la surface d'un substrat en acier et réagissent avec un élément interstitiel qui diffuse vers la surface à partir du substrat. Les lois régissant la réaction dirigent la formation et la croissance des couches intermétalliques à l'interface entre le solide et le bain de traitement [6].

Le travail de recherche de la thèse porte sur l'étude de la diffusivité du système film/substrat en fonction de la température, en réalisant des recuits thermiques sous vide, dans l'intervalle de température 600-1100°C, d'un film de zirconium déposé sur deux types de substrat; acier C100 (norme AFNOR) contenant ~1% en masse de carbone et acier C100 nitruré, contenant jusqu'à ~6% en masse d'azote (pour la couche de combinaison γ'). La technique de transformation étudiée dans ce travail n'est pas une solution viable industriellement et ne deviendra jamais une alternative pour le traitement TRD réel (où le dépôt et la diffusion sont intégrés). Cependant, en séparant la partie de dépôt et la partie de diffusion, elle peut apporter une lumière sur le stade de diffusion ainsi que sur la détermination des étapes de l'évolution de la microstructure au cours de la formation du revêtement dur.

La thèse est scindée en cinq chapitres :

- ❖ Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur la TRD (diffusion thermo-réactive), et sur les propriétés des revêtements de zirconium qui est le matériau utilisé comme dépôt ainsi que ces alliages (carbures, nitrures et oxydes).
- ❖ Dans le deuxième chapitre on décrit les diverses étapes qui ont été suivies pour l'élaboration des échantillons ainsi que les techniques expérimentales qui ont été utilisées pour la caractérisation des différents échantillons.
- ❖ Le troisième chapitre est destiné à la présentation des résultats obtenus pour l'effet des recuits thermiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques des substrats en acier et des substrats en acier nitruré.
- ❖ Le quatrième chapitre est consacré à l'investigation de la diffusivité du système Zr/acier C100 en fonction de la température, en réalisant des recuits thermiques sous vide, dans l'intervalle de température 600-1100°C, afin d'optimiser les paramètres expérimentaux pour obtenir des couches de carbure de zirconium de bonne adhérence et de dureté élevée.

- ❖ Le cinquième chapitre est attribué à l'exploration de l'interaction entre une couche mince de zirconium et un substrat en acier C100 nitruré, lors des recuits thermiques sous vide dans l'intervalle de température 600-1100°C. Afin d'obtenir des couches de nitrure de zirconium stœchiométrique de bonnes qualités mécaniques.

Chapitre I

Étude Bibliographique

I.1. La déposition thermo-réactive (TRD)

I.1.1. Principe

La déposition thermo-réactive (TRD) est un procédé de modification de surface réalisé par traitement thermo-chimique qui résulte d'un durcissement avec un revêtement dur, compact, adhérent et résistant à l'usure, de carbures, de nitrures ou de carbonitrures. Le revêtement est réalisé sur des pièces en acier principalement, ou d'autres matériaux qui contiennent du carbone comme les alliages de cobalt, les céramiques de carbure, et les cermets (un matériau composite composé d'un renfort en céramique (Cer) et d'une matrice métallique (met)) en carbone [7,8]. Durant le traitement, la pièce à revêtir est mise en contact, à haute température, avec un milieu qui contient les éléments à former le carbure (CFE) et/ou les éléments à former le nitrure (NFE), ce qui conduit à la nucléation de fines particules (de carbure, nitrure, ou carbonitrure) sur la surface de la pièce. Ceci est la conséquence de la réaction entre l'élément interstitiel du substrat (C, N) et l'CFE/NFE du milieu (bain). La réaction continue (répétée) entre C/N du substrat et l'CFE/NFE conduit à la formation d'un revêtement épais sur la surface de la pièce (substrat). Cette réaction est régie par le flux des atomes C et N de l'intérieur vers la surface du substrat [9,10].

La force motrice de la réaction chimique entre C/N du substrat et l'CFE/NFE du milieu est la grande affinité du dernier pour le premier. Si on considère que l'apport par CFE/NFE du milieu est suffisant, la vitesse de croissance de la couche est déterminée par le taux des atomes C/N qui arrivent au front de la réaction, ce dernier se déplace vers l'extérieur avec la croissance du film. Ce taux est relié à la diffusion des atomes C/N dans le substrat et dans le revêtement, et à la dissolution des carbures/nitrures qui se trouvent dans le substrat (éléments alliés). Généralement, la diffusion à travers un carbure ou un nitrure est plus lente que la diffusion à travers un substrat d'austénite ou ferrite, c'est pour cela que la diffusion de C/N à travers le revêtement détermine cette vitesse [8]. Il faut noter que dans le procédé TRD, habituellement, les autres éléments présents dans les substrats ne participent pas dans la diffusion vers le revêtement. De même, pas de diffusion des éléments CFE/NFE et les réactifs vers l'intérieur due à la diffusion plus rapide des atomes interstitiels vers l'extérieur par rapport à la diffusion vers l'intérieur des éléments CFE/NFE par un mécanisme substitutionnel [10].

I.1.2. Historique

Le premier revêtement (de carbure) par TRD, a été développé par la méthode de l'immersion dans un bain de borax par T. Arai au Toyota Central Research & Development Labs, au Japon, en 1968. C'est pour cette raison que cette technique a été appelée Processus de

Diffusion Toyota, (en anglais TD Process) ou le processus de diffusion thermique (en anglais Thermal Diffusion Process). Elle a été spécialement inventée pour résoudre les problèmes d'usure qui sont expérimentés dans leurs vastes applications de travail des métaux. Une fois la technologie brevetée, elle a été étroitement gardée au Japon pour le propre usage de Toyota. Depuis, la technologie s'est étalée aux Etats-Unis, Canada, Afrique du Sud, la Chine, la Corée du Sud, la Thaïlande et l'Inde [11].

L'appellation (TRD) qui a été proposée par T. Arai devient plus courante puisqu'elle décrit le mécanisme de la croissance de la couche. Le nom a été étalé par Toyota vers les revêtements de carbures réalisé par des lits fluidisés et les revêtements de nitrures réalisés par des bains de sels à basses températures, expérimentés à partir de 1990 et 1997, respectivement [11].

I.1.3. Comparaison entre TRD, PVD et CVD

L'appareillage nécessaire pour la TRD est moins onéreux que les autres processus utilisés pour la fabrication des revêtements de carbures/nitrures (PVD et CVD). Il est fondamentalement similaire à l'appareillage conventionnel utilisé pour les recuits thermiques. L'épaisseur de la couche formée par TRD est similaire à celui des revêtements CVD. La Figure I-1 représente les étapes effectuées pour réaliser un revêtement par les trois procédés TRD, CVD et PVD et la Figure I-2 compare les températures de revêtement entre les trois procédés.

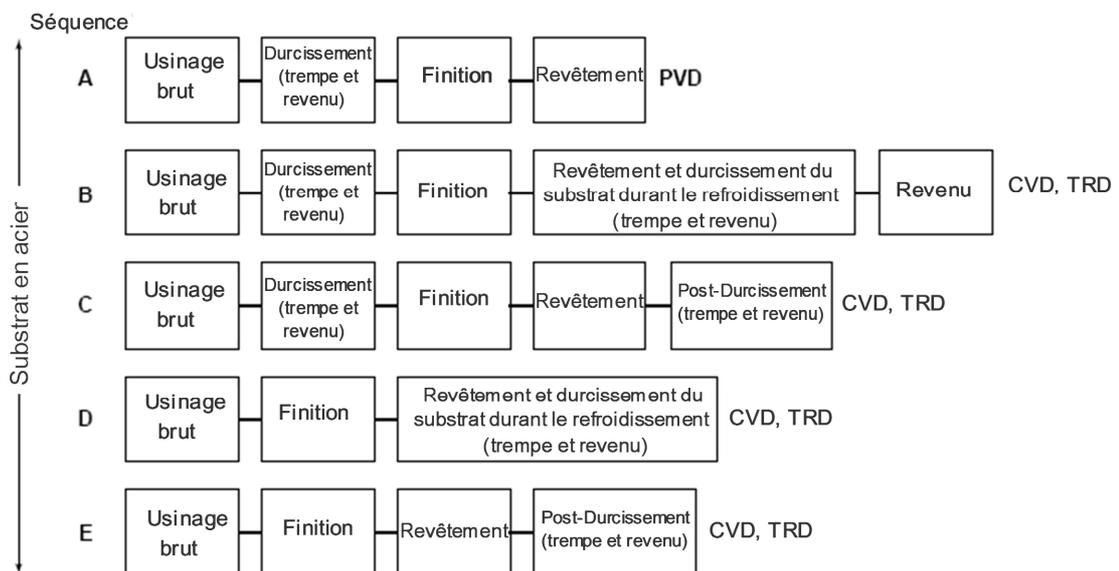


Figure I-1: Comparaison des étapes de réalisation de revêtement entre les procédés PVD, CVD et TRD [7].

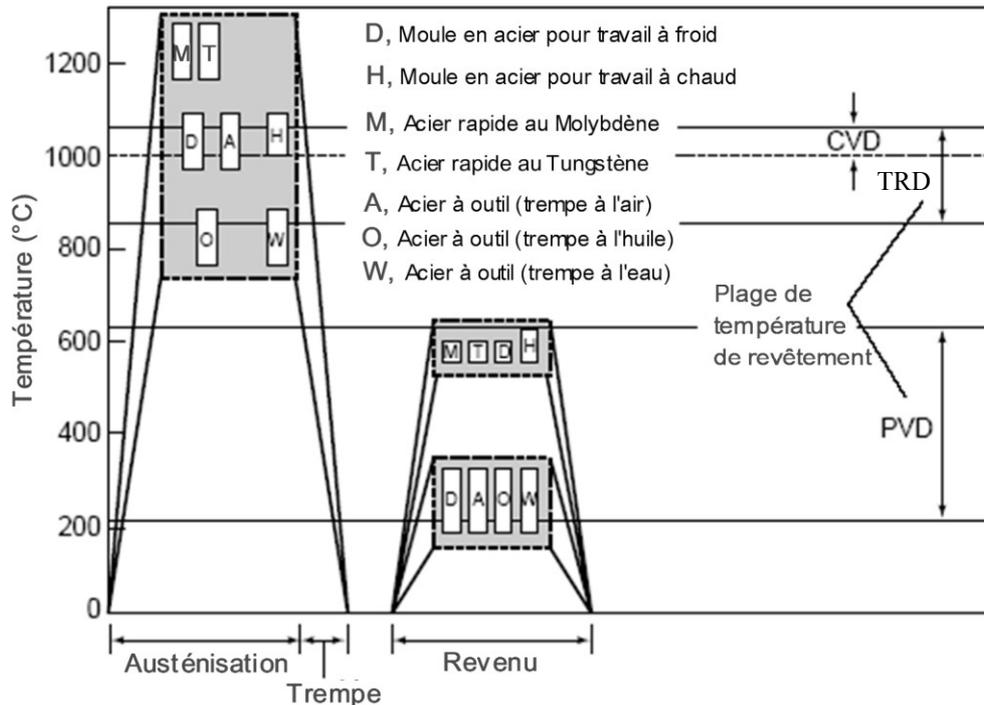


Figure I-2: Comparaison des températures de réalisation d'un revêtement sur un substrat en acier entre les procédés PVD, CVD et TRD [7].

I.1.4. Étapes de formation d'un revêtement par TRD

La première phase est la nucléation et croissance de grains du carbure de faible taille inférieure à 1 μm . Tandis que la deuxième phase est la formation d'une surface lisse par la déposition d'autres particules de carbures sur les premiers grains et la croissance d'une couche épaisse qui possède soit une microstructure colonnaire texturée soit des grains équiaxes avec une orientation aléatoire. Dans le cas des revêtements épais de nitrure, la couche intérieure est constituée de microstructure colonnaire alors que la couche externe est constituée de grains équiaxes. Le revêtement de nitrure peut se composer de deux couches, une couche externe Me_2N , et une autre couche du mononitrure MeN contiguë au substrat. La formation du revêtement peut se dérouler selon deux mécanismes:

Par la nucléation directe sur les carbures intégrés et la vitesse de dépôt est uniforme sur le substrat; elle est similaire sur les carbures intégrés que sur l'austénite du substrat. Cela se produit si l'énergie de Gibbs pour la formation des carbures de CFE est plus négative que celle du carbure intégré dans le substrat. Cela veut dire que le CFE, avec une affinité élevée pour le carbone, peut recevoir le carbone du carbure de substrat et ainsi se déposer sur les grains de carbure du substrat. Le deuxième mécanisme est la formation indirecte du carbure sur les carbures (par croissance latérale), elle se produit si l'énergie de Gibbs pour la formation des

carbures de CFE est plus positive, la vitesse est plus rapide sur l'austénite que sur les carbures du substrat, ce qui induit la formation de vides sur la surface du revêtement [7,8,10].

Une densité plus élevée de nucléation induit de plus fins grains et vice-versa. La densité de nucléation est liée à l'activité du carbone/azote dans le substrat et qui est liée à leur concentration dans le substrat ainsi qu'à la température de recuit. Une activité faible de carbone/azote induit une faible force motrice pour la diffusion des atomes interstitiels du substrat vers le film. Ainsi, la densité de nucléation des germes du revêtement sur le substrat sera faible. Il est difficile de former une couche continue en augmentant le nombre de grains. Ainsi, au stade initial de la croissance du revêtement, la croissance horizontale dans la direction parallèle au substrat (V_h) des grains de taille submicronique pour couvrir toute la surface du substrat est dominante. La croissance longitudinale (V_l) perpendiculaire au substrat est inhibée du fait de la présence d'atomes de carbone/azote. Par conséquent, les grains allongés se forment comme illustré sur la Figure I-3-a. Avec l'augmentation de la force motrice, une quantité relativement plus importante d'atomes de carbone/azote est fournie au front de réaction pour la croissance longitudinale ainsi que pour la croissance horizontale des grains. Au même temps, la densité de nucléation augmente et le taux de croissance horizontal des grains diminue en raison de la croissance compétitive entre les grains. La vitesse de croissance dans les deux directions devient presque uniforme et les grains équiaxes se forment, Figure I-3-b. Une activité du carbone/azote dans le substrat suffisamment élevée conduit à la formation de grains colonnaires. Dans ce cas, la vitesse de croissance longitudinale est supérieure à la vitesse de croissance horizontale ($V_l > V_h$) comme illustré sur la Figure I-3-c [12].

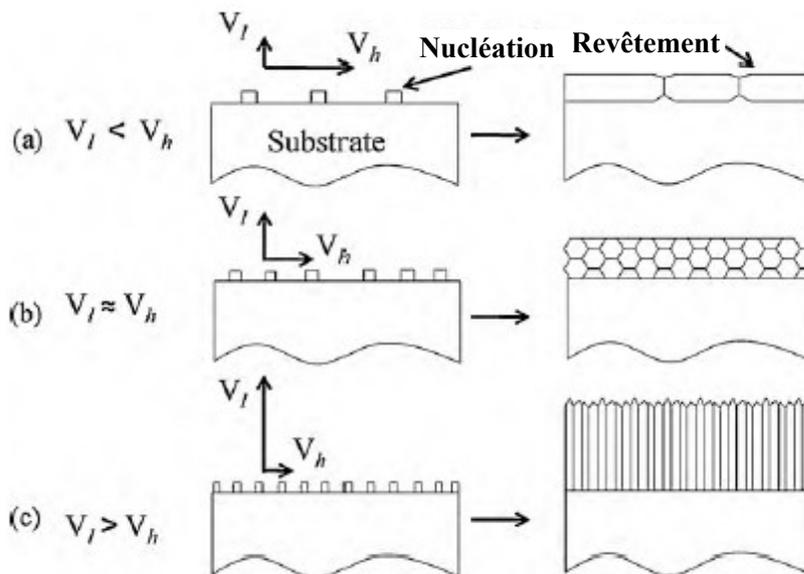


Figure I-3: Schémas représentatifs de l'évolution de la microstructure des revêtements déposés par TRD sur des substrats ayant (a) une faible activité de carbone/azote; (b) une activité moyenne et (c) une activité élevée. V_h : la vitesse de croissance horizontal; V_l : la vitesse de croissance longitudinal [12].

I.1.5. L'effet de la teneur en carbone et en azote

Le carbone dans l'acier peut se trouver dans trois différents états: Dissous dans le réseau de l'austénite où la ferrite, comme un carbure dans les aciers à outil à haute teneur en carbone et comme graphite dans la fonte. Si la teneur en carbone dans l'acier est inférieure à 0,3%, il faut réaliser une opération de carburation avant la TRD. L'azote se situe dans les couches de combinaison et de diffusion après nitruration. Les revêtements de nitrures sont déposés à basse température, leurs épaisseurs ne dépassent pas les 8 μm . Cela est imposé par la quantité d'azote disponible dans le substrat après l'étape de nitruration. Les Tableaux I-1 et I-2, représentent les revêtements de carbures et de nitrures qui peuvent être formés par TRD sur des substrats en acier [7,8,10].

Le seul facteur qui contrôle l'épaisseur du film est la quantité des atomes C et N diffusante du substrat, et il est remarqué qu'un taux de 5% à 10% des CFE/NFE réactifs (dans le bain) suffit pour produire assez de CFE/NFE actifs pour combiner avec tous les atomes interstitiels du substrat. Comme pour la plupart des traitements à base de diffusion, une loi de croissance parabolique régit la variation de l'épaisseur du revêtement avec le temps d'immersion. Sur la Figure I-4 est représentée l'évolution de l'épaisseur des couches de carbures de vanadium déposés par emballage de poudres sur des substrats en acier, en fonction du temps et de la température de traitement [13]. L'épaisseur d'un revêtement d (cm) est fonction de la température du bain T (K), du temps d'immersion t (s), de la composition de l'acier du substrat, du type de carbure/nitrure et de l'épaisseur de section des substrats traités. La relation entre d , T et t est donnée par l'expression : $d^2/t = K = K_0 \exp(-Q/RT)$

Où K est la constante de vitesse de croissance de couche (cm^2/s), K_0 est le terme constant de K (cm^2/s), Q est l'énergie d'activation (kJ/mol) et R est la constante des gaz parfaits.

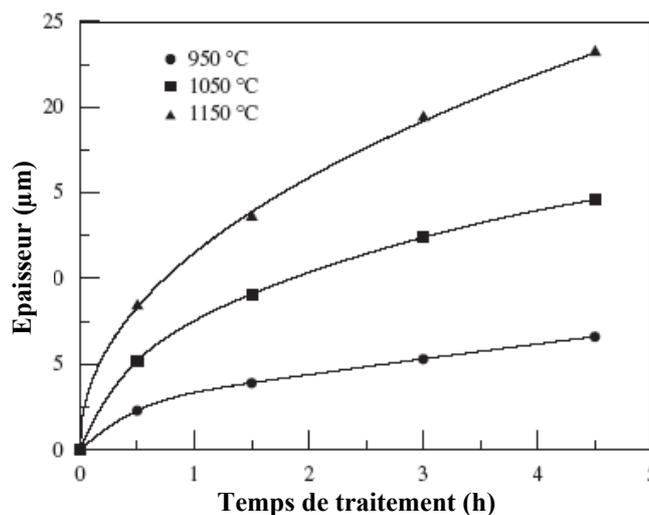


Figure I-4: L'évolution de l'épaisseur des couches de carbure de vanadium, déposées par emballage de poudres, en fonction du temps et de la température de traitement [13].

Éléments pour former les carbures	Bain de borax	Bain de chlorure	Bain fluidisé et emballage à poudre
Ti	TiC	TiC	TiC
Zr	FeB	-	ZrC
Hf	FeB	-	N/A
V	VC	VC, V ₂ C	VC, V ₂ C
Nb	NbC	NbC	NbC
Ta	TaC	TaC	N/A
Cr	Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃	Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃	Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃
Mo	-	MoC	(Fe,Mo) ₆ C, (Fe,Mo) ₃ C
W	(Fe,W) ₆ C	W ₂ C, WC	(Fe,W) ₆ C, (Fe,W) ₃ C
Mn	Mn ₇ C ₃	-	Mn ₅ C ₂

-: Pas de revêtement. N/A: Indisponible

Tableau I-1: Les revêtements de carbures qui peuvent être formés par TRD sur des substrats en acier [7,8,10]

Éléments pour former les nitrures	Bain de borax	Bain de chlorure	Bain fluidisé et emballage à poudre
Ti	FeB	TiN	TiN
Zr	FeB	ZrN	ZrN
Hf	FeB	N/A	N/A
V	VN	VN, V ₂ N	VN
Nb	NbN, Nb ₄ N ₃	Nb ₂ N	NbN
Ta	FeB	TaN	N/A
Cr	FeB	CrN, Cr ₂ N	CrN, Cr ₂ N
Mo	-	Mo ₂ N	MoN, Mo ₂ N
W	FeB	W ₂ N	WN, W ₂ N
Mn	FeB	Mn ₄ N	N/A

-: Pas de revêtement. N/A: Indisponible

Tableau I-2: Les revêtements de nitrures qui peuvent être formés par TRD sur des substrats en acier [7,8,10].

I.1.6. Les méthodes de dépôt par TRD

I.1.6.1. Le bain de borax

Dans cette technique, les substrats à revêtir sont immergés dans un bain de sels de borax (tétra-borate de sodium) Na₂B₄O₇ à une température qui correspond à la température d'austénisation du substrat en acier. Avant traitement, cycle représenté sur la Figure I-5, les pièces en acier sont d'abord préchauffées à une température de 500 à 700 °C pour minimiser la distorsion et réduire le temps de traitement. Dans le segment de revêtement, les pièces sont chauffées, entre 850 et 1050 °C pendant 0,5 à 10 h, dans le bain formé de borax fondu d'additifs et d'agents réducteurs appropriés pour former les carbures, tels que le carbure de bore, l'aluminium, etc. Le borax est choisi puisqu'il satisfait les conditions requises dans le bain

comme la faible fluidité, la faible pression de vapeur, bonnes solubilité et résistance à l'oxydation à pression atmosphérique.

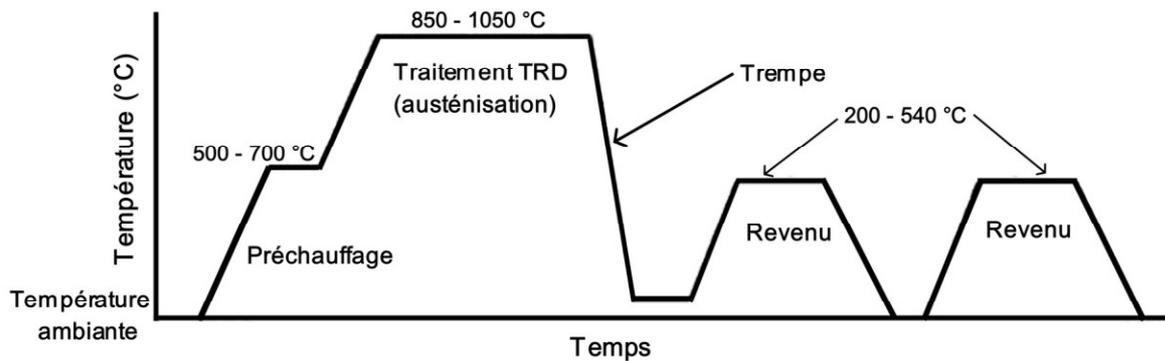


Figure I-5: Cycle thermique typique pour la réalisation d'un revêtement par traitement TRD [7].

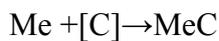
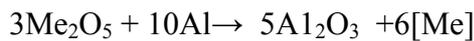
Des poudres de métaux purs où de ferroalliages sont les premiers sources utilisés comme CFE/NFE. Ultérieurement, des oxydes des CFE/NFE avec des réducteurs appropriés ont été utilisés comme le pentoxyde de niobium (Nb_2O_5), le carbure de bore (B_4C) et l'aluminium. Les réducteurs sont choisis sous forme de poudres ou de pailles qui contiennent des éléments qui ont une affinité élevée pour l'oxygène par rapport au CFE/NFE. Il est empiriquement conclu qu'un taux inférieur à 20% des oxydes et des poudres CFE/NFE dans le bain est optimal pour la formation de revêtement de bonne qualité mais aussi pour la vie, la fluidité du bain et la facilité du nettoyage [7].

I.1.6.1-a. Les réactions chimiques dans le bain

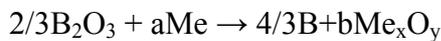
Le borax se dissocie avec le recuit en oxyde de sodium Na_2O et oxyde de bore B_2O_3 dans un état de fusion. Ces oxydes dissolvent les oxydes des composés CFE/NFE ainsi que la couche d'oxyde protectrice de la surface des substrats. Le borax anhydre est le principal constituant du bain de sel. Le rôle des agents réducteurs comme l'aluminium, est de faire une réaction d'oxydoréduction de l'oxyde de bore pour empêcher le métal d'apport (le niobium, le chrome,...) d'être oxydé, donc ces métaux sont libres de se combiner avec l'acier au carbone. La réaction de la poudre réactive CFE avec les halogénures produit les espèces actives comme CrCl_2 , VCl_2 qui réagissent avec le carbone diffusant du substrat pour former le revêtement de carbure. Les réactifs CFE/NFE ont une température de fusion élevée par rapport au borax et une faible solubilité dans le bain inférieur à 4,5% à 1050°C. Ainsi, il faut faire une agitation mécanique afin d'empêcher la formation de particules solides comme une boue qui restent au fond du bain. Les CFE/NFE se transforment en particules solubles pour fournir la quantité minimale requise des CFE/NFE actives qui se déposent sur le substrat. Dans le même contexte la taille des particules

doit être faible; inférieure à 200 mailles pour les poudres de métaux et inférieur à 325 mailles pour le carbure de bore avec des pailles d'aluminium de tailles millimétriques. Il faut mettre une atmosphère d'argon au dessus du bain pour prévenir l'entrer de l'oxygène qui cause sa détérioration; il a été trouvé que le revêtement de carbure croit mieux dans un bain qui contient les faibles oxydes tels que V_2O_3 (V^{+3}) plutôt que les plus élevés oxydes tels que V_2O_5 (V^{+5}) [7,8,10].

Dans le procédé TRD dans un bain de sel, les dépôts se forment principalement avec des réactions qui se produisent de la manière suivante pour (Me est le métal à déposer) [15]:



La capacité d'un métal à réduire le borax est analysée par la réaction:



Dans les cas où cette réaction est thermodynamiquement possible à la température de traitement, le borax (B_2O_3) est réduit et le métal ajouté est oxydé pour produire du bore libre dans le mélange pour former une couche de borure de fer (FeB , Fe_2B) à la surface de la matière traitée. Lorsque cette réaction n'est pas thermodynamiquement possible, le métal ajouté est exempt d'oxydation et la formation de carbure est favorisée. L'aluminium et le borax (B_2O_3), en plus d'être utilisé comme un milieu où les réactions se produisent, ils sont capables de réduire l'oxyde du CFE ajouté au mélange. Cette caractéristique facilite le dépôt des couches de carbure [5].

I.1.6.2. Le lit fluidisé

Dans ce processus, les constituants du lit ont les caractéristiques d'un fluide due à l'utilisation d'un gaz fluidisant ce qui se traduit par des revêtements uniformes même pour les petits pièces avec des cavités effilées dû à l'excellente uniformité thermique. Le lit consiste à une poudre d'un matériau réfractaire inerte comme l'oxyde d'aluminium, des réactifs CFE/CNE comme le chrome ou le ferro-vanadium, tandis que des halogénures (gaz ou poudre) sont utilisés en tant qu'activateurs comme le chlorure (NH_3Cl). Le recuit de ce mélange produit les halogénures des CFE/CNE comme VCl_2 et les CFE/CNE actives, ces derniers se déposent sur les substrats. La Figure I-6 montre l'équipement qui peut être utilisé pour la TRD par lit fluidisé, il doit contenir au moins deux thermocouples pour le contrôle de la température dans le bain, s'il y a une différence de température, cela cause un échauffement local du fluide ce qui cause la non-uniformité de l'épaisseur du revêtement et l'érosion des substrats par un bombardement local. Le

système doit contenir une chambre de trempe pour prévenir l'oxydation des pièces dans l'air après le traitement.

Pour la préparation du lit, un mélange de poudres de 80-95 en masse % d' Al_2O_3 (la taille de grains est de 80 à 100 mailles) avec un réactif CFE comme le ferrovandium (150-200 mailles), l'argon est utilisé comme gaz fluidisant et le chlorure d'ammonium comme activateur.

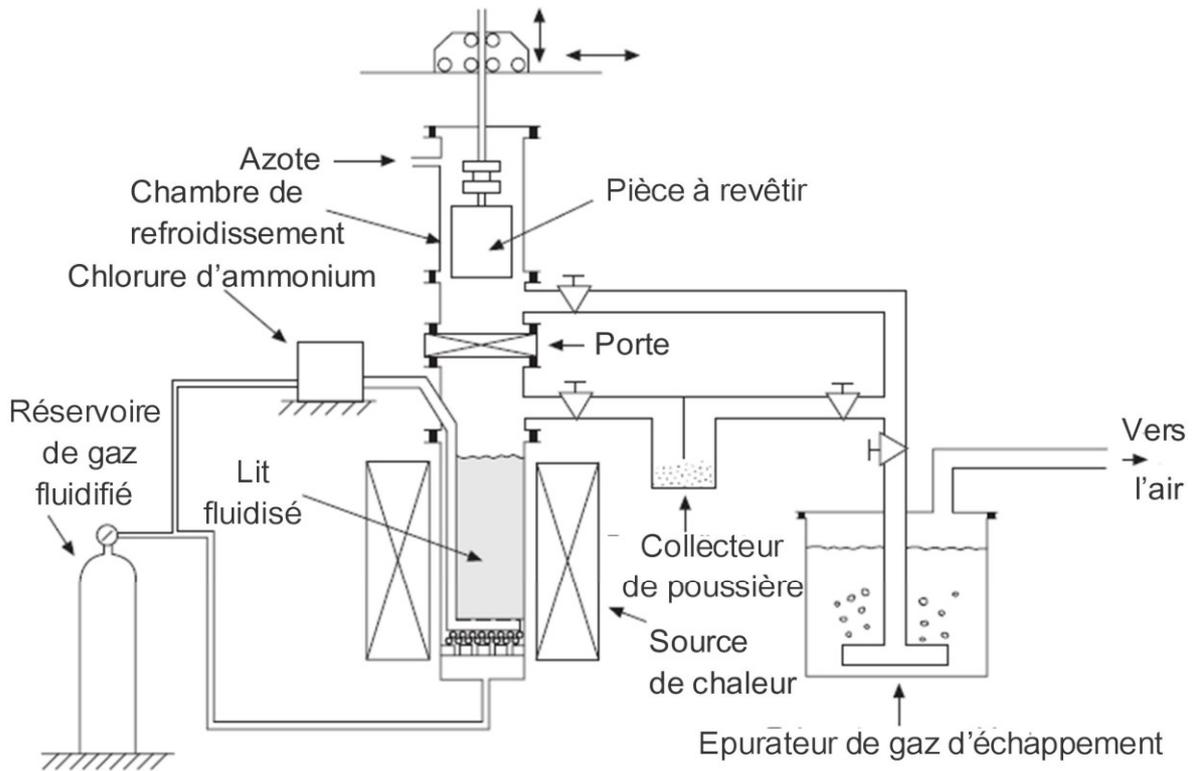


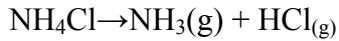
Figure I-6: Schéma représentant le bain fluidisé pour effectuer les revêtements TRD, avec une chambre attachée pour les trempes à gaz [10].

I.1.6.3. L'emballage à Poudre

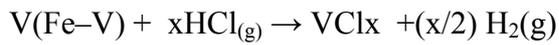
Dans cette méthode, les revêtements de carbure sont réalisés dans une boîte double en acier inoxydable, Figure I-7, qui contient un mélange de poudre constitué de 40% en masse de poudre de ferro-(métal) à déposer, 15% en masse d'activateur de chlorure d'ammoniac et 45% en masse de charge (poudre d'alumine). Ce mélange est recuit à une température entre 900 °C et 1050°C pendant quelques heures, selon l'épaisseur souhaitée, dans un four à résistance électrique. Après avoir terminé le traitement thermique TRD, les substrats sont retirés de la boîte et trempés à l'air. Les aciers revêtus de carbure TRD sont lavés dans de l'eau distillée, dégraissés par ultrasons dans de l'acétone et rincés dans de l'alcool. Le procédé TRD est suivi par un traitement de revenu entre 550 et 600°C pour produire la structure de martensite trempée souhaitée et augmenter la dureté du substrat [16,17].

M. Aghaie-Khafri *et al.* [17] ont réalisé l'analyse thermodynamique des réactions en concluant que les étapes suivantes se produisent durant ce procédé :

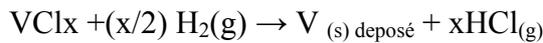
A des températures supérieures à 723 K, l'activateur NH_4Cl se dissocie selon la réaction:



Le HCl gazeux libéré interagit avec Fe-V à la suite duquel des chlorures de vanadium se forment:



Les chlorures de vanadium formés sont adsorbés sur la surface du substrat et sont réduits par l'hydrogène produit par la deuxième réaction:



Les atomes de vanadium rencontrent les atomes de carbone et azote diffusés du substrat pour former le carbure, nitrure ou le carbonitride de vanadium à la surface:

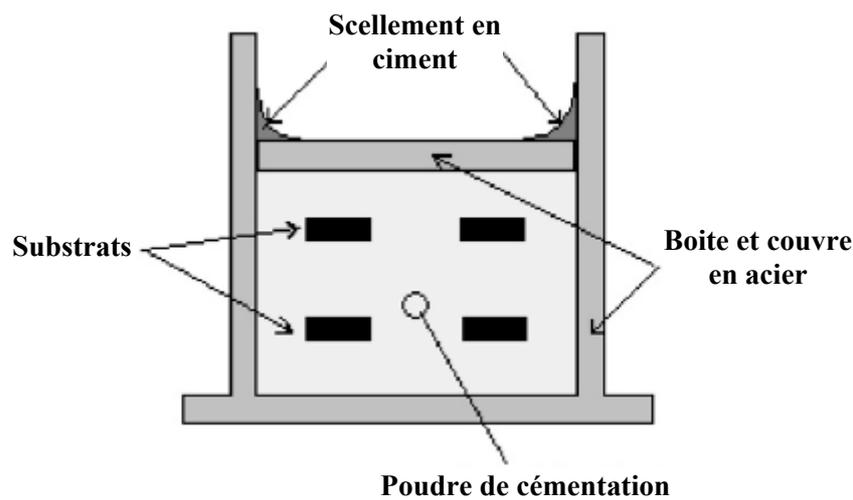
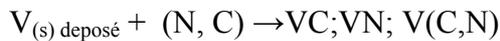


Figure I-7: Schéma représentatif d'une boîte utilisée pour les revêtements TRD par emballage de poudre [13,18].

I.1.6.4. Le dépôt de nitrure par TRD à basse température

L'inconvénient majeur de la TRD pour les dépôts de carbures est la température élevée de traitement qui induit la distorsion des pièces durant le refroidissement. La TRD pour les revêtements de nitrures s'effectue à la température de nitruration de l'acier 490-580°C. Les revêtements de nitrures sur les aciers industriels nitrurés contiennent du carbone et doivent être nommés des revêtements de carbonitrides.

Pour les revêtements de nitrures réalisés par bain de sel, les sels de chlorure sont utilisés comme réactifs, et des poudres comme le chrome ou le ferrovanadium sont utilisés comme réactifs de NFE, des épaississants de viscosité sont utilisés d'une poudre de faible taille de grains de graphite ou d'oxyde d'aluminium.... La réaction de la poudre réactive NFE avec les halogénures produit les espèces actives comme CrCl_2 , VCl_4 qui réagissent avec l'azote fournit du substrat pour former le revêtement de nitrure. Un four utilisé pour la trempe ou revenu de l'acier peut être utilisé pour ce traitement avec l'installation d'agitateurs avec rotors. On utilise les mêmes mélanges que pour la procédure de TRD de carbure dans un bain de sel avec les sels de chlorure comme réactifs, des réactifs de NFE d'une poudre ferro-métal et qui doit être ajoutée petit à petit pour qu'elle se disperse uniformément dans le bain, et des particules pour accroître la viscosité. Une utilisation permanente du bain pour plusieurs mois est possible. Les substrats sont nitrurés avant le traitement. Cependant, la couche nitrurée ne doit pas être épaisse, ce qui a un effet néfaste pour la ténacité et augmente aussi la porosité des substrats. Un préchauffage des substrats est recommandé surtout pour les grosses pièces. Une heure de traitement est suffisante pour produire un revêtement d'une épaisseur proche du maximum, avec une durée de 2 à 4h pour le traitement entier (préchauffage et dépôt) [7,8,10,19,20].

I.1.7. Avantages et inconvénients du procédé TRD

Les matériaux revêtus par un revêtement TRD présentent d'excellentes propriétés tribologiques et une adhérence supérieure. La méthode est simple et propre et est beaucoup moins coûteuse que le procédé de revêtement classique, avec des applications similaires à celles des revêtements PVD et CVD. De nombreux avantages sont comptés pour ce procédé [7,8,10]:

1. Simplicité de l'équipement, opération facile, changement facile des types de revêtement en carbure/nitrure et carbonitrure, sans avoir besoin d'une atmosphère protectrice.
2. Dureté de surface exceptionnellement élevée (entre 1200 et 4000 HV) sans changement notable de la résistance à la fatigue ou de la ténacité des substrats.
3. Excellente résistance à l'usure abrasive, à l'usure adhésive, à l'usure par frottement (équivalente à celle produite par les procédés CVD/PVD) et une bonne résistance aux chocs thermiques.
4. Meilleure résistance à la corrosion et à l'oxydation, cette dernière pouvant aller à jusqu'à 800 °C.
5. Absence de fissures, de rupture, de pelures ou d'écaillage, même après trempe à l'huile, à condition que les conditions d'acier et de traitement soient optimales en même temps que l'état des surfaces.

6. Facilité de réparation ou de retraitement des zones usées sans enlever la couche saine de carbure.

L'inconvénient du procédé réside dans le fait que ce procédé est un traitement à haute température, il tend à induire une certaine distorsion, en particulier dans les pièces de larges tailles et de formes complexes). Cependant, cela peut être réduit par un contrôle judicieux et une sélection des matériaux du substrat et des traitements pré- et post- TRD.

I.1.8. Applications

Les revêtements TRD ont des qualités supérieures à ceux produits par des traitements de surfaces conventionnelles de diffusion mais aussi à ceux produits par CVD et PVD. Contrairement à ces deux derniers procédés, qui sont pour la plupart limités aux applications d'outils, le procédé TRD a été appliqué avec succès sur des composants de machines (en aciers de construction) dans divers domaines de machines de production et divers composants automobiles, composants de pompes, etc.. Ils ont une adhésion élevée aux substrats à cause de la formation d'une liaison métallurgique, plutôt que la liaison mécanique pour les autres traitements, ainsi que des propriétés tribologiques excellentes. Ils ont aussi une épaisseur élevée ce qui assure leur polyvalence. L'application d'un revêtement TRD même très épais (20 μm) sur un substrat en acier, n'induit pas la détérioration de ces propriétés mécaniques, et le substrat garde ses propriétés comme la résistance à la flexion dynamique et statique, à la fatigue et à la fissuration à chaud.

Les principales applications sont:

Les outils tels que moules et pièces d'usure utilisées dans le traitement des matériaux, comme le forgeage et la coulée des métaux et l'estampage des tôles. Et même pour les traitements des non métaux comme caoutchouc, plastique, céramique, bois, verre.... Dans les outils de découpage, et les matrices de formage à chaud et à froid. Ils sont utilisés dans les composants utilisés dans les machines à hautes performances : chaîne à rouleaux pour bicyclettes de course, motocyclettes et automobiles et des pistons de pompe utilisés sous des pressions extrêmement élevées.

Les revêtements TRD trouvent également des applications dans les composants utilisés dans des conditions de fonctionnement corrosives ou défavorables : ailettes dans les pompes à palettes, buses qui fonctionnent avec des liquides corrosifs et liquides dans lesquels existent des particules abrasives; éléments de liaison dans les machines à mouler le verre ; les composants automobiles qui sont sensibles à l'oxydation et à la corrosion par les gaz d'échappement [9,8,19].

I.2. Etude bibliographique sur zirconium et de ses carbures et nitrures

I.2.1. Le zirconium

Le zirconium est un élément chimique de symbole Zr à l'aspect métallique, il appartient à la colonne IV-B du tableau périodique, il forme avec le titane et l'hafnium la deuxième colonne des éléments de transition. Le zirconium a été découvert par Martin Klaproth en 1789 et a été isolé comme un métal pour la première fois par Jons Berzelius en 1824. Il n'est devenu disponible en quantités commerciales qu'après la mise au point du procédé de décomposition de l'iodure en 1925, puis en plus grande quantité après la mise au point de la technique de réduction de Kroll en 1947. Le zirconium pur est doux, ductile, et malléable, mais juste une impureté d'un pour cent le rend dur et fragile. Le zirconium est le 18^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre, mais il n'est pas largement distribué. Il est obtenu principalement à partir de deux minéraux : baddeleyite (ZrO_2) et zircon ($ZrSiO_4$ ou $ZrO.SiO_2$), avec une gemme de couleur qui peut aller du transparent à l'opaque, et qui peut être rouge, brun, jaune, vert ou gris. Les cristaux de zircon peuvent être d'un pouce ou plus, avec surtout les plus grands cristaux trouvés dans les gisements de Canada et d'Australie. Les principales sources de minéraux de zirconium sont les États-Unis, l'Australie et le Brésil, bien que des dépôts importants se trouvent en Inde, en Malaisie et en Russie [1].

I.2.1.1. Structures cristallines et différentes phases

Le zirconium présente un polymorphisme induit par la température ainsi qu'un autre induit par la pression. Les phases pertinentes, les températures et les pressions de transition sont énumérées dans les Tableaux I-3 et I-4 et I-5[1]. Le Zirconium est présent sous deux formes allotropiques (Figure I-8): À pression atmosphérique et température ambiante ($25^\circ C$), le zirconium possède la structure hexagonale compacte α -zirconium. À pression atmosphérique et des températures élevées supérieures à $856^\circ C$, la phase β -zirconium se forme avec une structure cubique centrée (cc) (Tableaux I-3 et I-5). La phase β -zirconium peut exister à température ambiante sous une pression supérieure à 30 GPa. A température ambiante et aux pressions élevées (entre 2 et 8 GPa), le zirconium forme une autre phase, appelée zirconium oméga (ω -Zr) qui possède une structure hexagonale, avec trois atomes dans la maille (Tableau I-4). En outre, les articles récents révèlent qu'une transition $\omega \leftrightarrow \beta$ peut apparaître sous des conditions de pression très élevée (30 - 60 GPa) [21]. Selon plusieurs auteurs, la transformation $\alpha \leftrightarrow \omega$ montre une hystérésis importante et la phase ω , qui possède une plus grande densité par rapport à α -Zr, peut rester comme une phase métastable aux conditions ambiantes (persiste après le relâchement de la pression). Il a été trouvé que par l'application de manière substantielle de pressions plus

élevées (Tableau I-4) la phase ω se transforme en phase ω' qui a la structure cubique centrée [1]. Certaines données cristallographiques concernant toutes ces phases sont représentées dans le Tableau I-5.

Phase	Régime de température (°C)	Enthalpie de Transformation (kJ/mol)	Structure cristalline
Alpha (α)	Jusqu'à 866	4,103	Hexagonale compacte (hc)
Beta (β)	866–1855		Cubique centrée

Tableau I-3 : Formes allotropiques du zirconium à la pression atmosphérique (Variable: température) [1].

Phase	Régime de pression (GPa)	Structure cristalline
Alpha(α)	Jusqu'à 2	Hexagonale compacte (hc)
Omega (ω)	2–30	Hexagonale
Omega prime (ω')	> 30	Cubique centrée

Tableau I-4 : Formes allotropiques du zirconium à la température ambiante (Variable : pression) [1].

La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est du type martensitique ou bainitique suivant la vitesse de refroidissement. Elle conduit à des structures micrographiques aiguillées α plus ou moins fines, ces aiguilles présentent des orientations bien définies par rapport aux cristaux β de la matrice initiale (hérédité structurale).

L'addition d'un élément d'alliage fait apparaître dans le diagramme binaire un domaine biphasé $\alpha + \beta$. On peut distinguer :

- Des éléments d'addition alphagènes qui stabilisent la phase α et augmentent la température de transformation allotropique de Zr ; c'est le cas de O, de N et des éléments Al, Sn, Hf.
- Des éléments bêtagènes qui abaissent la température de transformation allotropique comme Ti.
- Des éléments dits bêta-eutectoïdes qui forment en outre avec Zr une réaction eutectoïde de décomposition de la phase β ; ce sont les éléments Fe, Cr, Ni, Cu, Si, Nb et V qui sont très solubles à la phase β et sont souvent pratiquement insolubles en phase α : par exemple, la solubilité de Fe ou de Cr est inférieure à 200 ppm dans la phase α à 800 °C ; ils précipitent sous

forme de composés intermétalliques comme $Zr(Cr, Fe)_2$ et $Zr_2(Ni, Fe)$ dans le Zircaloy 2 et comme $Zr(Cr, Fe)_2$ dans le Zircaloy 4 [3].

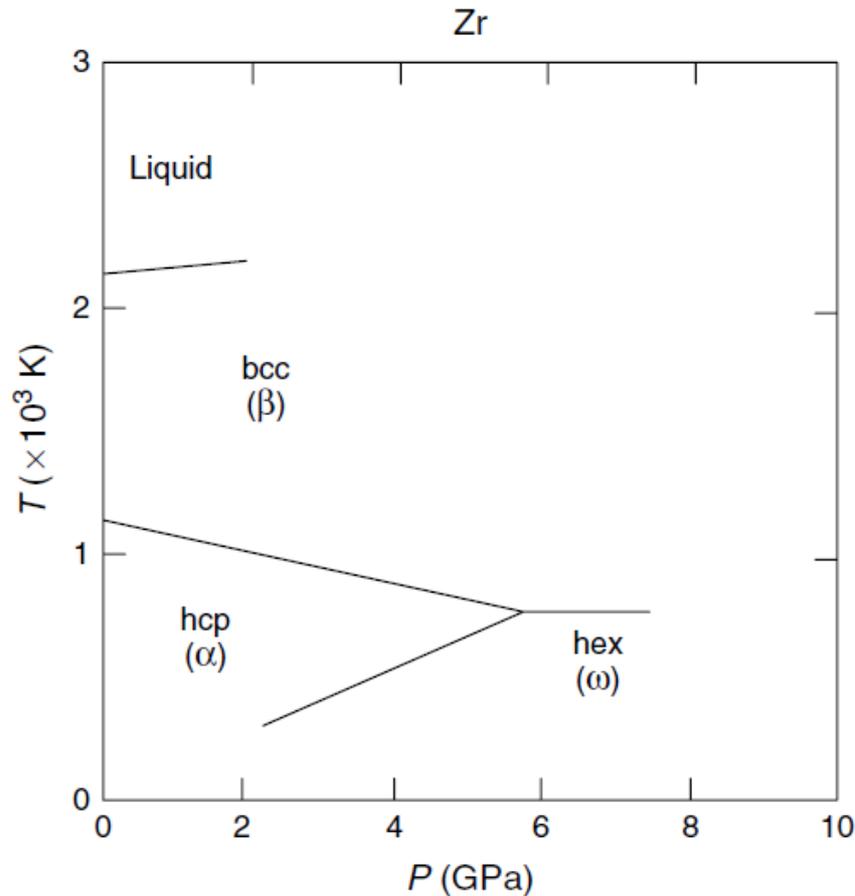


Figure I-8 : Diagramme de phase température-pression du zirconium [1].

Phases	Structures		Paramètre de maille	Rapport axial (c/a)
	Structure cristalline	Groupe d'espace		
α	Hexagonale compacte (hc)	$P6_3/mmc$	a = 3,2316 c = 5,1475	1,5929
β	Cubique centrée	$Im\bar{3}m$	a = 3,6090	1,0
ω	Hexagonale	$P6/mmm$	a = 5,036 c = 3,109	0,617
ω'	Cubique centrée	$Im\bar{3}m$	—	—

Tableau I-5 : Structures cristallines et paramètres de maille des formes allotropiques du zirconium.

La phase ω a été observée dans des films minces de zirconium déposés par pulvérisation ionique et justifier par la contrainte résiduelle importante (1,3 GPa), mesurée dans ces films. En outre, cette valeur peut être considérée comme inférieure à la contrainte microscopique réelle à

l'intérieur des grains à cause de la détente aux joints de grains. Ainsi, des contraintes locales à proximité de la pression de transition α - ω (2 GPa) peut exister et pourrait expliquer la formation de la phase ω . Ces contraintes de compression pourraient être localement plus élevées que la valeur moyenne près de l'interface substrat-film ou à la surface du film par exemple et peut produire une organisation spécifique des grains. Le film présente une structure colonnaire perpendiculaire à la surface du film, le diamètre moyen des grains est d'environ 50 nm, avec une longueur de l'ordre de l'épaisseur du film [21].

Les conditions thermodynamiques d'un état d'équilibre ne sont généralement pas remplies au cours de la croissance de couches minces par des techniques de dépôt ionique. Dans de tels procédés, les atomes se condensant sur le substrat sont continuellement soumis à des collisions avec d'autres atomes bombardant la surface. Un flux élevé d'ions avec des énergies de l'ordre de 10 - 100 eV peuvent transférer une partie de leur énergie à la région surfacique. Ils peuvent également libérer une partie de leur énergie aux atomes de surface conduisant à une température localement élevée. La combinaison de la création de sites de nucléation avec un transfert concomitant d'impulsion d'ions et d'énergie est pensée pour expliquer l'apparition de la phase ω de l'état du non-équilibre. La phase ω révèle une stabilité thermique relativement élevée, car un recuit aussi élevé que 700°C est nécessaire pour observer une transformation ω - α [21].

I.2.1.2. Quelques propriétés de couches minces de zirconium

I.2.1.2-a. Paramètre de maille

Pour des dépôts de zirconium par pulvérisation cathodique magnétron D.C, il a été trouvé un rapport c/a plus élevé que la valeur du Zr massif (1,60), ce qui indique une plus faible séparation entre les atomes dans le plan basal de la structure hexagonale du zirconium dû à des contraintes de compression élevée (par rapport au zirconium massif). Cela indique également que les cristallites ont des anisotropies de forme, qui sont en partie responsables de l'anisotropie observée dans l'élargissement des raies de diffraction. Les films sont texturés selon la direction (002) [22].

Les paramètres (c et a) sont proches des valeurs du zirconium massif pour les dépôts par pulvérisation sans polarisation et qui augmentent avec l'application de la polarisation, ce qui est expliqué par l'insertion des atomes étrangers ou la distorsion du réseau par le bombardement ionique [23]. Dans le même sens, d'autres chercheurs ont trouvés que les paramètres (c et a) de la maille hexagonale du zirconium sont très proches, mais toujours supérieures, aux valeurs massiques pour des films Zr déposés par pulvérisation cathodique pulsée à température ambiante (27°C). En augmentant la température du substrat jusqu'à 600°C, le paramètre (a) ne change pas

significativement (3,238 à 3,253 Å), au contraire du paramètre c qui passe de 5,157 à 5,21 Å, cela est expliqué par la présence de contraintes de compression dans le film [24].

I.2.1.2-b. Texture

Les films de Zr ont été déposés avec une orientation préférentielle des plans cristallographiques en accord avec la texture du substrat. S.- W. Yeh *et al.* ont étudié l'évolution de la texture des films de zirconium déposés par pulvérisation sur différents substrats. Les films très minces de Zr formés ayant une faible épitaxie à l'égard du substrat NaCl (100) à 200° C. Cependant, sur une plaque en verre, la texture devient un type mixte avec une texture majeure selon (002) et une texture mineure selon (100) pour un film relativement épais. La texture sur NaCl (100) est clairement l'effet du substrat ionique monocristallin mais la texture sur un substrat amorphe de verre est le résultat de l'évolution de la texture et de la croissance compétitive. En règle générale, la réorientation de cristallites nanométriques déposées peut survenir au-delà de certaines températures lorsque la migration et la rotation des cristallites sont possibles. En raison de la très petite taille des grains, la température de réorientation peut être faible, comme indiqué par cette étude réalisée en dessous de 450° C [25]. Il est à noter qu'une mobilité des cristallites de métal de taille jusqu'au micron sur un substrat de graphite a été observée, qui fait de la migration-rotation des cristallites de métal sur un substrat monocristallin de parvenir à une relation d'épitaxie. Le recuit peut également causer des changements d'épitaxie d'un film après dépôt [25]. D'autres chercheurs ont trouvé pour des films de zirconium déposés par pulvérisation cathodique magnétron pulsée sur des substrats en acier, que la texture est (002) à basse température du substrat (27°C). La texture change progressivement vers (101) avec l'augmentation de la température du substrat, avec la diminution des intensités des pics à 600°C expliqué par un effet d'interdiffusion [24].

Principalement, la minimisation de l'énergie de surface et/ou de l'énergie de déformation sont les forces dirigeantes de l'évolution de texture. Pour le zirconium hexagonal, les plans (002) ont la plus faible énergie de surface et les grains dans les films de zirconium sont déposés avec leurs plans (002) parallèles aux surfaces pour des films de faibles épaisseurs (à savoir texture en fibre selon (002)). Cependant, les films plus épais introduisent la croissance du grain comme un phénomène dominant, même à température ambiante où il y a un passage de la force qui régit la texture de la minimisation de l'énergie de surface/interface à la minimisation de l'énergie de déformation. Cela conduit à un changement de la texturation avec la croissance de l'épaisseur du film [22].

I.2.1.2-c. Taille de grains

Il a été trouvé que la taille des cristallites des films de zirconium déposés par pulvérisation cathodique magnétron d.c. augmente avec l'augmentation de l'épaisseur du film, sauf pour les films plus épais qui pourrait être expliqué par la recristallisation dans le film de manière à réduire les contraintes et les déformations [25].

D'autres chercheurs ont trouvé pour des films de zirconium déposés par pulvérisation cathodique magnétron pulsée sur des substrats en silicium, que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la température du substrat de 27°C jusqu'à 500°C, qui est attribué à l'augmentation de la mobilité des adatoms. Cependant, lorsque la température du substrat est 600°C, la taille des cristallites diminue, expliqué par la diffusion du silicium vers le film de zirconium et par le plus faible coefficient de collage à haute température, Figure I-9. La taille de grains pour des films déposés sur un substrat en acier est supérieure à ceux déposés sur un substrat en semi-conducteur Si(111) expliqué par une mobilité plus élevée pour la surface conductrice [24].

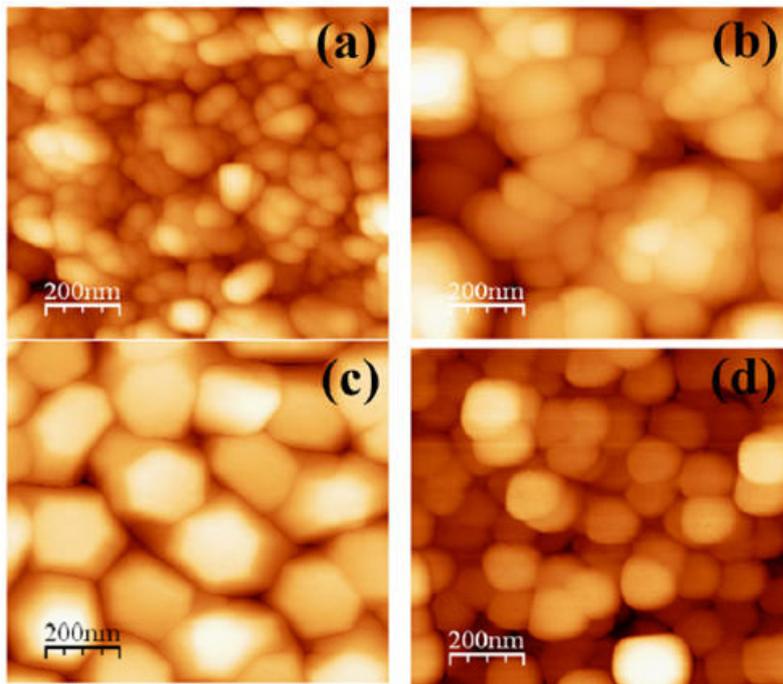


Figure I-9: Morphologie des films de zirconium déposés sur des substrats en acier par pulvérisation magnétron pulsée à différentes températures: a) 27°C, b) 300°C c) 500°C et d) 600°C [24]

I.2.1.2-d. Dureté

Une dureté de 10,7 GPa a été rapportée pour des films de zirconium déposés par pulvérisation cathodique magnétron pulsée sur des substrats en acier à température ambiante (27°C). Cependant, elle diminue avec l'augmentation de la température du substrat et passe à 6,5

GPa pour 500°C, expliqué par la relaxation des contraintes dans les plus gros grains formés à 500°C. L'augmentation de la taille des cristallites résulte aussi à la diminution de la dureté en accord avec la relation de Hall-Petch [24].

I.2.1.3. Applications du zirconium

Le zirconium et ses alliages sont stables dans l'eau, l'air et les acides (sauf l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique concentré) à température ambiante. En raison de sa bonne résistance à la corrosion à basse température, le zirconium et ses alliages sont de plus en plus utilisés dans les applications pour les équipements de traitement chimique, les instruments océaniques et le matériel marin [26]. Sous la forme du zircon minéral, le zirconium est une pierre précieuse importante de type diamant (diamond-like). Le zirconium métallique est utilisé pour revêtir les barres combustibles d'uranium destinées aux réacteurs nucléaires. Une recherche et un développement récents ont donné naissance à un verre métallique massif fabriqué à partir du zirconium pur (la première fois qu'un verre a été fabriqué à partir d'un seul élément). Le verre de zirconium pur reste stable à des températures beaucoup plus élevées que les verres métalliques composites. Cette propriété le rend intrigant pour l'utilisation dans les produits médicaux et électroniques ainsi que des équipements sportifs. Divers composés de zirconium sont utilisés dans les polymères, le traitement des textiles, la catalyse, les supraconducteurs (sous forme d'alliage avec du niobium). Les composés de zirconium peuvent également être trouvés dans les déodorants et dans des antidotes pour quelques venins [27,28].

Le zirconium est très intéressant pour l'industrie des procédés chimiques par l'utilisation de ces alliages dans les environnements de corrosion sévère. Une des caractéristiques attractives du zirconium est le film d'oxyde passif, dur, et adhérent qu'il présente. Ce film est autogène et imperméable. En conséquence, le zirconium est utilisé dans des applications corrosives où le film fournit une protection pour le métal de base dans une large gamme de solutions aqueuses acides et basiques. L'intérêt du zirconium dans l'industrie des procédés chimiques résulte de sa résistance à la corrosion par les acides inorganiques et organiques communs et leurs sels, et de son inertie presque complète aux bases inorganiques et organiques, soit dans des solutions aqueuses, soit sous forme de masses fondues. Le zirconium est utilisé dans un service très agressif, y compris, par exemple, l'acide sulfurique à 70% de concentration de l'acide jusqu'au point d'ébullition, à toutes les concentrations en acide chlorhydrique bien au-dessus du point d'ébullition et à l'acide nitrique concentré (98%) proche du point d'ébullition. Le film d'oxyde de zirconium est généralement auto-cicatrisant dans des milieux oxydants et, lorsqu'il est développé comme une couche épaisse, il est extrêmement adhérent et résistant à l'usure. La faible vitesse de

corrosion du zirconium en présence de vapeur surchauffée ou d'eau bouillante est l'une des propriétés qui le rendent attractif comme matériau de choix pour le support structurel des noyaux de combustible pour les centrales nucléaires. En raison de son point de fusion élevé, une conductivité thermique appropriée, la faible section de capture pour les neutrons (il est relativement transparent aux neutrons et ne les absorbe pas) et une résistance mécanique raisonnable à environ 300 °C, ainsi que le comportement d'oxydation passive à de faibles températures de fonctionnement <350°C et une bonne résistance à la corrosion on fait du zirconium le matériau nucléaire par excellence. Sa principale application est le gainage des combustibles nucléaires du cœur des réacteurs à eau légère (eau pressurisée ou eau bouillante) ou à eau lourde [26,2]. Le revêtement de zirconium a été suggéré comme barrière de diffusion entre le combustible U-Mo et la gaine d'aluminium afin de maintenir l'intégrité des plaques de combustible, d'empêcher le gonflement de la plaque de combustible et la rupture possible pendant le fonctionnement du réacteur [24]. Il est utilisé dans les installations des réacteurs nucléaires et dans les colonnes échangeuses d'ions (du circuit de refroidissement d'une centrale nucléaire). A peu près 90 % de la production mondiale de zirconium sont utilisés dans la technologie de l'industrie nucléaire soit directement (usines de retraitement des déchets) soit sous forme d'alliage, comme le Zircaloy (Sn 1,5%, Fe 0,2%, Cr 0,1%) [2].

Un aspect du zirconium utilisé dans le service de corrosion est la faible toxicité de l'élément et de ses composés qui ne contiennent aucun autre fragment toxique. Aux valeurs de pH associées à la plupart des tissus biologiques, les fractions de zirconium de la plupart des composés sont hydrolysées en leurs oxydes, dont la solubilité est infiniment faible. C'est pour cette raison que la plupart des composés ne présentent aucune toxicité jusqu'à ce que les dosages soient assez importants. Le métal ou ses alliages avec des constituants non toxiques ne provoque pas une réaction physiologique; En effet, le zirconium est un constituant de plusieurs alliages développés pour être utilisés dans les prothèses osseuses, articulaires et les membres, particulièrement deux alliages, connus sous le nom de Ti-13Nb-13Zr et Ti-12Mo-6Zr-2Fe. Il existe plusieurs alliages de zirconium utilisés dans l'industrie nucléaire qui pourraient être considérés pour des applications médicales, y compris les alliages connus sous le nom de Zircaloy-2, Zircaloy-4, Zr-2.5Nb et Zr-1Nb. Le niobium confère une résistance au fluage et une résistance supplémentaire aux températures élevées. Le niobium, en lui-même, est très résistant à la corrosion, en plus d'être un renforçateur au zirconium. Un léger intérêt pour le zirconium pour les applications médicales, en particulier dans les implants dentaires, et qui augmente au fil des ans en raison de son excellente biocompatibilité [29]. Dans le même contexte, Il a été démontré que les dépôts de zirconium soutiennent fortement l'adhérence cellulaire endothéliale et les

fonctions physiologiques sur polyuréthane (PUR) flexible. Le PUR combinant comme un matériau doux et souple avec une mince couche de Ti ou Zr surtout comme une surface biocompatible peuvent avoir des avantages pour l'utilisation, par exemple, comme matière du greffon vasculaire [30].

Le zirconium est un métal très oxydable qui se recouvre, comme l'aluminium et le titane, d'un oxyde protecteur de formule ZrO_2 (zircone). Il est utilisé dans l'industrie chimique (milieux oxydants, milieux caustiques, acide chlorhydrique). Comme pour le titane, par oxydation par l'eau ou la vapeur, le zirconium forme simultanément de la zircone et des hydrures, ces derniers pouvant fragiliser le matériau. Le zirconium et ses alliages ne doivent pas être employés en présence de chlorures oxydants, d'acide fluorhydrique et de fluorures, d'eau régale, d'acides organiques, et à haute température, d'oxygène, d'azote ou d'hydrogène [28]. A des températures plus élevées, il réagit facilement avec l'hydrogène (réversible), l'oxygène, l'azote et les halogènes. Le zirconium en fines particules est pyrophorique et est utilisé dans les ampoules éclair photo. Il entre dans la composition des aciers magnétiques et il est également prometteur pour les diélectriques et la nano-lithographique. Les systèmes de matériaux de zirconium écologiquement robuste sont souvent utilisés dans les environnements chimiques durs. En outre, des films de zirconium polycristallin sont utilisés dans des multicouches minces pour diverses applications telles que la formation de super-réseaux métalliques [24]. Les composés du zirconium sont utilisés dans la fabrication des creusets réfractaires, comme constituants des verres fluorés et servent également dans le stockage d'hydrogène [31]. L'hydrures de zirconium est également utilisé dans les fusées éclairantes, les détonateurs, les céramiques et comme modérateur dans les réacteurs nucléaires. Le diborure de zirconium est utilisé pour enduire les roulements à billes [26].

Le zirconium a une affinité élevée pour l'oxygène et l'azote et absorbe activement les gaz (comme O_2) à des températures élevées $T > 250^\circ C$ [4]. À l'inverse, la solubilité est très faible pour le carbone et pratiquement nulle, à la température ambiante, pour l'hydrogène (formation d'hydrures ZrH_2). En outre, la solubilité d'oxygène en β -zirconium est aussi élevée que 30% at., même à des températures modérées. En conséquence, Zr est très réactif vis-à-vis des gaz résiduels dans le vide (en particulier à CO qui se dissout facilement). Ces propriétés assurent l'utilisation des alliages de zirconium comme matériau "getter" (piégeur à gaz) dans une nouvelle génération de pompes getter [26].

Les oxydes, nitrures et carbures de zirconium sont très stables même à la température de fusion du métal et même sous vide. L'enthalpie de formation des oxydes de zirconium est très élevée et seuls des métaux encore plus réactifs tels que Mg, Ca, Na ou Al sont susceptibles de les

réduire, encore que du fait de la grande solubilité de l'oxygène, la réduction n'est jamais complète et le produit obtenu est trop fragile. Ces raisons font qu'il n'est pas possible de concevoir une élaboration directe du métal par réduction de l'oxyde. Il faut passer par un produit intermédiaire, un halogénure, en l'espèce de tétrachlorure $ZrCl_4$ et ce chlorure est réduit par métallo-thermie à l'aide de Mg qui a une enthalpie de formation supérieure et qui ne forme pas d'alliage avec Zr [3,4].

I.2.2. Carbure de zirconium

I.2.2.1. Système Zr-C

La solubilité du carbone dans les deux phases α -Zr (à basses températures), et β -Zr (la forme allotropique à haute température) est très faible. La température de transformation de α -Zr à β -Zr ne dépend pas de la teneur en carbone. Le diagramme Zr-C met en évidence le large domaine de la solution solide ZrC_x qui s'étend de 0 à 6% en masse de carbone, Figure I-10. Cette large plage de stœchiométrie implique une évolution sensible des propriétés en fonction du rapport C/Zr. Le seul composé intermédiaire du système Zr-C est le monocarbure de zirconium ZrC avec une large gamme de stœchiométrie qui s'étend de 6 à 12% en masse de carbone [32]. Certaines données cristallographiques des phases du système Zr-C sont présentées dans le Tableau I-6.

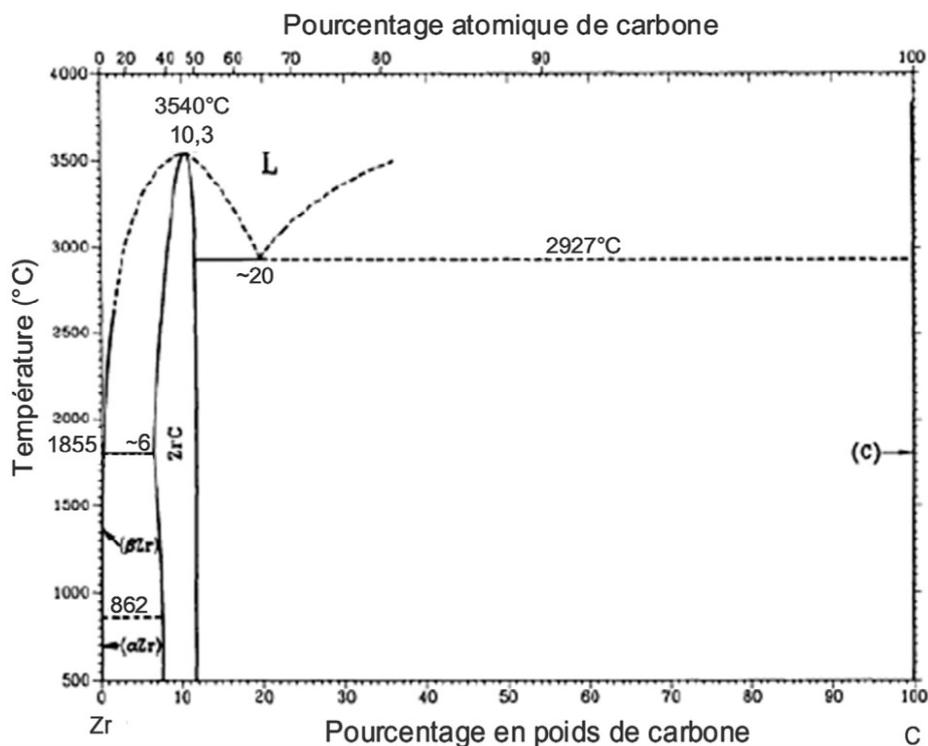


Figure I-10: Diagramme d'équilibre Zr-C [33].

Phase	Composition (en masse %.)	Structure Cristalline	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)
α -Zr	0	Hexagonale simple	P6 ₃ /mmc	a=3,242 c=5,169
β -Zr	0	Cubique centrée	Im $\bar{3}$ m	a=3,609
ZrC	~ 6 à 12	Cubique à faces centrées	Fm $\bar{3}$ m	a=4,693

Tableau I-6 : Structures cristallines et paramètres de maille des formes allotropiques du système zirconium-carbone [1,33]

I.2.2.2. Applications du carbure de zirconium

ZrC est un matériau qui peut être considéré comme possédant des caractéristiques céramiques et métalliques, ce qui explique ses excellentes propriétés, Tableau I-7: très haut point de fusion, haute dureté (30-35 GPa), bonne résistance à l'usure, haute stabilité thermo-chimique, faible résistivité électrique, faible fonction de travail, l'émissivité, la capture en coupe transversale à faible niveau de neutrons et une bonne biocompatibilité [34,35].

Il a de nombreuses applications industrielles : il est utilisé dans les contacts électriques et comme matériau conducteur dur [34], dans les applications en électronique ou micromécanique sous vide [36], dans les émetteurs de champ [37], il est utilisé dans l'industrie des outils de coupe et de revêtement dur et résistants à l'usure, dans les appareils électriques et électroniques [38] ; utilisation potentielle dans des contacts électriques coulissants tels que des balais frotteurs, des dispositifs micro-électromécaniques, des disjoncteurs et des démarreurs de véhicules automobiles [39], il est utilisé également comme un revêtement de radiateur thermo-photovoltaïque. Le carbure de zirconium (ZrC) est un candidat potentiel pour le développement de la prochaine génération de moteurs de fusée et d'engins spatiaux hypersoniques [39,40]. En raison d'une excellente résistance à la corrosion et d'une capacité élevée de rétention des produits de fission, ZrC est l'un des matériaux alternatifs les plus prometteurs pour le revêtement de barrière de structure et du produit de fission pour TRISO (tri-isotrope) recouvrant les particules micro-encapsulés du carburant nucléaire et pour le revêtement du noyau de combustible dans les réacteurs nucléaires à très haute température (VHTR) [35,36,38,41]. ZrC ainsi que le composé ternaire ZrCN est un candidat potentiel pour des couches sur des outils chirurgicaux en ce qui concerne la biocompatibilité à court terme au corps humain. ZrCN est un candidat idéal pour l'application de barrière de diffusion dû à l'absence de joints de grains [42,28].

Composé	Zr	ZrC	ZrN	ZrO ₂
Température de fusion (°C)	1852	3420	2982	2715
Composition		ZrC _{0,55} à ZrC _{0,99}	ZrN _{0,55} à ZrN _{1,0}	
Masse volumique (g/cm ³)	6,439	6,634	7,042	5,89
Couleur	Métallique	Gris	Doré	Blanc
Chaleur spécifique (J/mol.K)	26,05	37,8	40,39	56
Chaleur de formation à 25°C (kJ)		-202	-365,5	-1101,3
Conductivité thermique à 20°C (W/m.K)	22,7	20,5	20,5	2,7
Coefficient de dilatation thermique à 20°C (10 ⁻⁶ /°C)	5,1	6,7	7,2	10
Résistivité électrique (μΩ.cm)	43	43	7 à 21	10 ¹⁶
Dureté (GPa)	0,84	25,9	15,8	11,77
Module de Young (GPa)	95	350 à 440	397	250

Tableau I-7: Récapitulatif des propriétés du zirconium ainsi que du carbure, nitrure et oxyde de zirconium [43,44].

I.2.2.3. Quelques propriétés des films minces de carbure de zirconium

Les films de ZrC sont déposés par une multitude de méthodes incluant la pulvérisation magnétron réactive [45], la pulvérisation magnétron réactive à courant continu (DC) [39], l'évaporation par faisceau électronique [46], par le dépôt laser pulsé (PLD) [47,48], par dépôt chimique en phase vapeur [49] et par déposition thermo-réactive (TRD) [10].

I.2.2.3-a. Paramètre de maille

Le monocarbure ZrC possède une structure cubique CFC de type NaCl, le carbone occupe les sites interstitiels octaédriques de la maille. Les atomes dans la maille ZrC sont liés par des liaisons ioniques, covalentes (C-Zr) et métalliques (Zr-Zr). ZrC est covalent polaire, où la contribution de la liaison covalente est significativement plus élevée que la liaison ionique malgré un transfert de charge considérable de l'atome de zirconium vers l'atome de carbone (~0,42 e/paire). Ainsi, pour des raisons pratiques, les liaisons ioniques et métalliques sont considérées comme négligeables. L'énergie de la liaison Zr-C est de 5,812 eV (561 kJ/mol). Cette forte liaison covalente est citée comme la raison principale des propriétés thermiques et mécaniques caractéristiques du carbure de zirconium [35,50].

Le paramètre de maille augmente avec l'accroissement du rapport C/Zr et se rapproche d'un maximum ($\sim 4,702 \text{ \AA}$) pour C/Zr $\sim 0,83$, au-delà duquel il diminue, Figure I-11. Pour le ZrC riche en carbone (C/Zr $> 0,98$), le paramètre de maille ne montre aucune dépendance au rapport C/Zr, cela est attribué à la précipitation de l'excès de carbone dans une phase secondaire (carbone amorphe) à côté du ZrC stœchiométrique [35]. Pour les couches minces déposées par pulvérisation cathodique, il est observé que le paramètre de maille est toujours supérieur au théorique, il s'accroît avec l'accroissement du taux de carbone dans le film. L'observation d'un paramètre de réseau élargi dans des grains nanocristallins peut être due aux contraintes [39].

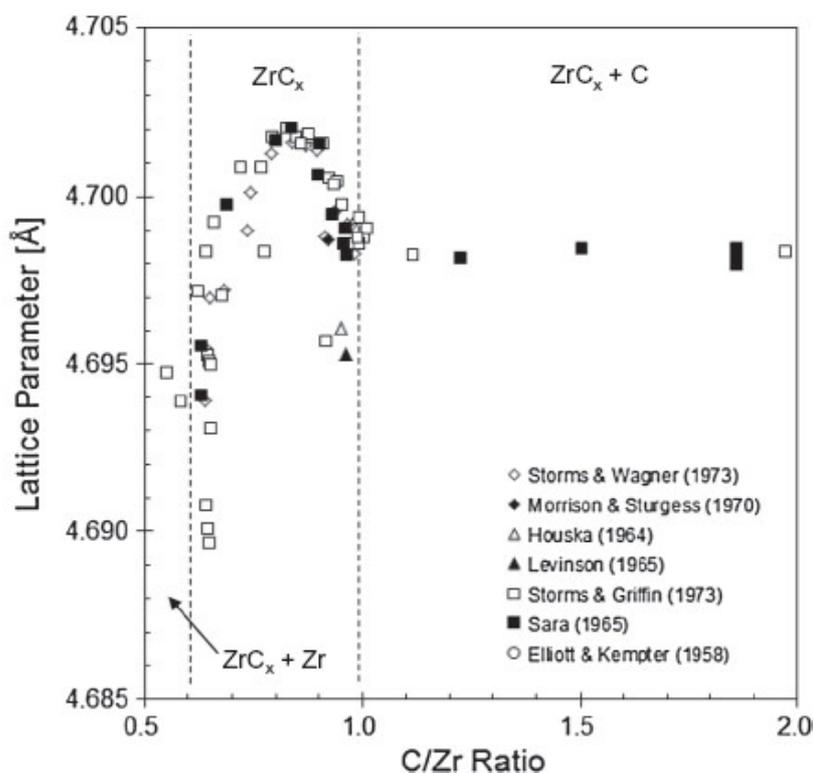


Figure I-11: Relation du paramètre de maille de ZrC avec le rapport C/Zr [35].

I.2.2.3-b. Texture

Les films ZrC déposés par pulvérisation cathodique exhibent une diminution de l'intensité de la raie (200) et une augmentation de la raie de diffraction (111) lorsque la température du substrat diminue [51]. De leur côté Craciun *et al.* observent que la cristallinité des films déposés par PLD s'améliore avec l'augmentation de la température du substrat. Les films sont texturés selon (111) qui est le plan le plus dense de la structure de type NaCl [48]. Dans un autre travail il a été rapporté que les films ZrC déposés par PLD sont hautement texturés, les films déposés sur un substrat Si(100) montrent une texture (100), tandis qu'elle est (111) pour ceux déposés sur des substrats Si(111) ou sur saphir (0001), ce qui indique que les films ont des orientations dépendantes de la nature du substrat [36].

I.2.2.3-c. Taille de grains

La taille de grains de la microstructure colonnaire des films ZrC déposés par pulvérisation magnétron réactive diminue de plus de 10 nm à environ 6 nm lorsque la teneur atomique en carbone croît de 44% (C/Zr~0,8) à 60% (C/Zr~1,5). La morphologie devient presque amorphe pour un pourcentage atomique de 88% de C (C/Zr~7,3), due à la présence du carbone amorphe aux joints de grains, ce qui gêne la croissance des grains [39]. La taille de grains des films de ZrC déposés par PLD est de 6 nm pour une température de substrat de 30 °C et s'accroît à 19 nm pour des dépôts à $T_s = 500^\circ\text{C}$ [48].

I.2.2.3-d. Propriétés mécaniques

A température ambiante, la dureté augmente avec l'accroissement du rapport C/Zr pour le composé sous-stœchiométrique jusqu'à un rapport C/Zr~0,8 au delà duquel la dureté de ZrC diminue rapidement avec l'augmentation du rapport C/Zr, Figure I-12. Cependant, une tendance linéaire pour la variation du module de Young avec la variation du rapport C/Zr pour C/Zr < 0,95, qui il commence à diminuer lorsque le rapport C/Zr dépasse 0,95, ce qui implique l'apparition d'une influence de l'excès de carbone [35].

Il a été rapporté que les films de ZrC déposés par pulvérisation magnétron réactive sont soumis à des contraintes de compression allant de -0,4 GPa à un maximum de -1,4 GPa lorsque la teneur atomique en carbone augmente de 44 à 88 % en même temps la dureté et le module de Young diminuent de 25 GPa à 16 GPa et de 390 GPa à 180 GPa, respectivement. L'augmentation de la contrainte de compression est clairement liée à la quantité relativement élevée de carbone, qui provoque un désordre structurel des angles et des longueurs de liaison atomique pendant le dépôt de film. Au fur et à mesure que la teneur en carbone augmente, la quantité de la phase de carbone amorphe augmente, ce qui conduit à une plus grande séparation des grains permettant aux grains de carbure de glisser et de tourner plus facilement, ce qui entraînera une diminution des propriétés mécaniques [39]. Dans un autre travail, le module de Young augmente de 240 à 320 GPa et la dureté de 20 à 48 GPa lorsque la température du substrat augmente de 30 à 500°C pour des films de ZrC déposés par PLD. Les contraintes sont compressives après dépôt à 30°C induites par le bombardement des ions et atomes. Ils sont de même nature après recuit à 500°C mais avec une plus faible intensité due à l'intensification des contraintes thermiques qui sont en tension (traction) de nature. Les mécanismes de déformation agissants pendant la nanoindentation de ces films de ZrC devraient être le glissement et la rotation des grains. Le film déposé à 500 °C est nanostructuré et de densité élevée, cette microstructure inhibera le

glissement ou la rotation des cristallites en raison du manque d'espace libre, conduisant à une augmentation très nette de la dureté (48 GPa) [48].

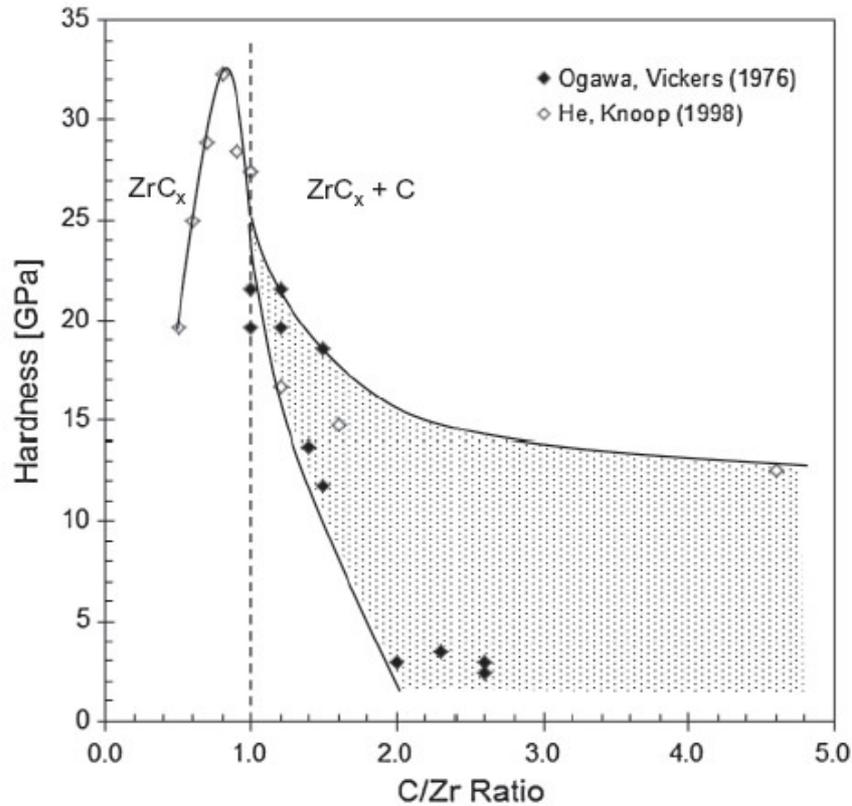


Figure I-12: Relation de la dureté de ZrC avec le rapport C/Zr [35].

I.2.3. Nitrure de zirconium

I.2.3.1. Système Zr-N

Sur le diagramme Zr-N le domaine de la solution solide ZrN_x s'étend de 4 à 11,5% en masse d'azote à 700°C, Figure I-13. Cette large plage de stœchiométrie implique une évolution sensible des propriétés du nitrure en fonction du rapport N/Zr comme pour le carbure de zirconium. La solubilité de l'azote dans les deux phases α -Zr et β -Zr est beaucoup plus élevée par rapport à celle du carbone dans le zirconium ; la limite de solubilité de l'azote dans α -Zr est de 3% en masse, tandis qu'elle est de 0,8% dans la phase β -Zr. La température de transformation de α -Zr à β -Zr dépend de la teneur en azote. Le seul composé intermédiaire stable du système Zr-N est le mononitrure de zirconium ZrN avec une large gamme de stœchiométrie qui s'étend de 9 à 13,5% de pourcentage en masse d'azote [52]. Cependant, les phases métastables ZrN_2 , Zr_3N_4 et ZrN_x ($x > 1$) ont été rapportés pour des films minces de ZrN [53]. Certaines données cristallographiques des différentes phases du système Zr-N sont présentées dans le Tableau I-8.

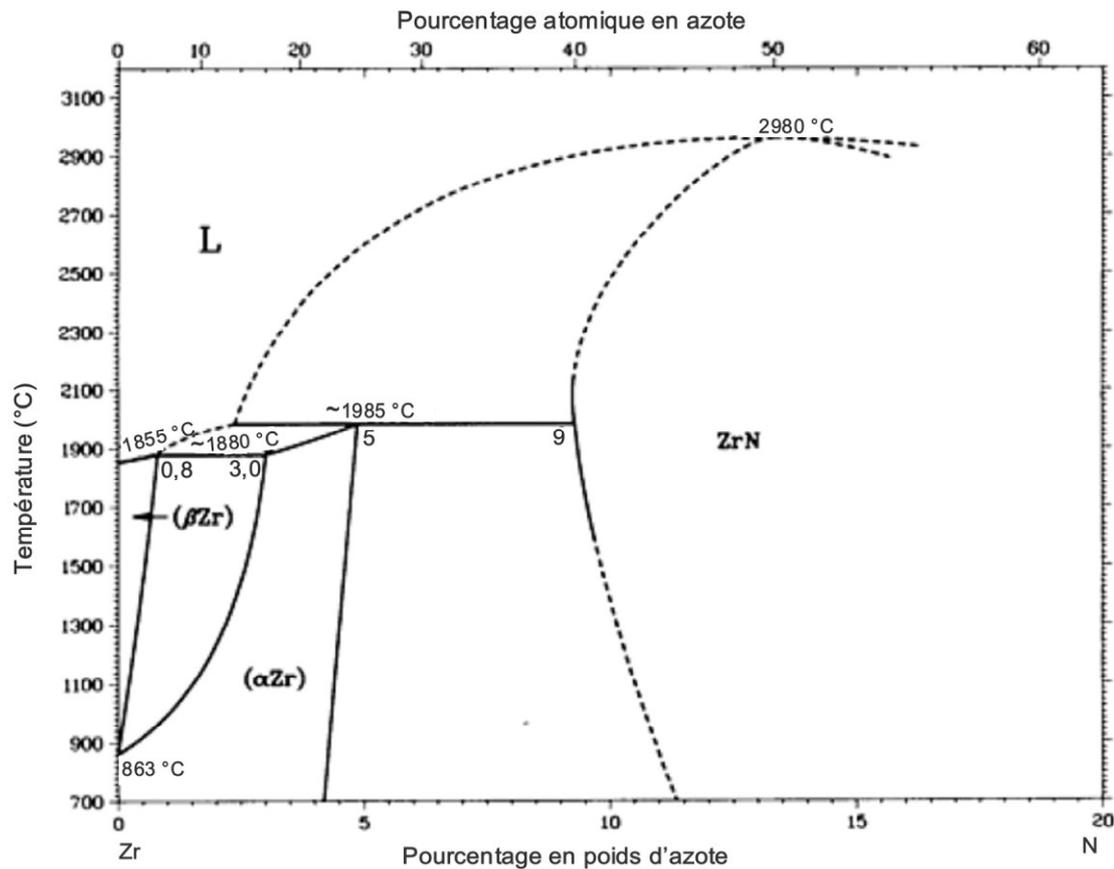


Figure I-13: Diagramme d'équilibre Zr-N [33]

Phase	Composition (en masse %.)	Structure Crystalline	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)
α -Zr	0 à 24,7	Hexagonale simple	$P6_3/mmc$	a=3,242 c=5,169
β -Zr	0 à 5	Cubique centrée	$Im\bar{3}m$	a=3,609
ZrN	40 à 50	Cubique à faces centrées	$Fm\bar{3}m$	a=4,63

Tableau I-8: Structures cristallines et paramètres de maille des formes allotropiques du système Zr-N [33,52]

I.2.3.2. Applications du nitrure de zirconium

Les nitrures des métaux de transition sont bien connus pour leurs caractéristiques d'usure et de résistance à la corrosion avec un point de fusion élevé qui les rendent attrayants comme des revêtements durs ; le nitrure de zirconium possède une faible résistivité, une stabilité thermique, des propriétés mécaniques élevées et une couleur dorée plus chaude que TiN (qui est plus utilisé

dans l'industrie), Tableau I-7. En outre, les outils revêtus par ZrN ont montré des avantages significatifs par rapport aux outils revêtus par TiN pendant les tests de forage ainsi que de meilleures propriétés mécaniques et de corrosion. Les films minces en ZrN peuvent être utilisés comme revêtements des outils de coupe, moules et perceuses en acier en raison de leur résistance à l'usure, à la corrosion et à l'abrasion [54,55], comme une couche protectrice sur les récipients en acier transportant du métal en fusion, comme surface de film collecteur d'énergie solaire et dans les systèmes de nano-impression et ils présentent un potentiel considérable dans les moteurs d'avions [56,57]. Le ZrN trouve des applications dans les barrières de diffusion et la jonction Josephson, les circuits intégrés, dans la technologie des semi-conducteurs, les thermomètres cryogéniques et les revêtements décoratifs. En effet, l'apparence semblable à l'or le rend un substituant avantageux pour l'or sur les montres, avec une résistance aux rayures bien meilleure [58-63]. Il est également d'intérêt actuellement pour une utilisation dans des applications optiques pour les miroirs de chaleur ou pour la rectification de contact en micro-électronique [64]. En outre, les films minces ZrN possèdent une excellente histocompatibilité et peuvent être utilisés comme revêtement pour des biomatériaux [65]. La bonne protection contre la corrosion de ZrN et sa conduction électrique, peut conduire à des applications potentielles dans des dispositifs bioélectroniques, comme dans les implants biomédicaux [54].

Pour le système ternaire Zr-O-N, l'une des applications les plus prometteuses des systèmes à film mince d'oxynitride de zirconium est pour des fins décoratives. Une gamme relativement large de couleurs possibles peut être obtenue en se déplaçant d'une zone de composition à l'autre. Des revêtements décoratifs durs sont réalisés sur des produits de consommation comme des montres, des instruments d'écriture, des montures de lunettes, des montres-bracelets, des équipements de cuisine et de salle de bain, ainsi que des pièces de bijoux [66,67]. Des films d'oxynitride de zirconium ont été exploités afin de vérifier leur application potentielle en tant que revêtements hydrofuges protecteurs. Les surfaces hydrophobes ou superhydrophobes ont de nombreuses applications potentielles telles que les fenêtres autonettoyantes pour les grands immeubles, les verres recouvrant les cellules solaires, les miroirs pour les voitures et les écrans plats [68].

I.2.3.3. Quelques propriétés des films de nitrure de zirconium

Les films de ZrN sont déposés par plusieurs méthodes PVD comme la pulvérisation magnétron r.f. [69], la pulvérisation réactive D.C. [54], le dépôt par laser pulsé (PLD) [70], par arc cathodique pulsé [71] et par nitruration plasma [72]. Les films de ZrN sont également

déposés par thermo-réactive déposition (TRD) [35] et par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [73].

I.2.3.3-a. Paramètre de maille

Il a été constaté que le paramètre de réseau des films ZrN déposés par pulvérisation magnétron est dans la plage de 4,573 à 4,602 Å, avec une légère augmentation du paramètre de réseau en fonction du débit en azote. L'azote en excès pouvant occuper préférentiellement des positions interstitielles menant à une monotone augmentation du paramètre de réseau [58]. Le paramètre de maille des films de ZrN, déposés par la même technique, et recuits sous vide entre 200 et 400°C, est plus élevé que le théorique. Cependant, après recuits sous vide entre 500 et 1100°C, il diminue et devient au dessous du théorique [74]. Pour des couches ZrN déposées par pulvérisation, la variation du paramètre de maille, calculé à partir de la raie (200), en fonction de la teneur en azote possède le même comportement que celui observé pour ZrC (en fonction de la teneur en C). Cependant le comportement du paramètre de maille diffère entre la direction (111) et (200), Figure I-14 [75].

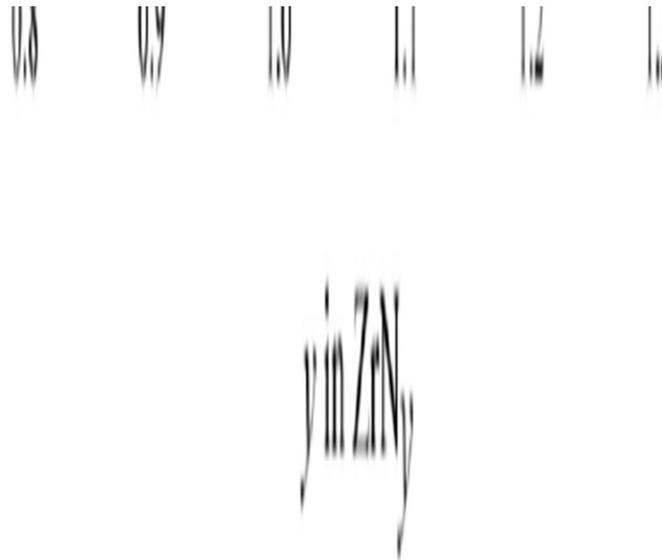


Figure I-14 : Relation entre le paramètre de maille et la stœchiométrie des films de ZrN [75].

I.2.3.3-b. Taille de grains

La taille de grains des films ZrN déposés par pulvérisation magnétron augmente après recuit sous vide entre 200 et 1100°C [74], elle croit généralement après recuit sous atmosphère contrôlée [59,60]. De son côté R. Lamni a étudié la variation de la taille de grains des films ZrN déposés par pulvérisation magnétron en fonction de la composition (rapport N/Zr) et a trouvé

que la taille de grains augmente jusqu'à la stœchiométrie au delà de laquelle un comportement inverse est observé, Figure I-15 [75].

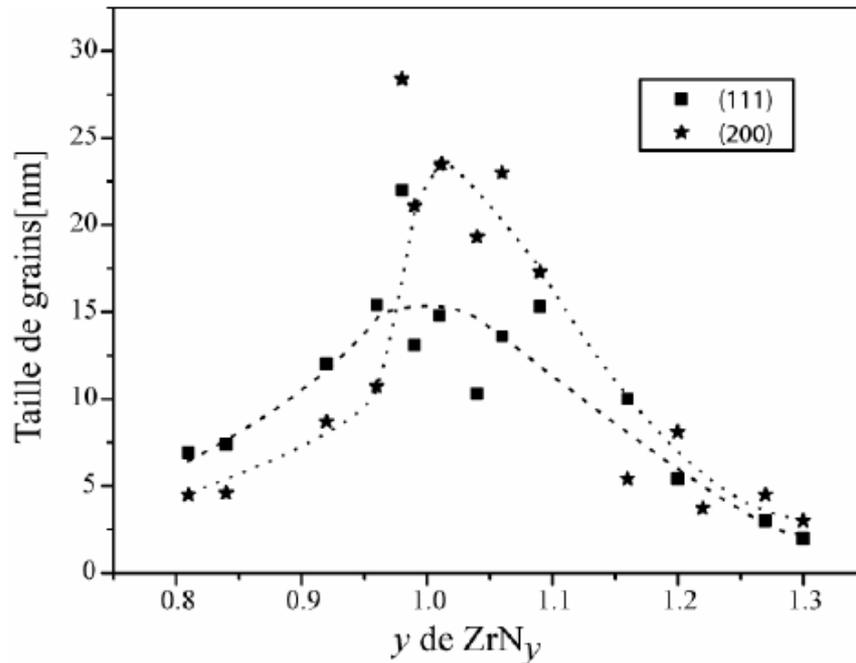


Figure I-15 : Relation de la taille de grains avec la stœchiométrie pour ZrN [75].

I.2.3.3-c. Texture

En général, tous les films minces ZrN_x déposés par pulvérisation magnétron possèdent des fortes orientations privilégiées selon (111) [76]. Cependant, il a été révélé qu'après recuit à des températures dépassant 400°C, la texture change à (200), ce qui indique le changement du mécanisme qui régit la texture après recuit [74]. De leur côté, M.M. Larijani *et al.* indiquent que les films ZrN déposés par pulvérisation ionique présentent une orientation préférentielle suivant (111). Bien que les plans (200) sont thermodynamiquement les plans les plus stables avec une énergie de surface minimale, les conditions et les paramètres de déposition avec la méthode de pulvérisation privilégie de manière dynamique la domination des plans (111) avec un taux de croissance plus rapide, ce plan est gouverné par la minimisation de l'énergie de déformation [77]. Il a été rapporté pour des films ZrN_x déposés par pulvérisation magnétron réactive qu'avec le plus faible ratio de flux N₂ (0 %), les films sont texturés selon (002). Néanmoins, le coefficient de texture (002) diminue et finalement la texture devient presque selon (111) en augmentant le taux de flux N₂ (6 %). Le taux de croissance des grains (200) est inhibé d'avantage en raison de la distorsion du réseau ou de l'occupation de sites interstitiels par les atomes d'azote en excès [76]. D'un autre côté, il a été rapporté que l'orientation pour des films ZrN déposés par arc cathodique pulsé est (200) et ne varie pas en augmentant le nombre de décharges [71].

I.2.3.3-d. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des couches de ZrN diminuent, généralement, après recuit provoqué par la croissance de grains et la relaxation des contraintes [59,78]. D'un autre côté, il a été mentionné que la dureté (H) et le module de Young (E) augmentent jusqu'à un maximum de 30 GPa et 300 GPa respectivement, en augmentant le taux d'azote jusqu'à la stœchiométrie ($ZrN_{1,01}$), Figure I-16. Mais pour un taux plus élevé en azote les propriétés mécaniques chutent d'une façon monotone [75]. Cela suit identiquement le comportement des propriétés mécaniques en fonction du rapport C/Zr pour les films ZrC. Cette tendance suit l'évolution de la taille des grains.

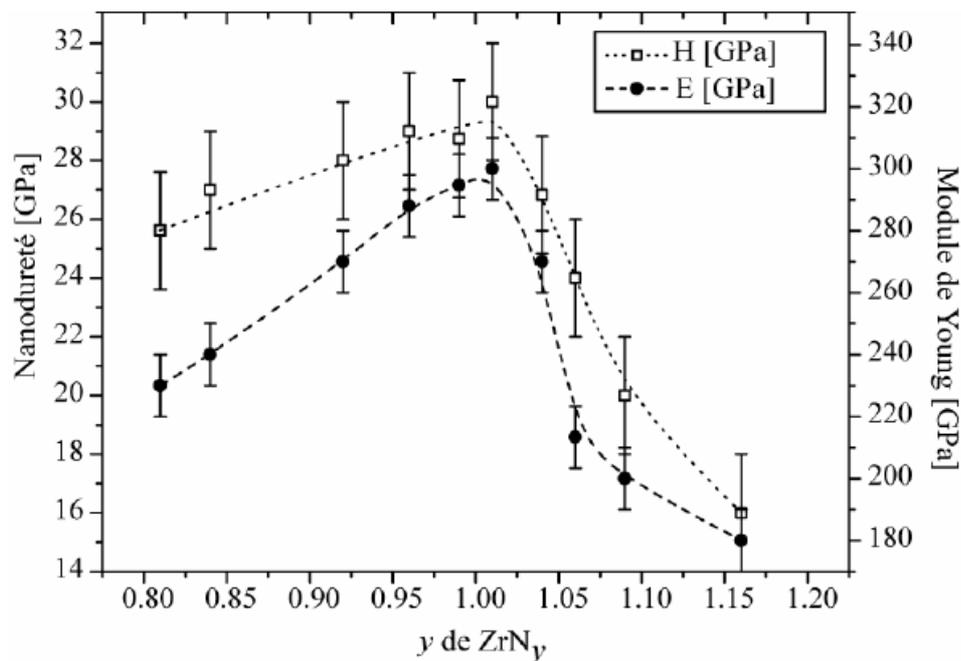


Figure I-16: Relation des propriétés mécaniques (H et E) avec la stœchiométrie de ZrN [75].

I.2.4. L'oxyde de zirconium

I.2.4.1. Système Zr-O

Le diagramme d'équilibre Zr-O indique que la seule phase stable de l'oxyde de zirconium est ZrO_2 (zircone), il existe trois formes allotropiques de cette phase qui sont: monoclinique (zircone α), tétragonale ou quadratique (zircone β) et cubique (zircone γ), Figure I-17. Les caractéristiques cristallographiques des différentes phases du système Zr-O sont représentées sur le Tableau I-9. La solubilité de l'oxygène dans le zirconium α est élevée avec un large domaine de solution solide qui s'étend jusqu'à un pourcentage en masse de 26 % d'oxygène alors qu'elle est plus faible dans la phase à haute température Zr- β . Les températures de transition, qui sont

sensibles aux impuretés sont, du monoclinique au tétragonale à 1170 °C, tétragonale-cubique à 2370 °C. Le domaine d'existence de la phase cubique s'étend jusqu'à 2680°C [80].

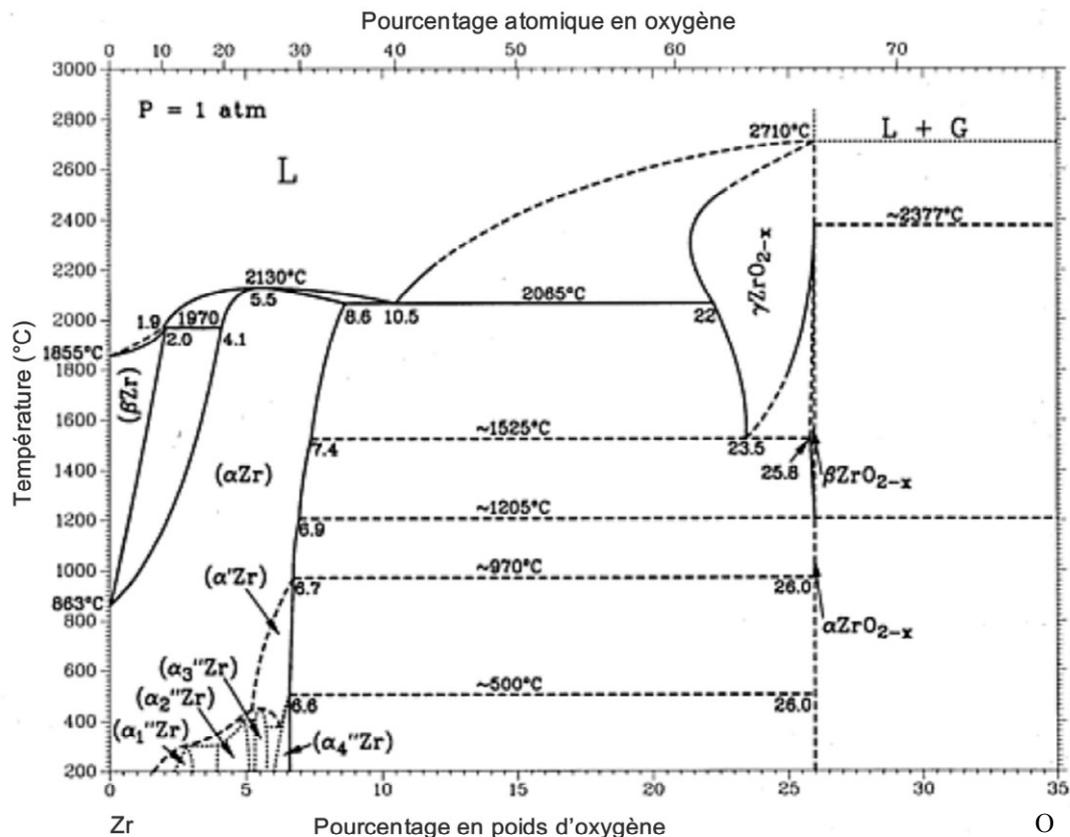


Figure I-17: Diagramme d'équilibre Zr-O [80].

Phase	Composition (en masse %.)	Structure Crystalline	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)
α -Zr	0 à 8,6	Hexagonale simple	$P6_3/mmc$	$a=3,232$ $c=5,147$
β -Zr	0 à 2,0	Cubique centrée	$Im\bar{3}m$	$a=3,609$
γ -ZrO _{2-x}	22 à 25,9	Cubique faces centrées	$Fm\bar{3}m$	$a=5,128$
α -ZrO _{2-x}	25,9	Monoclinique	$P2_1/c$	$a=5,1505$ $c=5,2116$
β -ZrO _{2-x}	25,8 à 25,9	Quadratique	$P4_2/nmc$	$a= 3,64$ $c=5,27$

Tableau I-9 : Structures cristallines et paramètres de maille des formes allotropiques du système Zr-O; α -ZrO₂ [81], β -ZrO₂ [82] et γ -ZrO₂ [83].

I.2.4.2. Applications de l'oxyde de zirconium

En raison de son point de fusion élevé et de sa dureté élevée, Tableau I-7, le dioxyde de zirconium est depuis longtemps utilisé pour les récipients réfractaires et comme milieu abrasif. L'oxyde de zirconium est utilisé dans la fabrication du verre pour rendre le verre résistant à l'attaque par des solutions alcalines. Le baddeleyite (un rare oxyde de zirconium minéral) est également utilisé comme un matériau réfractaire en raison de sa résistance aux hautes températures c'est-à-dire dans des creusets de laboratoire et des fours métallurgiques [28]. Les matériaux à base de zircone ont des coefficients de dilatation thermique semblables à ceux de certains alliages métalliques résistant à la température élevée et sont donc largement appliqués dans les systèmes de revêtement à barrière thermique pour les moteurs à réaction. Au cours de cette dernière décennie, la zircone a également été considérée comme un candidat prometteur pour des applications de barrière tunnel dans la prochaine génération de dispositifs transistors à effet de champ à semi-conducteurs d'oxydes métalliques (MOS-FET), dans la mesure qu'il s'avère un excellent substituant des semi-conducteurs Si/SiO₂ utilisés dans les composants de la microélectronique informatique. Ce grand intérêt du ZrO₂ (de même pour HfO₂) est lié à sa meilleure constante diélectrique (25 F/m comparée à celle de SiO₂ qui est de 3,5 F/m) [26,10].

Le développement de matériaux céramiques à base de zircone est d'un grand intérêt en raison de leur résistance chimique supérieure. La stabilité thermique de ZrO₂ peut être améliorée si elle est combinée avec d'autres oxydes tels que ceux de l'hafnium, de l'yttrium et du scandium. Il a été montré que l'hafnium et la zircone sont complètement solubles dans toutes les proportions dans le système binaire. Ces revêtements stabilisés de zircone tétragonale sont largement utilisés dans les turbines à gaz pour abaisser les températures des métaux, et ainsi augmenter la durée de vie des composants ou améliorer l'efficacité du moteur [84].

La zircone poreuse peut être utilisée comme capteurs de gaz, supports de catalyse ou éléments actifs dans des réactions telles que l'hydrogénation et l'oxydation. Les revêtements optiques de la zircone sont utilisés dans des domaines tels que les fibres optiques, des filtres diélectriques à haute réfraction, des filtres de rayonnement, etc. ZrO₂ est déjà largement utilisé dans les dispositifs laser UV de forte puissance [26]. La zircone trouve diverses applications comme dans des piles à combustible, des capteurs d'oxygène, des appareils pour l'industrie chimique (entre autres des soupapes, des pompes, des agitateurs, des échangeurs de chaleur) [85], les miroirs laser, les filtres interférentiels à large bande et les conducteurs ioniques. Sous la forme d'un cristal bien taillé, le ZrO₂ cubique est une "imitation du diamant". Il est pratiquement aussi dur que le diamant, n'est guère attaqué par la corrosion et il est 100 à 300 fois moins coûteux que des diamants comparables [26].

À la fin des années 1980, la recherche a commencé à se concentrer sur la croissance en surface de l'oxyde zirconium pour l'utiliser dans des applications d'articulation pour les implants orthopédiques, des broches pour les os et les instruments chirurgicaux [85]. Il a été trouvé que l'oxyde peut avoir les attributs de faible friction, une résistance à l'abrasion, une excellente adhérence au métal et le matériau conserve la ténacité du métal. Ceci a mené au développement et à la commercialisation de composants de support de zirconium oxydés résistants, durables et biocompatibles pour l'arthroplastie articulaire [26].

I.3. Mécanismes de diffusion du carbone et de l'azote dans les films minces

Dans le réseau du film (à l'intérieur des grains) les atomes interstitiels (C, N) s'insèrent facilement dans les interstices en réseau en raison de leur petite taille. Ainsi, leur énergie de formation est négligeable. Par conséquent, la diffusion des atomes interstitiels étrangers ou d'impuretés peut être très rapide. Les atomes C et N s'insèrent généralement comme interstitiels dans des métaux de structure cubique centrée tels que Fe, W, Nb et Ta et dans des métaux de structure hexagonale compacte tels que Ti, Zr et Hf. La plupart des composés de métaux de transition sont des composés interstitiels, bien que leurs solubilités dépassent rarement une partie par million [86].

Les revêtements ont généralement des grains de faible taille, ainsi le volume de joints de grains est très important. Les joints de grains sont des régions du réseau cristallin où la structure est particulièrement perturbée. Les joints de grains fournissent des chemins de haute diffusivité dans les matériaux et contrôlent de nombreux processus à des températures élevées, telles que l'évolution microstructurale, les transformations de phase et le frittage. La différence entre les coefficients de diffusion par joints de grains et en réseau dans le même matériau peut facilement atteindre 6 à 8 ordres de grandeur. Il a été établi que les joints de grains sont en mesure de supporter les lacunes et les interstices. L'interaction de ces défauts avec les joints de grains est à courte portée et limitée à quelques couches atomiques autour du plan du joint de grains. Au sein de la région centrale de joint de grains, les énergies de formation de lacunes et d'interstices sont en moyenne plus basses que dans la masse, mais leurs variations d'un site à l'autre sont remarquablement élevées. Par exemple, l'énergie de formation de lacune peut être aussi faible que 10% de la valeur moyenne à certains sites et au-dessus de la valeur moyenne sur d'autres sites. Les faibles valeurs moyennes et les grandes variations de site en site des énergies de formation de défauts ponctuels reflètent des caractéristiques spécifiques de la structure du joint de grains. Ce dernier est en moyenne plus ouvert que le réseau ordinaire mais contient des régions alternées de compression et d'expansion. Ce sont ces régions qui donnent lieu à de fortes

variations dans l'énergie de formation de défauts. De plus, contrairement à la situation globale, les énergies de formation des espaces lacunaires et interstitiels sont très proches l'une de l'autre, ce qui rend les deux défauts également importants pour la diffusion et d'autres propriétés des joints de grains [86].

Les simulations atomiques ont révélées de nouvelles formes structurelles intéressantes de défauts ponctuels dans les joints de grains. Les lacunes peuvent être localisées à certains sites de joint de grains (comme ils sont dans la maille), mais dans de nombreux cas, ils peuvent être délocalisés sur une zone relativement vaste. De nombreux sites de joint de grains ne prennent pas en charge une lacune : le site vacant est rempli spontanément par un atome voisin au cours du processus de relaxation statique. La délocalisation et l'instabilité de lacunes peuvent s'expliquer par l'existence de forts gradients de contraintes entre les régions adjacentes de compression et de tension dans le noyau du joint de grains. De même, les atomes interstitiels peuvent être localisés dans les interstices, mais ils forment souvent des configurations d'haltères divisés ou des zones de déplacement fortement délocalisées évocateur de surpopulation. Compte tenu de cette multiplicité de structures et d'énergies de défauts ponctuels, il n'est pas surprenant que les joints de grains soutiennent une grande variété de mécanismes de diffusion, dont beaucoup sont des déplacements collectifs de plusieurs atomes. La diffusion dans certains joints de grains est dominée par un mécanisme lacunaire et dans d'autres par un mécanisme interstitiel. Ainsi, il n'existe pas de mécanisme unique de diffusion en joints de grains : les espaces vacants ou interstitiels peuvent dominer, selon la structure de joint de grains. Les coefficients de diffusion sont anisotropes, ce qui reflète l'anisotropie structurelle des joints de grains inclinés [86].

I.3.1. Aspect thermodynamique

Lors des traitements thermiques ou de nitruration la couche se forme par diffusion de l'atome d'azote ou du carbone (dit interstitiel) qui se déplace par bonds de maille en maille, le saut des atomes est à priori aléatoire, il s'effectue cependant dans le sens tendant à réduire les hétérogénéités de composition [87].

Le flux résultant est gouverné par la première loi de Fick :

$$\Phi = D \frac{\partial C}{\partial x}$$

Avec C concentration en carbone ou en azote, x distance, D coefficient de diffusion.

Cette loi traduit le fait que la quantité d'atomes migrants d'une partie à l'autre est proportionnelle au gradient de concentration.

L'origine de l'auto-diffusion est l'agitation thermique. La diffusion est donc thermiquement activée et le coefficient de diffusion suit une loi d'Arrhénius :

$$D_i^m(T) = D_{i0}^m \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$$

Où E est l'énergie d'activation, k est la constante de Boltzmann et T est la température absolue.

Le coefficient D est lié à la fréquence des sauts atomiques et il augmente donc très vite avec la température, il dépend aussi de la composition chimique du matériau qui subit la diffusion.

Le flux fait évoluer avec le temps la composition d'une tranche donnée de la couche qui subit le traitement, la deuxième loi de Fick permet d'appréhender cette évolution :

$$D \left(\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \right) = \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \right)$$

Avec t : temps.

Il existe une modèle analytique solution de la deuxième loi de Fick qui exprime directement le teneur en carbone en un point et à un instant donné, par une fonction qui dépend en général d'un certain nombre de paramètres, c'est la même chose pour l'azote [87].

Pour la diffusion de carbone/azote en un palier de température, on peut citer la solution de van Ostrand-Dewey en supposant D constant :

$$\frac{C_c - C_s}{C_0 - C_s} = \text{erf}(x / 2\sqrt{Dt})$$

C_c/n : teneur en carbone/azote à la distance x sous la surface, C_s : teneur en carbone/azote à la surface, C_0 : teneur en carbone/azote initial de l'acier, X : profondeur sous la surface, t : temps,

D : coefficient de diffusion du carbone/azote, erf : fonction erreur.

Chapitre II

Procédures expérimentales et techniques de caractérisation

II.1. Procédures expérimentales

II.1.1. Choix du substrat

Pour essayer de former le carbure dans un dépôt à partir de la diffusion du carbone d'un substrat, ce substrat doit être riche en carbone, d'un autre côté ce substrat doit présenter des bonnes qualités mécaniques et avoir un coefficient de dilatation thermique proche de celui des composés de zirconium pour prévenir la fissuration des films après le traitement thermique à des températures élevées. Ces critères nous ont guidé à choisir l'acier C100 qui contient ~1% de carbone en teneur massique, ainsi que de bonnes propriétés mécaniques ; une haute dureté et une résistance élevée à l'abrasion [88]. La composition et quelques propriétés de l'acier C100 sont regroupés dans les Tableaux II-1 et II-2).

L'acier C100 selon les normes AFNOR (AISI 1095 selon les normes US [89]) est un acier non inoxydable, faiblement allié extra dur qui entre dans la famille des aciers UHC (Ultra High Carbon steels). Ils contiennent de 1 à 2,1% de carbone et ces aciers à haut carbone ont été particulièrement étudiés ces dernières décennies. Ils ont montré qu'ils avaient un comportement superplastique à des températures intermédiaires, autour de 800°C, rendant possible des traitements thermomécaniques de laminage par exemple. La structure résultante comporte une grande densité de carbures finement répartis et sphéroïdisés dans une matrice ferritique qui lui confère une excellente ténacité [90]. Les applications de l'acier C100 sont vastes : il est utilisé pour les matériaux de ressorts et les fils à haute résistance mécanique, et pour des applications nécessitant une haute résistance mécanique [91], pour les outils et les outillages [92]. Il est souvent utilisé pour les lames courtes, couteaux, roulements à billes, coussinets [93].

Elément	Carbone (C)	Fer (Fe)	Manganèse (Mn)	Phosphore (P)	Soufre (S)
Pourcentage Massique (%) Max	1.03	98.8	0.50	< 0.04	< 0.05
Pourcentage Massique (%) Min	0.90	98.38	0.30		

Tableau II-1: Composition chimique des substrats C100 [94,95].

Densité (g/cm)	7,85
Dureté Vickers	207
Résistance à la rupture (MPa)	685
Limite d'élasticité (MPa)	525
Allongement à la rupture (%)	10
Réduction de volume (%)	40
Module d'élasticité (GPa)	205
Module de compressibilité (GPa)	140
Coefficient de Poisson	0,290
Résistance au choc (J)	2,7
Module de cisaillement (GPa)	80
Résistivité électrique (ohm.cm)	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Coefficient de dilatation thermique linéaire ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	11,4 (à 20 °C)
Capacité thermique spécifique (J/g.°C)	0,461
Conductivité thermique (W/m.K)	49,8

Tableau II-2 : Quelques propriétés de l'acier C100 étiré à froid, qui a subi un recuit de globularisation [94,95]

II.1.2. Système Fe-C

Dans le système Fer-Carbone, Figure II-1, le fer est présent sous forme de la phase α -Fe (ferrite) jusqu'à 912°C. Au-delà de cette température le fer se cristallise sous forme de γ -Fe (austénite), et à partir de 1394°C il y a une transformation allotropique du fer en δ -Fe (ferrite delta). La solubilité du carbone dans la ferrite (α -Fe) est faible avec une limite de 0,022% en masse à 727°C tandis qu'elle est largement plus élevée dans l'austénite avec 2,11 % en masse de C à 1150°C. La phase δ -Fe dissout un peu mieux le carbone que la ferrite avec 0,07% à 1493°C. Le diagramme d'équilibre fer-carbone comporte plusieurs points caractéristiques, l'un d'eux qui est très important dans notre étude est l'eutectoïde (0,77% en masse C à 727°C) où par refroidissement d'un acier, l'austénite se transforme en perlite et le phénomène inverse se produit en augmentant la température au-dessus de 727°C. La perlite c'est le mélange d'agrégat de cémentite et de ferrite en couches alternées (88% ferrite et 12% cémentite). Pour des teneurs supérieures à 0,77% c'est la formation de la perlite et de la cémentite en joints de grains qui est observée, alors que pour des teneurs plus faibles, en plus de la perlite, c'est de la ferrite qui se forme en joints de grains. Les alliages de fer qui ont une teneur en masse de carbone inférieure à 0,77% sont appelés hypoeutectoïdes, tandis que les aciers avec une teneur supérieure à 0,77% sont appelés hypereutectoïdes. Les alliages de fer qui ont une teneur inférieure à 2,11% sont des aciers, et lorsqu'on est entre 2,11% et 6,67% on parle de fontes. À partir de 6,67% c'est le

domaine de la cémentite Fe_3C . Le Tableau II-3 représente les caractéristiques cristallographiques des différentes phases du système Fe-C.

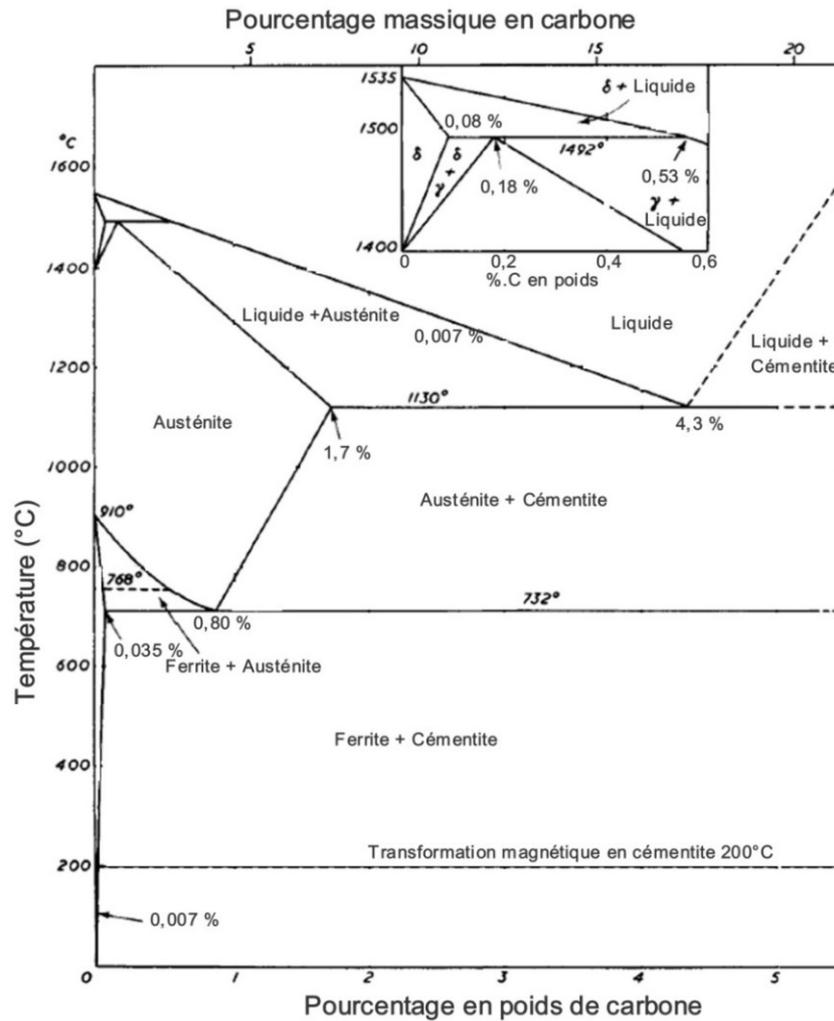


Figure II-1: Diagramme d'équilibre Fe-C.

Phase	Composition (en masse %.)	Structure Cristalline	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)
α -Fe	0 à 0,022	Cubique centré	$\text{Im}\bar{3}\text{m}$	$a=2,866$
γ -Fe	0 à 2,06	Cubique à face centrée	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	$a=3,64$
δ -Fe	0 à 0,07	Cubique centré	$\text{Im}\bar{3}\text{m}$	$a=2,93$
Fe_3C	$> 6,67$	Ortho-rhombique	Pnma	$a=5,091$ $b=6,743$ $c=4,562$

Tableau II-3 : Structures cristallines et paramètres de maille des formes allotropiques du système Fe-C [33].

II.1.3. Préparation des substrats

II.1.3.1. Découpage et polissage

Les substrats sont découpés sous forme de disques, d'un diamètre de 30 mm et d'une épaisseur d'environ 4 mm, au moyen d'une tronçonneuse de type BUEHLER delta abrasimet-cuter munie d'un disque de meule alumine, Figure II-2. Ensuite, les surfaces sont passées successivement, sous l'eau, à une polisseuse automatique de marque BUEHLER EcoMet 250, Figure II-3, munie d'une tête de polissage AutoMet 250 qui travail sur des disques abrasif diamanté (APEX DGD) de diamètre 254 mm (10") sur un disque magnétique métallique (MagnoMet). Les échantillons ont été polis avec les disques 125 μm , 75 μm puis 35 μm , la rugosité de surfaces était alors entre 300 et 600 nm pour R_t et 35 et 70 nm pour R_a .



Figure II-2 : La tronçonneuse de type BUEHLER delta abrasimet-cuter



Figure II-3 : La polisseuse automatique de marque BUEHLER EcoMet 250

Il est recommandé de bien nettoyer les substrats après chaque passage sur un disque pour les débarrasser de l'abrasif. Après cela, les échantillons sont polis manuellement avec le papier abrasif 1200 SiC. Le polissage de précision est réalisé en frottant les substrats sur un papier

abrasif de carbure de silicium 2400, la rugosité était alors entre 150 et 250 nm pour R_t et 15 et 30 nm pour R_a .

Les coupes transversales des échantillons ont été faites à l'aide d'une micro-tronçonneuse TREIFUS cuto1, Figure II-4, munie d'un disque en c-BN (nitrure de bore cubique).



Figure II-4 : La micro-tronçonneuse de marque TREIFUS cuto1

II.1.3.2. Nettoyage chimique des substrats

Après les opérations de découpage et de polissage les substrats sont immergés dans un récipient contenant un mélange (ou séparément) d'acétone et d'éthanol activé aux ultrasons. Il faut mentionner ici qu'il est indispensable de bien sécher les échantillons après le nettoyage chimique pour empêcher la corrosion de l'acier. Ensuite, les échantillons sont immergés dans un récipient contenant de l'huile, avant de les mettre dans des sachets en plastique, pour bien protéger les surfaces lors de leur déplacement (en France) de Limoges (SPCTS) à Cluny, où l'opération de dépôt a été réalisée. Ensuite, les substrats sont dégraissés puis nettoyés ioniquement *in-situ* (voir section II.1.6.4).

II.1.4. Recuit des échantillons

Afin de limiter la contamination des échantillons par d'autres éléments comme l'oxygène présent dans l'air, qui peuvent modifier la composition et l'état de surface [96], les recuits sont réalisés sous vide.

Le four consiste en un tube en alumine, Figure II-5, disposé verticalement, placé entre des résistances chauffantes. Sa température limite est d'environ 1400 °C, les substrats sont posés sur un porte substrat en céramique poreuse. Un régulateur utilisant un thermocouple permet de contrôler la température du four. Cependant, comme ce thermocouple mesure la température à l'extérieur du tube, un autre thermocouple à Platine / Platine Rhodié 10% est installé à l'intérieur du four sous le substrat, enveloppé par une gaine en alumine, il mesure la température près de

l'échantillon. Ainsi, il y a toujours un écart entre la température de consigne et la température réelle près de l'échantillon à cause de l'inertie thermique. L'intérieur du tube est connecté à un système UHV, il peut en être isolé par deux vannes. Ceci permet de créer si nécessaire une circulation de gaz pendant le recuit de l'échantillon (recuit sous atmosphère contrôlée), sans perturber le reste du système. Le système UHV consiste à deux pompes : une pompe secondaire à diffusion d'huile de marque ALKATEL et une pompe primaire à palettes de marque TRIVAC. La pression résiduelle est mesurée par une jauge Pyranie LEYBOLD (10^5 - 10^{-2} Pa) puis une autre jauge à cathode froide Penning (10^{-2} , 10^{-6} Pa).

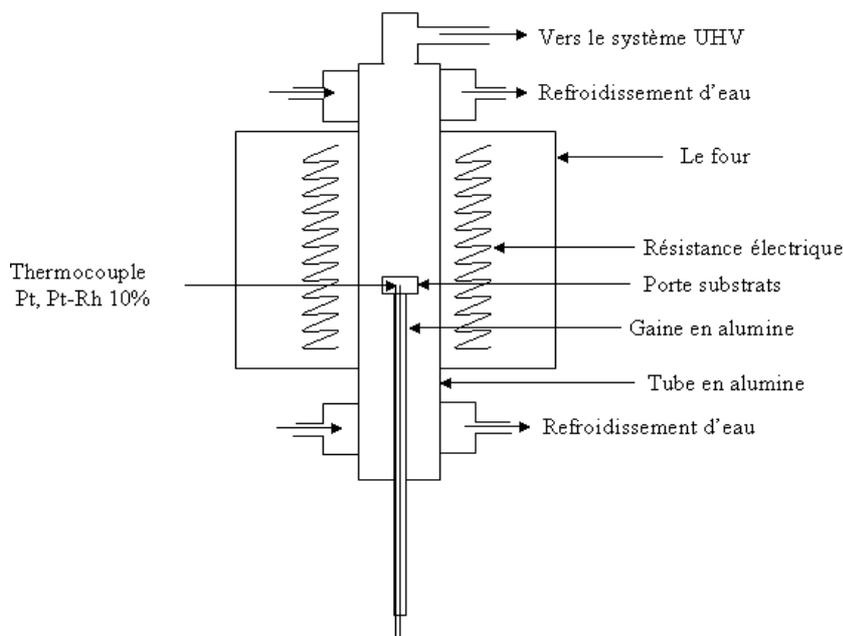


Figure II-5: Schéma du four utilisé pour les traitements thermiques.

II.1.4.1. Pompe à diffusion d'huile

Une pompe à diffusion est une pompe de transfert cinétique à fluide moteur, Figure II-7. Elle se compose d'un corps de pompe refroidi par une circulation d'eau à l'intérieur duquel sont placés des cônes formant des tuyères à leur partie supérieure. Le fluide moteur (généralement de l'huile) est situé dans la partie inférieure de l'appareil. Une résistance chauffante permet de vaporiser le fluide. La vapeur qui monte axialement est renvoyée violemment vers le bas par des écrans réflecteurs métalliques qui l'orientent en nappes coniques orientées vers le bas de la pompe et vers les parois froides. Lorsque la nappe de vapeur du fluide moteur heurte des molécules du vide ambiant, arrivées là par leur mouvement moléculaire propre, il y a des chocs élastiques entre les molécules d'hydrocarbures, lourdes et à grande vitesse, et les molécules des gaz du système, légères et à vitesse thermique. Ces dernières sont déviées dans la direction de la nappe, et de choc en choc, sont entraînées dans la direction du pompage.

Une pompe à diffusion ne peut pomper que dans une enceinte où règne une pression inférieure à une pression appelée pression d'amorçage. Elle ne peut refouler les gaz que dans une

canalisation où la pression est inférieure à une pression appelée pression maximale de refoulement. C'est pour ces deux raisons que l'on associe une pompe à palettes à une pompe à diffusion [97, 98].

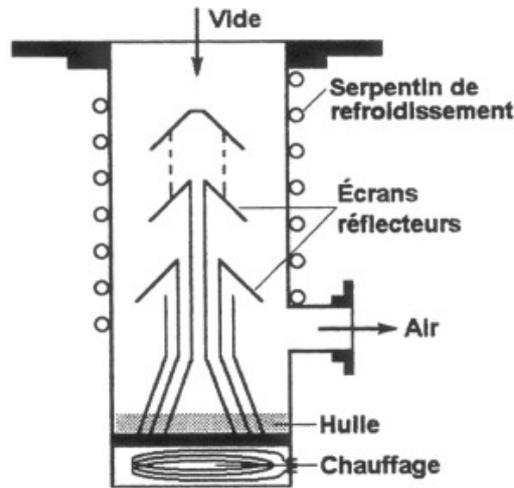


Figure II-6 : Pompe à diffusion d'huile [97].

II.1.4.2. Pompe rotative (à palette)

La pompe à palettes entraîne mécaniquement les particules de gaz, selon un cycle illustré à la Figure II-7. À l'intérieur d'un cylindre, tourne un rotor décentré. Deux palettes coulissent en appliquant en permanence contre la paroi du cylindre par des ressorts et/ou la force centrifuge. Ces pompes qui peuvent comporter plusieurs étages, peuvent atteindre un vide limite (dans des conditions normalisées) de l'ordre de 10^{-2} Pa. L'étanchéité de l'ensemble est assurée par un bain d'huile, chassé par la pression atmosphérique à contre sens du flux de gaz. Cette huile assure en même temps la lubrification et la régulation thermique de la pompe [99]. En cryogénie, elles servent surtout à produire le vide préliminaire nécessaire pour amorcer les pompes à diffusion d'huile ou les pompes turbomoléculaires.

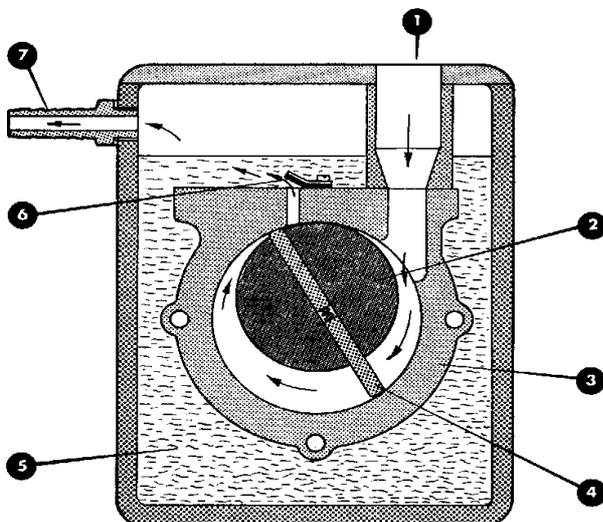


Figure II-7 : Cycle de pompage de la pompe rotative à palettes [99].

- | | | |
|-----------------|---------------|-----------|
| 1 Prise de Vide | 3 Stator | 5 Huile |
| 2 Rotor | 4 Palettes | 6 Soupape |
| | 7 Echappement | |

II.1.4.3. Choix du type de recuit

On a commencé par essayer sur des substrats nus trois types différents de recuit :

- Type 1 : Un recuit sous balayage continu de gaz d'argon pendant le recuit.
- Type 2 : Un recuit sous vide (après la réalisation du vide, les vannes sont fermées, le tube est isolé et le recuit commence).
- Type 3 : Un recuit sous pompage continu de vide pendant le dépôt.

Les résultats obtenus ont révélés que pour les deux premiers l'acier s'oxyde à chaque fois même pour une température basse comme 600 °C (la couleur de l'acier devient sombre, et ça a été confirmé par DRX), au contraire pour le troisième type, on a observé qu'il n'y a pas de contamination, c'est cela qui nous a conduit à choisir ce dernier type de recuit pour tous nos échantillons.

II.1.4.4. Etalonnage du four et cycle thermique

La procédure d'étalonnage du four consiste à donner une température au régulateur et la comparée à la température observée par le deuxième thermocouple qui se situe sous le substrat, qui donne la température réelle de l'échantillon. Il faut mentionner que l'écart, qui est estimé à une valeur proche des 100 °C, entre la température de consigne et la température réelle à l'intérieur du four augmente avec l'accroissement de la température du recuit. Même remarque si on passe du recuit à chambre isolée (recuit type 1 et 2), au recuit à chambre ouverte (type 3).

Après une série d'essais, le cycle thermique suivant (Figure II-8) a été choisi (pour une température T demandée) :

- Un chauffage manuel jusqu'à 150°C (pour limiter la puissance de sortie).
- Une montée avec une vitesse automatique 10°/min jusqu'à T.
- Une montée avec une vitesse automatique 4°/min jusqu'à T + 100°C (température de consigne).
- Un palier de t + 10 min (pour un temps de maintien demandé de t (min)).
- Une descente avec une vitesse de 20°/min.

Il faut mentionner que ce cycle est valable pour les recuits de 600 et 700°C, pour 800 et 900°C on passe le palier à T + 95°C, alors que pour 1000 et 1100°C le palier se trouve à T + 90°C, ceci traduit une différence moins importante entre la température de consigne et la température réelle lorsque la température du recuit augmente. Le refroidissement est plus lent que le programme à cause de l'inertie thermique. Un exemple de la différence entre la température de consigne et la température réelle est donnée sur la Figure II-9 pour une température de recuit recherchée de 600°C.

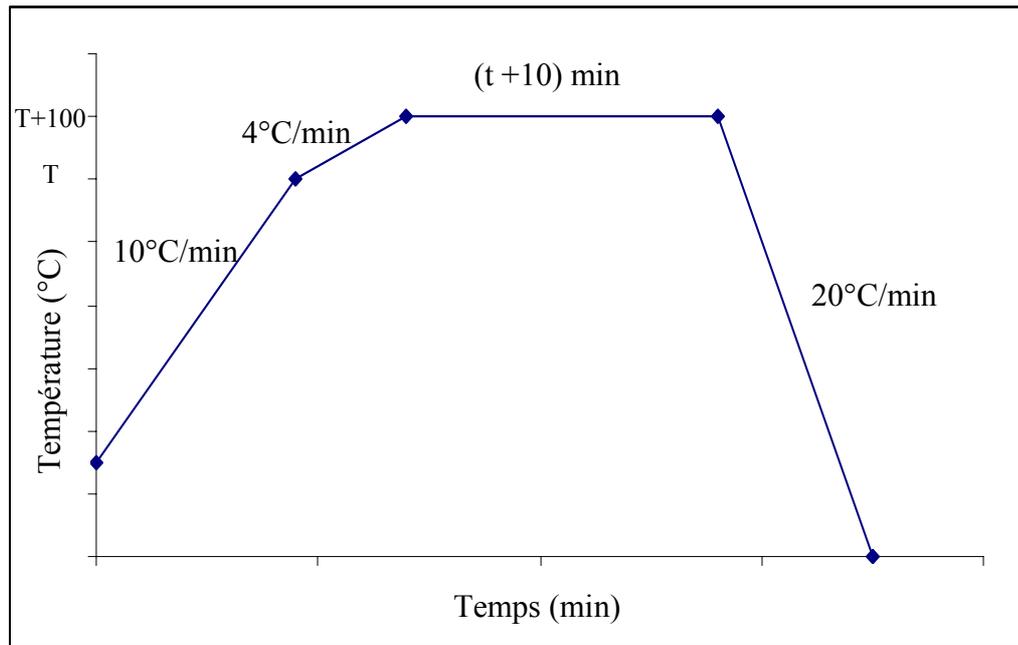


Figure II-8 : Cycle thermique utilisé pour le recuit sous vide des échantillons à une température $T(^{\circ}\text{C})$ pour une durée $t(\text{min})$.

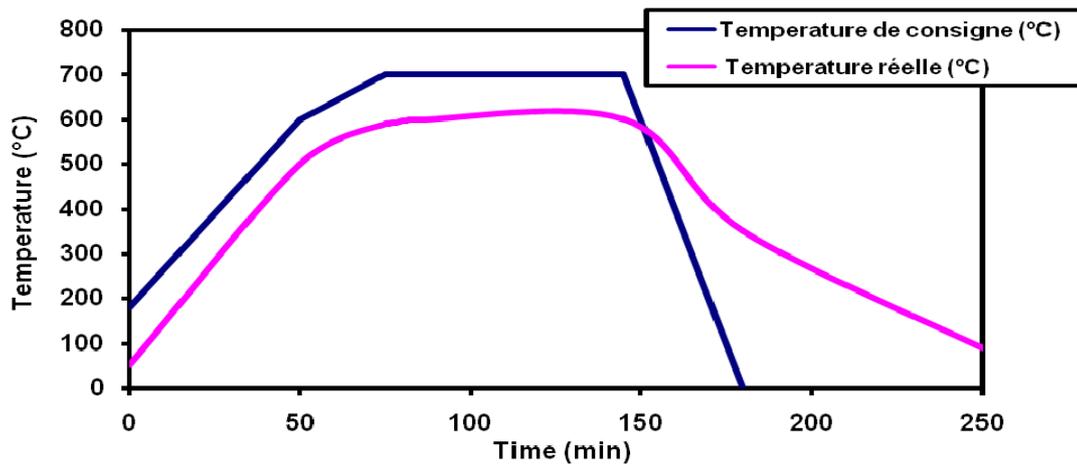


Figure II-9 : Différence entre la température de consigne et la température réelle pour un recuit de 600°C .

II.1.5. Nitruration

Il s'agit dans notre cas d'un traitement de surface sous vide. La couche se forme par diffusion thermochimique d'azote. Le traitement de nitruration a pour objectif, à partir d'une réaction hétérogène de surface, de transférer dans l'alliage métallique solide des atomes d'azote. Bien que ce traitement ne concerne pas que les alliages ferreux, c'est incontestablement pour ceux-ci qu'il est le plus généralement mis en œuvre sur de nombreuses nuances d'acier. En effet, grâce à la formation des phases qui accompagnent le transfert de l'azote dans l'acier, on obtient, à partir de la surface, un gradient de dureté et un gradient de contraintes de compression qui permettent d'améliorer, en particulier, les résistances à l'usure et à la fatigue [87].

La diffusion d'une espèce atomique dans un métal ne peut se faire que s'il existe un gradient de potentiel chimique (ou d'activité) de cette espèce entre la surface et le cœur du matériau. La première phase d'un traitement thermo-chimique conduit donc à enrichir la surface du substrat à traiter en espèce active. Ce processus nécessite de décomposer ou d'activer (par voie thermique ou en plasma) l'atmosphère gazeuse et d'amener les espèces actives en surface, afin qu'elles puissent dans un premier temps y être adsorbées et ensuite diffuser. Pour réduire encore les déformations potentielles et éviter les modifications structurales du substrat, la nécessité de reprendre les traitements thermiques de trempe et revenu, et la formation d'austénite, ces traitements de nitruration ont évolué, ces dernières années, vers des procédés à plus basse température (350 à 590 °C pour les aciers) [86,87,100,101]. Mais il est préférable de réaliser le traitement à une température plus élevée pour obtenir une couche nitrurée plus épaisse [102,103].

Le traitement de nitruration permet de produire des structures dont l'archétype est le suivant [86] :

- Une couche de combinaison composée de nitrures de fer en extrême surface dont l'épaisseur peut aller jusqu'à 30 μm .
- Une couche de diffusion dont l'épaisseur typique est de quelques dixièmes de millimètres, mais qui peut atteindre exceptionnellement des valeurs légèrement supérieures au millimètre, dans laquelle l'azote est en solution interstitielle ou combiné sous forme de nitrures qui peuvent conduire, selon les éléments d'alliage présents dans l'acier, à des durcissements importants.

II.1.5.1. Le système binaire fer-azote

L'examen du diagramme d'équilibre fer-azote, Figure II-10, indique que la limite de solubilité de l'azote dans la phase α -Fe (ferrite) est faible de l'ordre de 0,4% massique d'azote. Au-delà de cette limite il y a formation des phases γ' -Fe₄N et ε -Fe₂₋₃N. Le Tableau II-4 représente les caractéristiques cristallographiques des différentes phases du système Fe-N. La solubilité de l'azote dans la phase γ -Fe est plus élevée, elle s'étend jusqu'à 10,3 % en masse. Le diagramme met en évidence la présence des différentes phases α , ε et γ' , soit trois domaines monophasés :

– une solution solide d'insertion de l'azote dans le fer α appelée « couche de diffusion ». Celle-ci est le siège de mécanisme de diffusion/précipitation en présence en solution de chrome, vanadium, aluminium, titane, etc. Ce mécanisme est à l'origine du durcissement par précipitation de nitrures et de mise en contrainte de compression de la surface des aciers ;

- une phase intermétallique γ' -Fe₄N_{1-x} non-stoechiométrique entre 400 et 680°C (cf. figure II-10), le domaine de composition de cette phase s'étend de 19 à 20,2 % d'azote. Ce nitrure de fer possède une structure CC: un atome d'azote occupe le site octaédrique situé au centre de la maille cubique à faces centrées constituée par les atomes de fer, sa dureté est d'environ 8 GPa.
- une phase intermétallique ϵ -Fe₂N_{1-x} non-stoechiométrique de structure hexagonale compacte dont les sites octaédriques sont occupés par une quantité variable d'atomes d'azote selon la composition du nitrure. Le domaine d'existence de la phase ϵ -Fe_{2,3}N est plus large entre 15 à 33% en masse d'azote, sa limite d'existence correspond à l'apparition du nitrure Fe₂N orthorhombique.

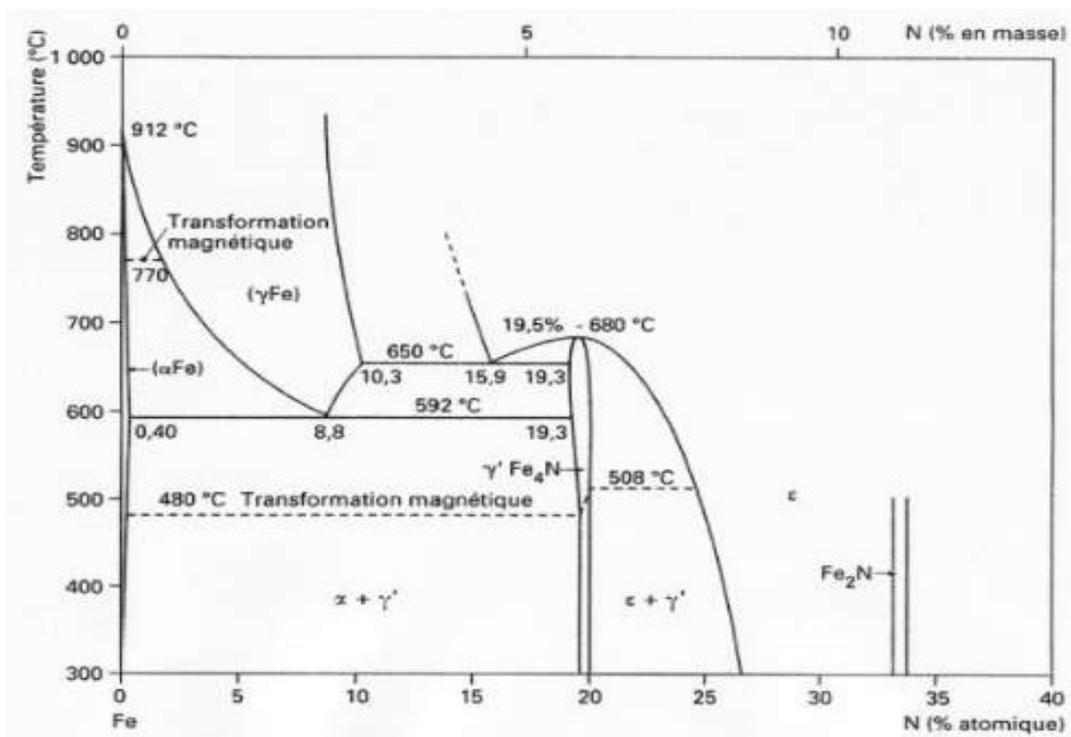


Figure II-10 : Digramme d'équilibre binaire fer-azote

Phase	Composition (en masse %.)	Structure Cristalline	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)
α -Fe	0 à 0,4	Cubique centré	$Im\bar{3}m$	$a=2,866$ pour $X_N=0$ $a=2,866$ pour $X_N=0,4$
γ -Fe	0 à 10,3	Cubique à faces centrées	$Fm\bar{3}m$	$a=3,573 + 0,008 \cdot X_N$
γ' -Fe ₄ N	19,3 à 20	Cubique à faces centrées	$Pm\bar{3}m$	$a=3,789$ pour $X_N=19,3$ $a=3,803$ pour $X_N=20,8$
ϵ -Fe _{2,3} N	15 à 33	Hexagonale compacte	$P6_3/mmc$	$a=2,7$ $c=4,371$

Tableau II-4 : Structures cristallines et paramètres de maille des formes allotropiques du système Fe-N [33,104]

Outre les données thermodynamiques, la formation des différentes phases est aussi régie par les activités superficielles en azote, donc liée à la température, au procédé utilisé (gazeux ou plasma), à la composition du gaz. Le Tableau II-5 résume les différents cas de figures possibles en nitruration pour deux types de substrats en acier, acier au carbone et acier inoxydable [100].

Substrat	Solubilité de N	Nitrides possibles	CC + CD + précipitation	CC+ CD	CD+ précipitation	CD seule
Acier C		ϵ : Fe_{2-3}N γ' : Fe_4N CrN, Avec éléments d'alliage	Oui	Oui	Oui	Oui
Aciers inox.	Faible dans α , Modérée dans γ		Oui : mais dégradation de la tenue en corrosion	Oui	Sans intérêt	Oui

Table II-5 : Différentes configurations possibles en nitruration pour des substrats en acier (CC : couche de combinaison- nitrides, CD : couche de diffusion) [86].

La figure II-11 illustre la relation entre la courbe de concentration-pénétration de l'azote et le diagramme d'équilibre à la température de 640°C (la température à laquelle les échantillons ont été nitrurés dans notre cas); pendant le traitement les phases ϵ , γ' , γ et α (enrichie en azote) se forment du plus riche au moins riche en azote, mais en refroidissement lent, la phase γ qui n'est pas stable à température ambiante, en dépassant l'eutectoïde, se transforme en $\gamma'+\alpha$.

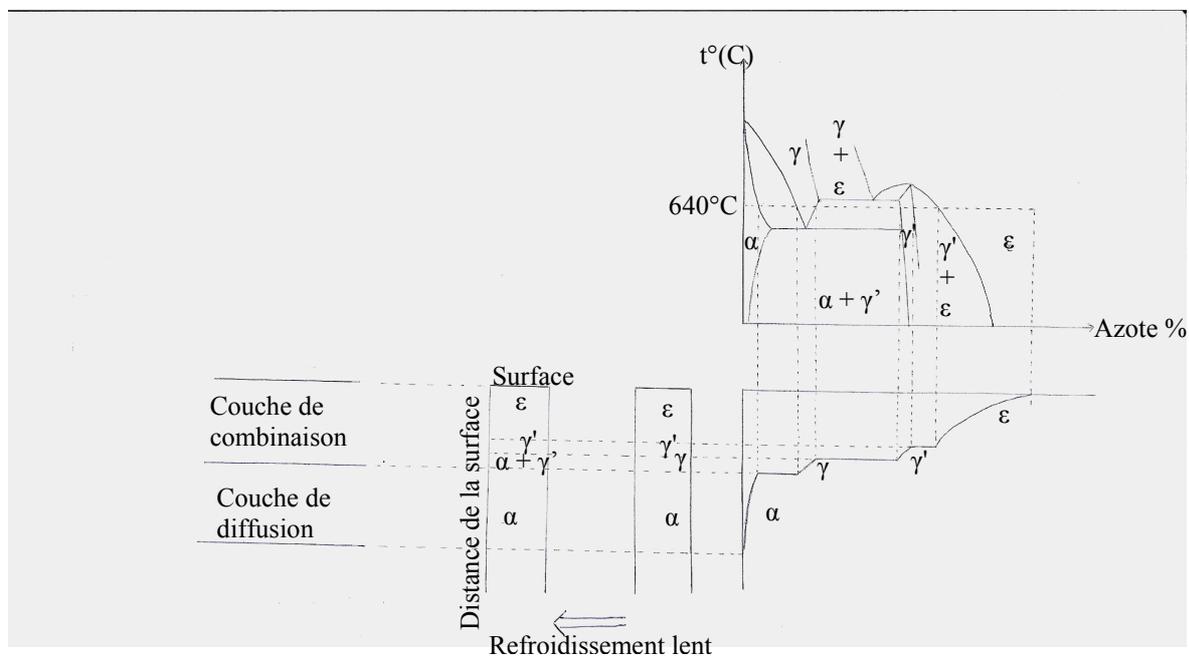


Figure II-11 : Relation entre le diagramme d'équilibre Fe-N et la courbe concentration-pénétration à 640°C.

II.1.5.2. Le système ternaire fer-azote-carbone

La présence du carbone (contenu dans l'acier) favorise la formation du nitrure ϵ dont le domaine d'existence est étendu, ce phénomène est utilisé pour favoriser l'obtention de la phase ϵ par l'addition d'un élément carboné dans le milieu nitrurant. L'étude du diagramme ternaire permet de faire les constatations suivantes [87] :

- Le carbone est très peu soluble dans le nitrure γ' , sa solubilité maximale est inférieure à 0,2 % en masse ; Le nitrure ϵ quant à lui peut dissoudre jusqu'à 3,7 % en masse de carbone, on a alors une phase de composition $\text{Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$ parfois appelée carbonitrure ϵ . On utilise parfois l'appellation ϵ' pour la forme la plus riche en azote ou azote et carbone.
- L'azote est très peu soluble dans le carbure de fer.
- Une phase de nitrure peut apparaître conformément au diagramme d'équilibre, elle est souvent notée $\theta\text{-Fe}_3\text{N}$.

La figure II-12 montre, d'après la mesure de la concentration en carbone à travers la couche de combinaison et dans la zone de diffusion d'un acier 2C45, le rôle de l'apport du carbone de l'acier pour nourrir la couche de combinaison. Il peut donc y avoir nitrocarburation sans qu'il ait nécessairement apport de carbone dans le milieu nitrurant.

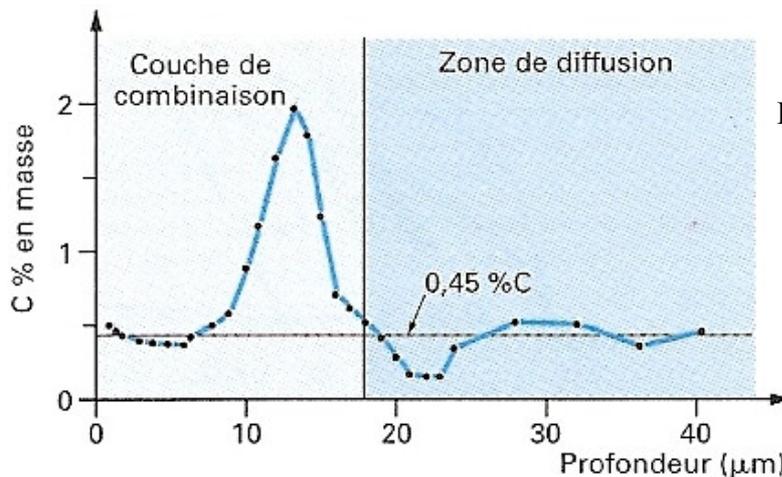


Figure II-12: Concentration en carbone dans la couche de combinaison d'un acier 2C45 (norme NF EN 10083-1, NFA 35552) [100].

II.1.5.3. Le réacteur utilisé pour le traitement de nitruration

Pour essayer de former des films de nitrures et/ou carbonitrures de zirconium, le dépôt de zirconium doit être réalisé sur un substrat riche en azote. On avait une seule alternative qui était de nitrurer la nuance d'acier utilisé dans cette étude (l'acier C100 est pauvre en azote) puisqu'il n'y a pas une nuance d'acier qui soit très riche en azote. L'enrichissement en azote a été accompli par traitement thermochimique dans un réacteur habituellement utilisé pour les dépôts par procédé PECVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Le réacteur (Figure II-13) est composé d'un cylindre en quartz (diamètre extérieur 265 mm, épaisseur 5 mm, hauteur

130 mm) positionné au dessus d'une enceinte en acier inoxydable (diamètre intérieur 255 mm, hauteur 200 mm). Le cylindre est entouré d'un applicateur micro-onde (diamètre 580 mm) de marque MES ©, optimiser pour obtenir un bon couplage entre les micro-ondes et le plasma à travers le tube en quartz. A partir de ce mode unique de propagation, l'apparition de nombreux modes à l'intérieur du quartz entraîne la création d'un plasma le plus homogène possible dans l'ensemble du volume du quartz. L'applicateur est refroidi par circulation d'eau. Le porte substrats se trouve en bas de l'enceinte en acier, il est constitué d'une plaque d'inconel de 110 mm de diamètre, il est chauffé à l'aide d'une résistance qui permet d'atteindre une température de consigne de 780°C [105,106], il peut porter jusqu'à quatre échantillons de diamètre 25 mm à la fois. La chambre du réacteur est reliée à un système VARIAN qui est composé d'une pompe turbomoléculaire de marque Turbo-V 700 ICE Macro Torr couplée à une pompe primaire à palettes SD700. Ce système permet d'atteindre un vide résiduel de 10^{-5} Pa. Pour créer le plasma on utilise un système d'excitation micro-onde, l'énergie micro-onde est délivrée par un générateur SAIREM 2000W, la fréquence d'excitation utilisée est 2,45 GHz. Les micro-ondes se propagent dans un guide rectangulaire standard WR 34. Un générateur radiofréquence ENI OEM-12A (1200W-1000V) permet de créer une polarisation au niveau de l'électrode porte-substrat, la fréquence utilisée ici est de 13,56 MHz.

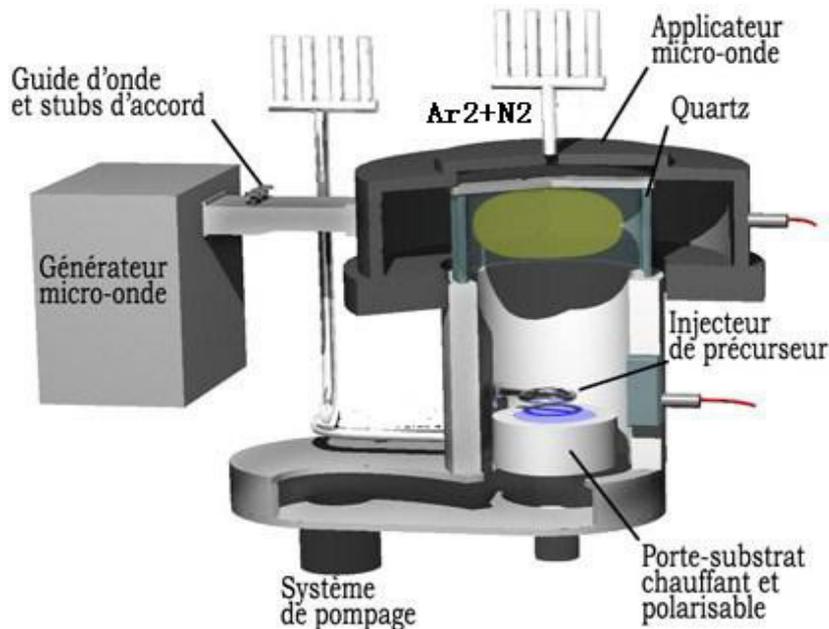


Figure II-13 : Réacteur utilisé pour le traitement de nitruration [106].

II.1.5.4. Protocole du traitement

- Nettoyage des substrats : éthanol puis acétone dans un bain à ultrasons et prise de masse.
- Mise en place des échantillons sur le porte-substrat, on met quatre échantillons de diamètre 25 mm pour chaque manipulation.

- Pompage turbo-moléculaire pour atteindre une pression résiduelle de 2,5 Pa (20 Ktr/min).
- Introduction d'un mélange de gaz constitué de 135 sccm argon + 15 sccm H₂ (le rôle de l'hydrogène est d'obtenir une atmosphère réductrice pour éviter les réactions d'oxydation).
- Chauffage du porte-substrat jusqu'à une température de consigne de 750°C.
- Excitation des gaz et création du plasma par les micro-ondes (1200 W), polarisation des substrats (-50 V) par les radiofréquences et décapage des substrats par les ions d'argon du plasma pendant 10 min.
- Coupure de la puissance micro-onde et radiofréquence, fermeture de la vanne d'alimentation en gaz.
- Introduction d'un mélange de gaz constitué de 135 sccm N₂ + 15 sccm H₂.
- Création du plasma micro-onde puis radiofréquence et début de la nitruration pour 90 minutes (la nitruration commence après le décapage, les deux opérations s'effectuent au palier de température de 750°C).
- Coupure de la puissance micro-onde et radiofréquence.
- Chauffage coupé mais balayage gazeux (N₂+H₂) maintenu quelques minutes jusqu'à ce que la température des substrats descende au-dessous de 400°C (pour éviter l'oxydation).
- Fermeture de la vanne d'alimentation en gaz (fin de la nitruration),
- Refroidissement sous pompage continu.
- Remise à l'air après refroidissement complet.

Les conditions de nitruration sont regroupées dans le Tableau II-6, ces paramètres sont choisis sur la base d'études précédentes [107,108] réalisées sur le même réacteur.

Le cycle thermique pour la nitruration est le suivant (figure II-14) :

- Une montée en température avec une vitesse 50°/min jusqu'à 700°C.
- Une montée en température avec une vitesse 20° jusqu'à 750°C.
- Un palier de 120 min.
- Une descente en température avec une vitesse de 50°/min.

Débit du plasma (sccm)	N ₂ :135, H ₂ :15
Pression (Pa)	3,5 (20 Ktr/min)
Température de consigne (°C)	750
Température réelle (°C)	640
Puissance Micro-onde (W)	1400
Polarisation (V)	- 50
Temps (min)	90

Tableau II-6 : Conditions de nitrurations.

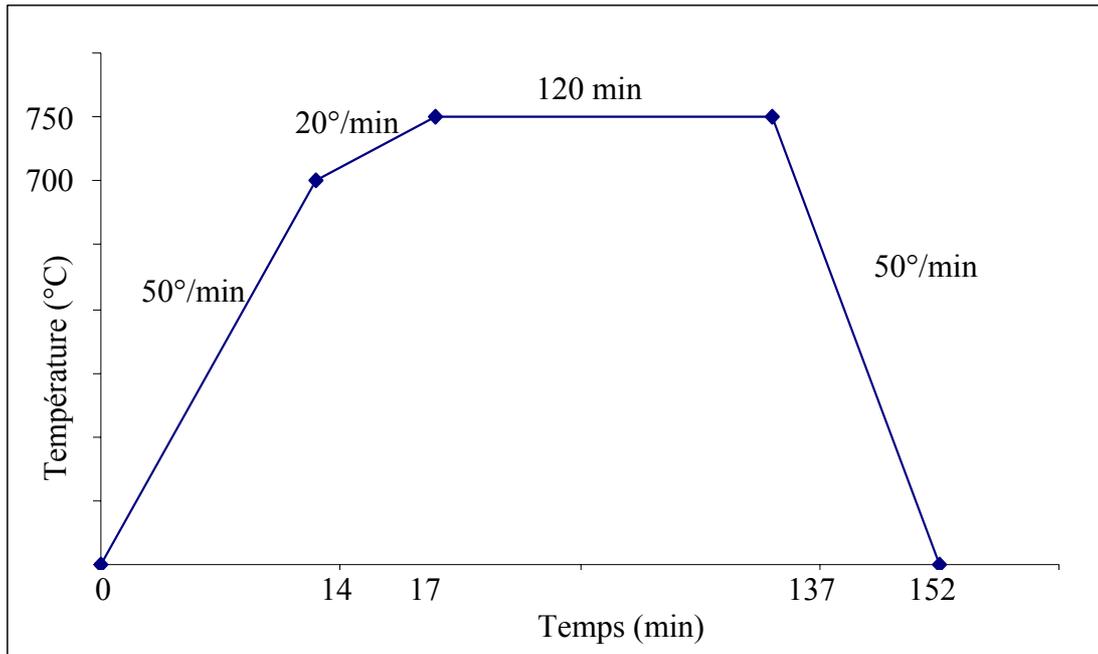


Figure II-14 : Cycle thermique utilisé pour la nitruration

II.1.6. Procédé utilisé pour l'élaboration des dépôts de zirconium

Dans cette section le dispositif expérimental utilisé pour le dépôt des couches minces de zirconium est présenté, après une courte description du principe de la pulvérisation cathodique magnétron.

II.1.6.1. La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique affiliée des nombreux procédés de la famille des dépôts physique en phase vapeur (PVD), elle-même regroupe une série de sous-techniques. Elle consiste à créer à une basse pression, un plasma (des espèces excitées) sous l'action d'une décharge électrique, en utilisant un gaz neutre (souvent de l'argon) pour éviter son interaction avec le substrat ou la cible. Un gaz réactif (azote) peut être introduit également dans l'enceinte de dépôt pour produire par exemple des couches de nitrure et on parle ici de pulvérisation réactive. La cible du matériau à déposer, est soumise à une polarisation négative (la cathode) pour attirer les ions du plasma, qui ainsi la bombardent, et les espèces éjectées par transfert de quantité de mouvement viennent se déposer sur le substrat à revêtir. L'ionisation du plasma est maintenue par les collisions entre les électrons libres et les atomes d'argon.

Pour le dépôt de matériaux isolants, les charges positives s'accumulent sur la cathode, faisant chuter la tension effective appliquée et provoquant l'arrêt de la pulvérisation. Cela peut être évité par l'utilisation de la pulvérisation R. F. (RF Sputtering) dans laquelle le signe de la polarisation anode-cathode change à haute vitesse par l'application d'une tension radiofréquence

particulière généralement de 13,56 MHz (pour ne pas perturber les communications). Les ions, étant plus lourds que les électrons, ils deviennent suffisamment immobiles afin de négliger le bombardement ionique des électrodes. Les électrons, plus légers, sont précipités sur la cible durant la demi-période positive du signal, ce qui provoque l'apparition d'un potentiel négatif à sa surface, appelé potentiel d'autopolarisation. Grâce à l'établissement de ce potentiel, les ions vont être accélérés en permanence sur la cible [109].

La caractéristique la plus intéressante du procédé de dépôt par pulvérisation est son universalité. Comme le matériau à déposer passe en phase vapeur, il peut être déposé pratiquement tous les matériaux inorganiques. Le rendement de pulvérisation dépend du matériau bombardé : plus la chaleur de sublimation des atomes de la cible sera faible plus le rendement de pulvérisation sera élevé. Les paramètres qui affectent, le plus, le dépôt de couches minces par pulvérisation sont : La pression, la composition des gaz résiduels, la pression de travail dans l'enceinte, l'énergie des ions qui dépend directement de la tension de polarisation du porte-substrats et la puissance appliquée sur la cible.

II.1.6.2. La pulvérisation magnétron

Dans le cas d'une décharge diode DC ou RF, des ions argon qui forment une partie du plasma, viennent frapper la surface de la cible et arrachent de la matière. Les adatoms expulsés se déposent sur le porte-échantillon. Sous l'action d'un champ magnétique créé par l'ajout d'aimants permanents derrière la cathode, la trajectoire des électrons est hélicoïdale, ces derniers ionisent plus facilement les atomes d'argon, Figure II-15. Le bombardement n'est donc pas homogène sur l'ensemble de la cible et l'érosion préférentielle de celle-ci reflète directement ce phénomène, faisant apparaître une zone plus « creusée » à l'endroit où les deux champs sont perpendiculaires. Les aimants concentrent le flux d'ions aux alentours de la cible et permet de travailler à une plus basse pression ce qui a un impact positif en augmentant la vitesse de dépôt, la densité des films et par la diminution des risques de contamination en limitant les processus d'oxydation assistés par flux électronique en présence d'oxygène résiduel éventuel. La pulvérisation magnétron permet aussi de réduire le bombardement électronique du substrat ce qui permet d'éviter un échauffement du substrat, les électrons étant confinés près de la cible [110]. Le très grand succès de cette technique dans le milieu industriel est dû à la reproductibilité et l'uniformité des dépôts.

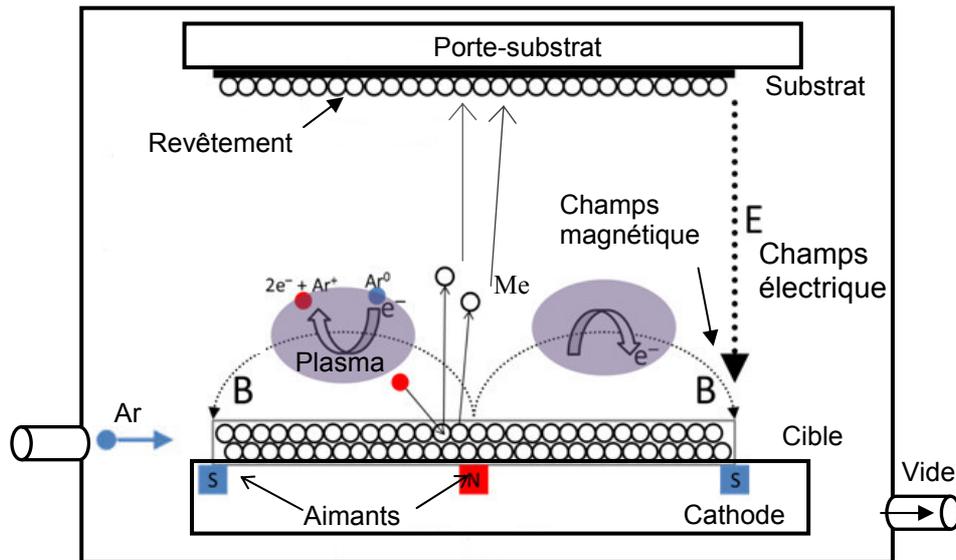


Figure II-15 : Principe de la pulvérisation cathodique.

II.1.6.3. Bâti de pulvérisation dual magnétron R.F

Le dispositif expérimental utilisé pour le développement des revêtements PVD est un dual magnétron RF modèle NORDIKO type 3500-13,56 MHz, Figure II-16. Les dépôts ont été effectués au LaBoMaP du CER Arts et Métiers ParisTech de Cluny. Il est composé de trois parties principales :

- Un système de pompage connecté à la chambre de dépôt composé de deux pompes : une primaire à palettes permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 1,3 Pa et l'autre pompe secondaire cryogénique qui assure un vide secondaire poussé, qui peut atteindre 2.10^{-5} Pa.
- Une enceinte de dépôt, où figurent deux porte-cibles, Figure II-17. Le porte-substrat est vertical, rotatif (vitesse de 0 à 30 tr/mn) et polarisable en DC. Les caches sont pilotés par un automate SIEMENS qui permet de programmer leur ouverture et leur fermeture.
- Un système de commande qui permet l'amorçage ou l'arrêt du pompage, l'introduction des gaz, la régénération périodique de la pompe cryogénique, la lecture de la pression dans l'enceinte.

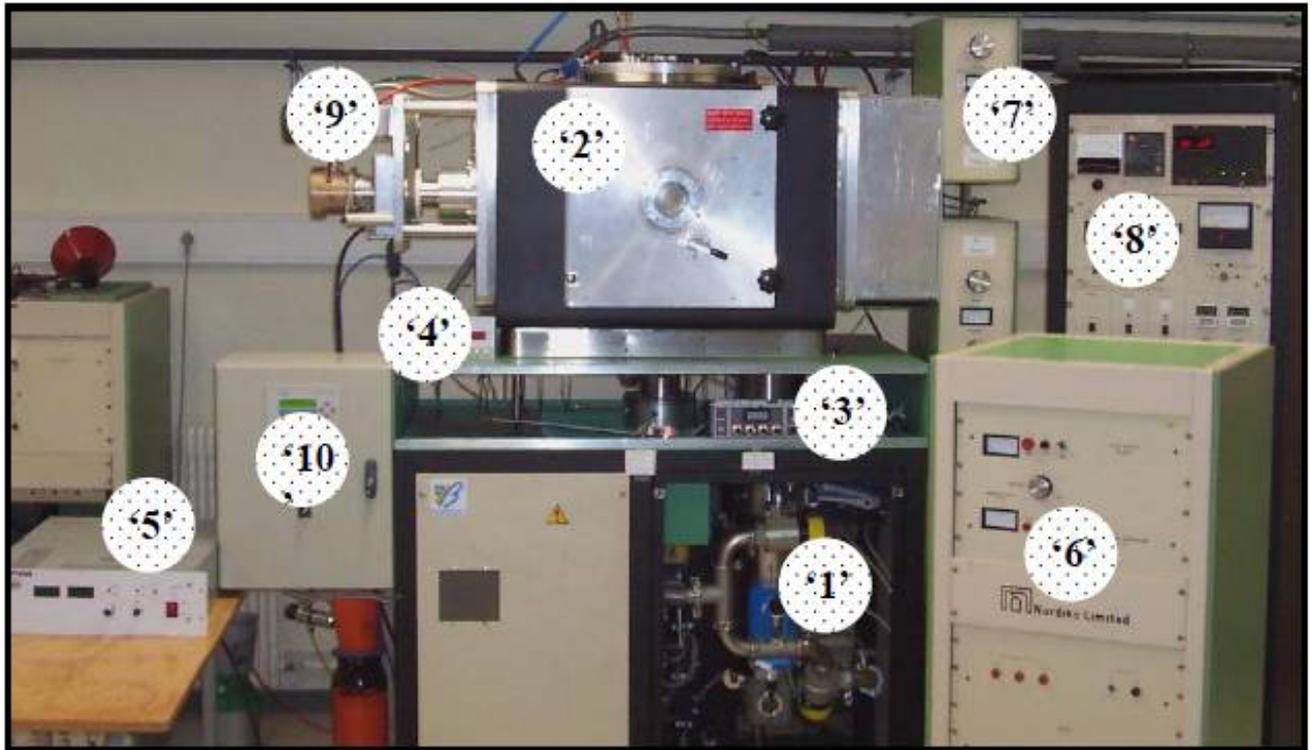


Figure II-16: Bâti de pulvérisation magnétron : '1' système de pompage, '2' enceinte de dépôt, '3' débitmètres massiques, '4' lecteur de pression, '5' alimentation DC, '6' générateur RF 13,56 MHz, '7' adaptateur d'impédance, '8' cadran de contrôle, '9' moteur de rotation du porte-substrats (PS), '10' automate

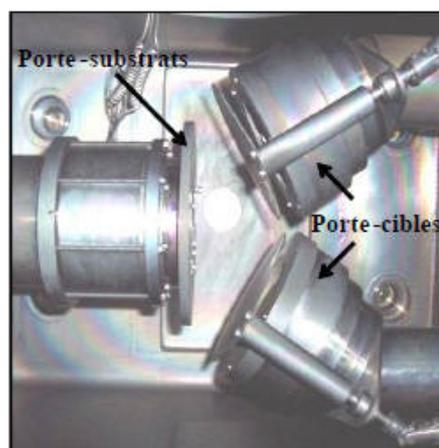


Figure II-17 : Le porte-substrat et les deux porte-cibles.

II.1.6.4. Nettoyage ionique

Après le nettoyage chimique (Section II.1.3.2.), les substrats sont nettoyés ioniquement *in-situ* pendant 10 minutes, par bombardement d'ions d'argon sous une pression de 1 Pa, une tension DC de 1000 V et un courant de 100 mA. Ce nettoyage permet d'éliminer les couches d'oxydes et de contamination organique éventuelle résultantes du nettoyage chimique, mais aussi l'activation de la surface des substrats (les sites de germination). Le substrat est placé au niveau de la cathode, dans le but d'attirer les ions positifs Ar^+ du plasma créé dans l'espace inter-électrodes.

II.1.6.5. Nettoyage de la cible et début de l'opération de dépôt

Le nettoyage de la cible par bombardement ionique (argon), permet d'enlever les oxydes formés lors de l'ouverture de l'enceinte, ainsi que les couches de nitrures formées lors de dépôts précédents. Une fois cette étape réalisée, on peut ouvrir les caches, ajuster les paramètres de dépôt afin que celui-ci commence. Les revêtements à base de Zr ont été développés lors de deux campagnes successives (selon la nature du substrat : acier brut et acier nitruré). La cible utilisée a une grande pureté (99,98 % de Zr), son diamètre est de 10,16 mm et elle est placée à une distance de 100 mm par rapport au porte-substrats, Tableau II-7:

	Zr/C100	Zr/C100 nitruré
Pression de travail (μbar)	3	5
Température du substrat ($^{\circ}\text{C}$)	200	200
Temps de dépôt (min)	250	180
Épaisseur de la couche (μm)	3,5	3
Tension de la cible (V)	- 900	- 900
Distance cible/substrats (mm)	100	100
Taux de déposition (nm/min)	15,20	16,67
Gaz	argon	argon

Tableau II-7: Conditions de dépôt de zirconium sur acier et acier nitruré.

II.2. Techniques de caractérisation

II.2.1. Diffraction des rayons X

La reconnaissance des phases présentes dans les échantillons et le suivi de la formation et/ou la transformation de ces phases lors des divers recuits thermiques a été établie par diffraction des rayons X (DRX). Le principe de cette technique est basé sur la diffraction d'un faisceau de rayons X, d'une seule longueur d'onde, par un matériau (poudre, monocristallin ou polycristallin). Il n'y a diffraction que si les atomes de ce matériau sont ordonnés. Une partie du faisceau incident est réémise par les atomes du matériau sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Si les rayons renvoyés sont en phase, le rayonnement X diffusé sera perceptible sous forme d'un faisceau diffracté dans un angle et une intensité bien déterminés selon la structure cristalline du matériau et la nature des atomes. Cette technique permet entre autres, d'estimer la taille des grains (en mesurant la largeur des pics à mi-hauteur), la texture ainsi que le paramètre de maille (cf. Chapitres IV et V).

L'analyse de la structure cristalline des échantillons par diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatisé de marque SIEMENS D5000 *Bruker* de l'ENSIL de Limoges en configuration Bragg-Brentano (mode θ - 2θ), Figure II-18. La source et le détecteur se déplacent l'un vers l'autre, en tournant simultanément par rapport à la surface de l'échantillon avec le même angle. La source de rayons X est une anticathode de cuivre ($\lambda K\alpha(\text{Cu}) = 1,5406 \text{ \AA}$) avec un monochromateur arrière en graphite travaillant sous une tension de 35 kV.

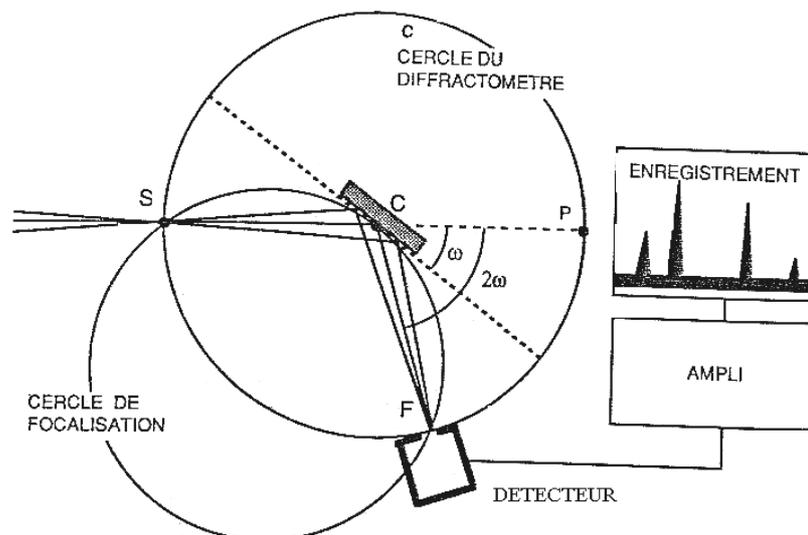


Figure II-18: Schéma d'un diffractomètre opérant avec la géométrie Bragg-Brentano.

Les analyses ont été réalisées dans l'intervalle des angles (2θ) de 20 à 120°, le pas angulaire de comptage (2θ) était de 0,005° avec un temps d'une seconde pour chaque pas, pour

un temps d'acquisition total de 5h33min pour chaque spectre. Tous les échantillons sont analysés avec le même programme pour faciliter la comparaison entre eux.

II.2.2. Observation microstructurale par microscopie

II.2.2.1. Microscope optique

L'évolution de la microstructure des films minces et des substrats a été suivie avec un microscope métallographique NEOPHOT 32 de Carl Zeiss de l'ENSIL de Limoges. Il est équipé d'une table inversée de sorte que la surface d'échantillon à observer est placée au dessus du microscope. Il est également équipé d'un logiciel pour permettre la représentation des images sur ordinateur. La microstructure des substrats ne peut être révélée qu'après attaque chimique préalable avec le Nital 3% pendant 3 secondes.

II.2.2.2 Microscope électronique à balayage

Cette technique est basée sur l'utilisation d'un faisceau fin d'électrons primaires qui balaye séquentiellement la zone observée de la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'échantillon conduit à l'émission de diverses particules telles que les électrons secondaires de faible énergie provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon et les électrons rétrodiffusés du faisceau incident avec les noyaux d'atomes des échantillons. Un détecteur convertit les chocs des électrons réémis en signal électrique d'une façon synchrone avec le balayage du faisceau, et qui est transformé en signal visuel. Le contraste de l'image récoltée à partir des électrons secondaires est surtout donné par le relief de l'échantillon mais on peut également observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéros atomiques. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne qu'en électrons secondaires. Ce mode est surtout utilisé pour détecter le contraste chimique. Les atomes légers renvoient moins d'électrons que les électrons plus lourds ce qui signifie qu'ils apparaîtront moins brillants.

Pour l'imagerie des surfaces et des coupes transversales des films et pour la mesure des épaisseurs, nous avons utilisé un Microscope Electronique à Balayage de type PHILIPS XL30 du laboratoire SPCTS de l'université de Limoges, qui travail avec une tension d'accélération qui peut aller jusqu'à 30 kV, ce qui permet d'obtenir un grossissement jusqu'à 100000 fois. Il est équipé pour l'imagerie d'un détecteur d'électrons secondaires pour observer la topographie des échantillons et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés pour l'analyse du contraste chimique.

Pour les observations à haute résolution, un autre Microscope électronique à balayage à effet de champ MEB-FEG (Field Emission Gun) a été employé. Ce microscope travail avec un canon à émission de champ qui produit des électrons par émission à froid, où la cathode est une pointe

métallique soumise à un champ électrique intense, ce qui diminue le faisceau électronique (spot) et augmente sa brillance. Les électrons sont arrachés par effet tunnel et la variation du courant résultant en fonction de la position de la pointe permet de tracer l'image des atomes de la surface. Le MEB-FEG utilisé dans notre étude est de marque SUPRA 40 de Carl Zeiss du CITRA de Limoges (avec un grossissement qui peut aller jusqu'à 500000 fois), Figure II-19.

Pour les échantillons enrobés, il faut procéder à la métallisation par un dépôt d'une faible couche de platine (quelques nm) afin de les rendre conducteurs, afin d'éviter le cumule de charges qui déforme le faisceau d'électrons.



Figure II-19 : Microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) SUPRA 40.

II.2.3. Mesures de la rugosité

La rugosité des surfaces des échantillons a été mesurée par un rugosimètre de type DEKTAK IIA de l'ENSIL, composé d'un capteur électromécanique. En déplaçant une pointe en diamant sur la surface de l'échantillon, les variations de hauteur de la surface sont traduites par le déplacement vertical de la pointe, Figure II-20.

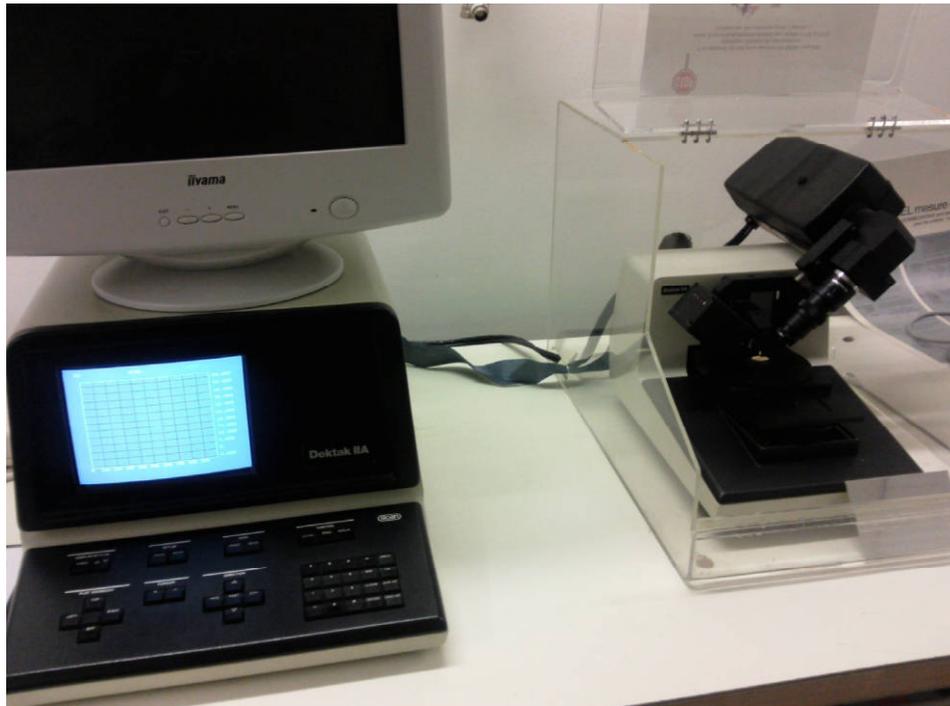


Figure II-20 : Le rugosimètre Daktak IIA.

II.2.4. Analyse de composition par Spectroscopie à Décharge Luminescente SDL

La spectroscopie à décharge lumineuse (en anglais Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy "GDOES") est une technique d'analyse qualitative et quantitative rapide et fiable. Elle permet de voir les profils de concentrations élémentaires en fonction de la profondeur. Elle fait partie des rares techniques à être susceptibles d'analyser les éléments légers dans les solides (H, N,...) [111]. La SDL est facile à mettre en œuvre, c'est pourquoi elle a connue un essor important ces dernières années, notamment dans les domaines de l'automobile, de la métallurgie, de l'énergie ou de l'armement. L'intérêt pour cette technique s'est encore renforcé depuis le développement des sources à radiofréquence qui permettent d'étudier des matériaux non conducteurs [111,112].

II.2.4.1. Principe

Le principe de la SDL est basé sur un ensemble anode-cathode placé sous une pression réduite de gaz rare (de l'argon le plus souvent) qui va être ionisé sous l'effet d'un champ électrique et former ainsi un plasma. L'échantillon tient le rôle de la cathode et une lampe (un tube à décharge "type diode" de géométrie particulière) mise au point par W. Grimm tient le rôle de l'anode. Par l'application d'une tension continue entre l'anode et la cathode (500 à 1000 V en analyse de surface), les électrons sont libérés de la surface de l'échantillon et accélérés vers l'anode en gagnant de l'énergie cinétique, Figure II-21. Par des collisions inélastiques, les électrons transfèrent leur énergie cinétique aux atomes d'argon, ce qui conduit à leurs

dissociations en ions d'argon et autres électrons. Cet effet d'avalanche déclenche une augmentation de la densité du porteur de charge (plasma). Les ions d'argon sont attirés vers la cathode par le potentiel négatif et viennent bombarder la surface de l'échantillon (pulvérisation cathodique) conduisant à une érosion régulière de la surface. Les atomes arrachés de la surface de l'échantillon sont projetés dans le plasma où ils entrent en collision avec des électrons à haute énergie, ce qui conduit à leur excitation. Leur retour à l'état stable (désexcitation) conduit à l'émission de photons dont les longueurs d'onde sont caractéristiques des atomes d'origine. Les photons collectés permettent ainsi de remonter à la composition chimique de l'échantillon.

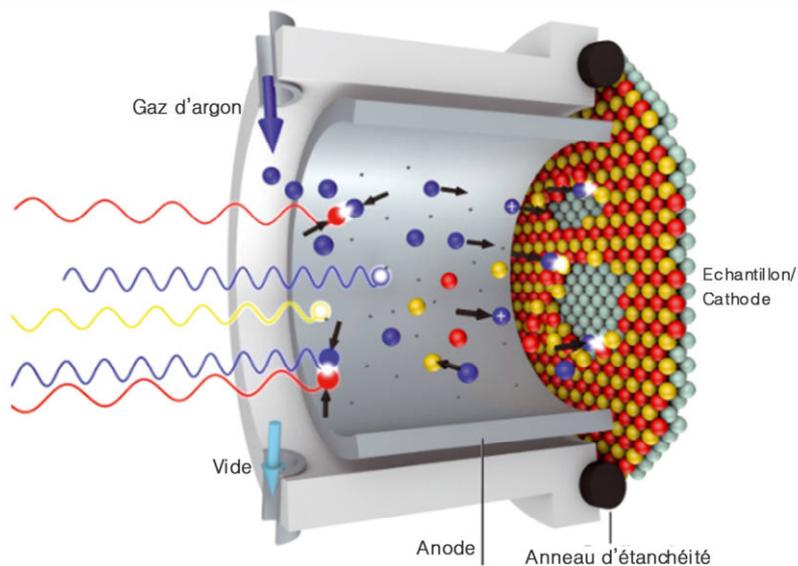


Figure II-21 : Principe de formation de la décharge lumineuse [113].

Un polychromateur disperse la lumière en ses composants spectraux et la détection de la lumière s'effectue via des photomultiplicateurs placés derrière les fentes de sortie, Figure II-22. Les composants sont enregistrés par le système de détection et leurs intensités sont proportionnelles à la concentration de l'élément correspondant dans le plasma. La composition du plasma et son émission sont, à chaque instant, représentatifs de la couche érodée. Les paramètres de lampe étant fixes, la vitesse d'érosion est constante dans un matériau homogène. Dans une décharge continue l'entretien du phénomène est dû essentiellement aux mécanismes suivants [112]:

- Les électrons accélérés par le champ excitent et ionisent le gaz par chocs directs (échange d'énergie cinétique);
- Les ions positifs frappent la cathode et provoquent l'émission d'électrons secondaires;
- L'excitation et l'ionisation du gaz peuvent être également produites par des chocs cumulatifs et de seconde espèce (échange d'énergie d'excitation).

L'appareil utilisé lors de cette étude est un GD-Profilier, de la marque HORIBA Jobin Yvon. Les conditions de source utilisées sont 20 W (puissance réelle) et 650 Pa (pression) pour tous les échantillons. Le gaz rare utilisé est l'argon pur à 99,99 %. Un temps de pré-intégration de 10 secondes est nécessaire avant que l'appareil soit opérationnel et 10 secondes de balayage supplémentaires avant de commencer les mesures permettent d'enlever les couches superficielles de contamination. A cause d'un problème d'étalonnage, les analyses de composition sont seulement qualitatives, une difficulté récurrente est le manque de matériau de référence certifié pour les éléments légers [111].

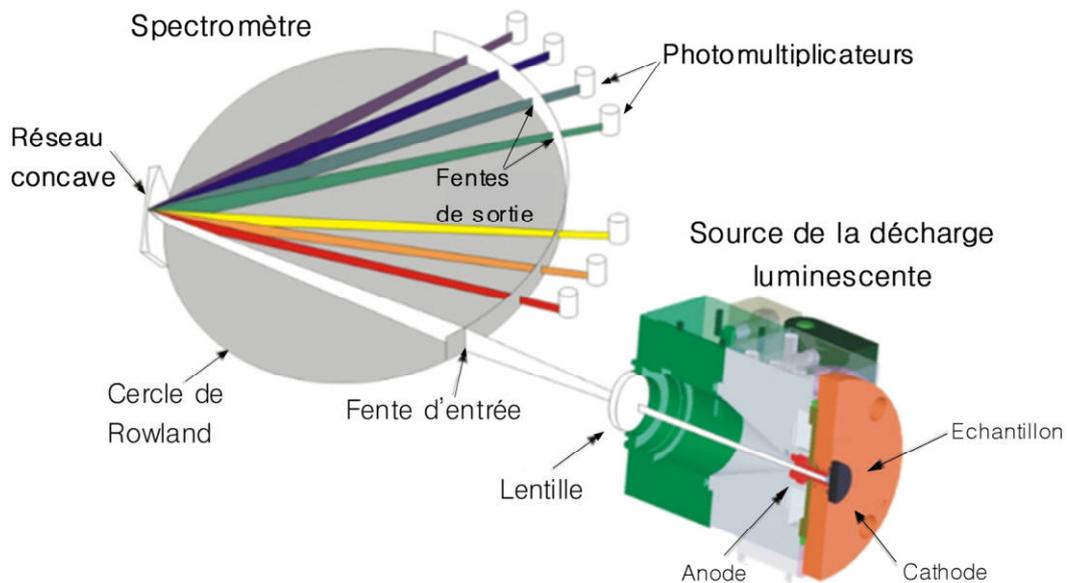


Figure II-22 : Schéma représentatif du principe du fonctionnement de la SDL [113].

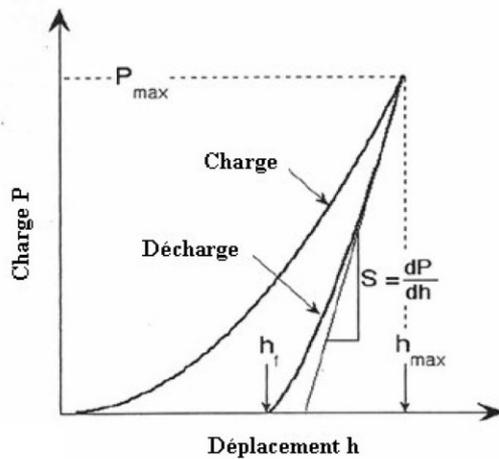
II.2.5. Mesure des propriétés mécaniques

II.2.5.1. Dureté

Les essais de dureté sont réalisés à l'aide d'un duromètre de marque SHIMADZU de l'ENSIL de Limoges, on observe l'empreinte laissée par la pénétration d'un indenteur de forme pyramidale à base carré en diamant (Vickers). La dureté est calculée par le rapport de la force appliquée sur la surface de l'empreinte.

II.2.5.2. Nanoindentation

Différemment de l'indentation conventionnelle qui s'intéresse à l'empreinte résiduelle laissée par l'indenteur, la nanodureté analyse la courbe de charge pénétration. L'indenteur s'enfonce et se retire de la surface d'un matériau avec une charge maximale prédéfinie et avec une vitesse constante, cela permet de tracer la courbe de charge-décharge, Figure II-23. Cette courbe permet de déterminer certaines valeurs qui sont utilisés pour le calcul de la nanodureté et du module de Young du matériau.



P_{\max} : Charge maximale appliquée

H_{\max} : Profondeur maximale d'indentation.

H_f : Profondeur finale de l'empreinte résiduelle, après décharge.

S: Raideur de contact déterminée par la pente de la partie supérieure de la courbe de décharge.

Figure II-23 : Courbe charge-décharge typique d'un essai de nanoindentation

La nanodureté H est le rapport entre la charge maximale appliquée et l'aire du contact projetée sous charge (A): $H = P_{\max}/A$

La relation suivante est utilisée pour calculer le module de Young :

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

E et ν sont le module de Young et le coefficient de poisson de l'échantillon. E_i et ν_i sont ceux de l'indenteur (pour le diamant; $E_i = 1141 \text{ GPa}$ et. $\nu_i = 0,07$).

Le module de Young réduit E_r est calculé par la relation suivante [114,115] :

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

S : la raideur de contact, A : l'aire de contact projetée, β une constante qui dépend de la géométrie de l'indenteur (1,0134 pour un indenteur de type Berkovitch).

L'aire de contact projetée est une fonction de la profondeur de contact h_c mesurée par l'appareil de nanoindentation. Dans le cas d'une pointe de type Berkovich [114,115]:

$$A = 24,56 \cdot h_c^2 + C_1 \cdot h_c^1 + C_2 \cdot h_c^{1/2} + \dots + C_8 \cdot h_c^{1/128}$$

Où les termes $C_1 \dots C_8$ sont des termes correctifs employés en raison de l'usure de la pointe. Ils sont déterminés après l'opération de calibration de l'appareil.

La profondeur de contact est calculée par l'équation suivante:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad \text{avec } \varepsilon = 0,75 \text{ pour un indenteur de type Berkovitch.}$$

Une procédure de calibration et de vérification est toujours nécessaire. Elle consiste dans un premier temps à effectuer cinq empreintes sur un monocristal d'aluminium afin de vérifier la position de la pointe en x et y , le centre de l'empreinte devrait être parfaitement aligné avec le pointeur de la caméra. Ensuite, une série de seize empreintes est programmée sur un échantillon

de silice vitreuse dont le module d'Young et la dureté sont parfaitement connus (respectivement 72 GPa et 9,8 GPa). En cas d'écart avec ces valeurs, les coefficients de calcul dans la formule de l'aire de contact sont ajustés et ensuite appliqués à la série d'échantillons testés.

Les propriétés mécaniques (dureté H et module de Young E) de nos échantillons ont été mesurées par un nanoindenteur XP de marque MTS système de du SPCTS de Limoges, Figure II-24, en collaboration avec M^{me} C. Dublanche-Tixier. Cet appareil travail avec un indenteur de type Berkovitch (pyramide à base triangulaire) avec une charge maximale de l'appareil de 500 mN. Elle travail en mode CSM (Continuous Stiffness Measurement) en mesurant la raideur en continu; une oscillation harmonique de quelques nanomètres d'amplitude est appliquée à l'indenteur pendant la phase de chargement. Cette méthode permet de calculer l'aire de contact et donc la dureté et le module d'Young tout au long de la phase de pénétration. Les données sont interprétées par le logiciel Testworks 4.

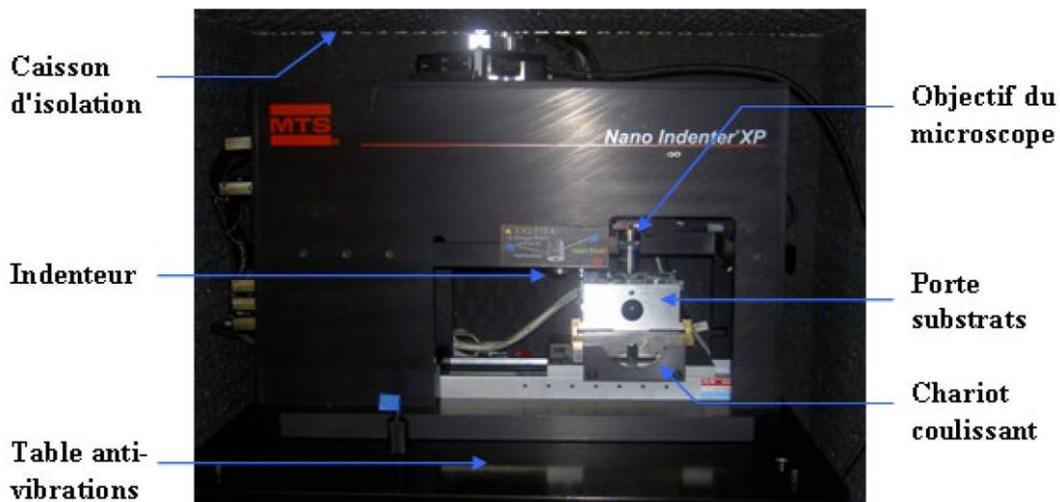


Figure II-24 : Le nanoindenteur XPTM (MTS Nano-Instruments).

Les mesures de nanodureté de la surface sont effectuées en moyennant les valeurs des mesures des indents retenus parmi l'ensemble des 40 réalisés systématiquement sur la plage de profondeur 200-400 nm (pour ne pas avoir la contribution du substrat). La profondeur maximale d'indentation imposée est 1000 nm. Cependant, pour voir l'évolution de la dureté sur l'épaisseur du film, des mesures de nanoindentation ont été réalisées sur les coupes transversales des échantillons avec un pas de 0,7 μm entre les indents en allant de la surface du film vers l'interface, 4 indents sont réalisés pour chaque pas (profondeur). La dureté pour chaque profondeur est retenue pour la plage 20-50 nm pour une profondeur totale de pénétration de 50 nm. Les mesures de nanoindentation sont réalisées par application d'une oscillation d'une amplitude de 2 nm et d'une fréquence de 45 Hz avec un taux de déformation de 0,05 s^{-1} . Un coefficient de Poisson de 0,25 est retenu pour le calcul du module de Young.

Chapitre III

Résultats des traitements thermiques de l'acier brut et de l'acier nitruré

III.1. Acier C100 brut

III.1.1. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X de l'acier C100 brut montre que ce dernier est constitué de ferrite et de cémentite (Figure III.1). Le dépouillement des pics, réalisé à l'aide des fiches ASTM, montre que les grains sont polycristallins qui n'ont pas d'orientation préférentielle. Le spectre DRX de l'échantillon qui a subi un bombardement in-situ avant le dépôt est identique à celui de l'échantillon brut. Il n'y a pas de changement dans les spectres de diffraction X après recuit à des températures entre 600 et 900°C. Cependant, à 1000°C il apparaît un pic de cémentite (Fe_3C) qui est localisé aux faibles angles ($26,5^\circ$). L'intensité de ce pic augmente considérablement à 1100°C. Après un polissage de la surface de l'acier recuit à 1100°C, le pic de la cémentite disparaît, ce qui laisse penser que c'est vraisemblablement l'huile du groupe de pompage qui est la source du carbone contaminant la surface de l'acier.

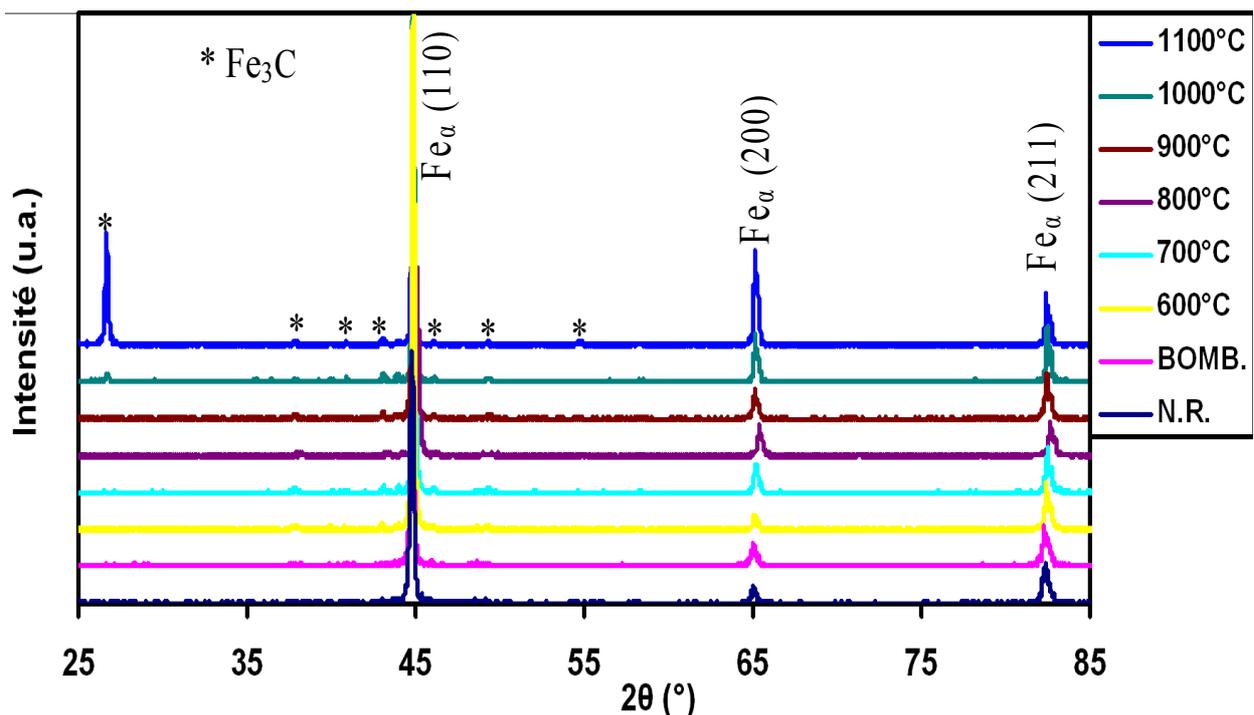


Figure III-1 : Diffractogrammes des rayons X de l'acier C100 non recuit, bombardé in-situ et recuit entre 600 et 1100 °C

III.1.2. Analyse qualitative par spectroscopie à décharge lumineuse (SDL)

Le spectre SDL de l'acier C100 brut (Figure III.2-a) montre que l'intensité du signal des quatre éléments fer, carbone, oxygène et azote est stable en profondeur témoignant de l'homogénéité de la distribution de ces éléments dans le volume du substrat. Le spectre SDL de l'échantillon bombardé in-situ indique une élévation de l'intensité des signaux de l'oxygène, du carbone et même de l'azote dans les premières secondes du temps d'érosion au détriment de l'intensité de signal du fer révélateur de la contamination de la surface.

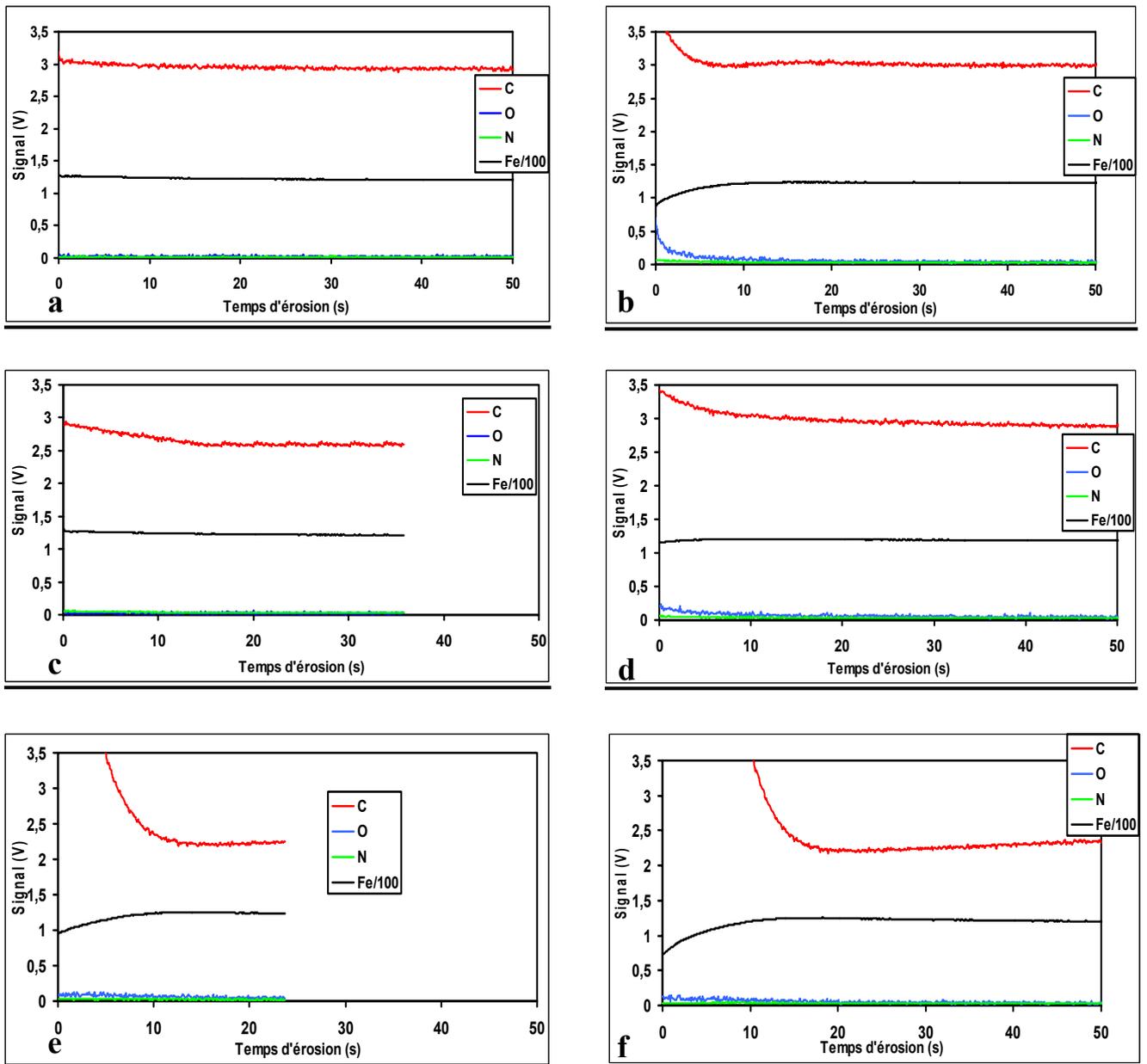
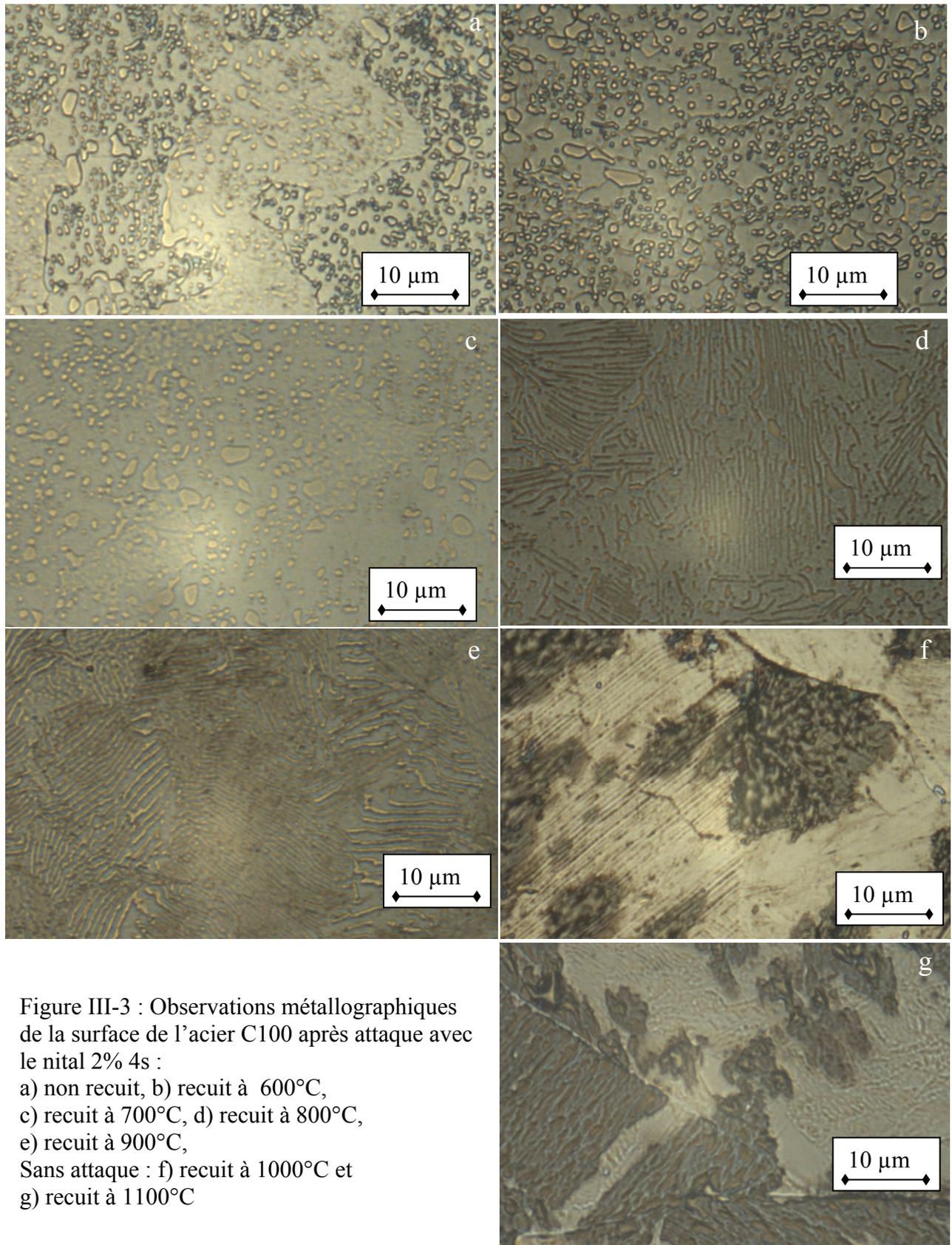


Figure III-2: Spectres SDL de l'acier; (a) non recuit, (b) bombardé in-situ et recuit à différentes températures: (c) 600, (d) 900, (e) 1000 et (f) 1100°C.

Cette contamination a lieu avant le chargement des échantillons dans l'enceinte de dépôt après les étapes de découpage et de polissage, et même pendant le bombardement in-situ où de faibles quantités d'atomes sont adsorbés sur la surface. Le recuit entre 600°C et 1100°C intensifie les signaux du carbone et de l'oxygène dans les premières secondes du temps d'érosion malgré le bon vide opéré pendant le recuit (de l'ordre de 10^{-3} Pa). Cependant, une nette augmentation du signal de carbone est observée dans la zone superficielle de l'échantillon recuit à 1100°C (Figure III-2-f). Cela prouve qu'il y a une contamination à hautes températures par le carbone de la surface du substrat C100, ce qui confirme les analyses par DRX de la formation de la cémentite.

III.1.3. Microstructure

Les photos micrographiques du substrat non recuit montrent que ce dernier est constitué de ferrite et de cémentite globulisée, et la perlite n'a pas été observée. Cela indique que l'acier brut a subi un recuit de globulisation (Figure III.3-a). Le traitement de globulisation est utilisé pour améliorer l'aptitude de l'acier à la déformation à froid (filage par exemple). Aussi, il a pour but d'améliorer l'usinabilité des aciers en rendant possible l'application de grandes vitesses de coupe et en assurant un très bon état de surface. Il se distingue, pour les aciers hypereutectoïdes (comme dans notre cas) par un chauffage à une température au dessous de Ac1 (diagramme Fe-C), un maintien à cette température, avec éventuellement des chauffages cycliques autour de cette température suivis d'un refroidissement lent inférieur à 150°C/h. Sous l'influence de la tension superficielle, les particules lamellaires de la cémentite se divisent en petites particules ayant la forme globulaire [116]. Pour les aciers hypoeutectoïdes, un recuit incomplet améliore l'usinabilité en réduisant la dureté et en augmentant la susceptibilité à la déformation à froid [95].



Le recuit à 600°C ou à 700°C n'apporte aucune modification dans la microstructure de l'acier puisque la température reste au-dessous de l'eutectoïde (Ac1). Cependant, le recuit à 800°C conduit à l'apparition de la perlite lamellaire. Cette observation est prévisible, puisque l'acier retrouve la structure habituellement rapportée dans la littérature pour un acier avec 1% de teneur en carbone qui est formée de perlite et de cémentite aux joints de grains. Cependant, le recuit à cette température est à la limite de l'Ac_m, des grains de la cémentite restent globulaires et qui ne sont pas transformés (Figure III.3-d). A 900°C, la perlite apparaît mieux, la température est loin au dessus de l'Ac_m, les grains de la cémentite ont le temps pour se dissoudre.

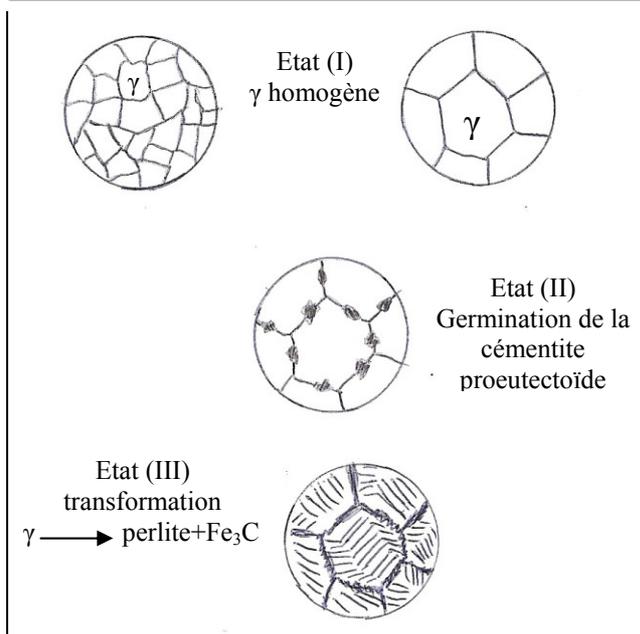
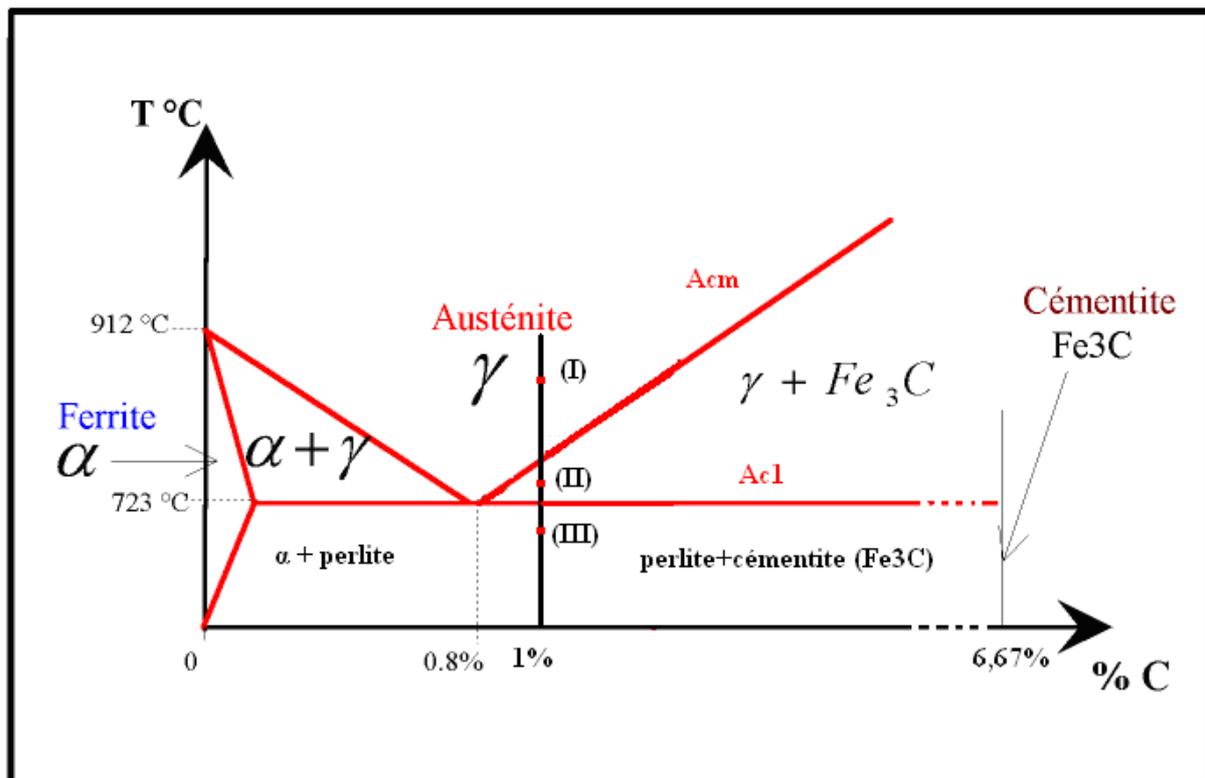


Figure III-4 : Etapes de changement de la microstructure de l'acier à 1% C lors d'un refroidissement lent après un recuit au dessus de (Ac_m).

Lors du recuit des aciers hypereutectides (dont la teneur en carbone est comprise entre 0,77 et 2,11 % massique) et dans le cas où la température dépasse l'eutectoïde (Ac1) 727°C, la ferrite se transforme en austénite par la diffusion du carbone des grains de la cémentite, et ainsi la taille de ces derniers diminue. Si la température continue d'augmenter, l'austénite peut dissoudre plus de carbone, la taille des grains de cémentite diminue davantage au détriment de l'austénite, jusqu'à l'Acm (~ 800°C) où toute la ferrite et toute la cémentite sont transformées en austénite [117].

Par contre, en refroidissement, c'est le phénomène inverse qui se produit (Figure III-4). En dépassant l'Acm, l'austénite n'est pas capable de garder la même teneur en carbone. Ainsi elle le rejette, ce qui mène à la formation de petits germes de cémentite (proeutectoïde). La teneur de 0,77 % (eutectoïde) marque le seuil au-delà duquel la cémentite en excès va se présenter sous la forme de liserés continus situés aux joints de grains. Si on descend en température, le degré de rejet augmente. Ainsi, la taille des grains de cémentite précipités augmente, jusqu'au l'eutectoïde (Ac1) où toute l'austénite se transforme en perlite et en carbure de fer. Les germes de cémentite se développent à l'intérieur des cristaux de l'austénite (γ) et le voisinage des lamelles de cémentite s'appauvrit en carbone et se fustige en ferrite α (Figure III-4). La perlite est le mélange hétérogène (agrégat) de ferrite et de cémentite (Figure III-3.e et Figure III-6).

Après traitement à 1000°C et à 1100°C, un hallucinant changement de microstructure est observé. En effet, les grains sont plus gros avec beaucoup plus de cémentite en surface (régions sombres, Figure III-3.g), ce qui confirme les résultats de la DRX et de la SDL. Le recuit à ces températures révèle la structure sans recours à l'attaque par Nital, contrairement aux cas précédents. Après attaque, l'observation de la microstructure devient difficile (l'acier est brûlé). Pour enlever les couches superficielles de ces deux échantillons un polissage est réalisé suivi par une attaque par nital, la microstructure observée est celle de la perlite (Figure III-6). Ces observations prouvent que le changement de microstructure se produit seulement dans les couches superficielles qui sont contaminées par carbone et qui forment les zones sombres observées (cémentite).

Une augmentation de la taille des grains avec l'augmentation de la température du recuit est perceptible (Figure III-7). La grosseur réelle des grains d'austénite est déterminée par la température de recuit, la durée de séjour à cette température et l'aptitude de l'acier à la croissance de grains pendant le recuit [95]. En élevant la température ou en prolongeant la durée de séjour à la température donnée, on déclenche une cristallisation qui grossit le grain austénitique. Cette croissance est spontanée car le système a tendance à diminuer l'énergie libre en réduisant la

surface des grains. Les gros grains se développent aux dépens des petits grains thermodynamiquement moins stables. Les dimensions des grains formés lors du chauffage jusqu'à une température donnée ne changent naturellement pas lors d'un refroidissement ultérieur [95].

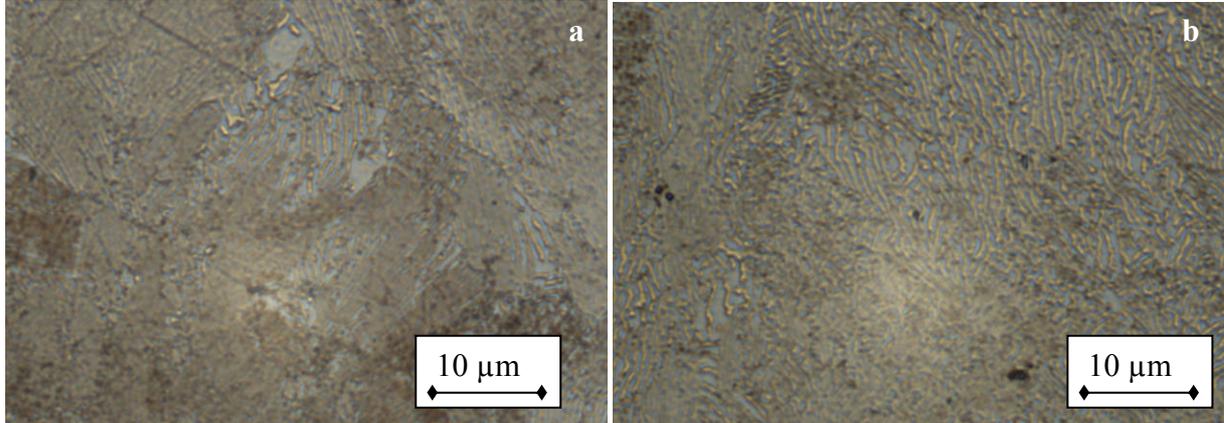


Figure III-5 : Observations métallographiques de la surface de l'acier C100 après polissage et attaque avec le nital 2% pendant 4 secondes :
 a) recuit à 1000°C
 b) recuit à 1100°C

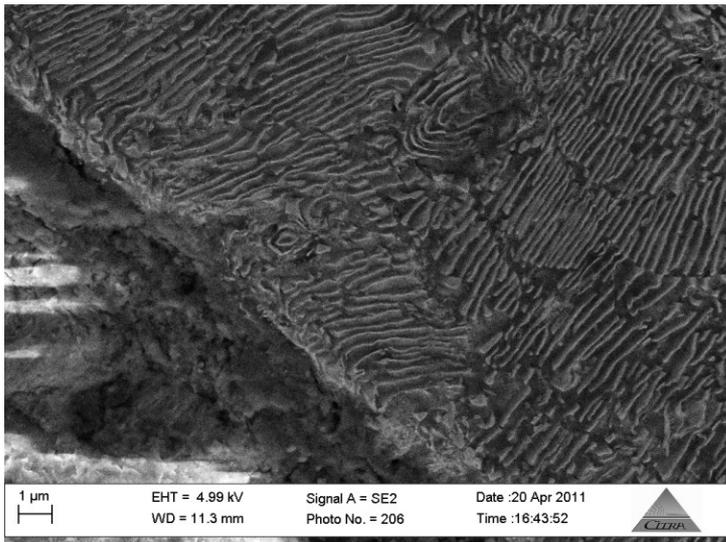


Figure III-6 : Image Meb-Feg de la coupe transversale de l'acier C100 recuit à 1100°C après attaque avec le nital 2% pendant 4 secondes

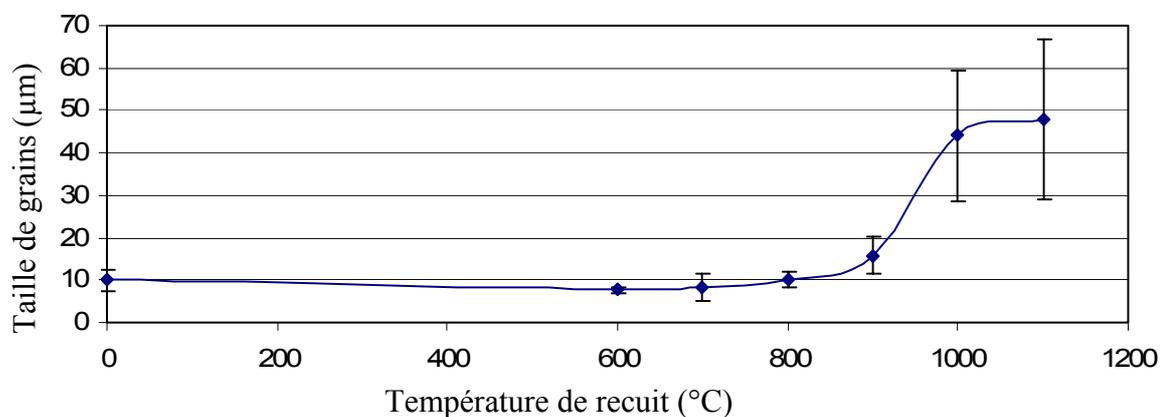


Figure III-7 : Variation de la taille des grains en fonction de la température de recuit pour l'acier.

III.1.4. Mesure de la microdureté

La valeur de dureté mesurée sur la surface de l'acier non recuit 2,55 GPa (Tableau III.1, Figure III-8), correspond à celle rapportée dans la littérature [118,94]. Après des recuits effectués à 600 et à 700°C, la dureté diminue légèrement. Le recuit à ces températures correspond à un recuit de détente qui mène à la suppression des contraintes internes [100], ce qui justifie cette baisse. A 800°C, la dureté commence à remonter. Cette température de recuit est au-dessus de l'eutectoïde, ce qui correspond à la transformation de la microstructure de cémentite globulaire plus ferrite à la perlite lamellaire qui est plus dure. Cependant, cette transformation n'est pas achevée à cette température et la dureté reste proche de la dureté de l'acier non recuit. Le recuit à des températures au-dessus de 900°C conduit à des valeurs de dureté nettement supérieures. La dureté augmente avec l'élévation de la température du recuit à cause de la transformation de la microstructure vers la perlite avec une valeur de 3,41 GPa à 1100°C. Cette dernière valeur est nettement supérieure à celle indiquée dans la littérature pour la perlite (2,37 GPa pour 0,77 de carbone). Cette différence peut être justifiée par l'aspect hypereutectoïde de l'acier utilisé dans notre présente étude, du fait que sa microstructure correspond à la perlite plus de la cémentite précipitée dans les joints de grains. Et c'est le taux de cette cémentite (avec une dureté entre 7,55 GPa et 8,63 GPa) qui accroît la dureté de l'acier.

Microdureté 100g (Hv)							
T (°C)	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Moyenne (HV)	Moyenne (GPa)	Ecart type (GPa)
non recuit	202	236,5	245,2	264,1	236,95	2,56	0,28
600	189,3	206	223,6	231,5	212,60	2,29	0,20
700	177,7	160,4	186,9	-	175,00	1,89	0,14
800	220,5	220,5	243,4	274,3	239,67	2,57	0,27
900	296,7	308,9	308,9	-	304,83	3,29	0,08
1000	285,2	268,1	335,8	304	298,27	3,22	0,31
1100	321,9	330,1	296,7	-	316,23	3,41	0,19

Tableau III-1 : Mesures de la microdureté en surface pour l'acier C100 avant et après recuit à différentes températures.

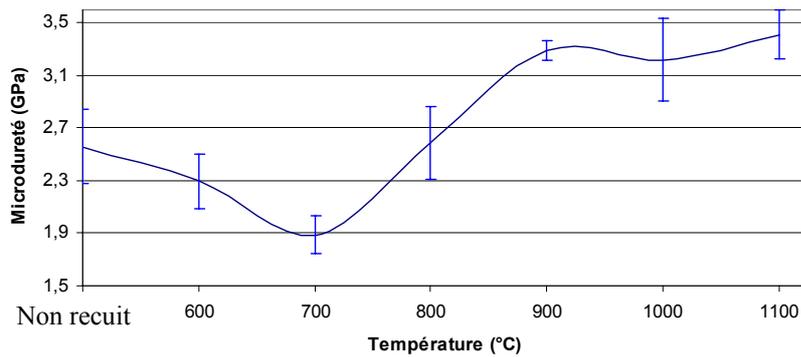


Figure III-8 : Evolution de la microdureté de surface en fonction de la température de recuit pour l'acier C 100.

III.2. Acier C100 nitruré

III.2.1. Diffraction de rayons X

Le dépouillement du spectre de diffraction X du substrat nitruré non recuit indique que ce substrat est polycristallin. Par comparaison avec le substrat en acier brut, le diffractogramme de rayons X révèle l'existence de nouveaux pics caractéristiques de la phase γ' -Fe₄N (Figure III-9). Les pics de la cémentite n'apparaissent pas, ce qui indique que les couches superficielles sont bien nitrurées. L'analyse par DRX du substrat nitruré bombardé in-situ (avant le dépôt) montre une diminution de l'intensité des pics de la phase γ' , ce qui indique une diminution du volume de la couche nitrurée provoquée par l'échauffement de l'échantillon par bombardement. Après recuit à 500°C, l'intensité des pics de la phase γ' augmente sensiblement. Cette augmentation suppose qu'il y a une meilleure cristallisation des grains et/ou une extension de l'épaisseur de la couche γ' -Fe₄N à cette température. A 600°C, il ne reste que de faibles pics de la phase γ' . Le recuit à 700°C ou 900°C provoque la disparition des pics de la phase γ' et l'apparition des pics associés à la ferrite et à la cémentite (retour à l'état de l'acier non nitruré). Cela indique que le recuit thermique incite les atomes d'azote (de la phase γ' -Fe₄N) à se combiner pour former des molécules de gaz N₂ qui quittent la surface de l'acier, mais une faible quantité peut diffuser vers la masse du substrat. Il est difficile de dire à quelle température s'achève la dissociation de la couche nitrurée, mais elle doit être certainement supérieure à 600°C. Le spectre DRX de l'échantillon C100 nitruré recuit à 1100°C est identique à celui de l'acier brut recuit à la même température, révélant une contamination par le carbone.

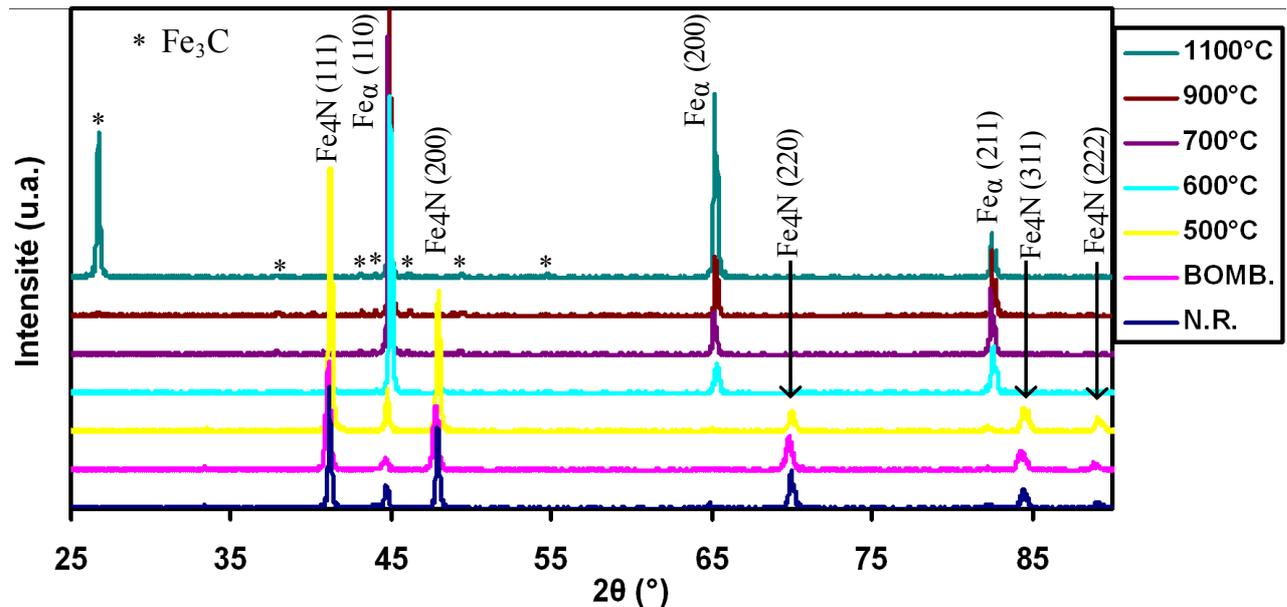


Figure III-9 : Diffractogrammes de Rayons X de l'acier C100 nitruré non recuit, bombardé in-situ et recuit entre 500°C et 1100°C.

III.2.2. Analyse qualitative par spectroscopie à décharge lumineuse (SDL)

Le spectre SDL de l'acier nitruré brut (Figure III-10.a) est constitué de deux zones; une zone de 30 μm de profondeur où l'intensité du signal de l'azote est très élevée et une autre zone sous-jacente où l'intensité du signal de l'azote, sous forme d'un fond continu, est légèrement élevée par rapport à l'intensité du signal SDL relatif à l'acier brut. La première zone est la zone de combinaison alors que la seconde zone forme la zone de diffusion. Cette observation va être confirmée ultérieurement à l'aide des observations MEB et des mesures de microdureté. La forme abrupte du signal de carbone reflète l'expulsion des atomes C du réseau du fer et l'occupation de leurs sites par les atomes d'azote pendant la nitruration. Cette même forme de bosse pour le signal du carbone est rapportée dans la littérature pour la nitruration d'un acier 2C45 [100]. Après bombardement in-situ (Figure III-10.b), la forme des signaux de l'azote et du carbone s'aplatissent avec diminution de leur intensité qui, pour le signal de l'azote à la surface, passe de 4,2 V à 3,3 V. Cet aplatissement est dû à l'élévation de la température induite par le bombardement qui active la migration des atomes pour homogénéiser la distribution des différents éléments en volume de l'échantillon. Ainsi, les atomes d'azote migrent vers l'intérieur de l'échantillon et le contraire se produit pour les atomes de carbone. La migration des atomes de carbone vers la surface peut être expliquée par la bosse formée dans le signal du carbone (Figure III-10). Cette bosse qui se trouve initialement vers 15 μm de profondeur pour l'échantillon brut remonte à 12 μm pour l'échantillon bombardé. Elle se trouve à une profondeur de 10 μm et 3

μm pour les échantillons recuits à 600 et 700°C respectivement, alors qu'elle atteint la surface libre à partir de 900°C.

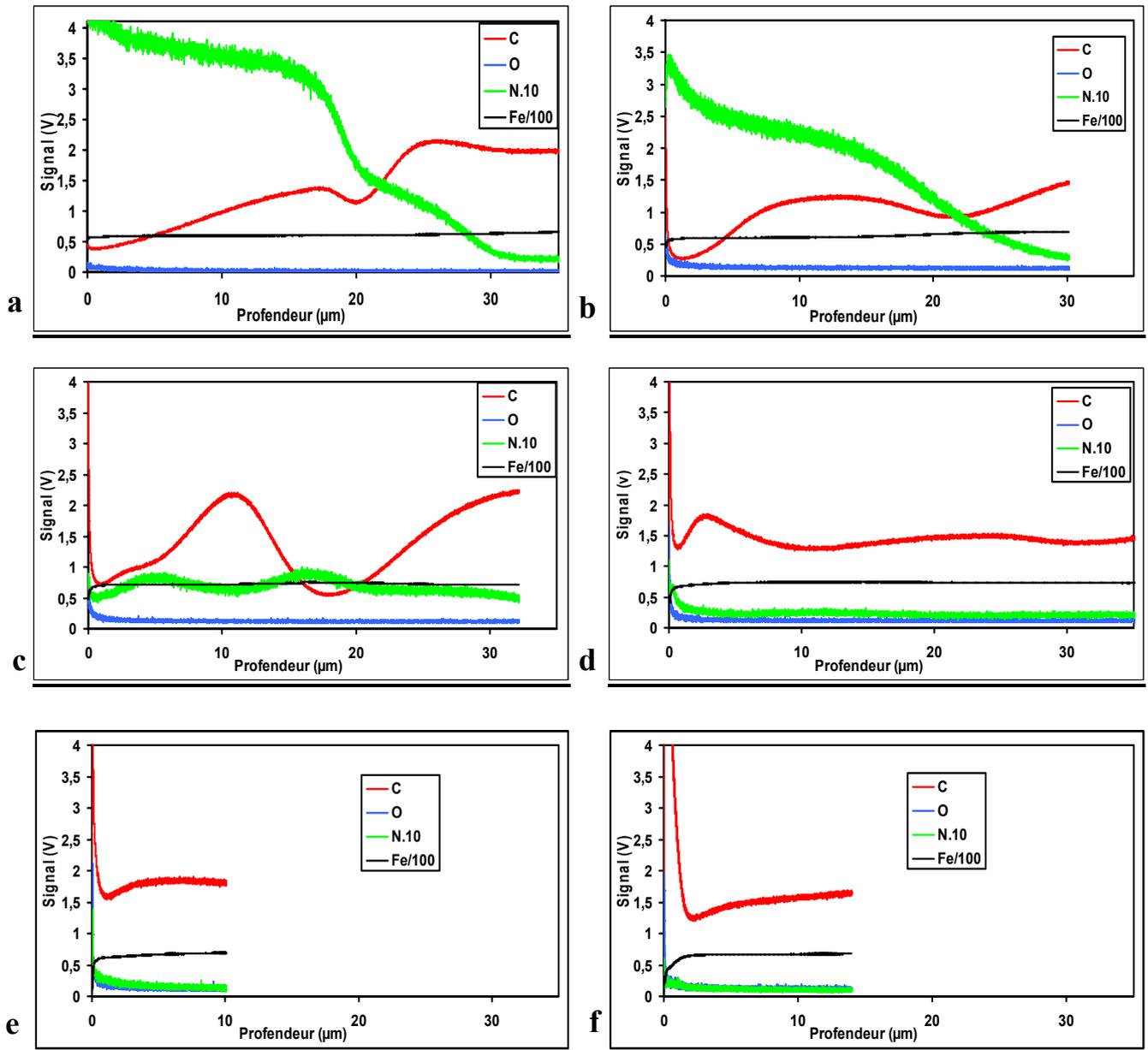


Figure III-10 : Spectres SDL des échantillons d'acier nitruré;
 (a) non recuit, (b) après bombardement in-situ et recuits à différentes températures :
 (c) 600, (d) 700, (e) 900 et (f) 1100°C.

Il est difficile d'expliquer l'évolution de la forme du signal de l'azote en fonction de la température de recuit, mais il est clair que, au fur et à mesure que la température de recuit s'élève, les atomes de l'azote commencent à s'évaporer et quitter l'échantillon et ce à partir de 600°C. Cette diminution apparaît bien dans la diminution du signal de l'azote en intensité et en

profondeur en élevant la température de recuit surtout près de la surface où l'évaporation est plus facile. A 600 °C, l'intensité du signal de l'azote reste un peu élevée, suffisamment pour que la couche de combinaison reste formée (images de microscopie optique). Par contre, pour les plus hautes températures elle devient faible sous forme de fond continu (Figure III-10.d) et, en même temps, la couche de combinaison disparaît. A 1100°C, le signal de l'azote devient comparable à celui associé à l'acier brut. Le vide laissé par les atomes d'azote va être comblé par les atomes de carbone diffusants à partir du volume du substrat. Pour l'échantillon recuit à 1100°C, une nette augmentation du signal de carbone est remarquée en surface. Ce comportement est le même que celui du substrat brut recuit à la même température et qui s'explique ainsi avec les mêmes arguments. Cette observation, conjointement avec la diminution du signal de l'azote, indique que le substrat nitruré s'est transformé pratiquement en acier brut et que l'azote reste seulement sous forme de traces après le traitement thermique à 1100°C.

III.2.3. Microstructure de l'acier C100 nitruré

III.2.3.1. Observation métallographique de surface

La surface de l'échantillon nitruré non recuit est homogène (Figure III-11.a). Il est difficile d'observer la microstructure même après attaque par Nital où la surface apparaît sombre et caractérisée par de petits cratères induits par le bombardement des espèces du plasma pendant la nitruration.

Après recuit à 500, 600 et 700°C, la surface garde l'aspect de l'acier nitruré non recuit et l'attaque par Nital ne change rien dans la morphologie superficielle. Pour les échantillons recuits à 900 et à 1100°C la surface retrouve la morphologie de l'acier non nitruré recuit aux mêmes températures, ce qui signifie que le recuit à ces températures fait disparaître la couche nitrurée (ce qui confirme les résultats de DRX). A 700°C, l'analyse par DRX a révélé la disparition de la couche de nitrure, alors que la morphologie reste similaire à celle de l'acier nitruré non recuit. Malgré la disparition de la couche de nitrure, la morphologie de la surface reste celle provoquée par la nitruration. Pour une température de recuit plus haute, dépassant l'eutectoïde (diagramme Fe-C), le recuit conduit à une transformation dans la masse de l'acier, ce qui mène à accélérer le phénomène d'évaporation des atomes d'azote et ainsi la disparition de la morphologie provoquée par la nitruration.

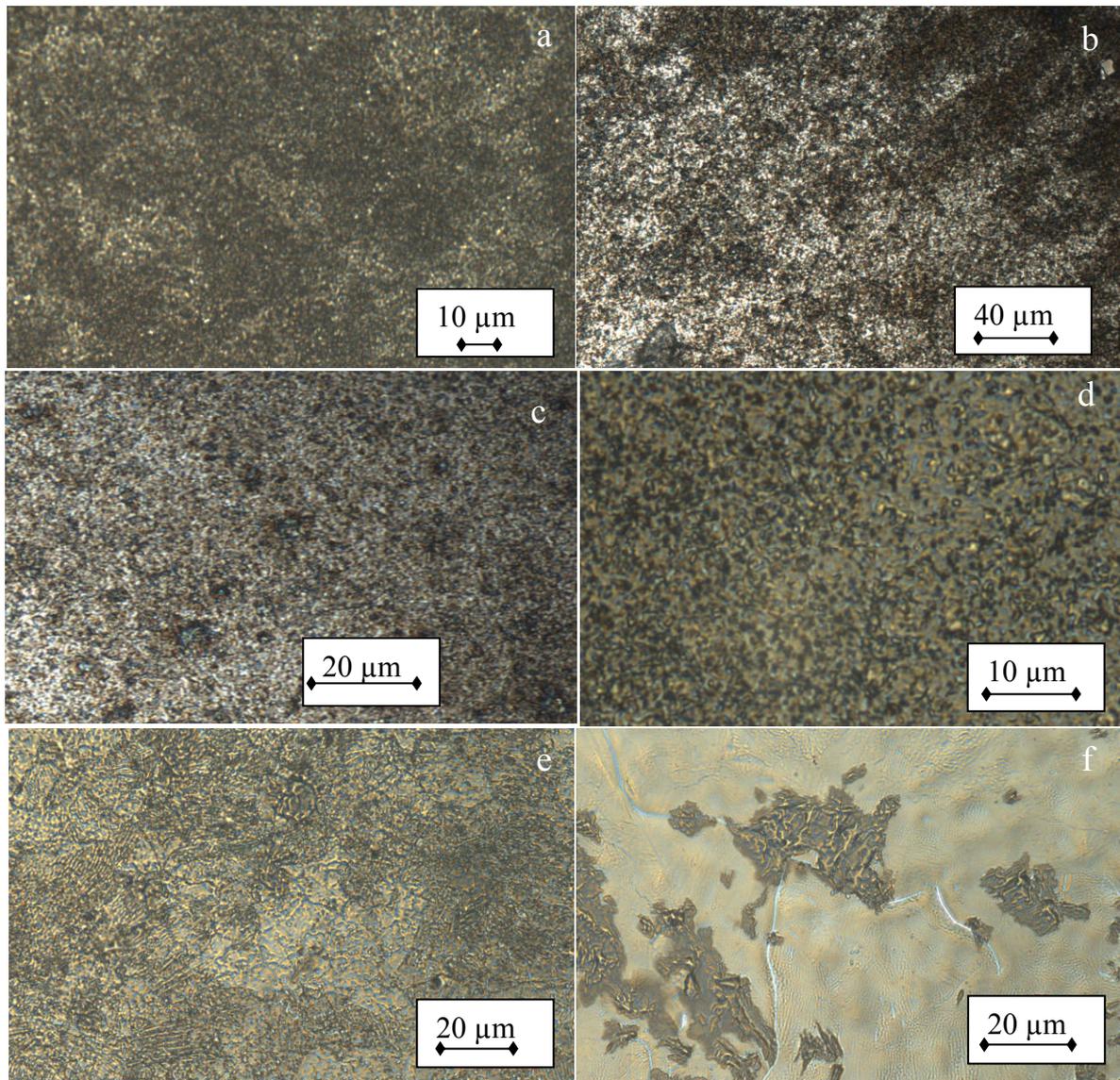


Figure III-11 : Observations métallographiques de la surface de l'acier C100 nitruré :
 (a) non recuit, recuit à (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700°C, (e) 900°C et (f) 1100°C

III.2.3.2. Observation métallographique des coupes transversales

L'observation de la coupe transversale de l'échantillon nitruré non recuit indique que, en allant de la surface libre vers le centre du substrat, la couche de combinaison se forme de deux couches de nitrures (Figure III-12.a) :

- 1) une première couche d'une épaisseur moyenne de 19,65 μm , formée de la phase γ' .
- 2) une deuxième couche d'une épaisseur moyenne de 8,50 μm , formée des deux phases $\gamma'+\alpha$.

Une explication théorique du processus de formation de ces deux phases est donnée dans la Figure II-11 (chapitre II). La couche ε n'est pas observée, ce qui veut dire que la concentration des espèces dans le plasma et/ou la durée du traitement ne permettent pas de former cette phase. La concentration atomique d'azote dans la couche formée γ' est près de 20 % selon le diagramme d'équilibre fer-azote. Des bâtonnets de la phase γ' -Fe₄N sont observables dans la zone de diffusion. Ils se forment lors du refroidissement du fait de la diminution de la solubilité de l'azote dans la ferrite. Après bombardement in situ, la couche $\gamma'+\alpha$ disparaît (Figure III-12.b) et seule la couche γ' reste avec une épaisseur visiblement plus faible.

Après un recuit à 500°C pendant une heure (Figure III-12.c), la couche de nitrure reste formée de deux sous-couches γ' et $\gamma'+\alpha$ pour une épaisseur totale d'environ 32 μm . L'accroissement relatif de l'épaisseur de la couche de nitrures est dû au recuit thermique qui favorise la diffusion des atomes de l'azote de la zone la plus riche (couche de combinaison) vers la zone la moins riche (couche de diffusion). On doit observer le même comportement pour la zone de diffusion.

Le recuit à 600°C conduit à la disparition de la couche γ' , ce qui témoigne de la diminution de la concentration des atomes d'azote soit par évaporation soit par diffusion vers la masse. Seule la couche de combinaison $\gamma'+\alpha$, relativement épaisse (40 μm), persiste à cette température. Le recuit à 700°C mène à la disparition de la couche de combinaison, mais l'impact de la nitruration reste visible vu la couleur plus sombre différente de la zone sous jacente et aussi la difficile distinction des sphéroïdes de la cémentite (Figure III-12.d). A partir de 900°C, le recuit mène à la disparition complète de la couche de combinaison. Cependant, il est difficile de déterminer la température exacte où s'achève la dissociation de la couche de combinaison et d'après notre analyse, elle se situe entre 600 et 700°C. L'observation métallographique de la section transversale de l'échantillon recuit à 1100°C met en évidence les grains de cémentite formés sur la surface de l'échantillon.

On peut s'interroger sur le fait que, après bombardement, c'est la couche $\gamma'+\alpha$ qui disparaît tandis que la couche plus riche en azote (γ') reste, alors que logiquement c'est la couche qui contient plus d'azote qui doit disparaître la première. En plus, il faut noter qu'un recuit à 500°C ne suffit pas à faire disparaître cette couche ($\gamma'+\alpha$). Ce fait peut être expliqué par sa faible épaisseur ou encore par une meilleure stabilité thermodynamique de la couche γ' par rapport à la couche $\gamma'+\alpha$, sachant aussi que le bombardement conduit à un chauffage local de la surface alors que le recuit thermique s'applique à l'ensemble de l'échantillon.

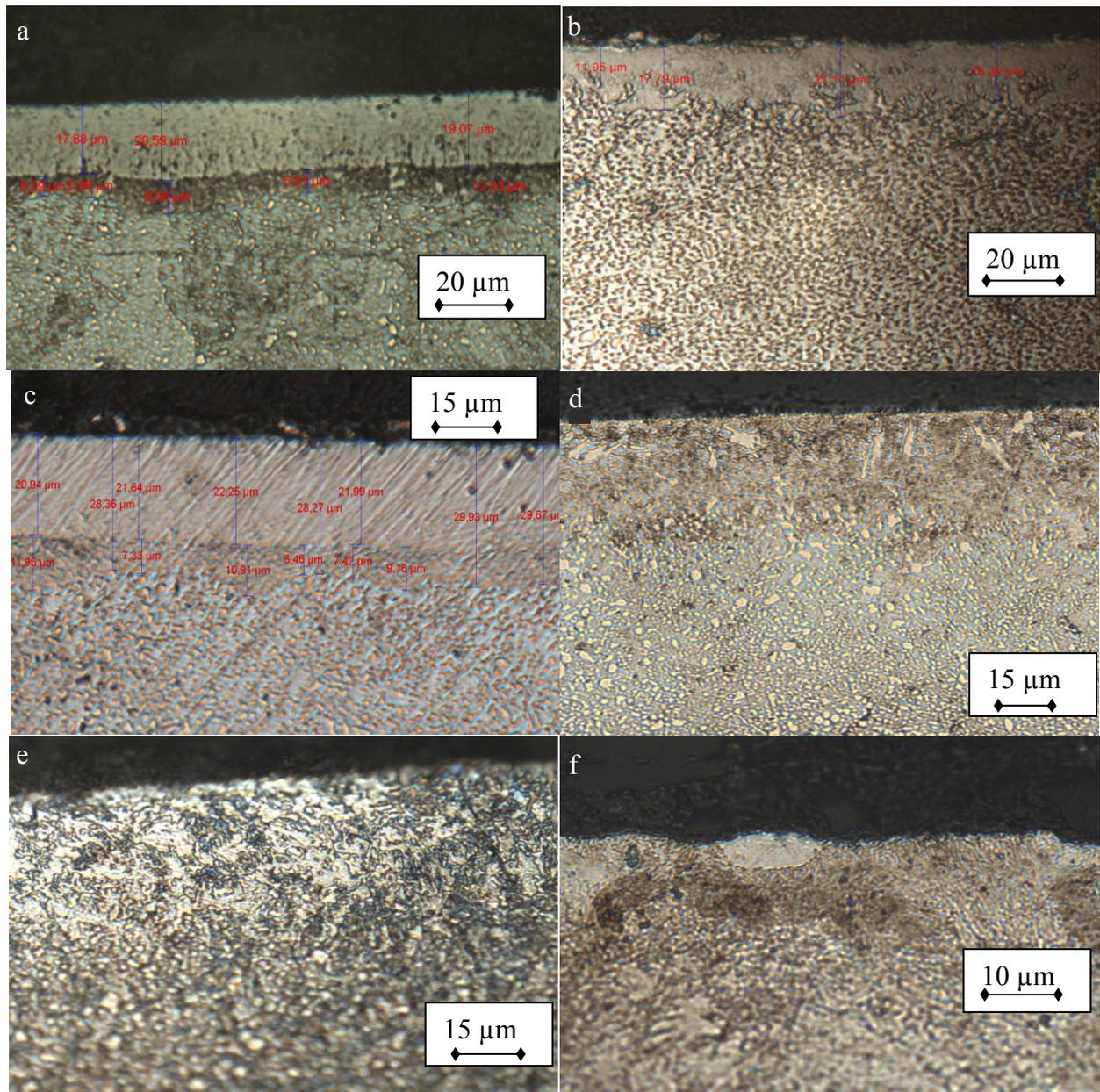


Figure III-12 : Observations métallographiques du profil de l'acier C100 nitruré après attaque au nital 2% (4s) : (a) non recuit, (b) après bombardement et recuit à (c) 500°C, (d) 600°C, (e) 700°C et (f) 1100°C.

III.2.4. Mesure de la dureté de l'acier nitruré

III.2.4.1. Mesure de microdureté

III.2.4. 1-a. Mesure de dureté en surface

La valeur de dureté de surface mesurée pour l'acier nitruré non recuit (Tableau III.2, Figure III-13) est du même ordre de grandeur que celle établie par la même technique pour un acier inoxydable nitruré [107]. Le recuit à 500°C conduit à une dureté de l'ordre de 5,40 GPa qui est inférieure à la valeur de la dureté de l'acier nitruré non recuit, ce qui veut dire que la couche de nitrure commence à se dissocier par l'évaporation des atomes de l'azote, et par leur diffusion vers la masse de l'acier. Après recuit à 600°C, la dureté continue à diminuer avec poursuite de la dissociation de la couche de nitrure. Après le recuit à 700 °C, la valeur de la dureté chute remarquablement, ce qui signifie que la couche de nitrure a disparu. Cependant cette valeur est légèrement supérieure (+ 0,81 GPa) par rapport à celle de l'acier nu recuit à la même température, ce qui laisse supposer que la couche de nitrure n'a pas complètement disparu et qu'il reste des atomes d'azote qui sont dissous dans l'acier sous forme de couche de diffusion. La dureté de l'échantillon recuit à 900 °C est nettement inférieure à celle de l'acier nu recuit à la même température. Le recuit à cette température ne permet pas un retour massif des atomes de carbone, pourchassés lors de la nitruration, à partir de la masse de l'acier vers la surface, ce qui rend la zone superficielle plus molle entraînant la baisse de dureté observée. A 1100°C, l'énergie fournie par le recuit incite les atomes de carbone à réoccuper les sites vacants libérés par les atomes d'azote dans le réseau de fer, conduisant à des valeurs de dureté semblables à celle de l'acier brut recuit à la même température, ce qui s'apparente à un le retour de l'acier à son état initial avant nitruration.

Microdureté 100g (Hv)							
T (°C)	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Moyenne (Hv)	Moyenne (GPa)	Ecart type (GPa)
Non recuit	792,20	681,10	724,40	772,00	742,42	8,01	0,54
500	463,6	541,8	420,5	541,8	491,92	5,31	0,65
600	264,1	321,9	291	279,5	289,12	3,12	0,26
700	245,2	264,1	233,2	285,2	256,92	2,77	0,24
900	254,4	267	260,1	254,4	258,97	2,79	0,07
1100	292	304	329	308,9	308,47	3,33	0,17

Tableau III.2 : Mesures de la microdureté pour l'acier C100 nitruré avant et après recuit à différentes températures.

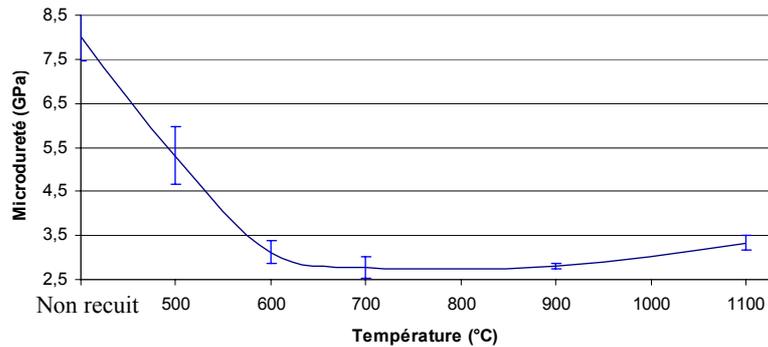


Figure III-13 : Evolution de la microdureté de surface en fonction de la température de recuit pour l'acier nitruré.

III.2.4.1-b. Mesure de dureté en profondeur pour l'acier nitruré non recuit

La dureté est constante avec une valeur d'environ 6,75 GPa jusqu'à la profondeur de 20 μm (Figure III-14). Elle correspond à la couche γ' . Ensuite, sa valeur décroît à 3,45 GPa sur 30 μm de profondeur représentant la couche $\gamma'+\alpha$. Au delà de cette profondeur, c'est-à-dire dans la couche de diffusion d'épaisseur environ 40 μm , la dureté diminue encore (elle diminue en profondeur) mais elle reste tout de même supérieure à la dureté de l'acier brute. La limite de la zone de diffusion est déterminée par une dureté supérieure à 2,5 GPa qui correspond à la dureté de l'acier brut.

Dans notre cas, les mesures de dureté en profondeur obtenues par cette technique sont imprécises pour les faibles charges (25 g). Cependant, les charges utilisés de 100 g donnent des empreintes plus larges que 20 μm , alors que l'épaisseur de la couche γ' ou de la couche $\gamma'+\alpha$ est inférieure à 20 μm . On comprend donc que cette technique est mieux adaptée à la mesure de la dureté de surface ou à la détermination du profil de dureté pour l'acier brut.

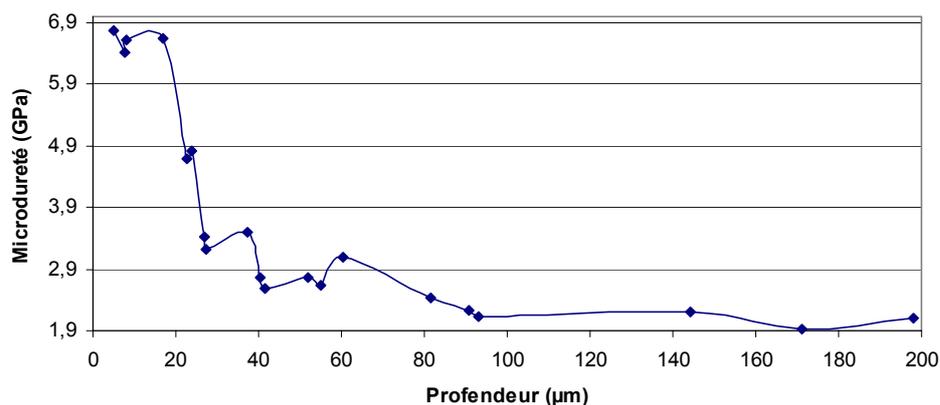


Figure III-14 : Profil de microdureté en profondeur pour l'échantillon nitruré non recuit

III.2.4.2. Mesure de nanodureté

III.2.4.2-a. Mesure de dureté de surface

Les valeurs de nanodureté sont de l'ordre de grandeur des valeurs mesurées par le microduromètre avec une courbe de variation de nanodureté de même allure (Figure III-15). La seule différence réside dans la valeur plus faible de dureté mesurée dans l'échantillon recuit à 600°C et qui peut être reliée à la rugosité de surface. Le recuit induit le phénomène d'évaporation des atomes d'azote à l'extrême surface du substrat laissant des pores qui rendent la mesure délicate à cause de niveau élevé d'incertitude compte tenu de la faible taille de l'indenteur. Il convient de rappeler que cette diminution n'est pas observée par microdureté qui utilise des charges nettement plus élevées à cause des larges empreintes qui ont des profondeurs de pénétration beaucoup plus importantes et qui s'étendent vers la masse de l'acier. Le recuit à 700°C conduit à la disparition de ces pores rendant la mesure plus fiable avec une dureté comparable à celle mesurée par microduromètre. En général, la dureté diminue avec l'élévation de la température de recuit à cause de la diffusion des atomes d'azote vers la masse de l'acier et leur évaporation. Cependant, on remarque une légère augmentation des valeurs de nanodureté à 1100°C, ce qui doit être lié à la contamination de la surface de l'acier par les atomes de carbone (formation de cémentite).

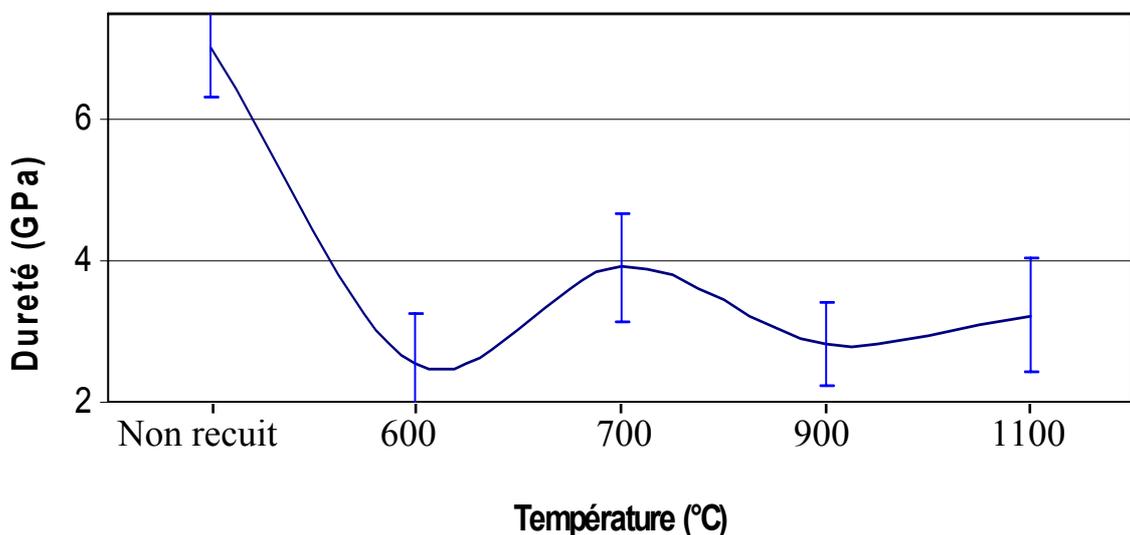


Figure III-15: Evolution de la nanodureté en surface de l'acier nitruré en fonction de la température de recuit.

III.2.4.2-b. Mesure de nanodureté en profil des échantillons nitrurés

Le profil de nanodureté de l'acier nitruré non recuit (Figure III-16) est caractérisé par une diminution des valeurs de la dureté en profondeur de l'acier qui est attribuée à la diminution de la teneur en azote (résultats de la SDL). Cependant, la faible valeur mesurée à la surface est due à l'effet de bord. La corrélation des résultats de nanodureté avec les images de microscopie optique permet de déduire que la valeur de la nanodureté de la couche de combinaison γ' (à 15 μm de profondeur) est 8,5 GPa, celle de la seconde couche de combinaison $\gamma'+\alpha$ (à 25 μm de profondeur) avoisine 5,3 GPa, alors que la nanodureté de la couche de diffusion est environ 3,2 GPa. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de microdureté même si les valeurs de la nanodureté sont un peu plus élevées.

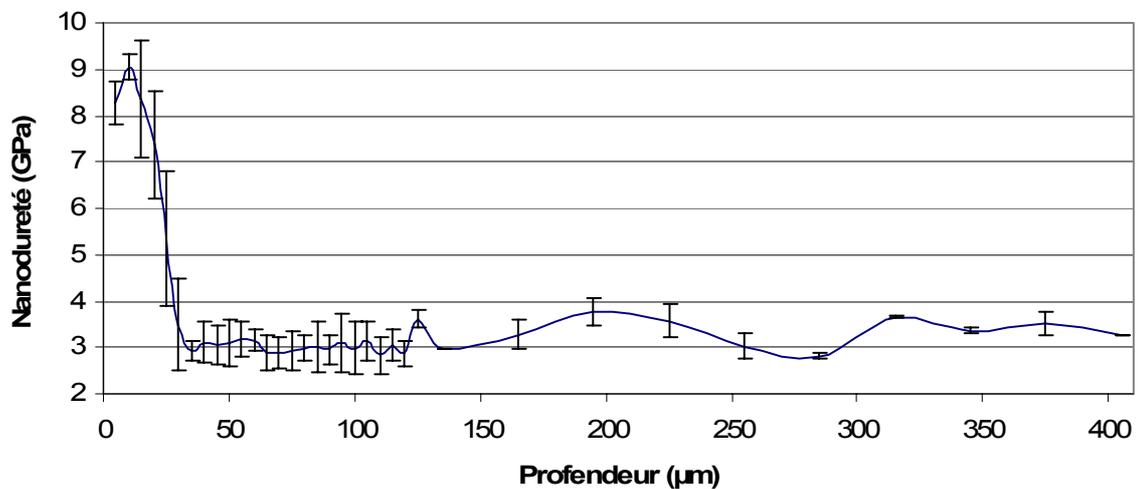


Figure III-16 : Profil de nanodureté pour l'acier C100 nitruré non recuit

Le profil de dureté de l'acier nitruré recuit à 600°C (Figure III-17) montre une diminution de la dureté de la couche de combinaison atteignant la valeur 5 GPa avec un élargissement de cette couche jusqu'à 40 μm , ce qui confirme les observations par microscopie optique. Cet élargissement est justifié par la diffusion des atomes d'azote vers la masse de l'acier.

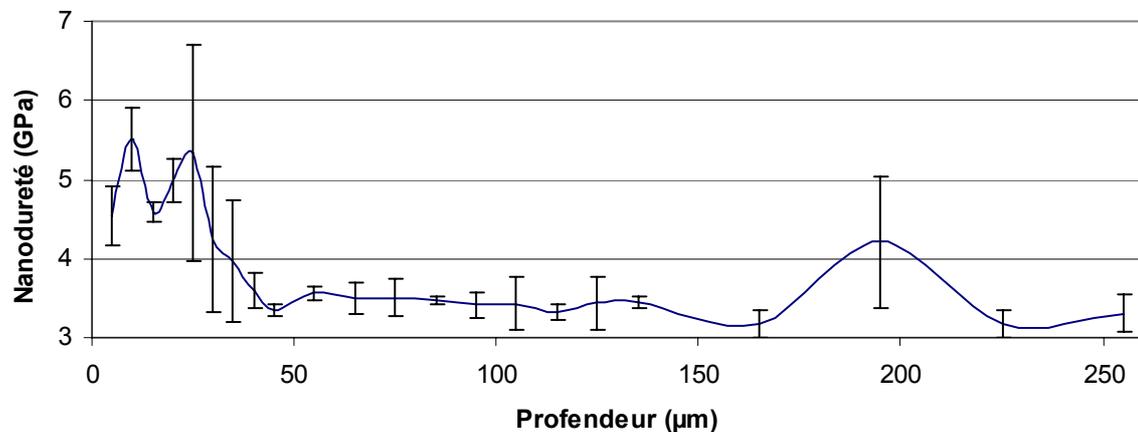


Figure III-17 : Profil de nanodureté pour l'acier C100 nitruré recuit à 600°C

Pour l'échantillon recuit à 700°C, deux mesures sont effectuées; l'une sur la face nitrurée (Figure III-18) et l'autre sur la face opposée (Figure III-19). La comparaison des deux profils obtenus permet de constater que la dureté du côté nitruré est supérieure de 1,4 GPa en moyenne par rapport à celle mesurée sur l'autre face. Le profil de dureté du côté nitruré est pratiquement stable avec une valeur de 4,2 GPa. Cette valeur relativement élevée dans le domaine analysé (250 μm) confirme la présence des atomes d'azote.

Les mesures expérimentales montrent clairement que la dureté chute d'une façon abrupte au-delà de 30 μm de profondeur pour l'échantillon non recuit, mais elle est constante, avec des valeurs relativement élevées, dans le cas de l'échantillon recuit à 700°C. Ce résultat atteste de la redistribution des atomes de l'azote après le recuit caractérisée par une diffusion des atomes N de la région riche (couche de combinaison) vers la zone pauvre (couche de diffusion). Cette diffusion fait croître la teneur de cette dernière couche en atomes d'azote, et c'est ce qui explique son durcissement et le ramollissement de la première couche.

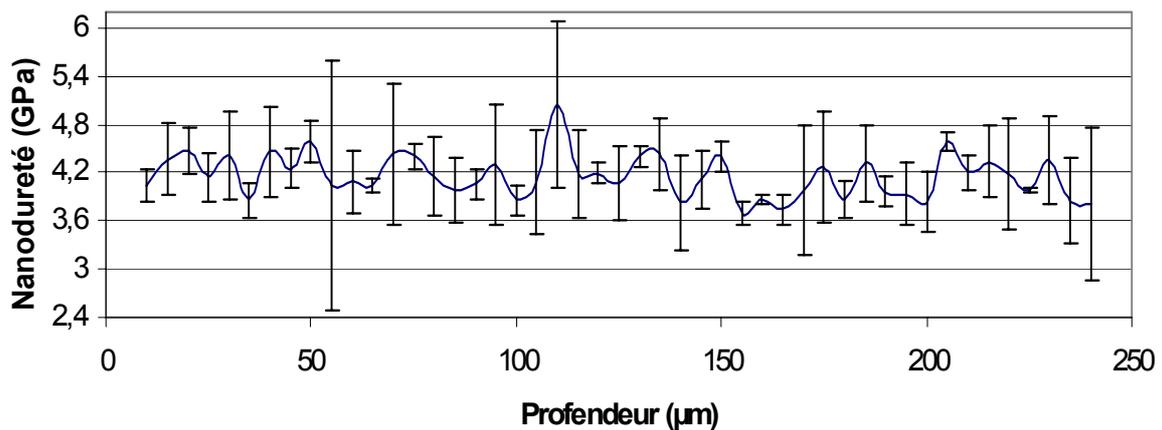


Figure III-18: Profil de nanodureté pour l'acier C100 nitruré recuit à 700°C (face nitrurée)

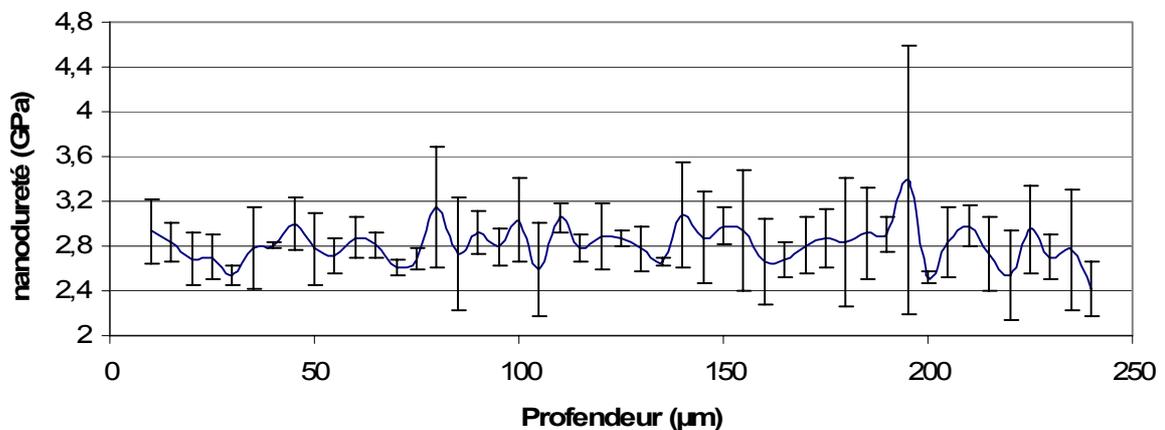


Figure III-19 : Profil de nanodureté pour l'acier C100 nitruré recuit à 700°C (face non nitrurée).

III.3. Conclusion

L'analyse de l'acier C100 brut révèle qu'il est formé de ferrite et de cémentite globulisée qui change en perlite lamellaire après recuit à 800°C. Le recuit à 1000°C et 1100°C conduit à un changement de microstructure: les grains sont plus gros avec l'apparition de zones noires en surface qui sont provoquées par la contamination par le carbone qui favorise la formation de grains de cémentite. Ce changement se produit seulement dans les couches superficielles, puisqu'il est avéré après polissage que la masse de l'acier reste formée de perlite lamellaire. Une augmentation de la dureté de l'acier est observée en augmentant la température de recuit; elle passe de 2,5 GPa pour l'acier brut à 3,4 GPa pour l'acier recuit à 1100 °C. Ce comportement s'explique par le fait que la microstructure passe d'une microstructure formée de cémentite globulaire et de ferrite à la perlite.

La nitruration de l'acier C100 par procédé thermochimique (dans une enceinte PECVD) aboutit à de bons résultats ;

- une couche de combinaison de presque 30 μm constituée de deux couches, une couche γ' d'une épaisseur moyenne de 20 μm et une autre formée des deux phases $\gamma'+\alpha$ d'une épaisseur moyenne de 10 μm .
- une couche de diffusion d'une épaisseur estimée à 40 μm à partir des mesures de la dureté.

La valeur de la nanodureté mesurée pour la couche de combinaison γ' est d'environ 8,5 GPa (à 15 μm de profondeur), la nanodureté de la seconde couche de combinaison $\gamma'+\alpha$ est d'environ 5,3 GPa (à 25 μm de profondeur), et la nanodureté de la couche de diffusion est d'environ 3,2 GPa.

La nitruration donne une couche suffisamment épaisse et riche en azote pour espérer sa combinaison avec un revêtement en zirconium pour la formation subséquente de nitrures de zirconium.

Les résultats obtenus à l'aide des différentes techniques d'analyses corréleront parfaitement et ils sont en très bon accord.

Chapitre IV

*Etude du système Zr/C100 sous l'effet de
recuits thermiques sous vide*

IV.1. Analyse par diffraction des rayons X des échantillons Zr/C100

IV.1.1. Analyse des spectres de diffraction

IV.1.1.1. Echantillon non recuit

L'évolution des spectres de diffraction X des échantillons Zr/C100 nitruré en fonction de la température de recuit est représentée sur la figure IV-1.

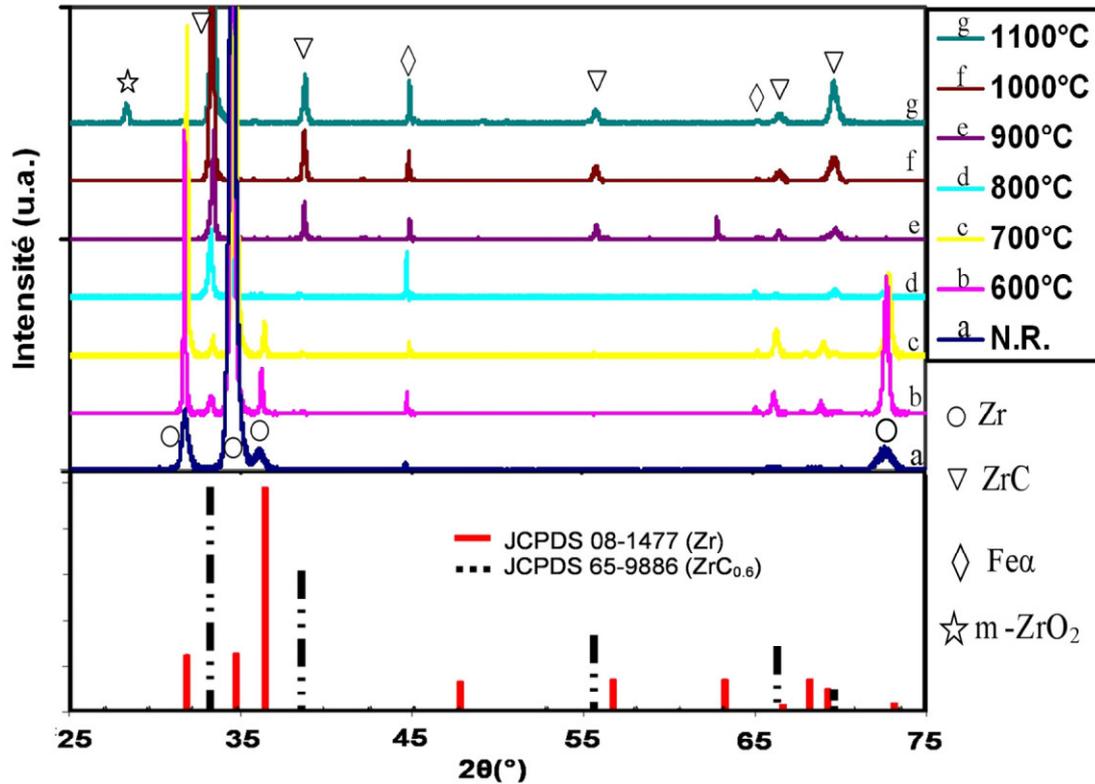


Figure IV-1 : Diffractogrammes de rayons X des revêtements de zirconium déposés sur acier C100, non recuits et recuits à différentes températures.

Le dépouillement du spectre de diffraction X de l'échantillon Zr/C100 non recuit révèle la présence de pics caractéristiques de la phase polycristalline du zirconium hexagonal (α -Zr) uniquement (Figure IV-2). Cette phase est orientée selon la direction (002), ce qui est confirmée par l'observation aux grands angles du pic (004) qui appartient à la même famille de plans. Selon les données (JCPDS 04-008-1477), la phase (α -Zr) du zirconium admet (101) comme étant le pic le plus intense. Un seul pic attribué au substrat est observé pour cet échantillon.

Les raies de diffraction manifestent un élargissement sur leurs bases associé aux imperfections de réseau qui se scindent en deux types de contributions [22,71] :

- ✓ Les déformations du réseau appelées aussi microdéformations (principalement les lacunes et les dislocations).
- ✓ La faible taille des cristallites (la finesse des grains).

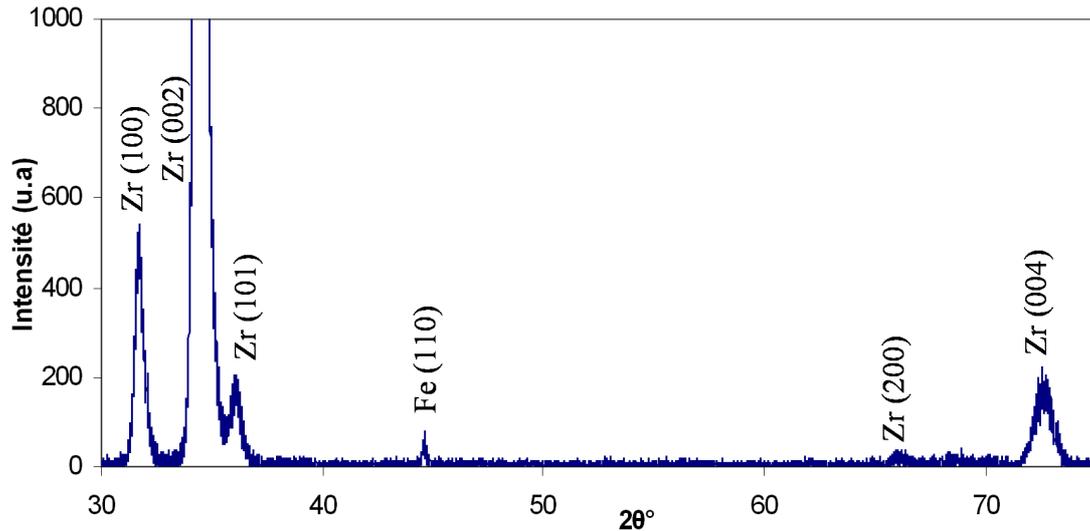


Figure IV-2 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Zr/C100 non recuit.

On observe une anisotropie dans la forme des pics de diffraction X qui peut être causée par les contraintes ou par l'anisotropie de forme des cristallites [22]. Les deux raies (002) et (100) du zirconium subissent un décalage vers les faibles angles par rapport aux positions théoriques, ce qui signifie que les deux paramètres c et a de la maille hexagonale du zirconium sont plus élevés par rapport aux valeurs théoriques. Cela peut être justifiée par l'insertion des atomes étrangers (oxygène, argon) dans le réseau du zirconium pendant le dépôt et par le rétrécissement du film. Ce dernier est induit par la coalescence des grains et l'élimination des vides avec l'accroissement de l'épaisseur du film engendrant la formation de contraintes de tension dans le film [22,23].

La pulvérisation cathodique qui est utilisée pour le dépôt des films de zirconium est une technique qui permet d'atteindre des vitesses de dépôts élevées favorisant la croissance de grains colonnaires de faibles dimensions. Cependant, elle engendre dans certains cas des niveaux importants de contraintes résiduelles qui sont causées par les défauts de structure (spécialement la densité de dislocations) menant à une microporosité importante.

IV.1.1.2. Echantillon recuit à 600°C

Le spectre de rayons X de l'échantillon recuit à 600°C révèle la présence d'un pic de faible intensité qui est attribué au carbure de zirconium sous-stœchiométrique $ZrC_{0,6}$ (Figure IV-3). Les raies de zirconium deviennent plus intenses et plus étroites. Ceci s'explique par l'amélioration de l'état du film : élimination partielle des défauts de structure, faible augmentation de la taille des grains (Section IV.1.4) et relaxation des contraintes dans le film.

Les deux raies (002) et (100) se décalent du côté des faibles angles indiquant l'accroissement des deux paramètres de maille a et c du zirconium.

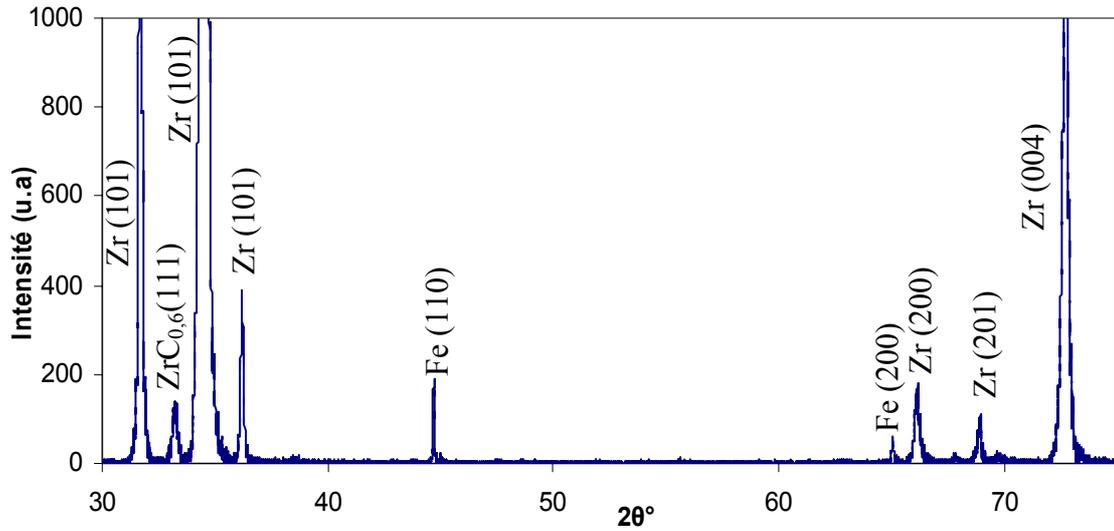


Figure IV-3 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Zr/C100 recuit à 600°C.

IV.1.1.3. Echantillon recuit à 700°C

Après traitement thermique à 700 °C (Figure IV-4), de nouveaux pics de faibles intensités, en plus des pics de la phase polycristalline du zirconium, apparaissent et ils sont attribués au carbure de zirconium sous stœchiométrique ($ZrC_{0,6}$). Le recuit incite les atomes de carbone à diffuser du substrat vers le film. Cela mène à la formation de grains de la phase de carbure dans le film, ce qui explique la diminution observée des intensités des pics de zirconium.

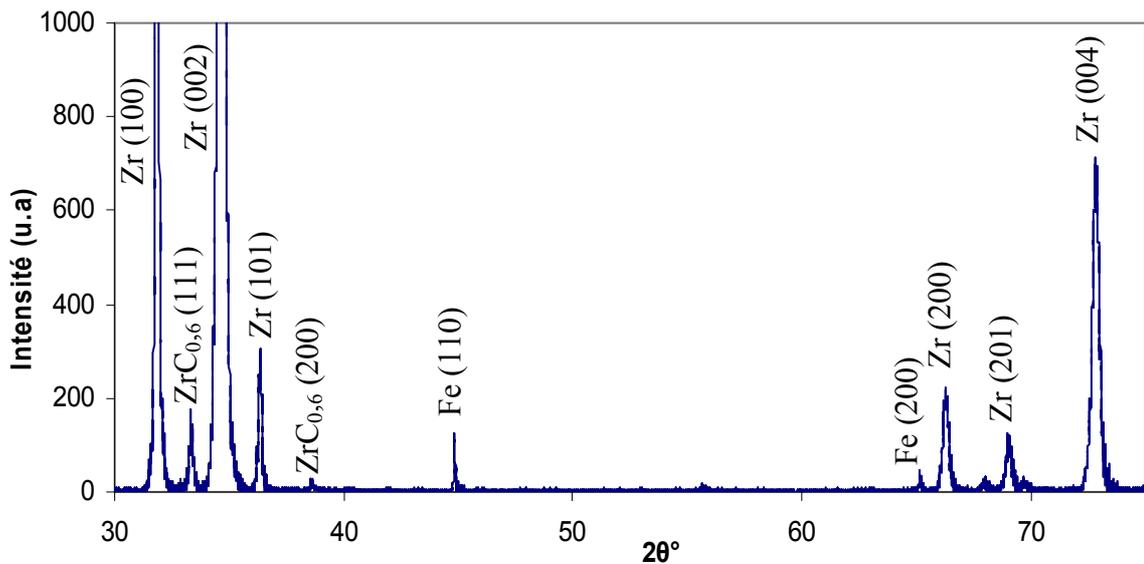


Figure IV-4 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Zr/C100 recuit à 700°C.

IV.1.1.4. Echantillon recuit à 800°C

A 800°C, le spectre de rayons X indique une nette diminution des intensités des pics de zirconium (Figure IV-5). Par contre, les pics de la phase de carbure de zirconium deviennent plus intenses, notamment le pic (111). Il convient de rappeler que l'intensité d'un pic de diffraction X est reliée au nombre de grains (volume du matériau) qui ont l'orientation mentionnée [33].

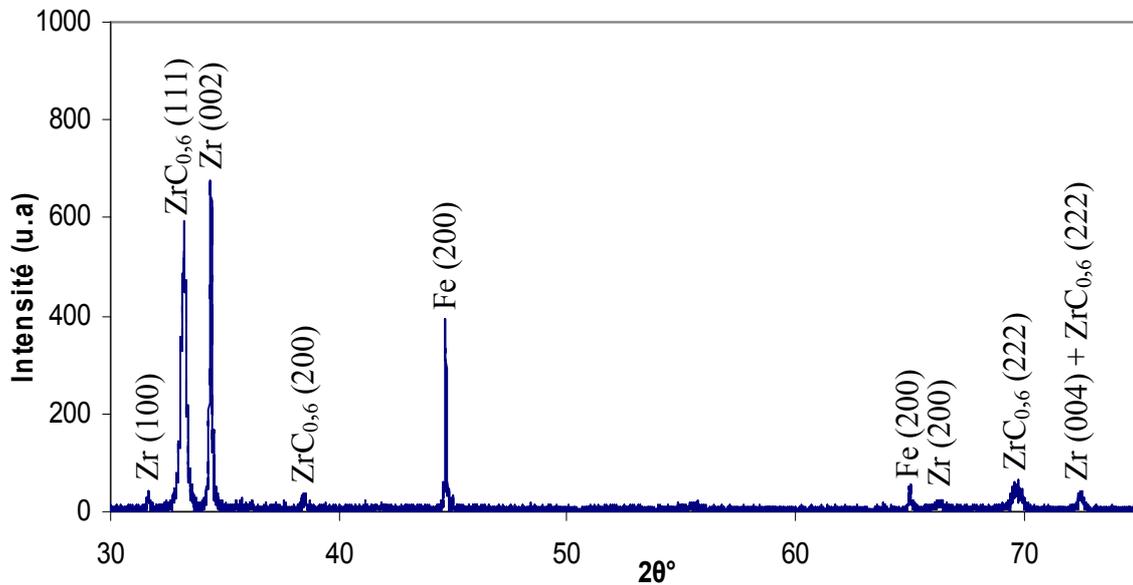


Figure IV-5 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Zr/C100 recuit à 800°C.

IV.1.1.5. Echantillon recuit à 900°C

Après recuit à 900 °C, seuls les deux pics (002) et (103) de la phase α -Zr subsistent et avec une très faible intensité (Figure IV-6). Les pics de la phase $ZrC_{0,6}$ sont orientés suivant le plan (111) qui correspond à la raie la plus intense du carbure de zirconium $ZrC_{0,6}$ (JCPDS 03-065-9886). Le pic (111) de la phase $ZrC_{0,6}$ devient le pic le plus intense. Ceci indique que cette phase devient prédominante à partir de cette température au détriment de la phase de zirconium présente initialement dans le film.

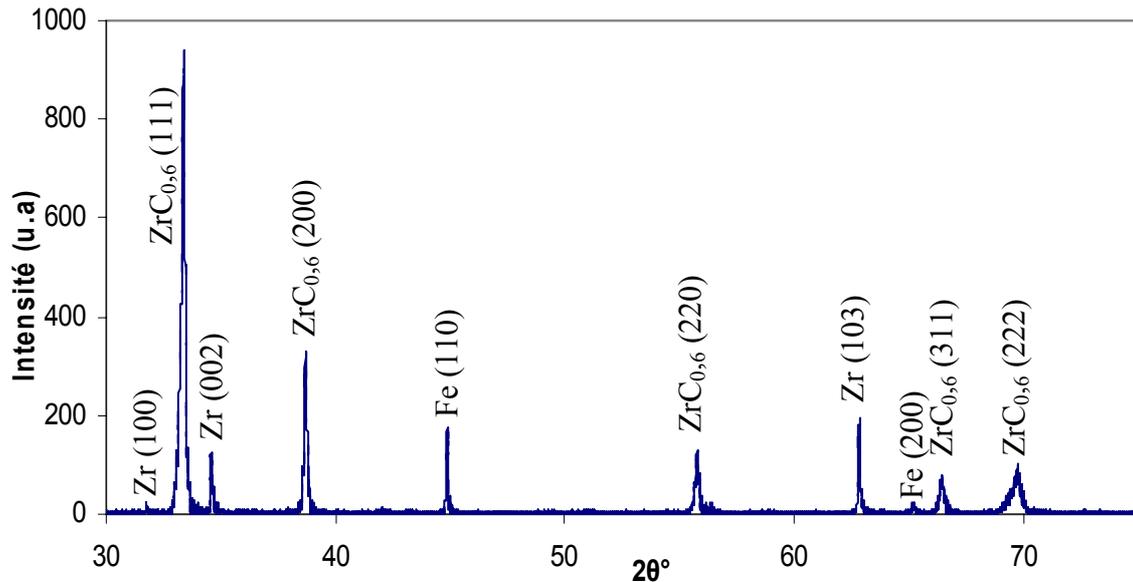


Figure IV-6: Diffractogramme de rayons X de l'échantillon Zr/C100 recuit à 900°C.

IV.1.1.6. Echantillon recuit à 1000°C

Après recuit à 1000 °C, seule la raie (002) de Zr de très faible intensité est détectée (Figure IV-7.a). Deux raies de faible intensité apparaissent à cette température et elles sont caractéristiques de carbure de zirconium sous stœchiométrie $ZrC_{0,7}$. Cela indique que la quantité des atomes de carbone diffusants vers le film devient importante pour permettre la formation de ce carbure ($ZrC_{0,7}$). Il est plausible de conclure que la formation du carbure $ZrC_{0,7}$ se produit dans la région du film proche de l'interface puisqu'elle contient plus de carbone.

IV.1.1.7. Echantillon recuit à 1100°C

A 1100 °C, seul le carbure de zirconium est mis en évidence (Figure IV-7.b) témoignant de la transformation complète du film de zirconium. D'autres raies de faible intensité apparaissent à cette température (notamment le pic (-111) localisé à 28,3°) et elles sont attribuées à la phase monoclinique de l'oxyde de zirconium ($m-ZrO_2$) (JCPDS 04-004-4339). L'oxygène inséré dans le réseau du zirconium provient du dégazage des parois du système de vide pour les températures de recuit élevées. Dans ce contexte, S.-W. Yeh *et al.* [25] ont montré que la déposition du zirconium sous une pression de 5×10^{-4} Torr et une température de substrat de 350 °C mène à l'apparition de faibles quantités de l'oxyde de zirconium, tandis qu'à 450 °C seule la phase d'oxyde est observée. Montes de Oca-Valero [119] a révélé la présence de l'oxygène dans les dépôts de titane provenant de l'inévitable dégazage des parois de la chambre de déposition. Il a été rapporté aussi que de faibles quantités d'oxydes sont détectées dans des films de zirconium

après un recuit subséquent à 700°C pendant 45 min réalisé sous une pression de 5.10^{-2} Pa d'atmosphère d'hydrogène [21].

D'après le diagramme d'équilibre Zr-C, la phase α -Zr existe seulement pour des concentrations élevées de zirconium. Les premiers germes de ZrC se forment à partir d'une teneur en carbone de 0,5 % en masse (2,5 % at.). Le diagramme possède un eutectoïde à 863°C, au-dessus duquel se trouve la phase β -Zr. L'observation de la phase α -Zr au dessus de 863°C est le résultat de la faible concentration du carbone dans le film, mais aussi de la présence de l'oxygène qui, pour une concentration atomique de 25 %, peut stabiliser la phase α -Zr jusqu'à une température de 2130°C (diagramme d'équilibre Zr-O).

La phase sous stœchiométrique du carbure est toujours observée dans le film. Cela peut être dû à une insuffisance du flux des atomes de carbone diffusants du substrat pour occuper tout les sites octaédriques du réseau de zirconium mais aussi, comme on a évoqué plus haut, par la contamination par l'oxygène aux hautes températures. Les pics du carbure sont plus étroits que les pics du zirconium, témoignant d'une meilleure cristallinité de la phase de carbure comparée à la phase de zirconium initialement déposée.

Pour les recuits thermiques effectués entre 600 et 1100 °C, deux pics caractéristiques du substrat (la ferrite α -Fe) apparaissent aux spectres DRX (Figure IV-1) signifiant que tous le film est analysé. La raie (111) de carbure de zirconium subit un décalage vers les grands angles par rapport à la position théorique et ce quelle que soit la température du traitement thermique. L'angle du décalage s'amplifie à 800°C, puis il diminue pour les températures de recuit plus élevées (Figure IV-8). L'accroissement de l'écart par rapport à la position théorique à 800°C peut être associé à la formation des grains du carbure au niveau des joints de grains du zirconium. Cela conduit à une transformation partielle de la structure du film de l'hexagonal (zirconium) au cubique c.f.c ($ZrC_{0,6}$). Le recuit à cette température ne fournit pas assez d'énergie aux premiers germes de ZrN de bien se positionner dans le film qui se trouve en état de contrainte.

Pour les recuits à des températures plus élevées (Figure IV-8), le décalage angulaire diminue. Le décalage vers les faibles angles révèle donc l'augmentation du paramètre de maille de ZrC par l'insertion par diffusion d'une quantité importante d'atomes de carbone dans le film.

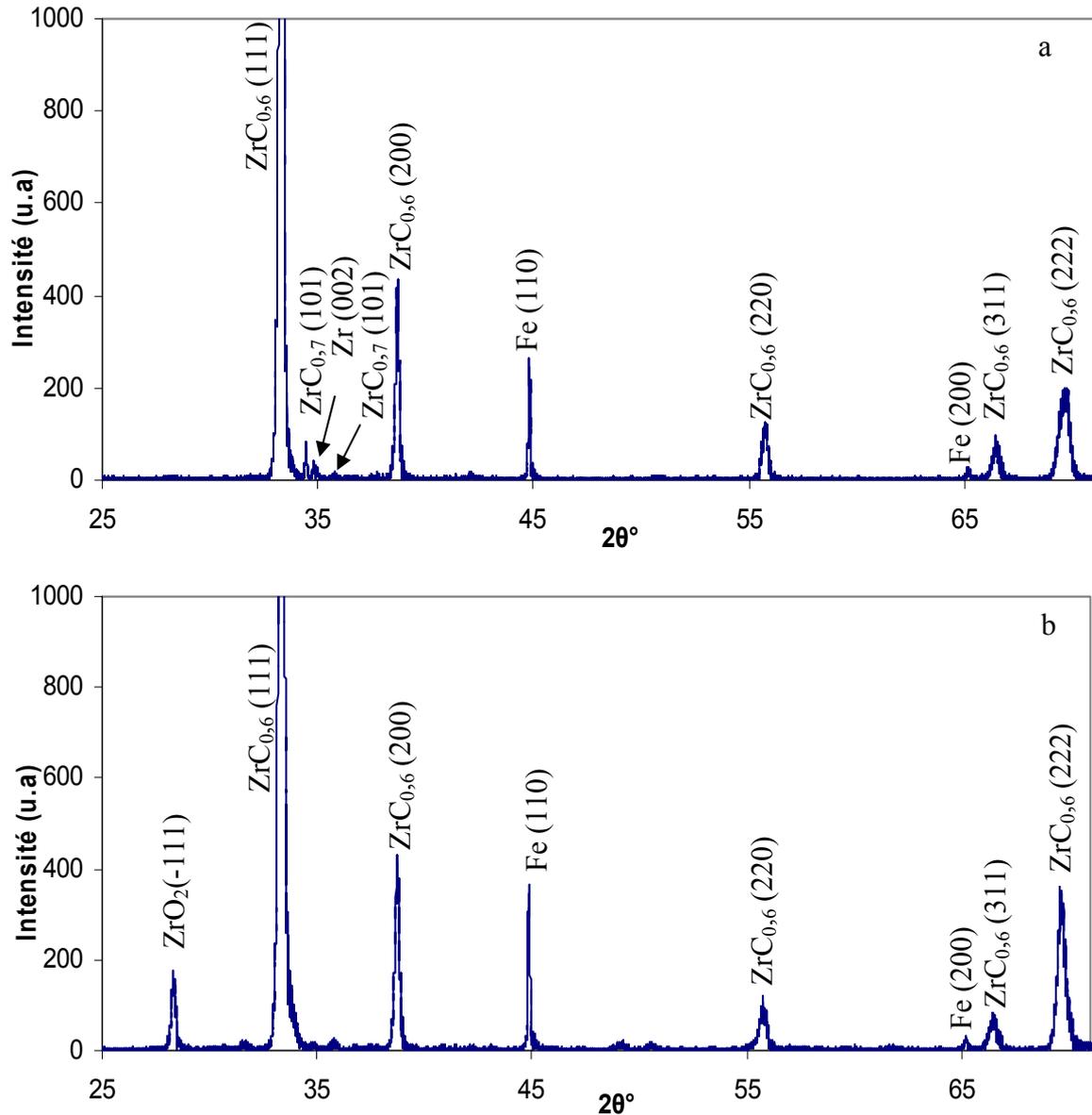


Figure IV-7 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon Zr/C100 recuit à :
a) 1000°C, b) 1100°C.

Compte tenu d'une faible différence angulaire ($0,14^\circ$ pour le plan (111)), les deux phases de carbure ($ZrC_{0,6}$ et ZrC) admettent un même pic de diffraction. La position angulaire du pic enregistré à 1100°C entre les positions des pics des deux phases ($ZrC_{0,6}$ et ZrC) indique la coexistence de ces deux phases de carbures de zirconium dans le film. La phase stœchiométrique se trouve en principe à l'interface film/substrat, au milieu du film se localise conjointement les deux phases, tandis que la phase sous-stœchiométrique se situe près de la surface. La phase sous-stœchiométrique est prédominante dans le film du fait que le pic du carbure dans le spectre DRX est plus proche de la position de cette phase.

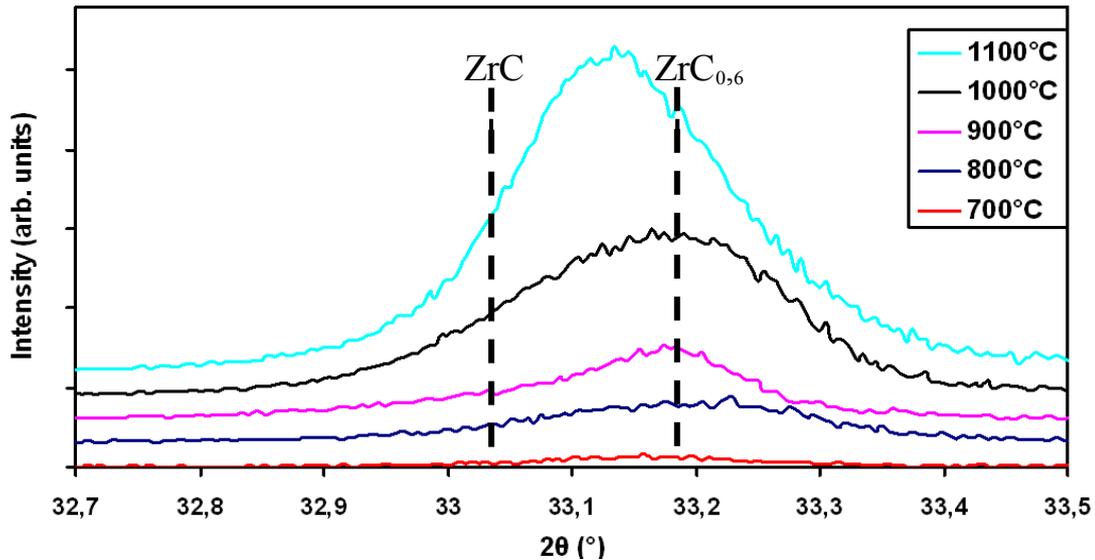


Figure IV-8 : Décalage de la position du pic (111) du carbure zirconium en fonction de la température du recuit.

Le dépouillement des spectres de diffraction des rayons X met clairement en évidence la présence de deux phases :

- ❖ Le film déposé est constitué de la phase α -Zr qui persiste jusqu'à 1000°C, elle est toujours orientée selon le plan (002). Les pics de cette phase subissent un décalage vers les faibles angles qui s'accroît avec l'augmentation de la température du traitement thermique (Figure IV-1). Les pics de diffraction caractéristiques de cette phase disparaissent à 1100°C.
- ❖ Les pics de diffraction se rétrécissent à mesure que la température de recuit augmente indiquant l'amélioration de la cristallinité du film.
- ❖ La phase cubique c.f.c du carbure de zirconium apparaît dans le film après recuit à 600°C, elle est texturée suivant la direction (111). A cette température, la phase sous stœchiométrique du carbure est détectée dans le film. En élevant la température de recuit, les pics de diffraction subissent un décalage vers les grands angles et le fait qu'ils se situent entre les positions théoriques des raies des phases ZrC et ZrC_{0,6} témoigne de la présence de ces deux phases simultanément.
- ❖ La phase sous stœchiométrique ZrC_{0,7} du carbure de zirconium apparaît uniquement à 1000 °C.
- ❖ Entre 1000 et 1100°C, de l'oxyde de zirconium monoclinique (m-ZrO₂) en faible quantité se forme vraisemblablement du côté de la surface du film.

La variation de l'intensité des pics (200) de zirconium et (111) de carbure de zirconium en fonction de la température de recuit est représentée sur la figure IV-9. Ces deux pics représentent les pics les plus intenses des deux phases les plus évidentes (Zr et ZrC) dans les échantillons Zr/C100. L'intensité du pic (002) de la phase hexagonale du zirconium augmente à 600°C témoignant d'une meilleure cristallinité. Au-delà de 600°C, l'intensité de ce pic diminue indiquant une diminution de la quantité de cette phase dans le film. A l'inverse, le pic (111) de la phase cubique c.f.c du carbure de zirconium apparaît à 600°C. Son intensité augmente d'une façon monotone avec l'augmentation de la température du recuit témoignant de l'accroissement de la quantité de cette phase dans la couche mince. Les intensités des pics de la phase du zirconium sont plus faibles que celles du carbure, à cause de la différence dans la structure cristalline et les facteurs de structure cristallographiques [120].

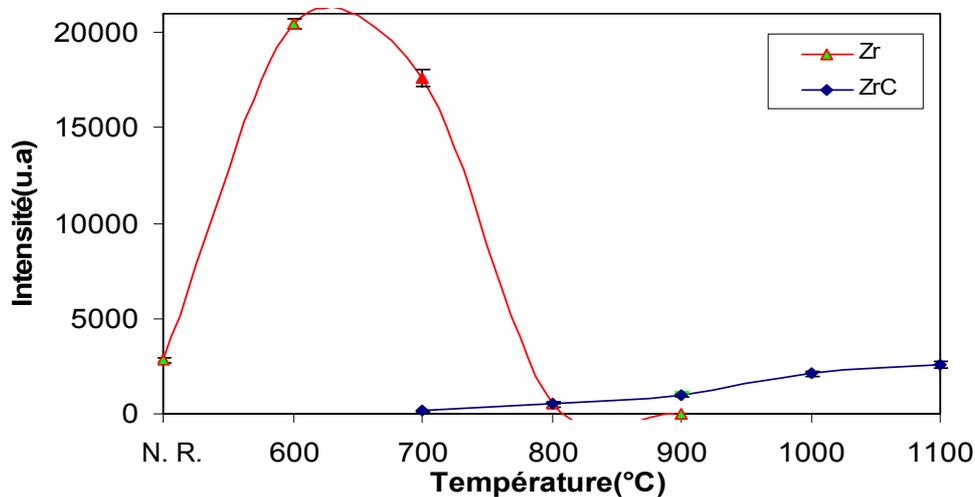


Figure IV-9 : Variation de l'intensité des pics DRX (200) du zirconium et (111) du ZrC en fonction de la température du recuit.

IV.1.2. Texture :

La texture des films est étudiée à l'aide du coefficient de texture T qui est donné par le rapport :

$$T(hkl) = \frac{I_m(hkl)}{\sum_1^n I_m(hkl)}$$

Où $I_m(hkl)$ est l'intensité réfléchiée de rayons X des plans cristallographiques hkl de l'échantillon analysé et n est le nombre total des réflexions mesurées. Une valeur proche de l'unité correspond à une forte orientation selon le plan hkl . A l'inverse une valeur proche de zéro est associée à une faible orientation hkl .

IV.1.2.1. Texture de la phase de zirconium

Pour l'échantillon non recuit, le coefficient de texture T_{002} du zirconium est proche de l'unité alors que T_{101} et T_{100} ont des valeurs proches du zéro (Tableau IV-1, Figure IV-10). La plus faible valeur de T_{002} théorique calculée à partir du fichier JCPDS du zirconium (qui vaut 0,17) témoigne de la forte orientation selon le plan (002) du dépôt de zirconium.

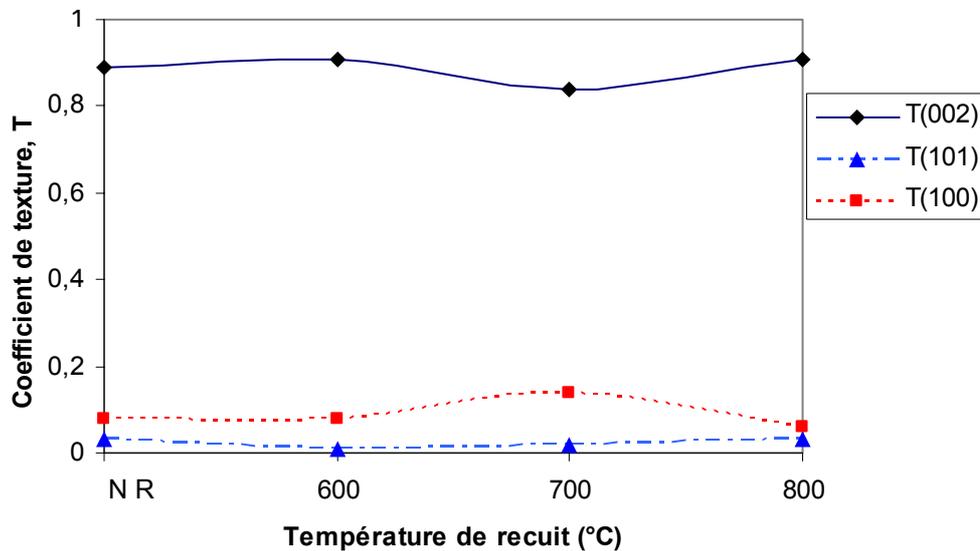


Figure IV-10 : Variation du coefficient de texture du zirconium en fonction de la température du recuit.

S.-W. Yeh *et al.* [25] ont déposé des films de zirconium par pulvérisation par faisceau ionique sur deux types de substrats: verre et NaCl (100) à des températures de substrat allant de 25 à 450°C. Ils ont observé une orientation préférentielle selon (002) pour le dépôt sur des substrats en verre à $T_s = 200^\circ\text{C}$. Ils ont montré que la température du substrat influe sur la cristallinité de la couche déposée. Selon leur étude, la déposition à une température ambiante conduit à un film quasi amorphe, tandis qu'à 200°C le film est texturé selon les familles de plans {100} et {101}. Cependant, le dépôt à 300 et à 350°C mène à une structure désordonnée. Ils ont conclu que le substrat NaCl (111) facilite la nucléation épitaxiale de la phase α -Zr pour des faibles températures. Les températures plus élevées causent des vibrations thermiques du réseau qui surmontent l'effet épitaxial du substrat. Sur le substrat amorphe, la texture est le résultat de la croissance compétitive [25].

La texture de films de zirconium de différentes épaisseurs (12-240 nm) a été étudiée par J. Chakraborty *et al.* [22]. Les films ont été déposés par pulvérisation magnétron sur des substrats en verre sous une pression de $8,5 \times 10^{-1}$ Pa, et la température du substrat ne dépasse pas 50 °C. Pour les épaisseurs 12-180 nm la texture des films est toujours (002) parallèlement à la surface. Pour 240 nm, le développement de grains orientés selon les plans {109} parallèles à la

surface devient prédominant. De son côté, J. A. Monts des Oca-Valero [119] a observé que les films de titane de 5 μm déposés par ARE sous une faible pression, ont une orientation préférentielle (002). Il a indiqué que la mobilité atomique est très faible pour une température de substrat de 200°C, alors que pour les dépôts à des températures plus élevée les effets de diffusion induisent la relaxation des contraintes et conduisent à une croissance aléatoire.

		Température du recuit				Rapport des intensités JCPDS de Zr
		N.R.	600	700	800	
Intensité (u.a)	Zr (101)	204	389	307	25	
	Zr (002)	6161	27059	16648	675	
	Zr (100)	541	2428	2833	43	
	Zr (004)	221	1179	711	43	
Texture	T ₀₀₂	0,89	0,91	0,84	0,91	0,17
	T ₁₀₁	0,03	0,01	0,02	0,03	0,66
	T ₁₀₀	0,08	0,08	0,14	0,06	0,17

Tableau IV-1: Valeurs des intensités des pics DRX (101), (100) et (002) du zirconium en fonction du recuit, et valeurs des coefficients de texture de chaque pic.

Pour des films très minces, l'énergie de surface (contributions thermodynamiques) et des facteurs d'énergie cinétique (contributions physiques) forment la force motrice de l'évolution de la texture [119]. Cependant, des films plus épais introduisent la croissance de grains comme phénomène prédominant même à température ambiante où il y a un changement de la force motrice de la minimisation de l'énergie du surface/interface à la minimisation de l'énergie de déformation. Ceci conduit à un changement de la texture avec l'augmentation de l'épaisseur [22]. La texture serait imposée par la minimisation de l'énergie totale comme résultat de la compétition entre l'énergie de surface et l'énergie de déformation. L'énergie de surface est indépendante de l'épaisseur alors que l'énergie de déformation augmente linéairement avec celle-ci. De plus, il est connu que les contraintes internes (de nature intrinsèque) induisent également une orientation préférentielle pendant la croissance des films. Ces deux facteurs sont étroitement liés car les contraintes intrinsèques induisent également une quantité considérable d'énergie de déformation dans le film [119].

Puisque les couches déposées sont épaisses, la texture est dominée par la minimisation de l'énergie de déformation. Ceci est aussi dicté par la faible pression dans l'enceinte de dépôt (0,3 Pa); l'énergie relativement élevée des espèces qui bombardent le film de zirconium cause un

niveau élevé de contraintes. L'orientation (002) indique une croissance selon le plan le plus dense et qui possède la plus basse énergie de surface pour la phase hexagonale du zirconium (α -Zr).

Après recuit à 600°C, l'orientation selon le plan (002) devient plus intense. Cette intensification du degré d'orientation est due au recuit qui fournit l'énergie aux grains pour se réarranger et croître au détriment des défauts de structure qui existent dans le film déposé. Le recuit à 700°C conduit à une diminution du coefficient de texture T_{002} en faveur de T_{100} et T_{101} , ce qui est vraisemblablement une conséquence de la croissance des grains du carbure de zirconium qui intensifie le niveau de contraintes dans le film. Donc, la contribution de la minimisation de l'énergie de déformation, dans le mécanisme qui régit l'orientation préférentielle, est plus élevée et se traduit par une orientation plus aléatoire. Après le traitement thermique à 800°C, les intensités des pics de zirconium sont faibles (seul le pic (002) reste évident) ce qui mène bien évidemment à un coefficient de texture T_{002} plus important, mais les calculs admettent un degré élevé d'incertitude.

IV.1.2.2. Texture de la phase de carbure de zirconium

À 800°C, les grains de carbure de zirconium sont orientés selon le plan (111) puisque le coefficient de texture T_{111} de cette phase est très élevée par rapport au coefficient théorique qui vaut 0,41 (calculé à partir du fichier JCPDS 03-065-9886 de ZrC). Les valeurs des coefficients T_{200} et T_{220} sont proches du zéro (Tableau IV-2, Figure IV-11). Cependant, les calculs correspondant à cette température de recuit ne sont pas précis à cause de la faible intensité des pics (200) et (220) qui apparaissent comme des traces.

Après recuit à 900°C, le coefficient de texture T_{111} diminue légèrement, mais les grains sont toujours orientés selon (111). Les premiers grains du carbure de zirconium germent au niveau des joints de grains de zirconium, subissant ainsi un niveau important de contraintes de la part des grains de zirconium. Le mécanisme qui gère l'orientation préférentielle est la minimisation de l'énergie de déformation. A cette température, la taille des grains du carbure est faible et chaque grain s'oriente dans la direction du joint de grains où il se forme et c'est ce qui explique, peut être, à la valeur relativement faible de T_{111} .

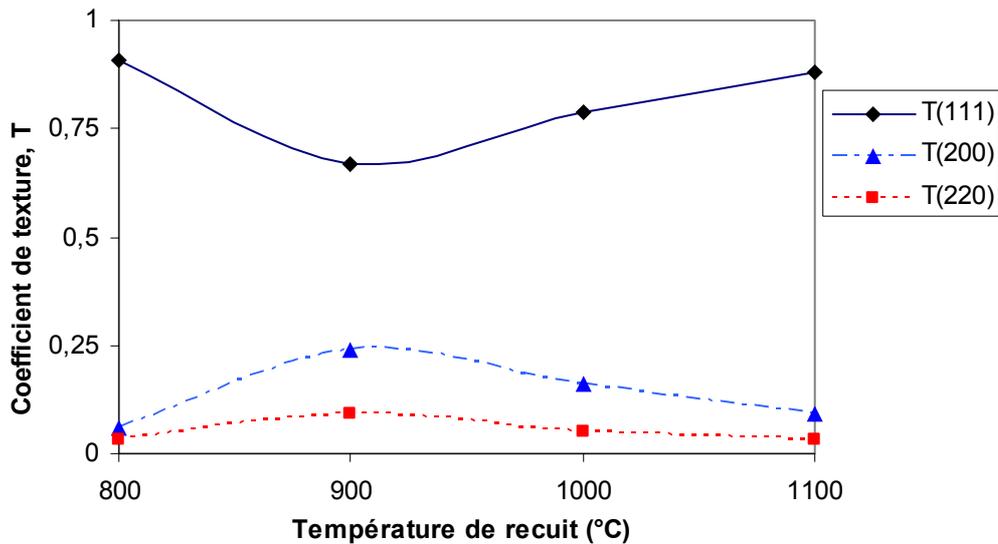


Figure IV-11 : Variation du coefficient de texture du carbure de zirconium en fonction de la température du recuit.

Après recuit à 1000°C, le degré d'orientation selon le plan T_{111} augmente au détriment de T_{200} et T_{220} . Cette tendance est confirmée par les calculs effectués pour l'échantillon recuit à 1100 °C pour lequel le coefficient T_{111} croît encore. L'orientation (111) a été observée par C.-S. Chen *et al.* pour des films de ZrC déposés par pulvérisation [51]. Montes de Oca-Valero [119] a observé que la texture des films TiN élaborés à basse température est dictée par la compétition entre les plans (200) possédant la plus basse énergie de surface et les plans (111) présentant la plus faible énergie de déformation. La texture des grains ZrC selon le plan (111), après recuit à 1000 et 1100°C, est due à l'accroissement de l'épaisseur de la phase de carbure dans le dépôt de zirconium, et le mécanisme qui impose l'orientation préférentielle est la minimisation de l'énergie de déformation.

La croissance de films minces qui possèdent des structures cubique centrée (cc), cubique à faces centrées (cfc) ou hexagonal compact (hc) conduit souvent à une croissance de grains dont les plans les plus compacts sont perpendiculaires à la surface. Ces plans sont (002) pour Zr qui possède une structure hexagonale et (111) pour ZrC qui possède la structure c.f.c. Bien qu'il s'agisse de deux structures différentes la compacité est la même (0,74) [121].

		Température du recuit					Rapport des intensités JCPDS de Zr
		700	800	900	1000	1100	
Intensité (u.a)	ZrC _{0,6} (111)	174	594	938	2096	4086	
	ZrC _{0,6} (200)	-	36	329	436	431	
	ZrC _{0,6} (220)	-	22	130	122	121	
	ZrC _{0,6} (222)	-	64	101	198	350	
Texture	T ₁₁₁		0,91	0,67	0,79	0,88	0,41
	T ₂₀₀		0,06	0,24	0,16	0,09	0,34
	T ₂₂₀		0,03	0,09	0,05	0,03	0,25

Tableau IV-2 : Valeurs des intensités des pics DRX (111), (200) et (200) du carbure de zirconium en fonction du recuit, et valeurs des coefficients de texture pour chaque pic.

IV.1.3. Paramètres de maille

IV.1.3.1. Zirconium

Pour l'échantillon non recuit, les deux paramètres de maille (a et c) de la structure hexagonale de zirconium sont plus élevés, et donc un volume de maille plus important, par rapport aux paramètres théoriques (Figure IV-12). Cela peut être expliqué par l'incorporation des atomes étrangers dans le réseau, la présence d'atomes étrangers dans le réseau Zr, le taux de déposition élevée, et la distorsion du réseau provoquée par la formation de contraintes de tension dans le dépôt. Ces contraintes sont provoquées par le rétrécissement du film induit par la coalescence des grains et l'élimination des vides avec l'accroissement de l'épaisseur du film. Un autre facteur responsable de la dilatation de la maille du zirconium est la basse température du substrat pendant le dépôt. Il est connu que la température du substrat est l'un des paramètres majeurs qui affectent la structure finale d'un dépôt par PVD [122]. Lorsque cette température est faible, il n'y a pas assez d'énergie pour la mobilité des adatoms de zirconium pour qu'ils puissent se réarranger sur la surface pendant le dépôt, et la microstructure du dépôt contient ainsi un nombre important de défauts de structure.

Les contraintes résiduelles (internes) dans un dépôt se divisent en deux catégories:

- ❖ Contraintes intrinsèques générées durant le dépôt du film.
- ❖ Contraintes thermiques dues à la différence des coefficients de dilatation thermique entre le matériau du film et le substrat ; elles se forment après dépôt ou après recuit lors du refroidissement de l'échantillon à la température ambiante.

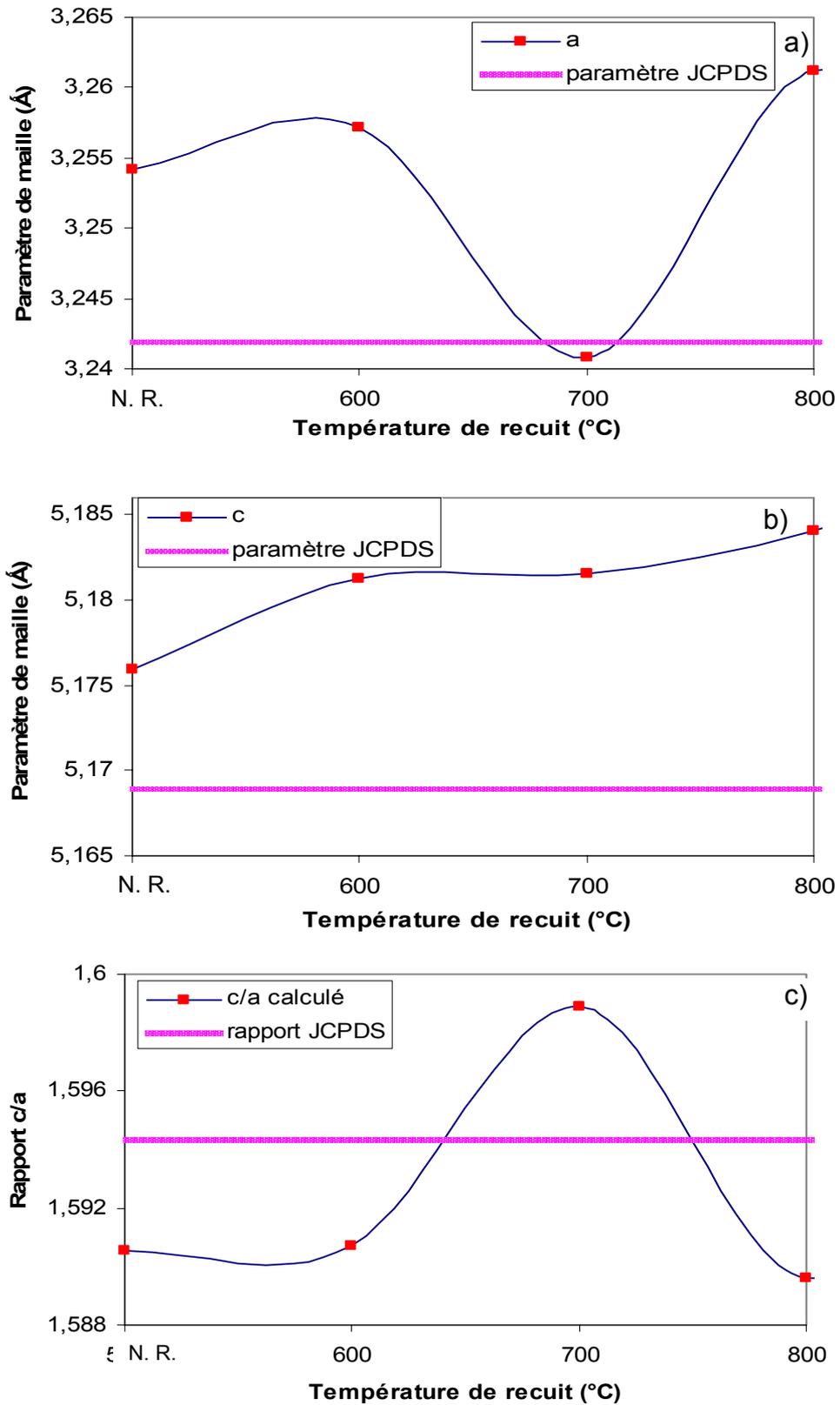


Figure IV-12 : Variation des paramètres de la maille hexagonale du zirconium en fonction de la température de recuit :
 a) paramètre a, b) paramètre c, c) rapport c/a

Pendant la croissance du film Zr il y a deux composantes de contraintes qui se développent; une composante compressive provoquée par le bombardement des particules énergétiques, et une composante de tension due à l'échauffement provoqué par le bombardement qui s'ajoute à l'échauffement du substrat réalisé durant le dépôt. Dans le cas de nos dépôts, la composante de tension excède la composante compressive. Des contraintes de tension sont fréquentes dans les films déposés par pulvérisation sous de faibles conditions énergétiques où l'énergie moyenne des atomes incidents est d'environ 5 eV en l'absence de polarisation du substrat, et cela s'accompagne par l'observation d'une microstructure colonnaire poreuse [123]. Les contraintes intrinsèques des films de matériaux ayant une température de fusion élevée et déposés sous vide, sont presque exclusivement de tension [124]. Les contraintes de tension peuvent être causées par la présence de faibles quantités d'oxygène dans les films Zr déposés par pulvérisation magnétron [21]. Les métaux nanocristallins développent des contraintes de tension à cause du nombre élevé des joints de grains (qui déterminent le niveau des contraintes de tension) [85].

L'accroissement du paramètre de maille (c) après recuit à 600°C, peut résulter de l'insertion dans le réseau du zirconium des atomes de carbone provenant du substrat. Le traitement thermique favorise la croissance de grains, ce qui conduit à la relaxation des contraintes et l'amélioration de la cristallinités du film. L'accroissement de la taille des grains réduit les joints de grains et, par conséquent, il y a une diminution de la densité des défauts de structure, des déformations et des contraintes dans le film. Il en résulte alors un niveau plus bas de contraintes de tension. Aussi, la migration des atomes de carbone du substrat et leurs insertions dans les sites octaédriques du réseau hexagonal du zirconium distord le réseau et peut causer des contraintes compressives.

A 800°C, le flux des atomes de carbone du substrat qui diffusent vers le film et qui s'incorporent par la suite dans les sites octaédriques du réseau hexagonal de la maille du zirconium devient plus important, ce qui se traduit par une dilatation supplémentaire de la maille du zirconium. Lorsque la température atteint 863°C et pour des faibles concentrations de carbone, la structure hexagonale du zirconium (α -Zr) se transforme en structure cubique face centrée (β -Zr) qui n'est pas accommodée pour héberger dans ses interstices les atomes de carbone provenant du substrat. Par conséquent, afin de former le carbure, la maille du métal doit se transformer en une structure compacte (cfc ou hc) qui fournit beaucoup de larges sites octaédrique pour héberger les atomes de carbone et qui vont, à leur tour, stabiliser cette maille [125].

Le rapport c/a est, en général, inférieur au rapport théorique indiquant une plus haute séparation entre les atomes au plan basal de la structure hexagonale du zirconium (Figure IV-12.c). Néanmoins, les valeurs des deux paramètres (c et a) sont supérieures aux valeurs du zirconium polycristallin, ce qui indique la dilatation de la maille qui est induite par l'insertion des atomes interstitielles.

IV.1.3.2. Carbure de zirconium

Le paramètre de maille de la phase sous-stœchiométrique du carbure de zirconium $ZrC_{0,6}$ de l'échantillon recuit à $800^{\circ}C$ est plus faible que le paramètre théorique de cette phase (Figure IV-13). Cela suggère qu'il n'y a pas assez d'atomes de carbone qui diffusent du substrat pour occuper tous les sites octaédriques interstitiels de la maille de zirconium. Les premiers germes de la phase de carbure zirconium se forment aux joints de grains de zirconium, subissant des contraintes de compression de la part de ces grains, ce qui se manifeste par un paramètre de maille plus faible.

Pour des recuits effectués entre 900 et $1100^{\circ}C$, le paramètre de maille croît progressivement avec l'accroissement de la température de recuit (il est supérieur à celui de $ZrC_{0,6}$). Cependant, il reste toujours inférieur à celui de ZrC (Figure IV-13). Un faible paramètre de maille a été rapporté pour des films ZrC déposé par sol-gel [126] et pour des films TiN [119]. Cela a été justifié par l'incorporation de l'oxygène dans certains sites interstitiels octaédriques du réseau menant à la compression de la maille. Un faible paramètre de maille signifie que la maille contient beaucoup de sites octaédriques vacants traduisant un déficit des atomes de carbone diffusants du substrat [56]. D'ailleurs, le carbure de zirconium stœchiométrique, qui correspond au remplissage de tous les sites octaédriques, possède un paramètre de maille plus grand que celui du carbure sous-stœchiométrique $ZrC_{0,6}$. Le paramètre de maille de ZrC dépend de la composition, il augmente avec l'accroissement du rapport C/Zr (jusqu'à la stœchiométrie) [35]. Puisque le recuit conduit à l'augmentation du paramètre de maille de ZrC , cela signifie qu'il induit l'augmentation du taux de remplissage des sites interstitiels menant à la dilatation de la maille. Le remplissage commence à l'interface et progresse jusqu'à atteindre la surface libre de l'échantillon. Un faible paramètre de maille peut découler également de l'insertion des atomes de l'oxygène dans la maille de zirconium (en remplaçant le carbone ou dans les sites interstitiels vides). Le rayon de l'oxygène est plus faible que celui de carbone ($R_O = 0,66 \text{ \AA}$, $R_C = 0,76 \text{ \AA}$), ce qui mène logiquement à la contraction de la maille de zirconium.

Il est impossible de vérifier la présence d'oxycarbures de zirconium dans le film. ZrOC et ZrC possèdent la même structure cristalline et des paramètres de maille très proches. Cela est envisageable notamment dans la zone superficielle du film qui est contaminée par l'oxygène. La formation de cette phase est favorisée par les sites octaédriques vacants dans la maille $ZrC_{0,6}$. Des chercheurs ont noté que l'oxygène peut se dissoudre dans la maille ZrC pour former ZrOC où les atomes C et O sont répartis aléatoirement dans les sites interstitiels de la maille de zirconium [48].

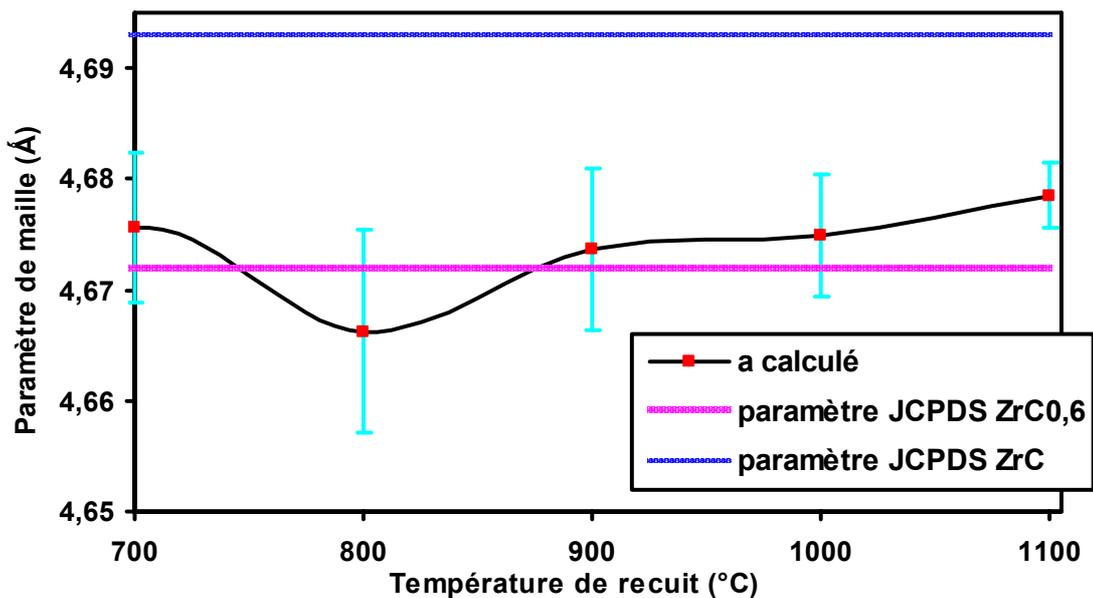


Figure IV-13 : Variation du paramètre de la maille du carbure de zirconium en fonction de la température de recuit.

IV.1.4. Taille de grains

Les résultats obtenus montrent que la taille des grains des deux phases Zr et ZrC est de l'ordre du nanomètre (Figure IV-14). L'élévation de la température de recuit conduit à l'augmentation de la taille des grains du zirconium. Le recuit induit une plus grande mobilité des joints des grains et des grains conduisant à la coalescence de ces derniers. Par contre, le recuit n'influe pas sur la taille des grains de ZrC. Probablement, la présence du carbone et de l'oxygène au niveau des joints de grains gêne la croissance de ces derniers. Cela peut être attribué aussi à la recristallisation dans le film pour réduire la déformation et les contraintes. Ainsi, les sites de nucléation peuvent croître jusqu'à une taille critique dans certaines orientations préférentielles en relation avec l'orientation préférentielle des gains de la phase déjà présente dans le film [22]. Un phénomène semblable a été rapporté pour des couches minces ZrC déposées par pulvérisation cathodique lors de l'augmentation de la température du substrat. Il a été montré que, à haute température, la diffusion des atomes de carbone est plus rapide que celle des atomes du

zirconium à cause des nombreux sites octaédriques vacants dans le réseau du zirconium [51]. Dans ce cas, le zirconium agit comme catalyseur et les atomes de carbone couvrent les surfaces des grains en croissance servant de nouveaux sites de nucléation. La croissance de grains est bloquée, ce qui mène à la nucléation répétée [51,126].

Compte tenu de la différence de tendance de l'évolution de la taille des grains entre Zr et ZrC, la transformation directe des grains de zirconium en grains de carbure ZrC est à écarter. D'après une étude antérieure qui a été réalisée sur des couches de tantale [127], la transformation est plus rapide aux joints de grains. Par la suite, elle progresse vers l'intérieur des grains.

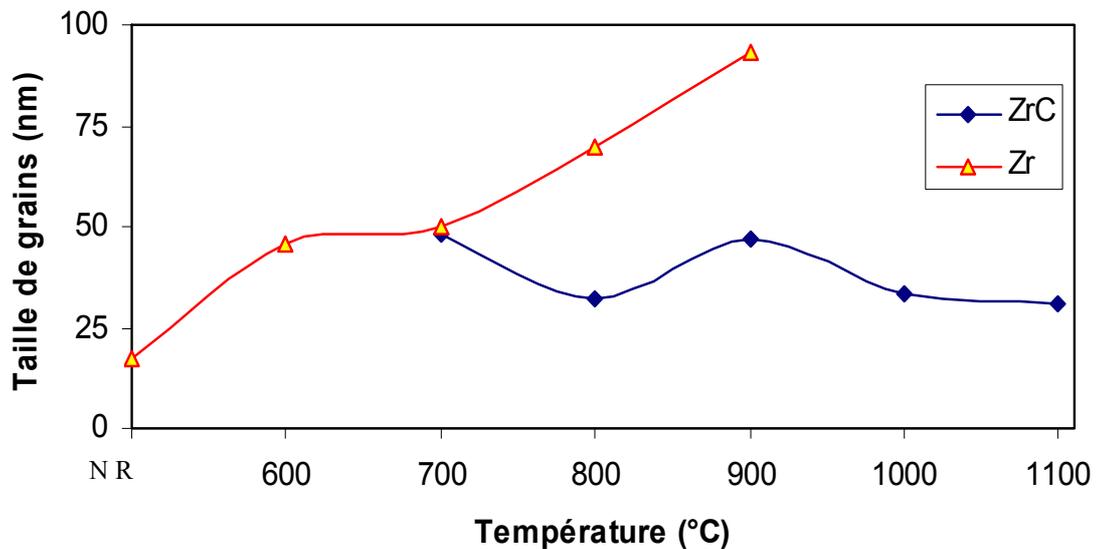


Figure IV-14 : Evolution de la taille des grains dans les films minces Zr et ZrC en fonction de la température du recuit.

IV.1.5. Conclusion

Les résultats de diffraction des rayons X indiquent que le film déposé est formé de la phase (α -Zr) du zirconium qui persiste jusqu'à 1000°C. Cette phase est toujours orientée préférentiellement selon les plans (002). Pour la phase α -Zr (structure hexagonale), le plan (002) dispose de la plus basse énergie de surface. La phase sous stœchiométrique $ZrC_{0,6}$ du carbure de zirconium apparaît après recuit à 600 °C. Elle coexiste avec la phase α -Zr entre 600 et 1000°C. Cette dernière phase est prédominante à 600°C, mais en élevant la température du recuit se transforme en carbure qui devient la phase majeure à 1000°C et elle devient la seule à 1100 °C. Les grains de la phase de carbure sont toujours orientés selon le plan (111) qui est le plan le plus compact de la phase cubique c.f.c du carbure de zirconium. Après recuit, le degré d'orientation selon ce plan augmente.

On observe un élargissement dans la forme des pics de diffraction X de l'échantillon non recuit. L'élargissement diminue à mesure que la température de recuit croît, indiquant l'amélioration de la microstructure du film.

Pour l'échantillon non recuit, les deux paramètres de maille (a et c) de la structure hexagonale de la phase α -Zr de zirconium sont plus élevés par rapport aux paramètres théoriques. Le paramètre de maille de la phase du carbure de zirconium de l'échantillon recuit à 800°C est proche de celui de la phase $ZrC_{0,6}$. Le recuit à des températures plus élevées conduit à l'augmentation du paramètre de maille, mais il reste toujours inférieur au paramètre théorique de la phase stœchiométrique ZrC même à 1100°C. Cela signifie que le réseau Zr contient plusieurs sites octaédriques vacants.

La taille de grains des deux phases α -Zr et ZrC est de l'ordre du nanomètre. Le recuit conduit à l'augmentation de la taille de grains du zirconium. Pour ZrC, le recuit n'influe pas sur la taille de grains.

IV.2. Analyse qualitative par Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL)

IV.2.1. Analyse des spectres SDL

IV.2.1.1. Echantillon non recuit

L'analyse par spectroscopie à décharge lumineuse de l'échantillon Zr/C100 non recuit indique que l'interface entre le film et le substrat est nettement perceptible du fait qu'elle est abrupte (Figure IV-15). En passant de la couche au substrat, le signal du zirconium disparaît et en même temps le signal attribué au fer croît. Le signal de carbone est enregistré seulement dans la zone du substrat, confirmant ainsi que le film brut ne contient pas de carbone. L'intensité du signal de l'oxygène dans le film est de l'ordre de 0,2 V sur toute son épaisseur et elle est légèrement supérieure à celle du substrat. Il est clair que les deux signaux de carbone et de l'oxygène pour l'échantillon non recuit sont plus élevés à l'interface et à l'extrême surface. Cela provient vraisemblablement de l'inévitable contamination par les impuretés pendant les différentes étapes de préparation des échantillons (polissage et déposition). Selon la littérature, la présence de l'oxygène est toujours observée dans les films de zirconium déposés par PVD quel que soit le vide utilisé lors de l'opération de dépôt [40,71,128-131].

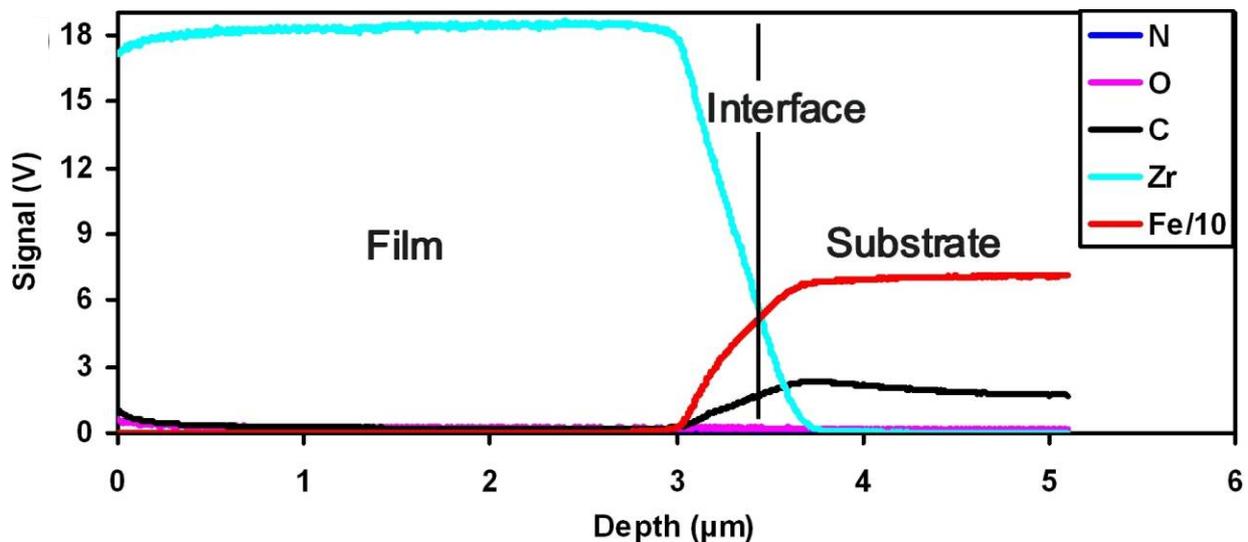


Figure IV-15: Spectre SDL de l'échantillon Zr/C100 non recuit.

IV.2.1.2. Echantillon recuit à 600°C

A 600°C, une petite bosse dans le signal de carbone apparaît à l'interface et témoigne du début de la diffusion des atomes C vers le film (Figure IV-16). L'intensité du signal de l'oxygène augmente à environ 0,4 V dans tout le film, alors qu'elle reste identique à celle du non recuit dans le substrat. Cela indique que l'oxyde natif dans le film est faible et que l'oxydation se produise principalement après le traitement thermique.

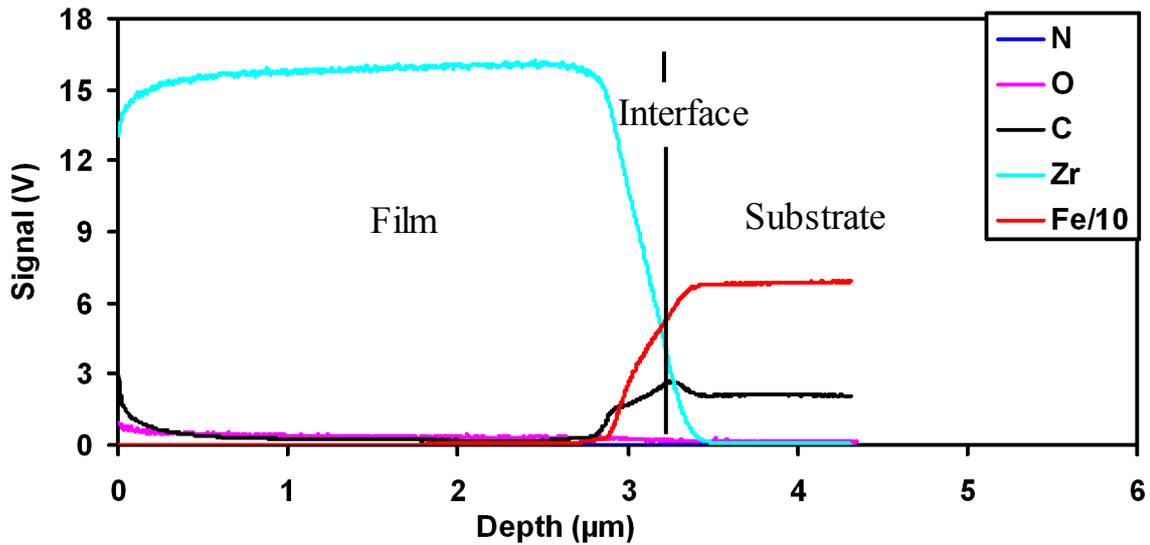


Figure IV-16: Spectre SDL de l'échantillon Zr/C100 recuit à 600 °C.

IV.2.1.3. Echantillon recuit à 800°C

A 800°C, on distingue deux zones où l'intensité du signal de zirconium diminue et en même temps l'intensité du signal de carbone augmente. La première zone est proche de l'interface (Zone 1) et la seconde zone se situe à proximité de la surface du film (Figure IV-17). Une différence dans la forme des deux signaux est très claire; Il est facile de remarquer que le signal de carbone dans la zone d'interface (Zone 1) est relativement intense et est associé à une épaisseur plus importante comparé au signal C détecté dans la zone superficielle du film. Il est raisonnable de penser que c'est la diffusion des atomes de carbone qui est à l'origine du signal C intense dans la première zone. L'accroissement du signal de C (et O) dans la région pré-surfacique met en évidence la contamination atmosphérique de cette région. A cette température, l'intensité du signal de carbone est très faible dans le milieu du film, ce qui signifie qu'il n'y a pas de diffusion d'atomes de carbone dans cette région du film.

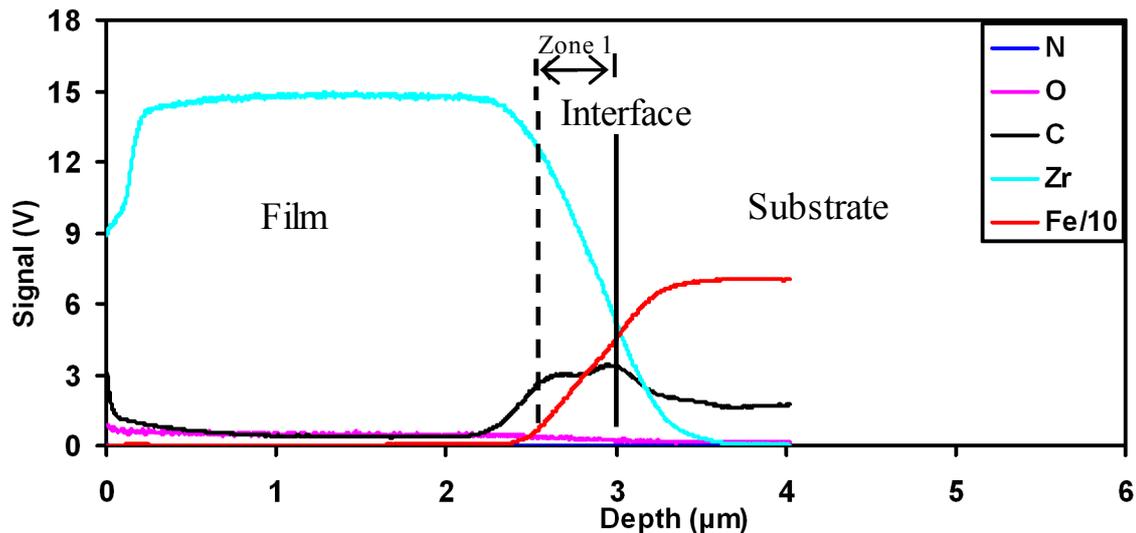


Figure IV-17: Spectre SDL de l'échantillon Zr/C100 recuit à 800 °C.

R. Caruso *et al.* ont observé une concentration de carbone plus élevée dans des couches minces de l'oxyde de zirconium recuites à 800°C pendant 2 heures à l'air. Ils l'ont attribué à la diffusion des atomes C à partir du substrat en acier inoxydable AISI 310 [132]. Récemment, par en étudiant de la carburation du zirconium avec des ions énergétiques de carbone, Muratza *et al.* ont observé une augmentation de la concentration des atomes de carbone avec une diminution de celle de l'oxygène quand la dose des ions croît. La surface carburée est non uniforme en épaisseur, à cause de la différence de diffusion des atomes de carbone à l'intérieur des grains de zirconium et aux joints de grains [133]. Il est connu que les métaux de transition sont très réactifs puisqu'ils sont instables sous des environnements chimiques contenant des éléments légers. L'inclusion du carbone dans le réseau du zirconium se produit par son incorporation dans les sites interstitiels puisque il possède un rayon beaucoup plus faible (Tableau IV-3). Cela se manifeste par un gain de stabilité du système [130]. La liaison Zr-C est partiellement covalente et ionique mais elle est majoritairement métallique [125,134].

Elément	Zr	Fe	C	O	N
Rayon atomique (Å)	1,597	1,26	0,78	0,74	0,66

Tableau IV-3 : Rayons atomiques des éléments constituant les échantillons Zr/C100 [125].

IV.2.1.4. Echantillon recuit à 900°C

Après recuit à 900 (Figure IV-18), le signal du carbone dans le film gagne en intensité et en épaisseur dans la zone de l'interface (Zone 1). Cela est accompagné par la diminution du

signal de zirconium impliquant l'élargissement de l'épaisseur du film et/ou l'accroissement des concentrations des autres éléments présents dans le film.

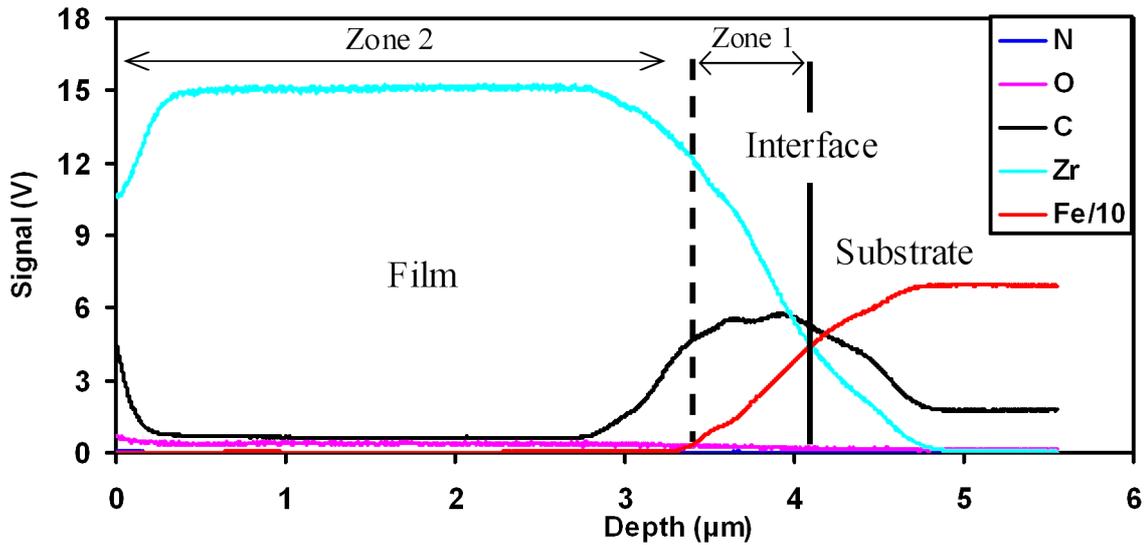


Figure IV-18: Spectre SDL de l'échantillon Zr/C100 recuit à 900 °C.

La diffusion et la réaction des atomes de carbone dans le film de zirconium commencent d'abord à l'interface puisqu'elle est contiguë à la source des atomes de carbone (substrat). Ensuite, les atomes de carbone diffusent à travers la masse du film pour atteindre la surface, et la quantité des défauts constitue un des facteurs influant sur la diffusion. L'interface et la zone pré-surfacique du film sont tout deux des surfaces et contiennent une quantité plus importante de défauts de structure (par rapport au milieu du film qui est plus compact). Cela implique une diffusion plus difficile au cœur du film notamment aux températures pas trop élevées de recuit (700 - 900°C). De même, la contamination observée dans la zone de surface du film est favorisée par sa microstructure.

IV.2.1.5. Echantillon recuit à 1000°C

A 1000°C (Figure IV-19), la zone liée à la diffusion de carbone (Zone 1) gagne en intensité (10 fois plus importante que celle de l'échantillon non recuit) et s'étend encore vers le milieu du film (Zone 2). L'intensité du signal de zirconium diminue davantage, notamment dans les zones de surface et de l'interface.

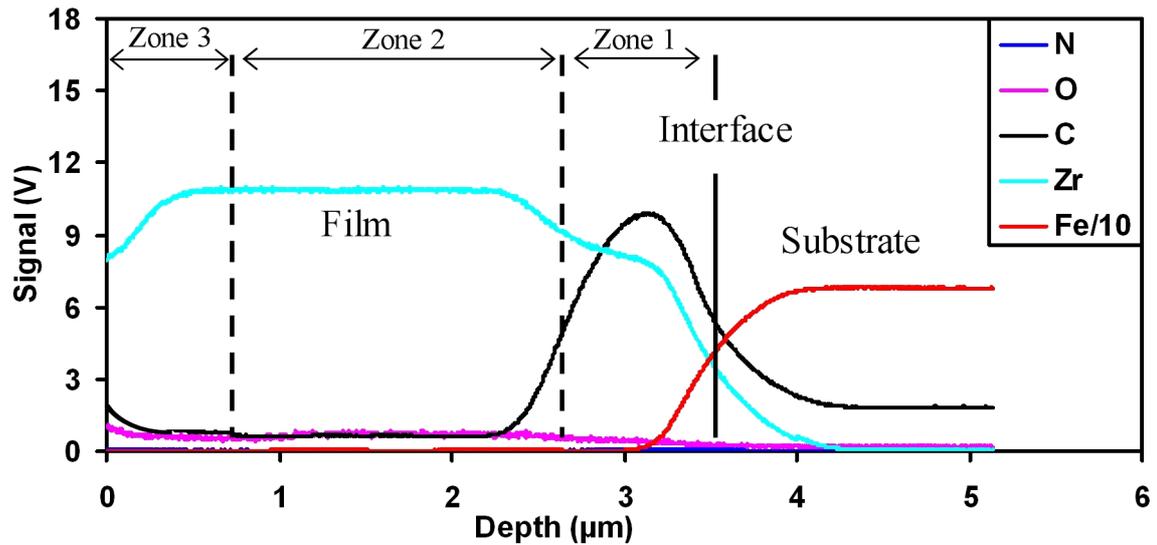


Figure IV-19: Spectre SDL de l'échantillon Zr/C100 recuit à 1000 °C.

IV.2.1.6. Echantillon recuit à 1100°C

Après recuit à 1100°C (Figure IV-20), le signal du carbone s'étale encore en épaisseur et s'étend vers le milieu du film avec une plus forte intensité dans les deux zones de surface et de l'interface du film (Zones 1 et 3). Pour les températures de recuit les plus élevées (1000 et 1100°C), la diffusion des atomes de carbone atteint le cœur du film, c'est-à-dire la zone 2. L'intensité du signal de l'oxygène augmente dans la zone superficielle (Zone 3) et s'étend vers le milieu du film, témoignant de la contamination de ces zones par l'oxygène.

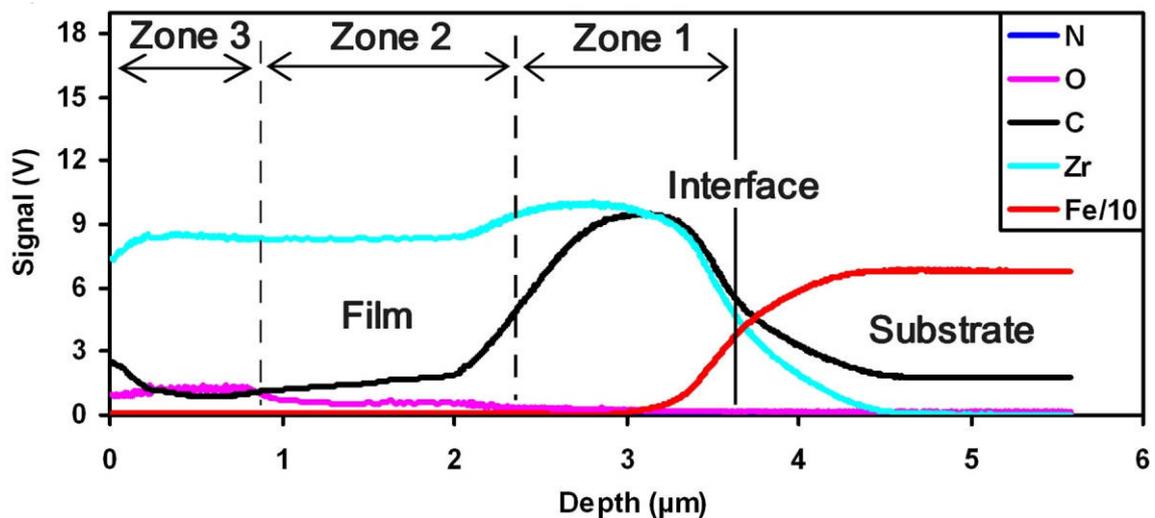


Figure IV-20: Spectre SDL de l'échantillon Zr/C100 recuit à 1100 °C.

IV.2.2. Discussion

En augmentant la température de recuit, le signal du carbone gagne en intensité et en épaisseur, ce qui confirme le fait que la diffusion des atomes de carbone du substrat vers le film est activée thermiquement. Le film est composé de grains de taille nanométrique dont le nombre des joints de grains est important. La diffusion des atomes de carbone du substrat vers le film commence à travers les joints de grains et les défauts de structure, avant de se diriger vers l'intérieur des grains via les sites interstitiels du réseau de zirconium (ZrC est un composé interstitiel).

Le signal de l'oxygène augmente après chaque recuit avec une concentration uniforme sur toute l'épaisseur du film. Néanmoins, à 1000°C et surtout à 1100°C, l'intensité du signal de l'oxygène devient très importante dans la région pré-surfacique du film (Figure IV-20). Il semble alors que l'oxygène est poussé vers l'intérieur à cause de la concentration élevée du carbone dans la zone superficielle du film. La forte contamination par l'oxygène dans la zone de surface (Zone 3) favorise la formation d'une faible quantité de la phase d'oxyde ZrO_2 (détectée par DRX). La présence de l'oxygène avec une concentration élevée de carbone dans la zone 3, et même dans la zone 2 (Figure IV-20), peut conduire à la formation de l'oxycarbure de zirconium où les atomes de l'oxygène occupent les sites interstitiels du réseau ZrC. L'analyse des résultats de la DRX et de la SDL montre un parfait accord.

La forte contamination du film par les atomes O et C peut provenir de l'huile de la pompe à vide à diffusion. D. Cracium *et al.* ont remarqué, pour les films ZrC déposés par ablation laser pulsé, que la concentration en oxygène est plus élevée (15%) pour les dépôts effectués sous vide secondaire (inférieur à 2.10^{-4} Pa). Par contre, elle est de 7% seulement pour les dépôts réalisés sous une atmosphère de méthane (CH_4) de 2.10^{-3} Pa. Néanmoins, la concentration de l'oxygène par rapport à la masse du film avoisine 3 à 4% pour les deux types d'atmosphères [40]. De leur côté, M. Kuhn *et al.* ont constaté l'oxydation des couches de carbure de zirconium malgré le fait que la chambre de dépôt ne contenait que le gaz réactif pendant le dépôt [128]. Ils ont attribuée cette oxydation à la haute affinité du zirconium à l'oxygène. Une réaction chimique du carbure de zirconium avec l'oxygène qui conduit à la formation du dioxyde de zirconium et du dioxyde de carbone est tout à fait possible. Par ailleurs, d'autres chercheurs ont observé la présence de 15,8 % at. de l'oxygène dans des films ZrN déposés par arc cathodique pulsé sous une pression d'azote (N_2) de 0,52 mbar. Ce résultat est prévu par les auteurs en se basant sur le fait que du point de vue thermodynamique le zirconium réagit préférentiellement avec l'oxygène [71]. Une autre étude a rapportée que la teneur en oxygène est constante (de l'ordre de 5 à 7 % at.) pour des films ZrCN déposés par pulvérisation magnétron sous une pression de 0,33 à 0,46 Pa [129]. J. A.

Rodriguez *et al.* ont étudié l'interaction de l'oxygène avec la surface ZrC (001). Ils ont conclu que les adatoms d'oxygène peuvent remplacer les atomes de carbone présents à la surface du carbure. Leurs calculs montrent que le simple échange entre O et C est une réaction exothermique sur ZrC (001). Le mécanisme pour l'enlèvement de l'atome C implique la mise en jeu de deux adatoms d'oxygène, l'un remplace le carbone à la surface et l'autre sert à la formation de CO [130]. L'oxydation des films ZrC déposés par MOCVD a été attribuée d'une part aux manipulations post dépôt à l'air avant l'analyse et, d'autre part aux impuretés découlant du gaz utilisé pendant le dépôt. Elle peut provenir également de l'oxygène résiduel ou de l'eau du système de refroidissement dans le réacteur [131].

Après les traitements thermiques, l'intensité du signal de carbone dans le substrat reste pratiquement au même niveau de celle de l'échantillon non recuit. Cela indique que la concentration de carbone en substrat ne s'affecte pratiquement pas par sa diffusion vers le film à cause de l'énorme volume du substrat par rapport à celui du film. Le signal de l'oxygène dans le substrat ne s'affecte pratiquement pas par les recuits successifs réalisés, à cause du bon vide appliqué et de la présence du film de zirconium qui attire les atomes d'oxygène. Il est connu que le zirconium est utilisé comme un piège à gaz (getter) dans divers applications qui sont principalement les lampes, le stockage de l'hydrogène et les systèmes de purification des gaz. Le zirconium possède des performances polyvalentes et il est efficace sous une variété de conditions d'applications [135]. Les getters sont les dispositifs qui suppriment les contaminations en gaz actifs dans des appareils scellés.

Par la mesure de la profondeur d'un cratère créé par le bombardement ionique pour l'acquisition d'un spectre SDL et par la division par le temps de son érosion, on peut estimer la vitesse d'érosion de chaque échantillon (Tableau IV-4). Cette dernière propriété fournit une estimation de la rigidité de chaque échantillon. La tendance observée au tableau est la diminution de la vitesse d'érosion avec l'accroissement de la température du recuit, ce qui atteste d'une rigidité croissante du film résultant de la transformation progressive du film de zirconium en carbure de zirconium.

Température (°C)	N.R.	600	800	900	1000	1100
Vitesse d'érosion (nm/s)	47,5	64,08	39,6	38,53	35,92	31,44

Tableau IV-4 : Vitesses d'érosions des échantillons Zr/C100 en fonction de la température de recuit.

Le produit de la vitesse d'érosion d'une couche mince d'un échantillon par son temps d'érosion donne une estimation de l'épaisseur de la couche mince (en tenant compte de la vitesse d'érosion dans le substrat). Les épaisseurs des couches (Tableau IV-5) sont en bon accord avec ceux estimées à partir des images MEB. La faible différence peut provenir de la forme du cratère pendant l'érosion des échantillons (Figure IV-21). Lors de l'acquisition des données SDL, on peut atteindre le substrat au bord du cratère, alors qu'en milieu on est toujours dans le film. Ce qui peut engendrer des erreurs dans l'estimation de l'interface. La forme du cratère change en fonction du mode opératoire de la SDL ; dans notre étude elle est convexe résultant de l'utilisation de conditions opératoires caractérisées par des hautes impédances, une basse pression et un faible taux d'émissions secondaires. Dans ces conditions, la décharge est anormale. L'effet de bord observé, est le résultat d'un taux de pulvérisation élevé au bord du cratère, qui est causé par la perturbation du champ électrique [136].

Température (°C)	NR	600	800	900	1000	1100
Épaisseurs (µm)	3,57	3,3	3,07	4,1	3,6	3,83
Temps d'érosion de la couche (s)	68,8	74,6	77,7	127,7	114,4	121,6

Tableau IV-5 : Variation des épaisseurs et du temps d'érosion dans les couches minces en fonction de la température de recuit.

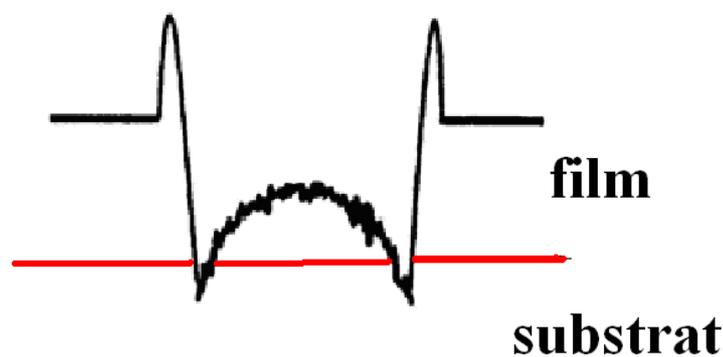


Figure IV-21: Forme du cratère induit par l'érosion de surface pour l'acquisition des données SDL.

A la plus haute température de recuit réalisée (1100°C), la forme non uniforme du signal de carbone indique que les atomes de carbone n'ont pas diffusé dans tout le volume du film (Figure IV-20). Cela peut être expliqué par l'épaisseur élevée de la couche mince, par une faible teneur en atomes C dans le substrat et/ou par la présence des atomes d'oxygène.

En étudiant la formation de la phase cubique (c.f.c) (Ti, Al)(N, C) en fonction de la teneur en carbone (Figure IV-22), M. Stueber *et al.* ont conclu que si la concentration en carbone est inférieure à 8 at.%, alors le carbone est entièrement dissout dans la matrice de la phase nanocristalline. Lorsque la concentration en C est comprise entre 8 at. à 16,5 at.% le carbone commence à former des nanoclusters isolés aux joints de grains [137,138]. Malheureusement, les mesures quantitatives de concentration des éléments présents dans les revêtements n'ont pas été effectuées. Néanmoins, on peut penser qu'aux températures intermédiaires de recuits (600-900°C) la diffusion progresse vers le cœur des grains. Aux températures élevées, la concentration des atomes de carbone peut croître sensiblement aux joints de grains de zirconium, en particulier dans la zone d'interface, ce qui altère le grossissement des grains.

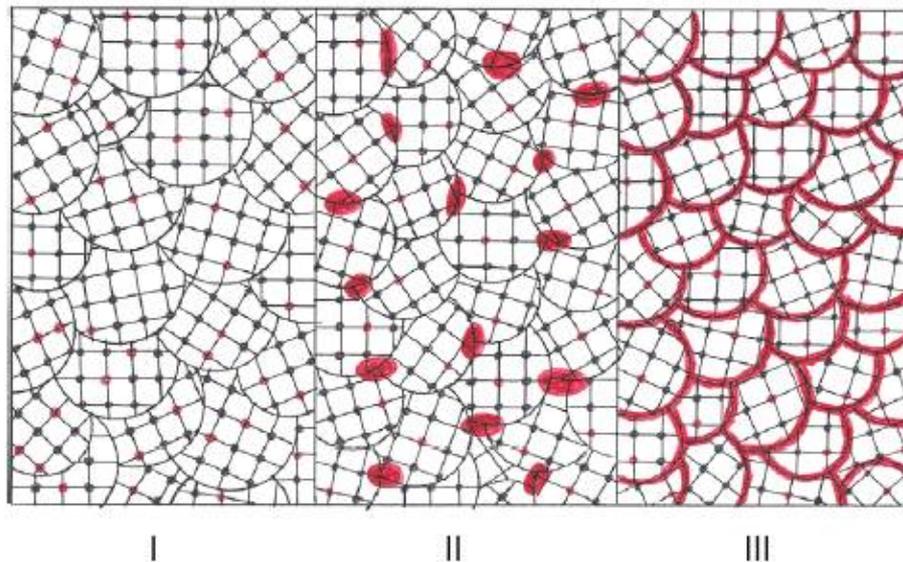


Figure IV-22: Evolution de la microstructure des films Ti-Al-N-C, dépendant de la concentration de carbone (zones rouges). [137,138]

D'après le diagramme d'équilibre zirconium-carbone, pour que la transformation de phase du zirconium au monocarbure ZrC s'achève, il faut que la teneur atomique en carbone soit supérieure à 36% (7,5% en masse) dans le domaine de température étudié. La formation du monocarbure se produise principalement à l'interface où l'intensité du signal de carbone est la plus élevée. Après chaque élévation de la température de recuit, la zone d'interface s'élargie, manifestée par l'aplatissement de la pente des signaux Zr et Fe à l'interface. Ceci exprime

l'élargissement de la zone d'interdiffusion entre le film et le substrat. Par ailleurs, on n'a pas décelé une diffusion du fer vers le film de zirconium ou du zirconium dans le sens contraire (substrat).

D'après les données thermodynamiques (Tableau IV-6), le carbone possède la plus faible énergie d'activation comparée au zirconium et au fer. Ainsi, lorsque l'énergie fournie par le recuit le permet, les atomes C vont diffuser en premier vers le film de zirconium. Ils vont réagir par la suite avec le réseau du zirconium pour former, au-début, le carbure de zirconium sous stœchiométrique $ZrC_{0,6}$. Le carbure stœchiométrique ZrC se forme seulement à hautes températures et avec la présence de $ZrC_{0,6}$, apparemment à cause de la faible concentration des atomes C ou la présence de l'oxygène. Ce dernier s'insère dans le film de zirconium après les traitements thermiques. Sa teneur augmente dans le film à chaque accroissement de la température de recuit. L'incorporation de l'oxygène dans le film semble inévitable, puisqu'il a une affinité élevée au zirconium qui est confirmée par une enthalpie de formation plus faible par rapport à celle du carbure (à 25 °C: $-\Delta H_{ZrC} = 202$ kJ/mol, $-\Delta H_{ZrO_2} = 1101,3$ kJ/mol). L'oxygène possède un faible rayon atomique (Tableau IV-3) ce qui lui permet de diffuser à l'intérieur des grains du film de zirconium. Les données thermodynamiques révèlent qu'aux températures élevées l'oxygène diffuse encore plus rapidement par rapport au carbone stimulé par la transformation de phase α -Zr vers β -Zr (Tableau IV-6).

Le contenu du film qui se forme à 1100°C, peut être considéré comme formé de trois zones distinctes:

- Une zone proche de l'interface constituée de carbure de zirconium ZrC .
- Une zone formée de $ZrC_{0,6}$, ZrO_2 et $ZrOC$ à la surface.
- Une zone intermédiaire renfermant $ZrOC$ et $ZrC_{0,6}$.

Par superposition des résultats des analyses DRX et SDL on peut supposer qu'il n'y a pas formation de composés formés par le fer et le zirconium ou par Zr, Fe et C, ou bien ces composés se forment mais avec une faible quantité qui n'est pas détectable.

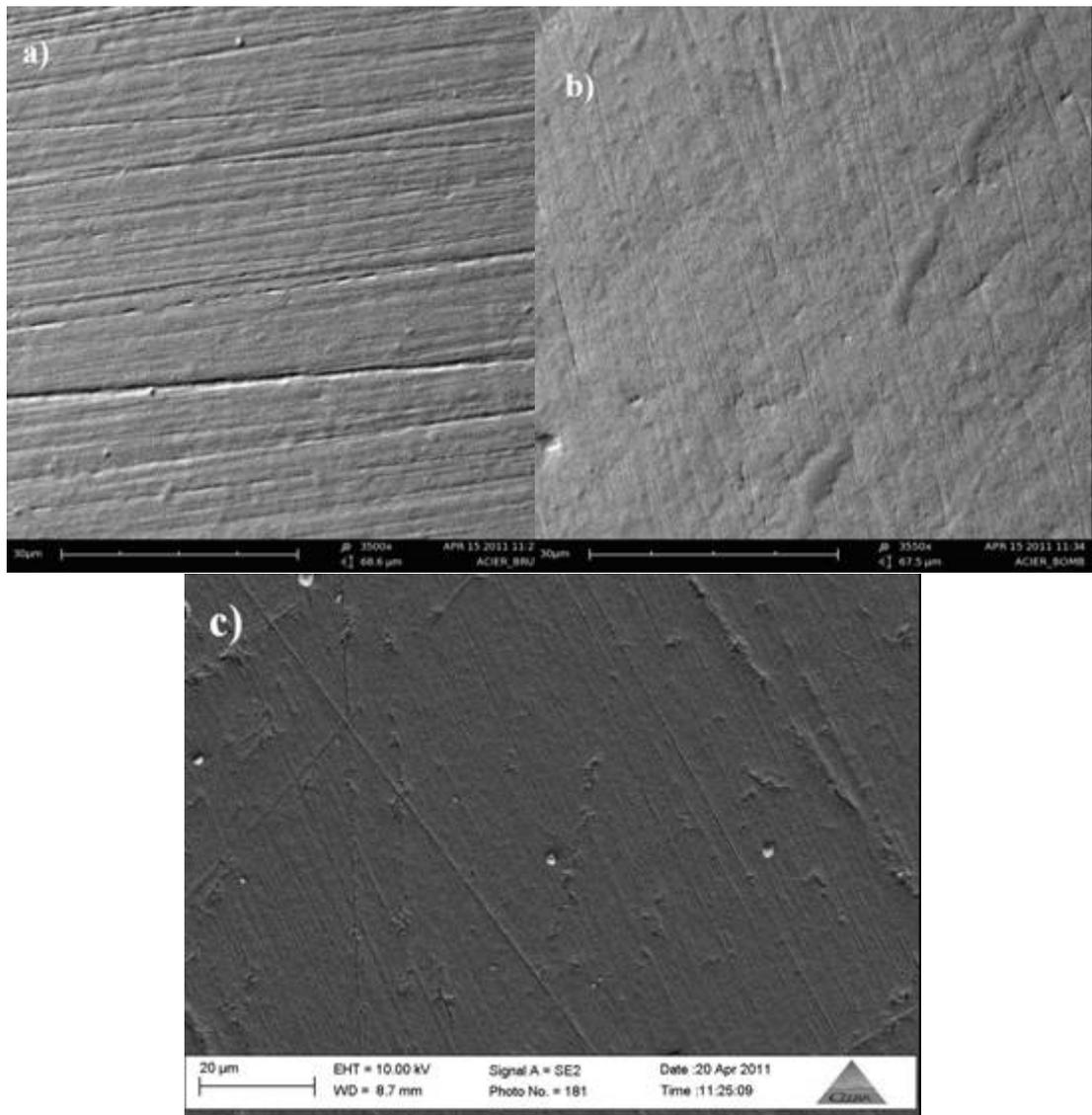
Matériau	Traceur	D_0 (cm ² S ⁻¹)	Energie d'activation (kJmol ⁻¹)	Température (°C)
α - Zr	C ¹⁴	$2,0 \cdot 10^{-3}$	151,6	873-1 123
	O	1.32	201.8	563-1 773
	Fe ⁵⁹	D = $3,7 \cdot 10^{-8}$ D = $7,0 \cdot 10^{-7}$		973 1071
β - Zr	C ¹⁴	$8,9 \cdot 10^{-8}$	133,1	1 143-1 523
	O	$2,63 \cdot 10^{-2}$	118.1	1 273-1 573
	Fe ⁵⁹	D = $2.22 \cdot 10^{-9}$ D = $3.70 \cdot 10^{-7}$ D = $2.25 \cdot 10^{-6}$		765 834 1093
ZrC	C ¹⁴	$9,8 \cdot 10^{-2}$	304,38	1300-1750
	Fe ⁵⁹			
Fe	Zr	-	-	-
	C	$6,2 \cdot 10^{-3}$ $2,34 \cdot 10^{-1}$	80 147.81	Phase – α Phase – γ
C	Fe	-	-	-
	Zr	-	-	-

Tableau IV-6 : Paramètres de diffusion des différents éléments présents dans les échantillons Zr/C100 [33,139].

IV.3. Microstructure, morphologie et rugosité

IV.3.1. Etat de surface et rugosité avant et après dépôt

La surface de l'échantillon Zr/C100 brut présente un aspect gris métallique. Quoique la surface de l'acier bombardé paraisse plus lisse que celle de l'acier brut (Figures IV-23), mais sa rugosité est plus élevée. Cet état de surface est une conséquence de l'effet du bombardement ionique in-situ qui amollit les raies de polissage présentes sur la surface de l'acier brut (Figure IV-23.a).



Figures IV-23: Images de microscopie électronique à balayage montrant l'état de surface de; a) acier brut b) acier bombardé in-situ c) après dépôt d'une couche mince de zirconium de 3,5 μm

L'état de surface des différents échantillons est analysé par les mesures de la rugosité. La rugosité de l'acier brut est inférieure à 20 nm et, après bombardement ionique elle atteint la valeur 25 nm (Figure IV-24). Après dépôt, l'observation MEB montre que les raies dues au polissage ne disparaissent pas bien que le film soit relativement épais. Pour les dépôts réalisés à une faible température de substrat, la couche mince épouse le contour de la surface, y compris les accidents créés par le polissage. La rugosité de la surface du dépôt de zirconium est supérieure à celle du substrat, et elle est estimée à 35 nm. Cette tendance de la rugosité de surface a été observée et rapportée dans de nombreux travaux [140-142]. Dans son étude, Popescu a conclu que pour les dépôts à faible épaisseur la rugosité suit plus au moins celle du substrat. Lorsque l'épaisseur du film dépasse 1 μm la rugosité du film devient nettement supérieure [142]. La rugosité des films ZrN déposés par pulvérisation augmente avec l'augmentation de la tension de polarisation de la cible, c'est-à-dire avec l'accroissement de l'énergie des particules qui bombardent la surface [143,144]. La rugosité augmente, également, pour les dépôts réalisés sous de faibles conditions énergétiques où la diffusion est limitée.

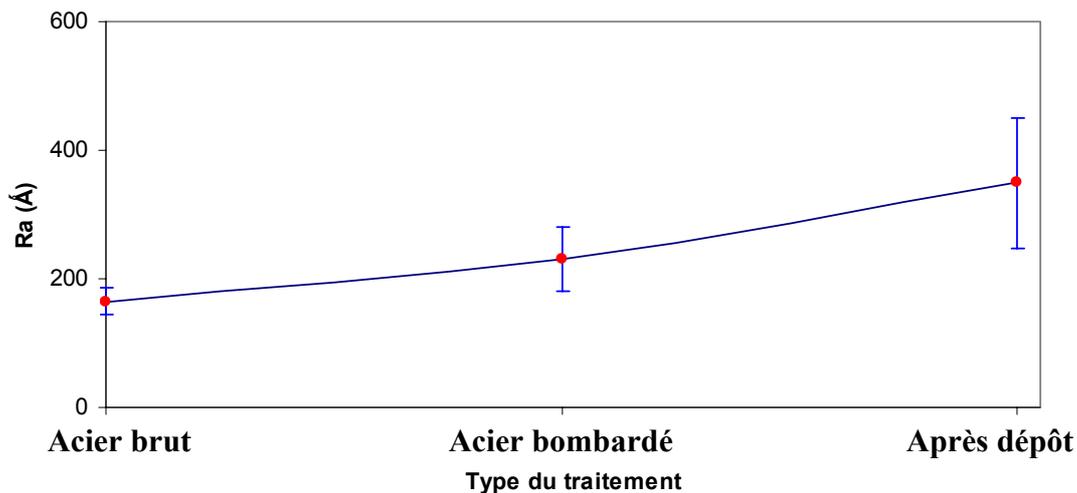
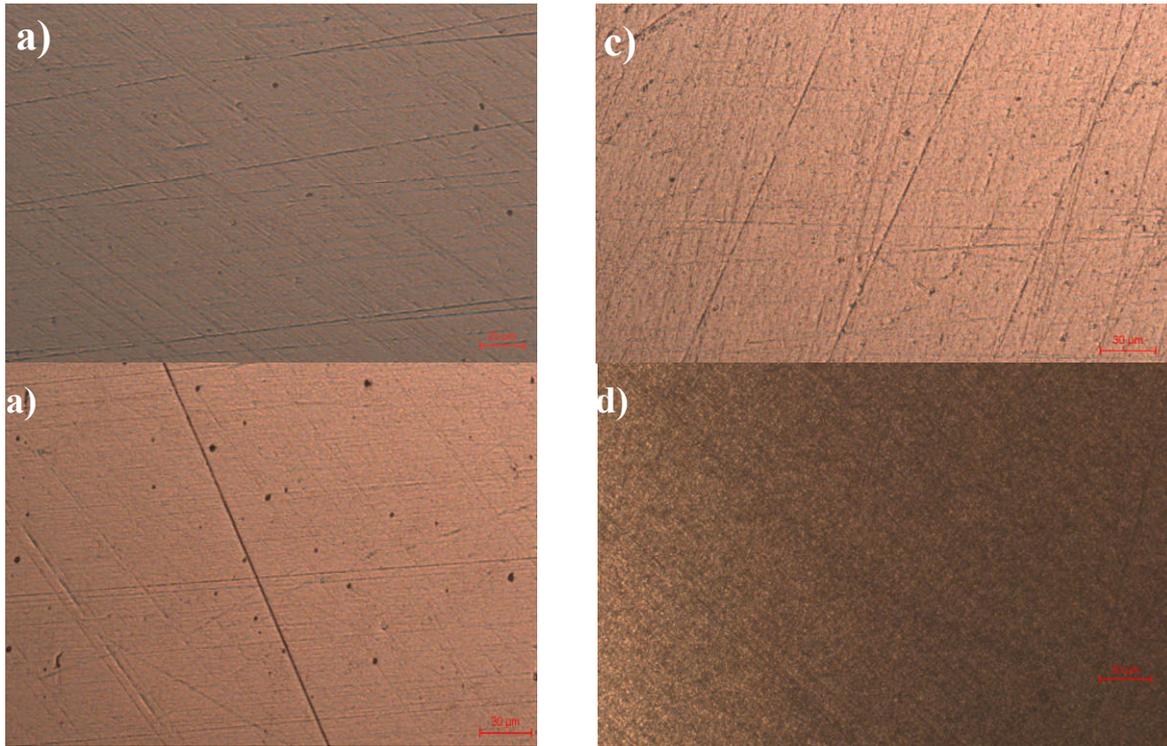


Figure IV-24: Rugosité de surface mesurée pour les échantillons; a) acier brut, b) acier bombardé in-situ et c) après dépôt d'une couche mince de zirconium de 3,5 μm

D'après les observations métallographiques (Figures IV-25) les raies du polissage ne disparaissent qu'à partir de 900 °C, c'est à dire jusqu'à ce que le film subisse la transformation de phases de $\alpha\text{-Zr}$ vers $\beta\text{-Zr}$ qui se produit théoriquement à 863°C. Cette transformation est précédée par une transformation de phases qui a lieu dans le substrat qui parvient à 732°C. A 900°C, la surface du film semble être uniforme avec de nombreux traits parallèles (Figures IV-25.d). Ces traits ne sont pas des raies de polissage mais ils sont attribués aux joints de grains (images MEB).



Figures IV-25: Images métallographiques des échantillons Zr/C100 recuits à diverses températures : a) 600°C, b) 700°C, c) 800°C et d) 900°C

En augmentant la température de recuit jusqu'à 800°C, la rugosité de surface ne change pratiquement pas (Figure IV-26). A partir de 900°C, la rugosité de la surface du film commence à augmenter avec la température de recuit. Cela est expliqué par la transformation de phases de Zr vers ZrC et par l'oxydation de la surface du film (formation de ZrO_2), comme il été relaté dans la partie DRX (section IV.1.1.).

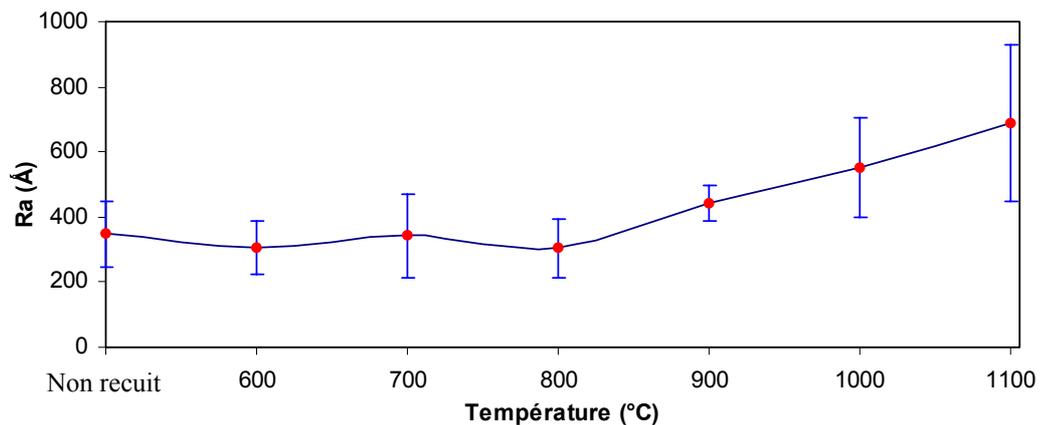


Figure IV-26: Variation de la rugosité (Ra) des échantillons Zr/C100 en fonction de la température de recuit

IV.3.2. Evolution de la morphologie des dépôts en fonction de la température de recuit

IV.3.2.1. Echantillon non recuit et recuit entre 600°C et 800°C

La surface de l'échantillon brut possède une apparence lisse réfléchissante d'une couleur grise métallique. Les échantillons traités, notamment à hautes températures, ont un aspect terne de couleur marron noirâtre. L'observation au microscope électronique à balayage de la surface de l'échantillon Zr/C100 non recuit (Figures IV-27) révèle une morphologie dense avec une fine microstructure formée de cristallites sous forme de nano-dômes. Les cristallites de faible taille (environ 70 nm) sont séparées par des vides qui forment des lignes.

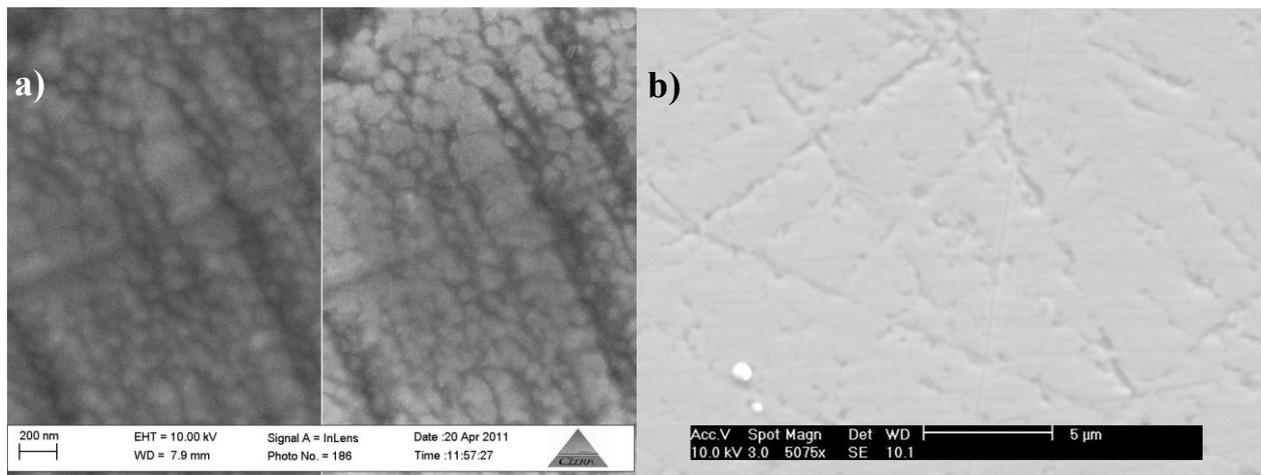


Figure IV-27 : Observations MEB de la surface de l'échantillon Zr/100 non recuit à différents grossissements.

Le revêtement possède une microstructure typique de la zone T du modèle de zones de Thornton qui est caractérisée par une structure colonnaire compacte sur l'épaisseur avec de faibles espaces entre les colonnes. Les grains sont allongés perpendiculairement à la surface du substrat avec de têtes sous forme de dômes (Figure IV-27.a). La minimisation de l'énergie libre de surface impose la formation de germes sphériques. Cette morphologie est observée pour les films déposés par PVD dans des conditions énergétiques caractérisées par un intense bombardement d'ions, des taux de déposition élevés et une faible mobilité des adatoms [51,119,133,145-147].

Le modèle de Thornton tient compte de deux paramètres principaux qui contrôlent la microstructure et les propriétés finales d'une couche mince déposée par PVD, en l'occurrence la température du substrat et la pression partielle du gaz réactif. La température du substrat est de 200 °C et la température de fusion du zirconium est 1852°C, le rapport T/T_m est égale à 0,11. Ce qui prévoit la formation d'une microstructure de la zone I. La formation d'une morphologie plus dense que celle prédite par le modèle de zones de Thornton est motivée par l'utilisation de

l'argon comme atmosphère gazeuse pendant le dépôt qui a pour effet l'amélioration de la compacité et, par conséquent, la diminution de la microporosité du film. Les ions Ar^+ véhiculent une forte énergie dans le plasma qui entraîne une plus grande mobilité des adatoms (la diffusion surfacique), la coalescence des joints de grains et l'augmentation de la taille des grains. Pour un faible rapport des températures de substrat T et de fusion du zirconium T_m (T/T_m), les couches minces sont déposées selon le plan qui possède la plus grande compacité perpendiculairement à la surface du substrat et qui possède l'énergie de surface la plus basse. Ce plan est (002) dans le cas de la phase α -Zr du zirconium. Les résultats de la diffraction des rayons X confirment bien ce comportement.

C. Nouveau a rapporté que la microstructure des couches évolue au cours de la croissance. Elle a indiqué que pour des couches de faibles épaisseurs (< 250 nm) les grains sont sphériques. Au delà de cette épaisseur, les grains se transforment en grains elliptiques. Ce comportement a été attribué à la différence de vitesse de croissance de plans des cristallites. [148]. Un modèle de croissance de couches élaborées par pulvérisation magnétron a été établi. Il peut être décrit comme la combinaison d'une part du modèle de Rickerby dans lequel l'augmentation de l'épaisseur des couches fait augmenter le diamètre des colonnes et, d'autre part, du modèle de Hones dans lequel la croissance de colonnes coniques induit une diminution des contraintes dans les couches [149]. Le mode de croissance se décompose en trois étapes :

- Etape 1: Au début de croissance, la nucléation de cristallites de petite taille n'apparaît qu'après formation d'une couche amorphe de 3 à 7 nm d'épaisseur. Les cristallites sont orientées selon les plans les plus denses. Cette étape est caractérisée par une densification et un niveau de contrainte un peu élevé.
- Etape 2: Lorsque les couches atteignent des épaisseurs de l'ordre de 150 nm, le mode de croissance des couches change. La couche subit des contraintes importantes (espaces vides quasi inexistant) et va devoir s'adapter afin de pouvoir croître. C'est pourquoi elle va poursuivre une croissance colonnaire mais de telle sorte qu'il y ait formation de colonnes coniques. Cette nouvelle croissance va privilégier les colonnes préalablement les plus développées et régies par des effets d'ombre qui vont induire de nouveaux espaces inter-colonnaires et donc des contraintes moins élevées.
- Etape 3: Au delà d'une épaisseur de 150 nm, on arrive à la stabilisation du niveau des contraintes et de la densité: c'est l'état d'équilibre. L'effet du bombardement ionique reste négligeable en raison de la croissance de la structure colonnaire qui justifie la stabilité des contraintes le long de toute l'épaisseur.

Les échantillons ne manifestent pas de craquelures ni en surface ni en épaisseur pour les différents recuits. Ces fissures sont généralement observées après un cycle thermique (recuit et refroidissement) des échantillons et qui sont reliées à la différence des coefficients de dilatation thermique entre le revêtement et le substrat. Ce fait se traduit par la création d'une zone de connexion inter-faciale (zone d'interdiffusion) qui adoucit le transfert entre le substrat et le film en atténuant l'effet de la différence de dilatation. Cela est lié aussi à la faible taille des grains, c'est-à-dire une forte concentration des joints de grains dont l'effet est de relaxer les contraintes qui empêchent la propagation des fissures. Montes de Oca a noté l'absence de fissuration uniquement lorsqu'il a utilisé une couche intermédiaire entre le film de $\text{TiC}_{0,6}$ et le substrat. Il a justifié son raisonnement cela par la présence de deux phases dans le film ; l'une fragile en tension ($\text{TiC}_{0,6}$) et l'autre ductile (Ti). La combinaison de ces deux phases forme un système très stable d'un point de vue mécanique [119].

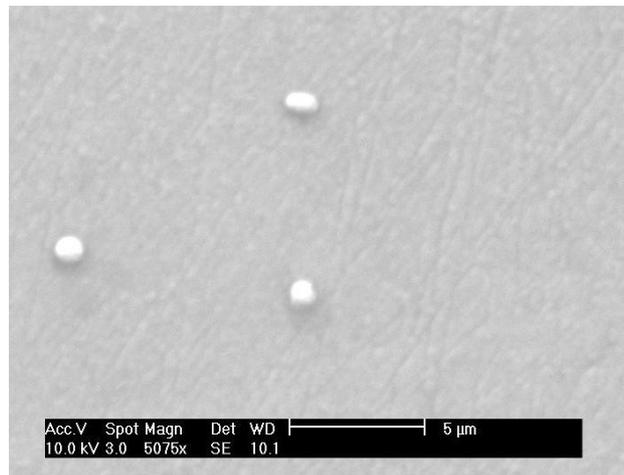
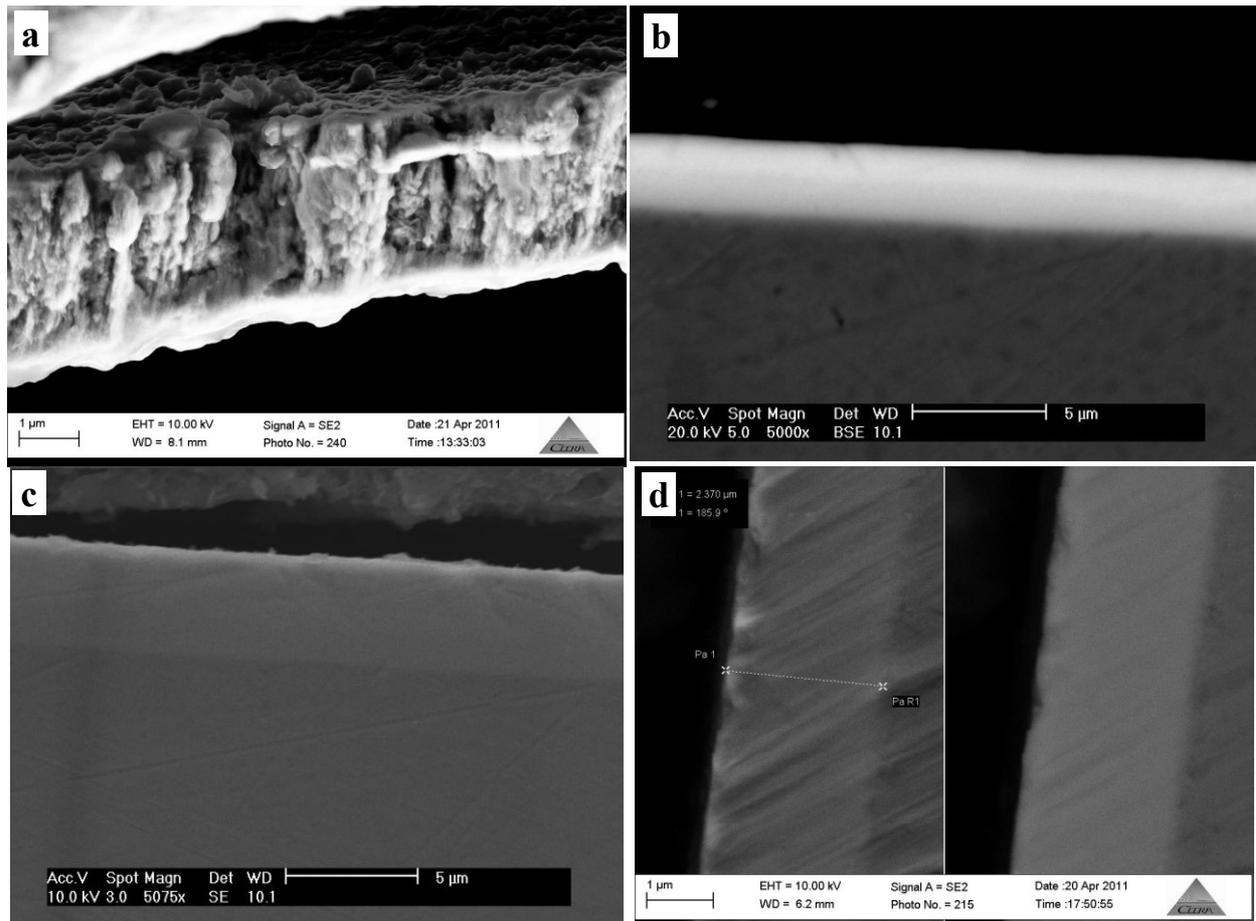


Figure IV-28 : Observation MEB de la surface de l'échantillon Zr/100 recuit à 800°C

Le film déposé à une basse température du substrat est caractérisé par une mauvaise adhérence au substrat. Cela est clair sur la figure IV-29.a où le film est détaché du substrat suite au découpage de l'échantillon. Après recuit (Figures IV-28), les films adhèrent parfaitement au substrat en vertu de l'interdiffusion atomique entre le substrat et le film.



Figures IV-29: Observations MEB en coupe de l'échantillon Zr/100 non traité a) et recuit à différentes températures : b) 600 °C, c) 700 °C et d) 800 °C en modes des électrons secondaires (SE) (images à gauche) et en modes des électrons rétrodiffusés (BSE) (images à droite).

Après recuit à 800°C, la surface du film devient plus lisse avec une microstructure plus dense (Figures IV-28 et IV-29.c). Ceci se traduit par une rugosité moins élevée (Figure IV-24). A cette température, la taille des grains augmente (Figure IV-30), le film adhère parfaitement au substrat et l'épaisseur du film diminue (Section VI.3.3). Toutes ces observations reflètent la meilleure cristallinité du film après le recuit à cette température. Il est connu que les phénomènes qui se produisent après recuit sont le réarrangement des atomes dans le réseau cristallin, la migration, la recombinaison et l'annihilation ou le déplacement des défauts de structure (vides, lacunes) vers les joints de grains, ainsi que la croissance et la coalescence de grains. Par conséquent, la distribution des défauts est plus homogène. P. H. Mayrhofer *et al.* [146] ont observé, après un recuit à 800 °C, la réduction de l'épaisseur des films Ti-B-N de 2,83 à 2,51 μm (réduction de 10%). Cette diminution d'épaisseur est expliquée par la réduction de la fraction de joints des grains (formation d'interfaces compactes).

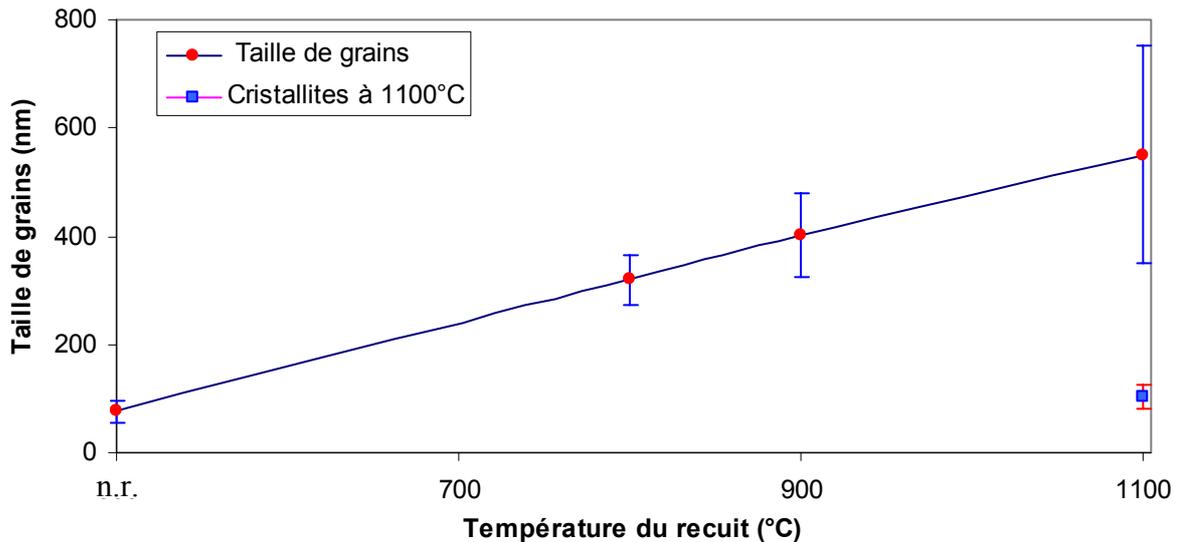
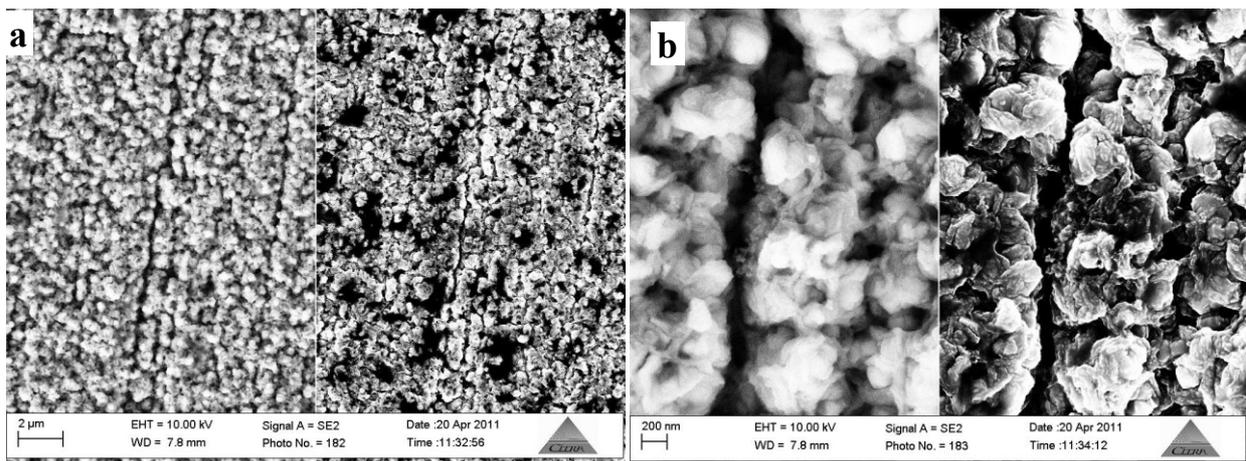


Figure IV-30 : Variation de la taille de grains de l'échantillon Zr/C100 non recuit et recuit à différentes températures

IV.3.2.2. Entre 900°C et 1100°C

La microstructure de surface des films change après les recuits à des températures supérieures à 900°C (Figures IV-31 et IV-32). Les clichés MEB révèlent une morphologie rugueuse, poreuse et nodulaire, qui est constituée de grains de quelques centaines de nanomètres en forme de choux-fleurs. Les joints de grains apparaissent sous forme de lignes parallèles les unes aux autres. Quoique la taille des grains augmente après recuit, les observations MEB, obtenues avec un grand grossissement, révèlent que les grains sont formés de clusters de petits cristallites d'environ 100 nm, notamment à 1100°C (Figure IV-32.d).

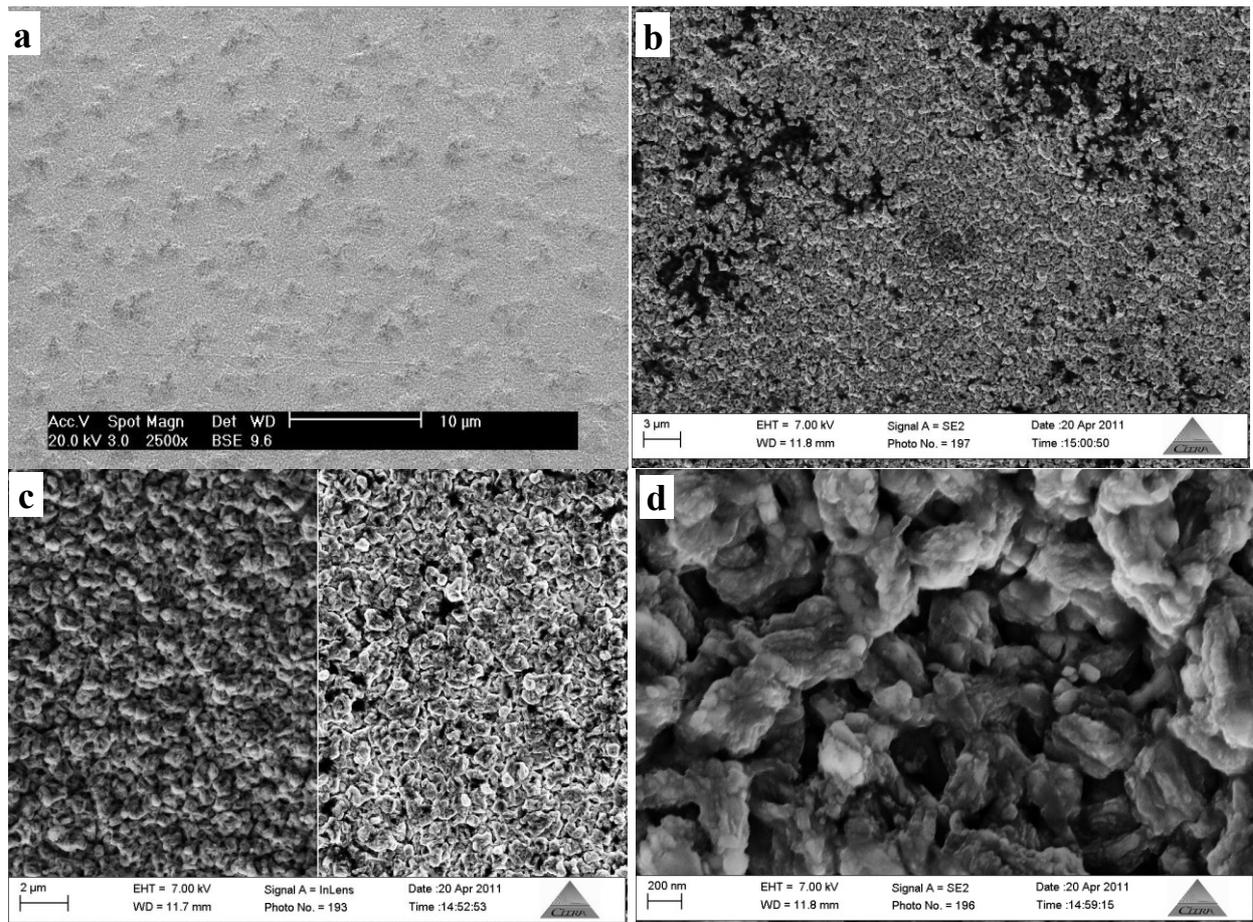


Figures IV-31 : Observations MEB de la surface de l'échantillon Zr/100 recuit à 900°C à différents grossissements. Les images à gauche sont en mode des électrons secondaires (SE), et les images à droite sont en mode des électrons rétrodiffusés (BSE).

Sur la surface de l'échantillon recuit à 1100°C (Figure IV-32.a) apparaissent des entailles d'une taille d'environ 5 μm qui sont réparties uniformément sur la surface de l'échantillon.

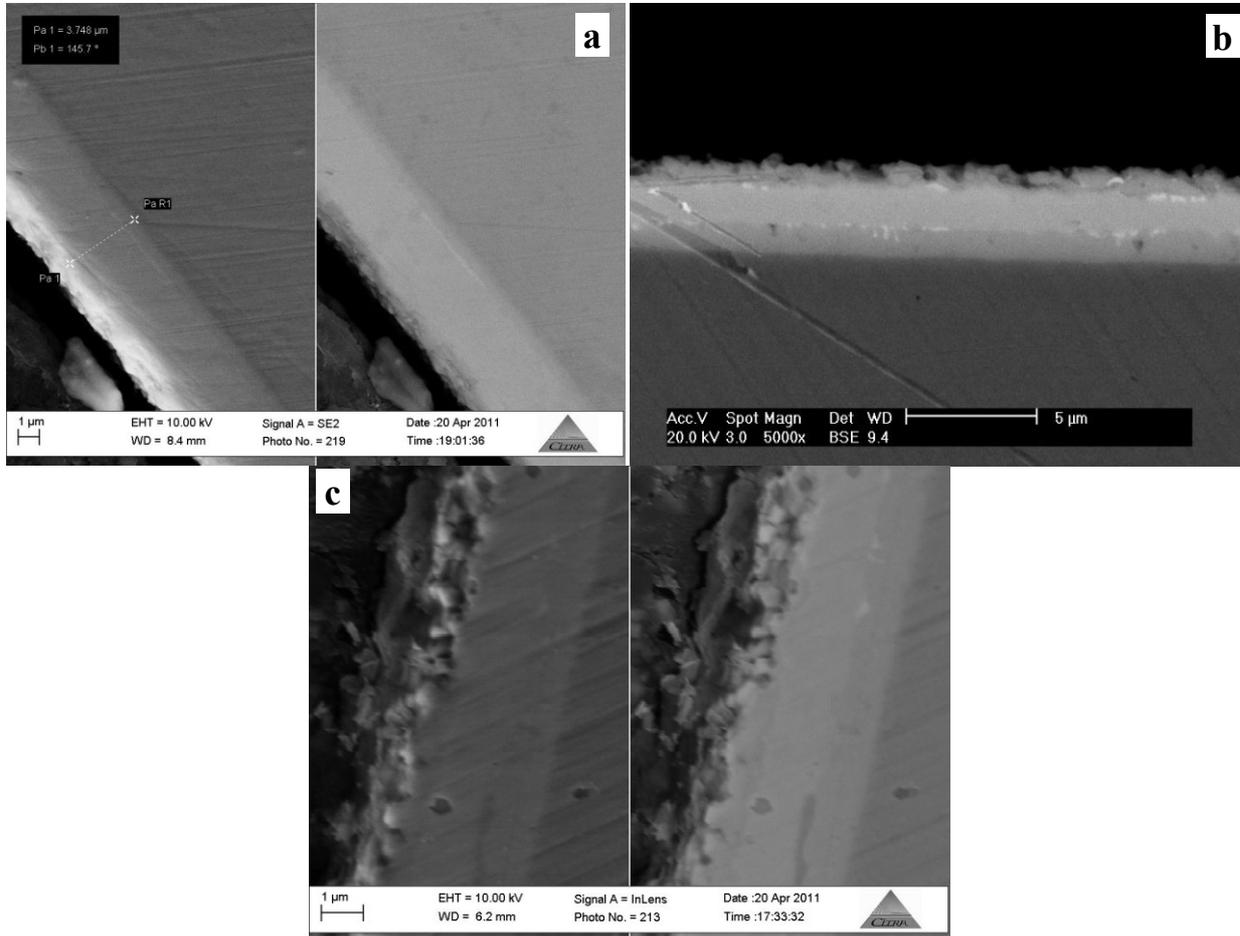
L'origine de ces entailles résulte vraisemblablement de la contamination de la surface du film par de l'oxygène (présence détectée par DRX et SDL à cette température). Les atomes d'oxydes peuvent réagir avec les atomes de carbone du film pour former CO_2 qui s'évapore par la suite, donnant lieu à ces déchirures.

A 900°C , l'observation MEB de la coupe transversale met en évidence une zone de contraste différent d'une épaisseur de 580 nm dans le film dans la zone proche de l'interface, surtout en mode des électrons rétrodiffusés (Figure IV-33.a). Cette zone gagne en épaisseur avec l'accroissement de la température de recuit (Tableau IV-7). Une autre zone de même contraste apparaît en surface à 1000°C (en coupe transversale, Figure IV-33.b). Cela est accompagné par l'accroissement de la rugosité de surface qui apparaît très escarpée et trop poreuse rendant l'épaisseur du film non uniforme. La corrélation de ces observations avec les résultats de la SDL permet de conclure que l'apparition de la première zone (à l'interface) est due à la diffusion du carbone dans le film. La deuxième zone (à la surface) est provoquée, principalement, par l'oxydation de la surface du film.



Figures IV-32 : Observations MEB de la surface de l'échantillon Zr/100 recuit à 1100°C avec différents grossissements.

La zone oxydée (surface du film) apparaît plus rugueuse et poreuse par rapport au milieu du film (Figures IV-33.b et IV-33.c, Tableau IV-7). Ce résultat est conforme avec la littérature selon laquelle le nombre des lacunes augmente avec l'augmentation de la teneur en oxygène dans les films d'oxycarbure de zirconium [150].



Figures IV-33: Observations MEB en coupe de l'échantillon Zr/100 recuit à différentes températures : a) 900°C, b) 1000°C et c) 1100°C. Les images en gauche sont en mode des électrons secondaires (SE) et les images en droite sont en mode des électrons rétrodiffusés (BSE).

La diffusion des atomes de carbone n'apparaît de manière évidente qu'après recuit à 900°C (observation de la zone sombre à l'interface à cette température), ce qui peut être relié à la transformation de phase $\alpha\text{-Zr} \rightarrow \beta\text{-Zr}$ qui se produit dans le film à 863°C [125]. En même temps, le substrat en acier subit une transformation de phase (cémentite globulaire et ferrite vers l'austénite) qui commence à 732°C. Cette dernière phase est plus uniforme en atomes de carbone, libérant ainsi une quantité plus importante de carbone. La synchronisation de ces deux transformations joue un rôle important pour aider les atomes de carbone à diffuser facilement à travers les sites interstitiels et les joints de grains du film.

La taille des grains, calculée en utilisant les images MEB, augmente linéairement avec la température de recuit (Figure IV-30). Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la DRX. R. Lamni a montré l'augmentation de l'épaisseur des couches minces revient à augmenter le diamètre des colonnes pour des couches ZrN déposées par pulvérisation cathodique. Pour un film en croissance, les colonnes s'élargissent en forme de cônes dont la pointe prend naissance dans les premiers cristallites au voisinage de l'interface (7 nm de l'interface) [75].

A 1100°C, les gros grains sont, en réalité, formés de clusters de petits cristallites (Figure IV-32.d.). Les revêtements issus d'une seule phase nanocristalline pure sont thermodynamiquement instables. Ainsi, une faible taille de grains correspond à une forte force motrice et, par conséquent, à une stabilité thermique réduite contre la croissance de grains [146]. Pour les hautes températures de recuit, 1000 et 1100°C, la croissance des grains du zirconium est altérée par la formation de la phase de carbure [51]. P. H. Mayrhofer *et al.* [146] ont constaté qu'après recuit à 900 °C pendant 2 heures des films de $\text{TiC}_{0,45}\text{N}_{0,55}$ déposés par évaporation, la taille des grains diminue à cause de la densité élevée de nucléation pour la recristallisation. Les joints de grains avec une densité élevée de dislocations peuvent agir comme des noyaux de nucléation à l'intérieur des grains initiaux. La formation d'une seconde phase aide d'un côté à créer des nouveaux sites pour épingler les joints de grains et, d'un autre côté, à ralentir les cinétiques de croissance en réduisant la force motrice (l'énergie des joints de grains ou la mobilité des joints de grains). Cela peut être accompli par la ségrégation des éléments de la seconde phase à l'interface entre les nanocristallites durant le recuit [124], ou durant le dépôt pour les revêtements nanocomposites [146].

IV.3.3. Variation des épaisseurs des films en fonction de la température du recuit

A partir des images MEB réalisées en coupes transversales des échantillons, il est possible de mesurer la variation des épaisseurs des films en fonction de la température de recuit (Figures IV-29, IV-33 et IV-34, Tableau IV-7). Globalement, l'épaisseur des films diminue quand la température de recuit croît jusqu'à 800°C, ce qui suggère que le film déposé contient un pourcentage élevé de défauts de structure.

Après recuit à 900 °C, l'épaisseur du film augmente suite à la diffusion des atomes de carbone dans le film, ce qui conduit à un changement du réseau cristallographique de l'hexagonale du zirconium (avec les paramètres de maille $a = 3,232 \text{ \AA}$; $c = 5,148 \text{ \AA}$) au réseau cubique du carbure ZrC (avec le paramètre de maille de $4,698 \text{ \AA}$). Le volume de maille du carbure est plus important, ce qui rend l'accroissement de l'épaisseur du film logique. Y. Benlatreche a constaté qu'en augmentant le pourcentage d'aluminium dans des films AlCrN,

la taille des colonnes diminue à cause d'un probable changement de la structure de la cubique (CrN) vers l'hexagonale (AlN) [151].

Température du recuit (°C)	Épaisseur du film (µm)	Épaisseur de la zone carburée interfaciale (nm)	Épaisseur de la zone carburée superficielle (nm)	Épaisseur de la zone du cœur du film (nm)
Non recuit	3,468	-	-	-
600°C	3,071	-	-	-
700°C	3,990	-	-	-
800°C	2,355	-	-	-
900°C	4,140	578	-	-
1000°C	3,369	874	743	1752
1100°C	3,556	1185	884	1487

Tableau IV-7 : Variation de l'épaisseur du film de zirconium et des zones carburées en fonction de la température de recuit.

Les recuits à des températures plus élevées conduisent à une épaisseur plus faible. Il est probable qu'à 900 °C la transformation de phases dans le film n'est pas complète et des recuits à des températures plus élevées s'avèrent nécessaires pour fournir assez d'énergie aux atomes pour se réarranger dans le nouveau réseau.

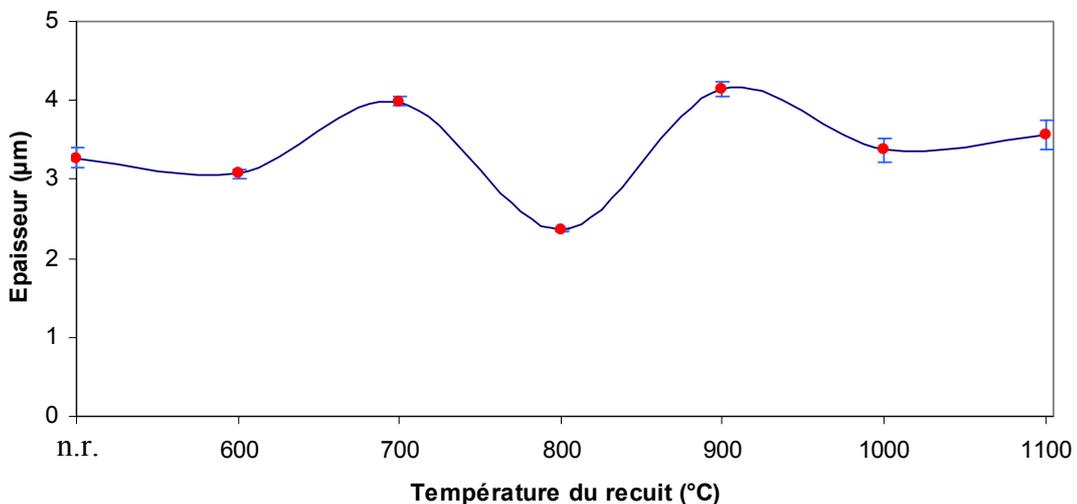
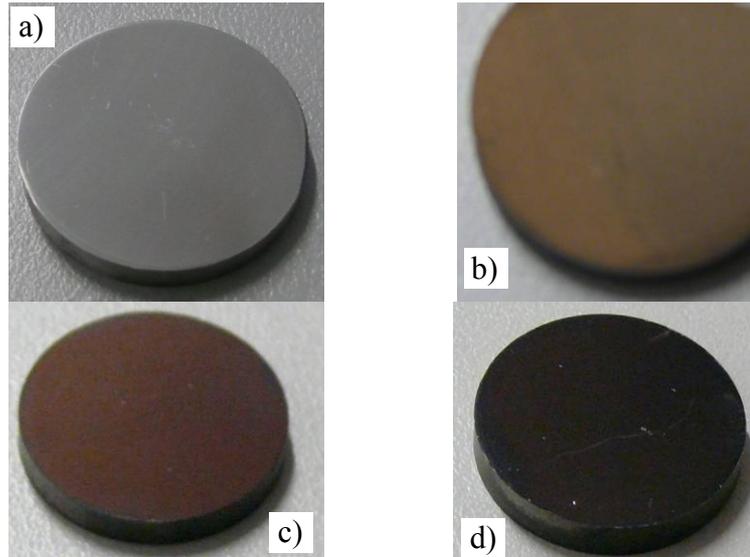


Figure IV-34: Variation de l'épaisseur des films de zirconium déposés sur des substrats d'acier C100 en fonction de la température de recuit

IV.3.4. Couleur

La couleur des films de zirconium déposés sur des substrats en acier varie en fonction de la température de recuit (Figures IV-35). Elle est grise métallique pour l'échantillon non recuit, et cette couleur persiste jusqu'à 800°C. Cette couleur devient marron à 900°C, marron foncé à 1000°C et noir (gris sombre) à 1100°C. La couleur du carbure de zirconium stœchiométrique est

grise sombre [125]. Il paraît que c'est le changement de stœchiométrie du carbure formé dans les films qui cause ce changement de couleurs. La stœchiométrie est $ZrC_{0,6}$ à basses températures et tend vers le monocarbure à hautes températures. Il convient aussi de mentionner que l'oxydation de la surface des films affecte la couleur du carbure de zirconium. Ainsi, la teinte d'un film de carbure de zirconium peut changer en fonction de la teneur en oxygène (les impuretés) et de sa stœchiométrie.



Figures IV-35: Changement de la couleur des revêtements de zirconium (déposés sur acier) en fonction de la température de recuit, a) non recuit, b) 900°C, c) 1000°C et d) 1100°C.

IV.3.5. Conclusion

- ❖ La rugosité de la surface du film déposé est de l'ordre de 40 nm. Elle reste dans le même ordre de grandeur en augmentant la température de recuit jusqu'à 800°C. A partir de 900°C, la rugosité augmente linéairement avec la température de recuit à cause du changement de phases Zr vers ZrC et ZrO₂.
- ❖ La morphologie du film déposé est compacte ayant une microstructure semblable à celle de la zone T du modèle de zones de Thornton.
- ❖ Une zone de contraste sombre apparaît à l'interface à 900°C, et une autre zone de même contraste apparaît à la surface à 1000°C. La première zone a pour origine la diffusion du carbone dans le film, tandis que la deuxième zone résulte, principalement, de l'oxydation de la surface du film.

IV.4. Propriétés mécaniques des échantillons Zr/C100

IV.4.1. Evolution des propriétés mécaniques des surfaces des films avec le recuit

IV.4.1.1. Mesure de Nanodureté à la surface

L'évolution des propriétés mécaniques de surface (nanodureté (H) et module d'Young (E)) des revêtements de zirconium déposés sur le substrat d'acier C 100 est représentée en fonction de la température de recuit sur la figure IV-36. Les mesures sont effectuées moyennant les valeurs de 40 essais sur la surface de chaque échantillon.

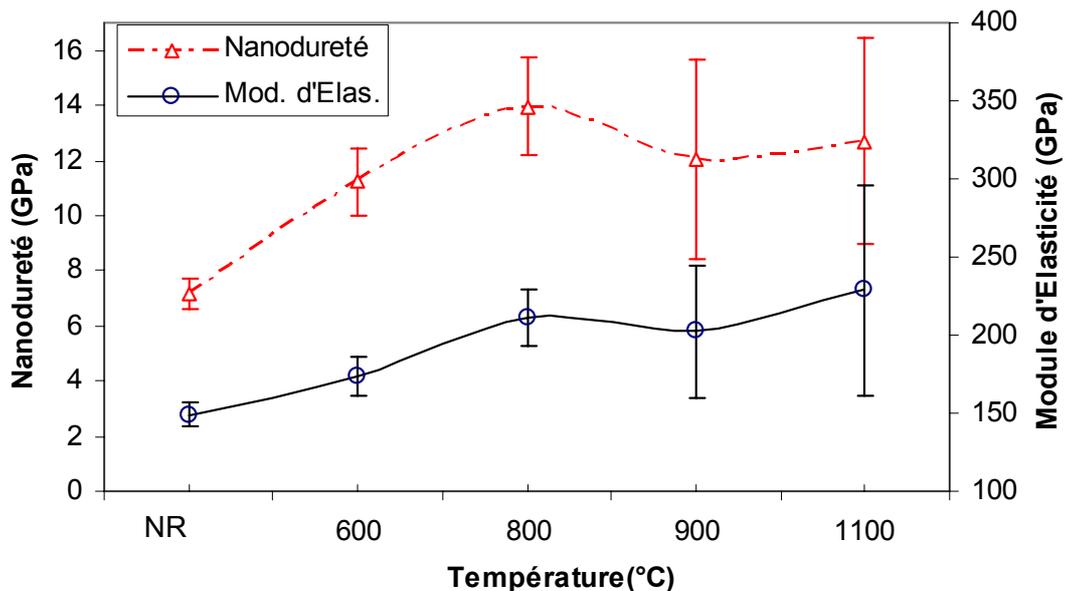


Figure IV-36: Variation des propriétés mécaniques de la surface des films en fonction de la température de recuit.

La dureté de surface du film de zirconium non traité est d'environ 7 GPa, et elle est bien au dessus de la valeur de la dureté du zirconium massif (0,84 GPa) [33,65,133]. Cet écart est lié à la différence de microstructure entre le zirconium massif, caractérisée par de gros grains, et le film mince constitué de grains de taille nanométrique. Cela est en accord avec la relation de Hall-Petch. Egalement, le film de zirconium subit pendant sa croissance un bombardement ionique qui favorise l'accroissement de l'état de contraintes et, par conséquent, sa dureté. Un autre facteur qui peut contribuer à augmenter la dureté du film par rapport à celle du matériau massif est la dépendance des propriétés mécaniques des matériaux, généralement, de la taille (épaisseur). Lors de la pénétration de l'indenter dans un matériau, la zone en dessous subit une déformation plastique, et par conséquent, la dureté est censée être influée par le comportement de la limite d'élasticité [152]. Les très fins cristaux sont connus pour se déformer élastiquement jusqu'au début de la rupture. La déformation plastique dans ces cristaux est entravée à cause de leur structure parfaite et de la réduction des degrés de liberté. Ce qui implique une capacité de relaxation réduite au moyen de déformation plastique. Par conséquent, la dureté du film

augmente en diminuant l'épaisseur indépendamment de la structure du film. De plus, la pénétration de l'indenter dans le film peut être entravée par l'amélioration du développement de champ de contrainte pendant le processus d'indentation [46,137,141].

D'autres facteurs peuvent également être responsables de la dureté accrue des films [152]:

1. La limite de l'interface film-substrat : elle réduit le mouvement de dislocations et/ou la propagation de fissures, et le piégeage de dislocations par l'interface conduit à la formation de champ de contrainte effective.
2. La structure nanocristalline du film : elle mène au piégeage de dislocations par les joints de grains (cristallites).

De 600 à 800 °C, la dureté augmente avec la température de recuit. Cela est attribué à la formation du carbure de zirconium dans le film, et à l'accroissement de la compacité de la microstructure du film. Le durcissement du film qui résulte de la formation du carbure est d'autant plus important que la température de recuit augmente.

De 900 à 1100 °C, la dureté diminue légèrement. La rugosité de la surface ($R_a \sim 80$ nm) de ces échantillons affecte les mesures de nanodureté (Section IV.3.1.). En effet, c'est la morphologie de surface qui est responsable de la dispersion des valeurs de la dureté de chacun des trois échantillons (et qui sont comprises entre 8 et 24 GPa) (Figure IV-36). Le même argument a été évoqué pour justifier la dispersion des valeurs mesurées de la dureté [141,151].

IV.4.1.2. Mesure du module d'Young à la surface

Le module d'élasticité est une mesure de la rigidité d'un matériau. Il est d'environ 150 GPa pour la surface de l'échantillon non recuit. Il est supérieur à celui du zirconium massif (95 GPa) [33], qui est dû (comme dans le cas de la dureté) à la différence de microstructure.

La variation du module d'Young en fonction de la température de recuit ressemble à celle de la dureté (Figure IV-36). Le module d'élasticité croît d'une façon significative et monotone avec la température de recuit, jusqu'à 800 °C. Ce comportement peut être expliqué par des changements physico-chimiques et structuraux induits par la diminution des imperfections de structure dans le revêtement et l'amélioration de la compacité du matériau. Cela peut trouver un lien avec le rétrécissement des pics DRX et l'augmentation de la taille des grains. De plus, l'accroissement du module de Young est lié à la formation du carbure de zirconium qui est plus rigide. Une telle situation provoque une perturbation de la distribution uniforme des électrons de la liaison métallique. Il est utile de rappeler que pour un solide cristallin avec des liaisons métalliques, supposé formé de deux atomes distincts, la densité de charges est moins symétrique créant ainsi des forces électrostatiques. Ces forces ne vont pas accroître significativement

l'énergie de liaison, mais impliquent des restrictions au mouvement des électrons, augmentant ainsi la rigidité [122]. En conséquence, le module de Young croît avec l'enrichissement du film en atomes de carbone, autrement dit avec l'accroissement du rapport C/Zr.

Entre 900 et 1100 °C, le module d'Young ne varie presque pas. Néanmoins, les incertitudes élevées affectent la précision sur la mesure (Figure IV-36). Pour des températures de recuit supérieures à 900°C, la rugosité de surface est élevée et elle engendre une large variation des valeurs du module de Young dans l'intervalle 150 – 341 GPa.

IV.4.2. Evolution des propriétés mécaniques en profondeur des revêtements en fonction des recuits thermiques

Les mesures sont effectuées depuis la surface libre du film vers le substrat avec un pas de 0,7 µm pour lequel on réalise quatre essais de mesure.

IV.4.2.1. Echantillon non recuit

La variation de la nanodureté en fonction de la profondeur pour l'échantillon non recuit est représentée sur la figure IV-37. La dureté est uniforme sur toute l'épaisseur du film (5 GPa). Cette valeur est légèrement inférieure à celle mesurée sur la surface du film, ce qui peut être expliqué par la dépendance de la dureté de la texture. En effet, le film est texturé selon les plans (002) perpendiculairement à la surface. La dureté plus élevée à la surface du film peut être associée à la microstructure du film qui est constituée de grains colonnaires allongés perpendiculairement à la surface du substrat et il sera donc plus difficile de les indenter. Au niveau du substrat, on remarque une fluctuation dans les valeurs de la dureté qui est causée par la microstructure de l'acier C100 formée de grains de cémentite globularisée et de ferrite (Section III.1.3.). Les dimensions de la tête de l'indenter sont très faibles ; ce dernier peut se poser sur un grain de cémentite ou de ferrite. Par conséquent, deux mesures successives peuvent avoir un grand écart vu la différence de dureté entre ces deux phases (0,78 GPa pour la ferrite et 8,63 GPa pour la cémentite).

Le module de Young est quasiment constant sur l'épaisseur de film non recuit. Les valeurs du module de Young sur l'épaisseur du film sont légèrement inférieures à celles mesurées sur la surface du film. Le module de Young pour le zirconium est de nature anisotrope [22]. Comme pour la dureté, il y a de fortes incertitudes sur les valeurs mesurées (Figure IV-37), à cause de la microstructure de l'acier brut C100.

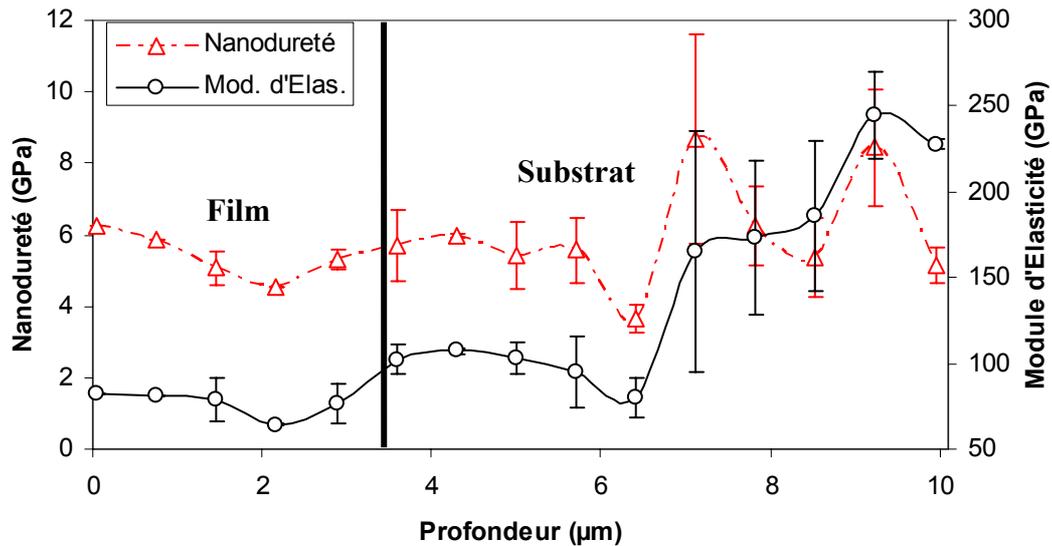


Figure IV-37 : Variation en profondeur des propriétés mécaniques de l'échantillon Zr/C100 non recuit.

IV.4.2.2. Echantillon recuit à 600°C

Les valeurs de la dureté (H) et du module de Young (E) du film recuit à 600 °C sont 12 GPa et 140 GPa, respectivement. Les deux propriétés sont uniformes sur l'épaisseur du film (Figure IV-38). Ces valeurs sont identiques à celles mesurées sur la surface du film recuit à la même température. La dureté de cet échantillon est supérieure (le double) à celle du film non recuit. Il est utile de rappeler qu'à cette température, les résultats d'analyse obtenus par les techniques DRX et SDL ne mettent pas une diffusion significative du carbone vers le film. Ce fait atteste que cette amélioration est due au changement de la microstructure et à la diminution des défauts de structure (augmentant la compacité du film). Les images MEB révèlent que la microstructure du film brut est constituée de grains colonnaires de faible taille. Elle est caractérisée par une microporosité importante qui conduit à une faible dureté, ce qui est en parfait accord avec les résultats relatifs à d'autres études [141,146,153]. On peut donc confirmer qu'il existe une relation entre la compacité et les propriétés mécaniques d'un matériau. Du côté du substrat de l'échantillon recuit à 600°C, il y a une incertitude importante sur les valeurs de la dureté et du module de Young comme dans le cas de l'échantillon non recuit.

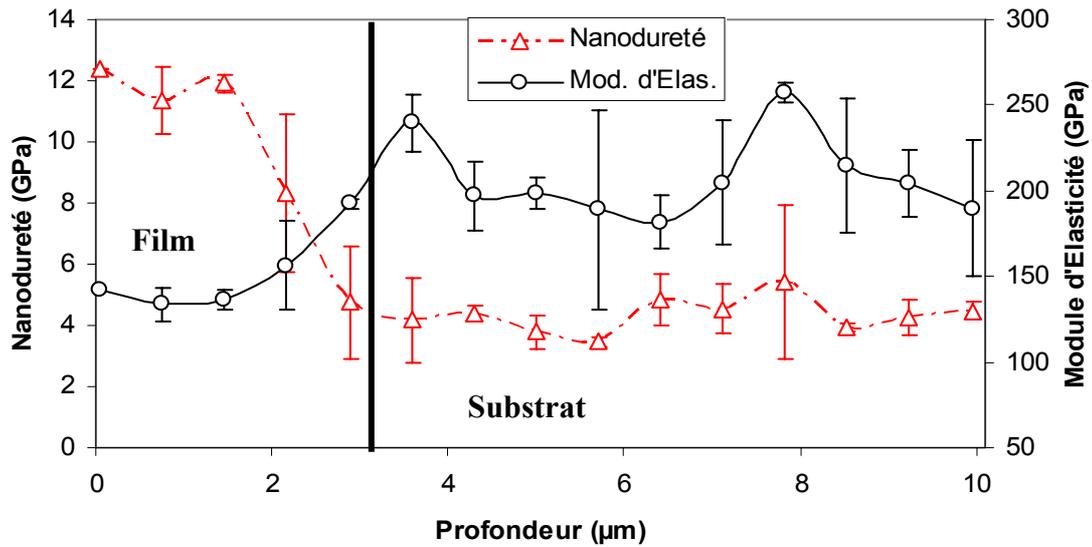


Figure IV-38 : Variation en profondeur des propriétés mécaniques de l'échantillon Zr/C100 recuit à 600 °C.

IV.4.2.3. Echantillon recuit à 700°C

Dans la région du film, la dureté de l'échantillon recuit à 700 °C (Figure IV-39) est proche de celle de l'échantillon recuit à 600°C. A cette température, il y'a un grossissement de la taille des grains qui doit mener à une plus faible dureté, et ce en accord avec la relation Hall-Petch. Cependant, cette diminution sera compensée par le durcissement qui est une conséquence de la l'amélioration de la compacité du matériau et de la formation d'un certain nombre de grains de la phase $ZrC_{0,6}$ plus dure.

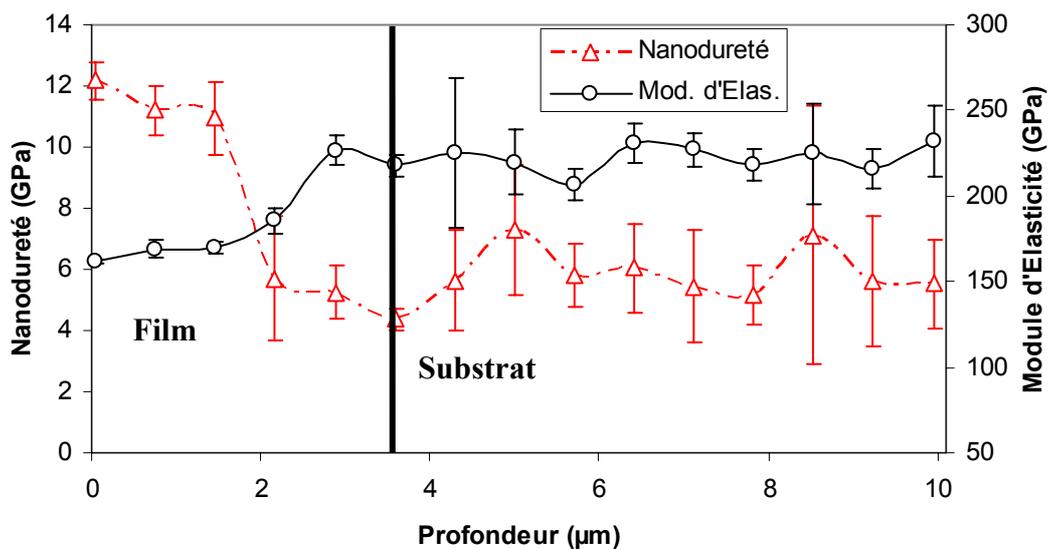


Figure IV-39 : Variation en profondeur des propriétés mécaniques de l'échantillon Zr/C100 recuit à 700 °C.

Il y a une taille de grain critique d_c (entre 10 et 12 nm [51,154-156]) pour laquelle la relation de Hall-Petch est valide (Figure IV-40). La dureté est déterminée par la résistance à la distorsion des liaisons aussi bien que de la formation et le mouvement de dislocations qui, à leur tour, dépendent du nombre d'obstacles rencontrés à l'intérieur du matériau. Au dessus de d_c (régime I) quand la taille des grains diminue, la fraction de joints de grains qui sont des obstacles au mouvement et la propagation des dislocations augmente. Il faut appliquer une contrainte de plus en plus élevée pour qu'elle franchisse ces joints et se propage aux grains voisins, et ainsi la dureté croît. En dessous de d_c (régime II) les grains sont très petits, le nombre de joints des grains devient important et l'effet Hall-Petch inversé est observé. Ce dernier est attribué au rôle dominant du glissement par les joints de grains qui conduit au ramollissement. Dans notre étude, la taille des grains est toujours supérieure à 20 nm, le phénomène du ramollissement dû à la faible taille des grains est donc écarté.

L'augmentation de la compacité et la formation du carbure de zirconium $ZrC_{0,6}$ en faibles quantités est à l'origine de l'augmentation de la valeur du module de Young qui passe de 140 à 170 GPa lorsque la température du recuit passe de 600 à 700°C.

Dans la région du substrat, les valeurs H et E sont déterminées avec des incertitudes importantes. Néanmoins, la valeur du module de Young est pratiquement invariable et est proche de la valeur rapportée dans la littérature pour l'acier C100 (210 GPa) [33].

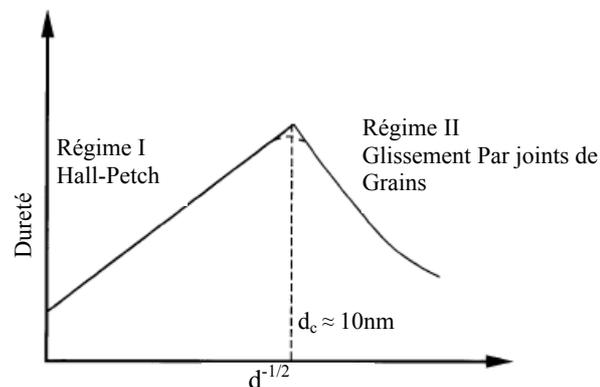


Figure IV-40 : Schéma représentant la variation de la dureté H avec la taille des grains (d).

IV.4.2.4. Echantillon recuit à 800°C

Le profil de la courbe de dureté change après recuit à cette température (Figure IV-41). En effet, la dureté n'est pas uniforme sur l'épaisseur du film; elle est faible à la surface (7 GPa) et plus importante dans la partie proche de l'interface (12 GPa). Cela peut être justifié par la transformation de phases de Zr en $ZrC_{0,6}$ qui se produit essentiellement à l'interface à cette température. Les résultats SDL obtenus sur ce même échantillon indiquent que la diffusion du

carbone se fait uniquement dans la zone de l'interface. Aussi, la formation d'une seconde phase ($ZrC_{0,6}$) à côté de la phase mère (Zr) gêne le mouvement des dislocations, menant à l'augmentation de la dureté [146].

L'allure de la courbe du module de Young dans le film met clairement en évidence l'existence d'un gradient de concentration des atomes de carbone vu la dépendance proportionnelle du module de Young avec la teneur en carbone. Il est égal à 100 GPa à la surface et prend la valeur de 180 GPa à l'interface.

Les valeurs fixes de la dureté et du module de Young dans le substrat indiquent une distribution uniforme du carbone. Elles sont donc mesurées avec des incertitudes faibles.

L'incertitude élevée sur la valeur de la dureté mesurée à l'interface ($\sim 3\mu\text{m}$ de profondeur) provient du fait que l'indenter peut se poser du côté du film pour une mesure et du côté du substrat pour une autre mesure. Cela aboutit à des valeurs dispersées, sachant que la dureté de ZrC est très élevée par rapport à celle de l'acier C100.

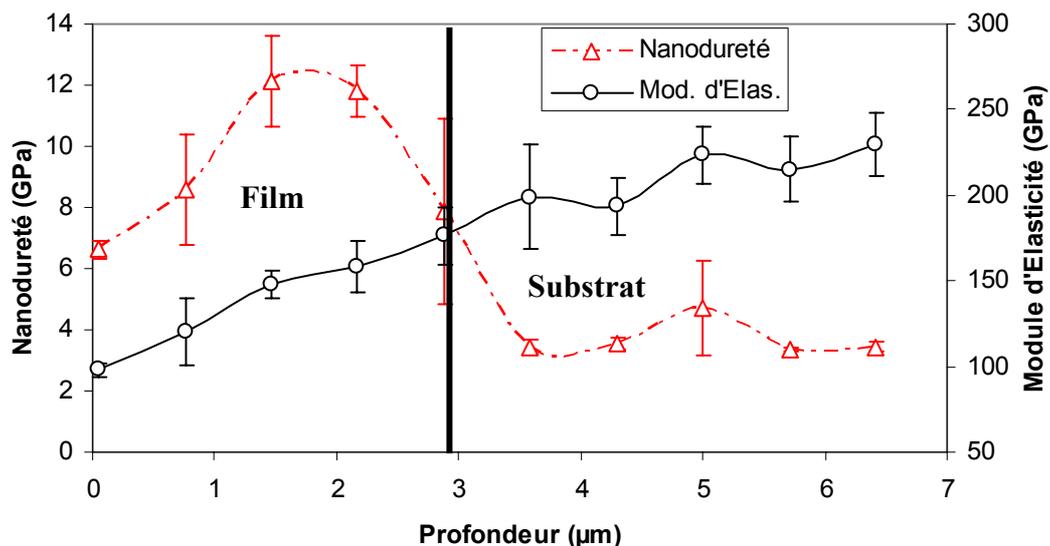


Figure IV-41 : Variation en profondeur des propriétés mécaniques de l'échantillon Zr/C100 recuit à 800 °C.

IV.4.2.5. Echantillon recuit à 900°C

Les valeurs de la dureté pour cet échantillon sont relativement élevées, avec 18 GPa à l'interface (Figure IV-42). La forme de la courbe de la dureté comparable, dans l'ensemble, à celle de l'intensité du spectre SDL du carbone de l'échantillon recuit à la même température. Cette comparaison permet de conclure que le durcissement dans le film est lié principalement à la formation du carbure $ZrC_{0,6}$. La faible dureté au milieu du film correspond à la zone moins carburée. La dureté relativement élevée à la surface du film est attribuée aux effets de la

contamination par les éléments O et C, conduisant alors à la formation de grains de ZrO_2 , ZrC ou ZrOC plus durs.

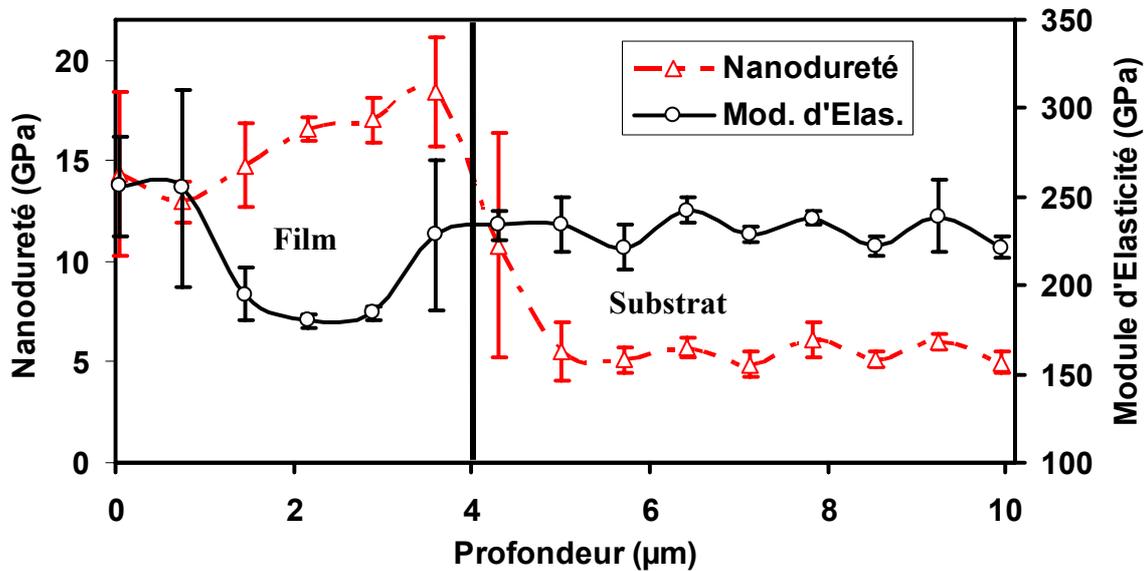


Figure IV-42 : Variation en profondeur des propriétés mécaniques de l'échantillon Zr/C100 recuit à 900 °C.

La dureté augmente avec l'augmentation de la teneur en carbone dans le réseau de zirconium. Dans le même sens, Benarioua *et al.* ont rapporté que la dureté dépend de la teneur en C pour des échantillons Ti/acier 120C4 [157]. Ils ont trouvé que la dureté, qui est uniforme sur l'épaisseur du film, augmente de façon monotone avec l'accroissement de la température de recuit. D. Ferro *et al.* [123] ont mentionné qu'une diminution de la teneur en carbone a pour effet de faire diminuer la dureté des carbures réfractaires des éléments du groupe IV (ZrC). Récemment, Murtaza *et al.* [133] en étudiant la carburation du zirconium avec des ions énergétiques de carbone, ont invoqué l'augmentation de la dureté, approximativement cinq fois plus, avec l'augmentation de la dose des ions. Ils ont attribué cette caractéristique à la formation de la phase ZrC.

La dureté maximale mesurée dans nos films de ZrC (18 GPa) est plus faible par rapport aux valeurs rapportées dans la littérature pour des films ZrC déposés par différentes méthodes PVD. Ces valeurs sont comprises entre 26 et 36 GPa [46, 51, 152, 158, 159]. Cela peut être expliqué par le fait que la phase de carbure qui se forme dans nos films est, essentiellement, une phase sous-stœchiométrique ($ZrC_{0,6}$). Il est connu que la dureté dépend du rapport atomique du carbone au métal et qu'elle croît rapidement lorsqu'on s'approche de la stœchiométrie [160]. Le carbure sous-stœchiométrique $ZrC_{0,6}$ contient moins de carbone que le monocarbure ZrC (les sites octaédrique de la maille du zirconium ne sont pas tous occupés). Ainsi donc, le composé $ZrC_{0,6}$, qui renferme moins de liaisons Zr-C, sera logiquement moins dur que le carbure

stœchiométrique. La zone de milieu du film est moins dure à cause de sa faible teneur en carbone.

La dureté dépend de la structure électronique et elle est reliée à la nature des liaisons atomiques dans le film [161]. Généralement, elle augmente quand le nombre d'électrons de valence et la masse molaire du carbure diminuent. Par exemple, TiC est plus dur que ZrC, et que ZrC est à son tour plus dur que HfC. Ces trois carbures réfractaires cristallisent dans la structure cubique appartenant au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, et le durcissement peut être probablement une conséquence de la différence dans la densité d'états des électrons à la surface de Fermi pour ces carbures [46,152].

Le module d'élasticité (E) prend la valeur de 320 GPa à 900°C. L'accroissement de E est favorisé par la formation des liaisons Zr-C plus rigides au sein de la maille $ZrC_{0,6}$. Selon la littérature, le module d'élasticité des films de carbure de zirconium varie entre 325 et 450 GPa [40,51, 56,158]. La forme du profil de (E) ressemble à celui de la dureté.

Les propriétés mécaniques des sections transversales des films sont plus élevées que celles mesurées sur les surfaces des films (pour les mêmes températures de recuit). Ce fait peut être attribué à la différence dans les orientations cristallographiques et à l'alignement des grains. Les propriétés mécaniques sont de nature anisotrope et dépendent fortement des paramètres de structure [56]. Chen *et al.* ont relié l'accroissement du module d'élasticité des films ZrC à la texture quand la température du substrat augmente. Ils ont rapporté le caractère anisotrope du module d'élasticité qui s'avère être plus élevé pour les plans (111) par rapport aux plans (200) [51]. Aussi, il a été montré que la dureté du carbure de tungstène WC est fortement anisotrope [139].

Au niveau du substrat, les propriétés mécaniques (la dureté 5 GPa et le module de Young 230 GPa) sont uniformes en profondeur avec de faibles incertitudes. Ceci atteste de l'état homogène du substrat qui découle de la transformation de la cémentite globulaire à la perlite.

IV.4.2.6. Echantillon recuit à 1000°C

Après recuit à 1000°C, on constate clairement une dégradation de l'état mécanique du film est très claire avec des incertitudes élevées sur les valeurs mesurées notamment dans la zone proche de la surface du film (Figure IV-43). Les images MEB montrent que la zone de surface (et même l'interface) du film renferme des pores intercolonnaires qui fragilisent la microstructure du film. Également, L'indenteur (de faibles dimensions) peut se poser sur un pore et fournir ainsi des valeurs erronées (ou faibles) pour H et E. Les vides qui se forment à l'interface sont provoqués, probablement, par la transformation de phases de Zr vers ZrC (changement de

structure) suite à la diffusion des atomes de carbone via les joints de grains. Dans ce contexte, Y-G. Jung *et al.* [162] ont attribué les faibles valeurs de la dureté des couches de nitrures élaborées à basses températures à la porosité de microstructure et aux défauts de structure qui favorisent la propagation de microfissures. De leur côté, Chen *et al.* [51] ont remarqué une diminution de la dureté des films ZrC quand la température de substrat augmente. Ils ont expliqué ce résultat par la relaxation des contraintes et la grande taille des grains.

La contrainte totale dans le film est composée d'une composante intrinsèque et d'une autre thermique. Le premier type de contrainte est généré pendant le dépôt et son importance diminue avec la température de recuit. Alors que le second type est dû à la différence des coefficients de dilatation thermique (CDT) entre le revêtement et le substrat. Les (CDT) du substrat d'acier C100, du film de zirconium et du carbure ZrC sont respectivement $12.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $5.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, et $7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [33]. Lors du refroidissement, le substrat se contracte plus vite que le film (pratiquement le double), ce qui induit des contraintes de compression dans le film. Également, les deux zones périphériques du film se contractent plus par rapport à la zone du milieu menant ainsi à la formation d'une contrainte thermique qui s'aggrave quand la température du recuit augmente. Cette contrainte a été observée notamment pour les dépôts réalisés à hautes températures [152].

A 1000°C , les valeurs de la dureté et du module de Young ne varient pas au niveau du substrat et elles sont proches des valeurs données dans la littérature pour l'acier C100.

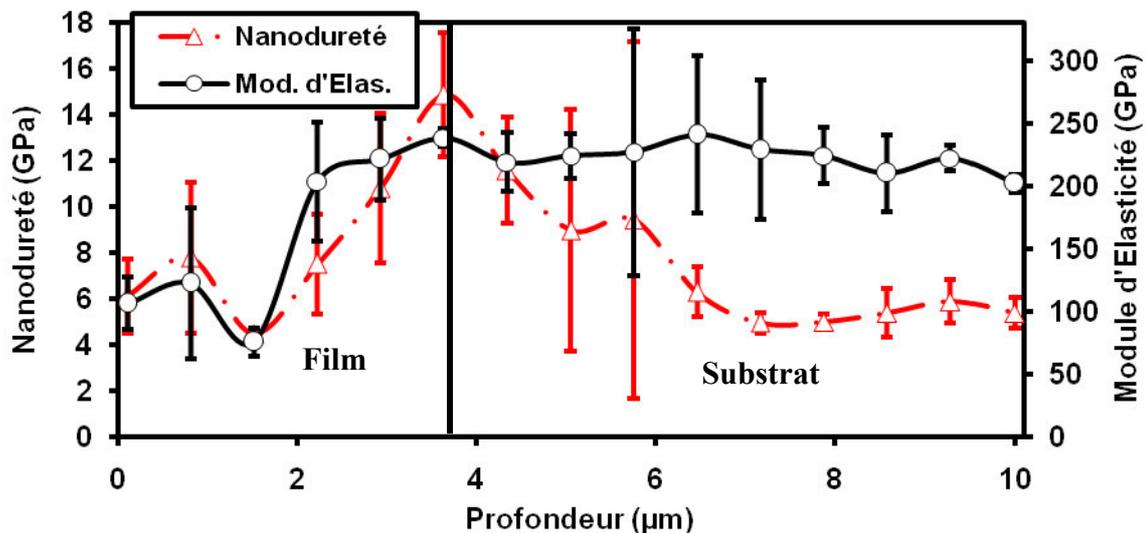


Figure IV-43 : Variation en profondeur des propriétés mécaniques de l'échantillon Zr/C100 recuit à 1000°C .

IV.4.2.7. Echantillon recuit à 1100°C

A cette température, la valeur de la dureté chute d'une façon significative, notamment au milieu du film, comparée à celle de l'échantillon recuit à 900°C (Tableau IV-8, Figure IV-44). La porosité élevée de cet échantillon, mise en évidence par MEB, peut compromettre la précision des mesures. Au niveau de la zone d'interface, la dureté qui est égale à 18 GPa à 900°C et 15 GPa à 1000°C chute à 10 GPa après recuit à 1100°C. Cela met en évidence l'altération de la dureté des revêtements ZrC après les recuits à des températures supérieures à 900°C.

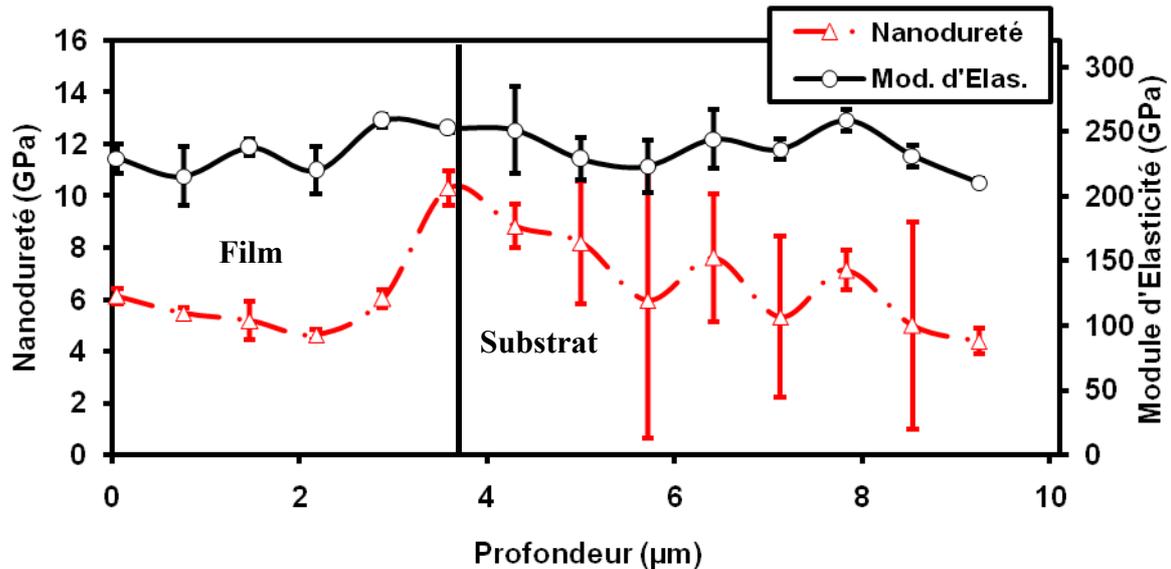


Figure IV-44 : Variation en profondeur des propriétés mécaniques de l'échantillon Zr/C100 recuit à 1100 °C.

Echantillon	Dureté de la zone I (GPa)	Dureté de la zone II (GPa)	Dureté de la zone III (GPa)	Dureté de surface (GPa)
N.R	6	5	6	7
600°C	12	11	12	11
700°C	12	11	11	—
800°C	7	8	12	14
900°C	15	13	18	12
1000°C	6	8	15	—
1100°C	6	6	10	12,5

Tableau IV-8 : Variation de la nanodureté des trois zones du film de zirconium en fonction de la température de recuit: zone I (surface), zone II (milieu) et zone III (interface).

A 900°C, la transformation de phases de α -Zr vers ZrC n'est pas complète et le film est constitué de grains de ces deux phases. La structure du film renferme plus de défauts et moins de réarrangement atomique (plus de contraintes) par rapport à celle des échantillons recuits à des

températures plus élevées où cette transformation est achevée. La dureté des films de carbure diminue après recuit thermique à des températures supérieures à 900°C [139,160]. D. Ferro *et al.* [123] ont constaté que la dureté des films ZrC est plus faible pour les dépôts réalisés à 500°C par rapport à ceux déposés à la température ambiante. Mayrhofer *et al.* [146] ont étudié la variation de la dureté des films des nanocomposites TiN–TiB₂ en fonction du recuit. La dureté est maximale après recuit à 800–900°C où les cristallites TiN et TiB₂ de taille 4 nm sont séparés par des régions désordonnées (joints de grains) de Ti, B et N de largeur 0,5 nm (Figure IV-45). Elle décroît après recuit à 1000–1100°C à cause de la croissance des grains et la relaxation des contraintes. Ce comportement est différent de celui des films constitués d'une seule phase (TiN) où la dureté décroît suite à la relaxation des contraintes engendrée par le recuit thermique [146].

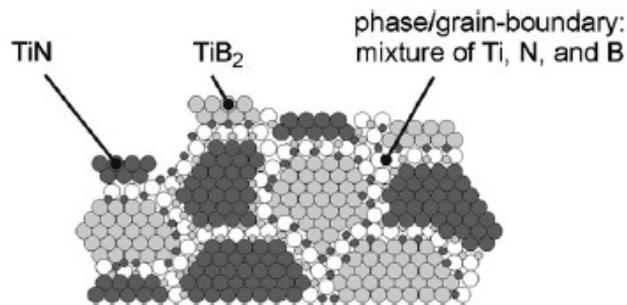


Figure IV-45: Représentation schématique de la microstructure de film de nanocomposites TiBN

Les faibles valeurs de la dureté des films correspondant aux hautes températures de recuit sont dues, probablement, à l'oxydation et à la morphologie moins dense. Il a été montré que la dureté de l'oxyde de zirconium est inférieure à celle du carbure [33,125]. D. Craciun *et al.* ont établi que la dureté des films de ZrC est plus faible pour les dépôts réalisés sous un vide résiduel ($<2 \times 10^{-4}$ Pa) par rapport à celle des films déposés sous une atmosphère CH₄ (2×10^{-3} – 2×10^{-2} Pa) [40]. Différents auteurs lient la réduction des valeurs de la dureté du carbure de zirconium à la formation de l'oxyde de zirconium [59,130]. L'insertion de l'oxygène dans la maille ZrC (formation de ZrOC) abaisse la dureté à cause de la formation des liaisons Zr-O moins rigides.

Il y a une relation directe entre la dureté, les contraintes et les défauts de structure. Y. Yang *et al.* [162] ont mentionné que l'irradiation durcit le film de ZrC en provoquant la formation de défauts ponctuels. Des contraintes de tension sont observées dans des films ZrC déposés par évaporation. Ces contraintes trouvent leur origine dans la densification de certaines structures désordonnées qui restent inchangées pendant la déposition. Ils conduisent à des valeurs réduites de la dureté en lançant les fissures sous l'indenter [163]. Par ailleurs, une autre

étude a conclu que l'augmentation de la dureté des films ZrC est accompagnée par une fragilisation élevée de ces films [51].

Après recuit à 1100°C, le module d'élasticité croît encore (230 GPa) et est uniforme sur toute l'épaisseur du film. Il augmente généralement avec l'accroissement de la rigidité résultante de la substitution des liaisons Zr-Zr par les liaisons Zr-C (même Zr-O) plus rigides. En étudiant l'évolution microstructurale durant le recuit des films TiNB à des températures variant entre 400 et 1400°C, Mayerhofer *et al.* [146] ont noté que le module E croît constamment du fait de la réduction des défauts intrinsèques, comme les pores et les fissures.

IV.4.3. Conclusion

L'étude indique que les propriétés mécaniques du film de zirconium (dans le système Zr/C100) en fonction du recuit dépendent de la teneur en carbone et de la teneur en oxygène. La structure interne, la densité, les défauts de structure sont les facteurs principaux qui influent sur ces propriétés :

- ❖ Le recuit réalisé à 700°C conduit à l'accroissement de la dureté (H) et du module d'Young (E) du film de 6 GPa à 12 GPa et de 80 GPa à 150 GPa respectivement. Le film est constitué d'une seule phase (zirconium) et le durcissement après le recuit, malgré la croissance des grains, est favorisé par la densification de la microstructure et l'élimination des défauts dans le film.
- ❖ Entre 800 et 900°C, le film est formée de grains de Zr et de ZrC_{0,6}, et les valeurs de la dureté et du module d'Young passent de 12 GPa à 18 GPa et de 150 GPa à 240 GPa respectivement. L'amélioration des propriétés mécaniques du film est due à la formation du carbure de zirconium plus rigide.
- ❖ Entre 1000 à 1100 °C, les valeurs de la dureté et du module d'Young passent de 15 GPa à 10 GPa et de 150 GPa à 230 GPa respectivement. Les propriétés mécaniques du film sont altérées considérablement suite à l'oxydation du film et la formation d'une microstructure moins dense.
- ❖ La différence dans les valeurs mesurées H et E entre la surface et l'épaisseur du film indiquent que les propriétés mécaniques du film sont anisotropes.
- ❖ La dureté de la zone du milieu des films (Voir Tableau IV-8, Figure IV-36) est toujours inférieure à celle des zones de périphérie même pour l'échantillon non traité. Pour les basses températures de recuit, le cœur du film est moins contaminé par les impuretés comme l'oxygène. Dans le cas des températures de recuit élevées, il renferme moins d'éléments interstitiels.

- ❖ L'échantillon recuit à 900°C possède les meilleures caractéristiques mécaniques. Les échantillons traités à des températures plus élevées, en dépit du fait qu'ils renferment des quantités plus élevées de carbone, leurs propriétés mécaniques sont médiocres car elles sont altérées par l'oxydation. Les échantillons recuits à des températures plus basses sont formés essentiellement de zirconium moins dur.

Chapitre V

*Etude du système Zr/C100 nitruré sous
l'effet de recuits thermiques sous vide*

V.1. Résultats de diffraction des rayons X des échantillons Zr/C100 nitrurés

V.1.1. Analyse des spectres de diffraction

V.1.1.1. Echantillon non recuit

L'évolution des spectres de diffraction X des échantillons Zr/C100 en fonction de la température de recuit est représentée sur la figure V-1.

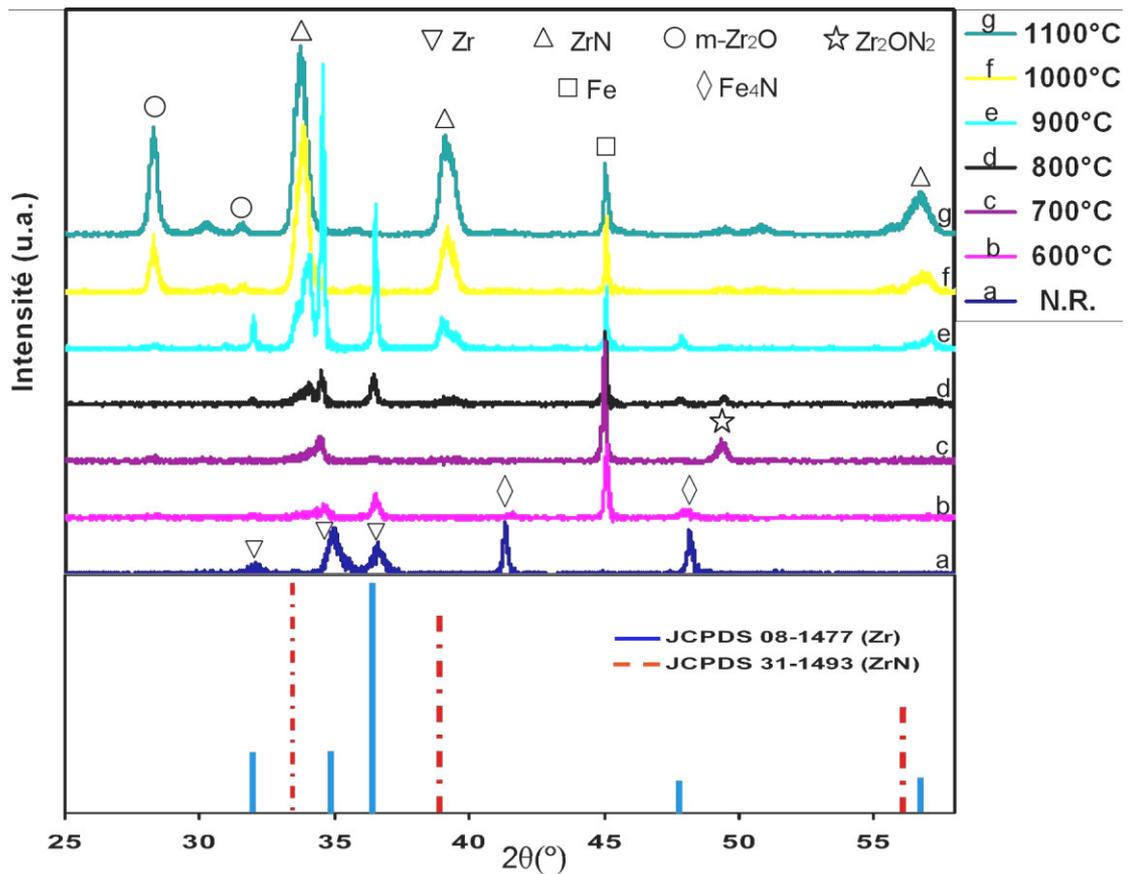


Figure V-1 : Diffractogrammes de rayons X des revêtements de zirconium déposés sur acier C100 nitruré, non recuits et recuits à différentes températures.

Le spectre de diffraction X de l'échantillon Zr/C100 nitruré non recuit, enregistré dans les mêmes conditions, est représenté sur la Figure V-2. En bas de cette figure on a rajouté les positions des raies de l'acier et de l'acier nitruré pour déceler la contribution du substrat. Le dépouillement de ce spectre révèle, bien évidemment, la présence de la phase hexagonale du zirconium polycristallin (Zr α). Les pics associés au zirconium dans le spectre de l'échantillon Zr/C100 nitruré non recuit diffèrent de ceux de l'échantillon Zr/C100 non recuit (acier non nitruré), avec notamment l'observation de nouveaux pics de zirconium, comme (103), et l'atténuation de certains pics, comme (004). Il est à noter aussi les faibles intensités des pics de zirconium et même celle relative à l'orientation préférentielle (002).

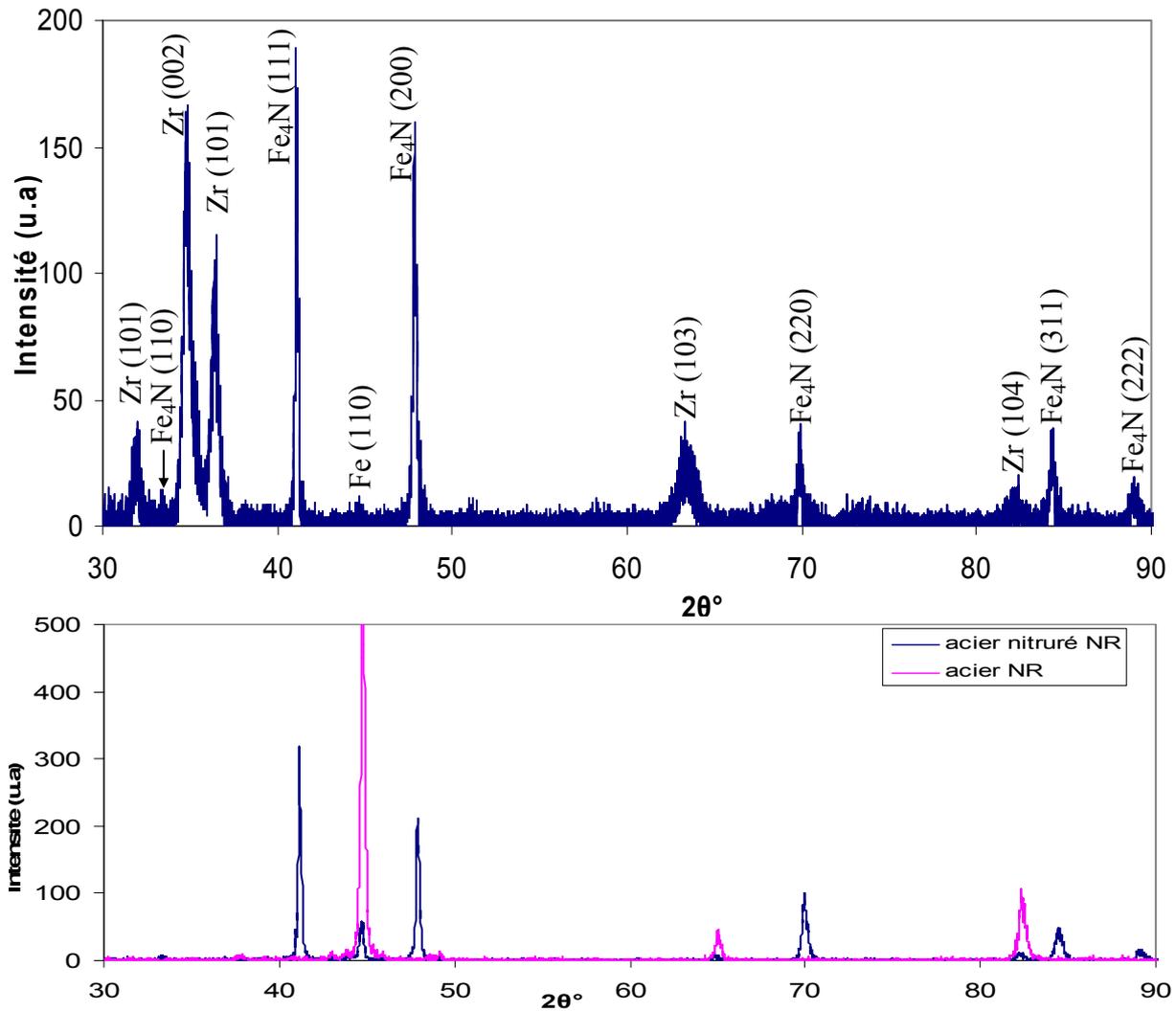


Figure V-2 : Diffractogramme de rayons X du revêtement de zirconium déposé sur acier C100 nitruré et non recuit.

Il est intéressant de remarquer l'apparition de plusieurs pics de diffraction mettant en évidence la formation de la phase polycristalline du nitrure de fer Fe₄N.

Toutes ces observations peuvent être attribuées à la nature du substrat et aux différents paramètres expérimentaux de dépôt des films de revêtement Zr qui sont regroupés dans le tableau V-1 pour les deux séries d'échantillons.

	Zr/C100	Zr/C100 nitruré
Pression de travail (μbar)	3	5
Température du substrat ($^{\circ}\text{C}$)	200	200
Temps de dépôt (min)	250	180
Épaisseur de la couche (μm)	3,5	3
Tension de la cible (V)	- 900	- 900
Distance cible/substrats (mm)	100	100
Taux de dépôt (nm/min)	15,20	16,67

Tableau V-1: Conditions de dépôt de zirconium sur acier et sur acier nitruré.

Le bombardement ionique que subit le film pendant le dépôt est à l'origine de la présence de contraintes intrinsèques et la formation de grains de taille nanométrique, ce qui se manifeste par l'élargissement des raies de diffraction du zirconium et leurs décalages par rapport aux positions d'équilibre [46,153,164,165].

En général, l'origine de l'élargissement des pics de diffraction X est due aux imperfections de réseau qui se divisent en deux types de contributions. La première, élargissement par déformation de réseau ou microdéformation, est introduite par une densité élevée des défauts de réseau, principalement les dislocations et les lacunes interstitielles et substitutionnelles. L'autre contribution est induite par un réseau brisé à de petits domaines diffractants incohérents par une série de défauts d'empilements ou de macles, des joints de grains de petit-angle. Ces défauts sont causés par la mise en ordre des dislocations ou tout autre type étendu d'imperfections, qui sont définies comme l'élargissement par taille de domaine cohérent et appelées également l'élargissement par taille de cristallite [22,71,146]. Si la forme des profils des pics de diffraction X est décrite par une fonction Cauchy, la contribution de la taille des cristallites prédomine, bien qu'un profil gaussien surgisse de la prédominance de la contribution des microdéformations [67,146].

V.1.1.2. Recuit entre 600 et 800°C

Après recuit à 600°C, Figure V-3, les intensités des pics de zirconium diminuent avec un élargissement des raies de diffraction, et l'orientation préférentielle change dans ce cas et devient (101).

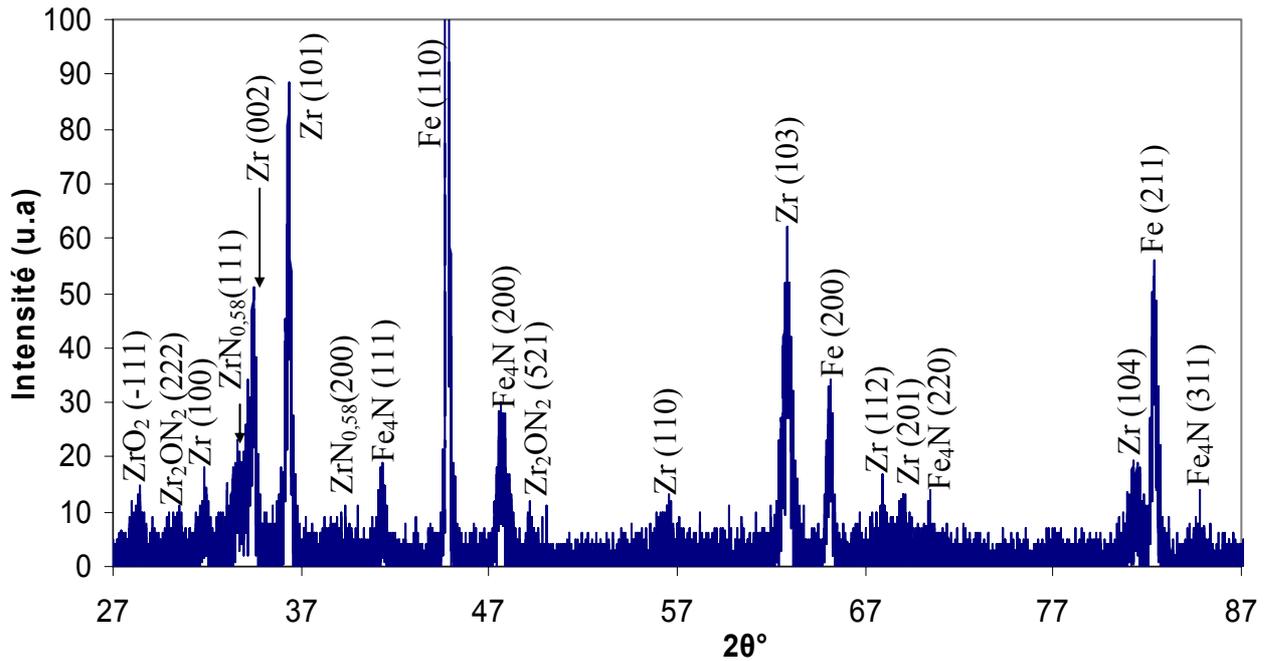


Figure V-3 : Diffractogramme de rayons X du revêtement de zirconium déposé sur acier C100 nitruré et recuit à 600°C.

Cela spectre est différent de celui enregistré pour l'échantillon Zr/C100 recuit à la même température où les pics augmentent en intensité et gardent la même orientation préférentielle. La nature du substrat et la microstructure du film (section V.3) expliquent cette différence. A cette température, les atomes d'azote en concentration relativement élevée diffusent à la surface du substrat et interagissent avec la couche de zirconium. Cela est favorisé encore par la transformation de phase du substrat nitruré qui se produit à une température inférieure à 600°C (de $\gamma' + \alpha$ vers $\gamma' + \gamma$ résultant à une plus haute solubilité en azote), alors que pour l'acier rien ne se produit jusqu'à 900°C où il y'a formation de l'austénite.

L'élargissement des pics de DRX peut provenir d'une mauvaise cristallinité des films. Il peut être expliqué soit par l'absence de phases stables dans la zone de faible teneur en azote dans le système Zr-N, soit par le passage de la structure cristalline de l'hexagonale pour les films de Zr métallique à la structure cubique de type NaCl pour les films ZrN_x non-stœchiométrique, conduisant au désordre et à la dégradation de la cristallinité [166]. L'élargissement des pics correspondant à de petits cristallites peut provenir de l'insertion des atomes d'azote (et d'oxygène) dans les cristallites de zirconium causant la distorsion du réseau (état de contrainte), ou il peut être dû à des cristallites avec différents paramètres de maille (contrainte non-homogène) résultantes d'une insertion non uniforme des atomes interstitiels [167].

La concentration plus élevée en azote pour l'acier nitruré par rapport au carbone dans substrat brut de la première série (voir section V.2) et les conditions thermodynamiques (l'enthalpie de formation est de -365.5 KJ/mol pour ZrN contre -202 KJ/mol pour ZrC et -1101.3 KJ/mol pour ZrO₂) sont nettement avantageuses pour une formation rapide du nitrure de zirconium par rapport au carbure. Ceci se manifeste par l'apparition de plusieurs pics du nitrure de zirconium sous stœchiométrique pour Zr/C100 nitruré, comparé à un seul pic de faible intensité du carbure sous stœchiométrique pour Zr/C100 à la même température de recuit (600°C). La formation de la phase sous stœchiométrique de nitrure indique qu'il n'y a pas assez d'atomes d'azote qui diffusent du substrat pour occuper tous les sites octaédriques interstitiels de la maille de zirconium. On constate en même temps la formation de pics de faible intensité du composé ternaire Zr₂ON₂ et même un pic de faible intensité associé à la phase monoclinique de l'oxyde ZrO₂ qui s'explique par la forte affinité du zirconium pour l'oxygène.

On remarque aussi que la phase Fe₄N persiste toujours à cette température avec plusieurs pics évidents, alors qu'après recuit à la même température du substrat d'acier nitruré sans revêtement il ne reste que des traces de cette phase (section III-2). La couche de zirconium empêche l'évaporation des atomes d'azote, contrairement à ce qui se produit pour l'acier nitruré non revêtu où l'augmentation de la température de recuit conduit à la dissociation de la phase Fe₄N et à la formation de N₂ qui va s'évaporer. Pour le substrat nitruré revêtu, la diminution des intensités des pics de la phase Fe₄N après recuit à 600°C est surtout liée à la diffusion des atomes d'azote vers le film et non pas de leur évaporation. La diffusion et l'évaporation des atomes d'azote vont mener au retour progressif du substrat vers son état initial (acier non nitruré), ce qui témoigne de l'apparition des pics de la ferrite (Figure V-3).

Après recuit à 700°C (Figure V-4), le spectre DRX ne met pas en évidence la formation de nouvelles phases par rapport à l'échantillon recuit à 600°C. Si la formation de la phase ZrN_{0,58} sous stœchiométrique est prévu, la formation de la phase Zr₂ON₂ est surprenante et elle est caractérisée par la raie (521) très intense (la position $2\theta \approx 50^\circ$). Ce résultat laisse penser que ce sont des conditions idéales pour la formation de cette phase avec un taux important d'azote qui diffuse à partir du substrat et une faible teneur en oxygène (Voir résultats SDL dans section V.2). La région où cette phase se forme est proche de la surface où se rencontrent les atomes d'azote et les atomes d'oxygène. Le pic qui se trouve à la position $2\theta \approx 50^\circ$ a suscité l'interrogation de M.A. Signore *et al.* en dépouillant les spectres DRX des couches d'oxynitrure de zirconium déposées par pulvérisation en variant le taux du flux de N₂ dans une atmosphère argon – oxygène – azote. Ce pic est observé pour un taux élevé d'azote de plus de 50%. Ces chercheurs ont noté que sa position est très proche de la position de la raie (220) du ZrO₂ cubique et qu'il peut être

également attribué comme la raie (321) de la phase Zr_3N_4 cubique. Mais ils soulignent que ces différentes attributions conduisent à une difficile identification de phase pour qu'elle soit précise [168]. La phase Zr_2ON_2 a été observée pour des films de ZrN qui ont subi des recuits thermiques [169] ou exposés à une atmosphère contenant de l'oxygène [54]. Cette phase est observée aussi lors de la nitruration des couches de ZrO_2 [170]. Donc, on peut former cette phase soit par l'insertion de l'azote dans la maille de ZrO_2 , soit par l'insertion de l'oxygène dans la maille de ZrN. On peut aussi former cette phase par l'insertion de N et O dans le réseau du zirconium. Des chercheurs ont réussi à la former en introduisant l'oxygène et l'azote simultanément dans une enceinte de dépôt lors de la déposition des films de zirconium [78,171,172]. Mais à cause de la réactivité plus élevée du zirconium pour l'oxygène par rapport à l'azote, ils ont utilisé des rapports N_2/O_2 en faveur de l'azote de l'ordre de 97,7/2,3 à 98,7/1,3. Dans un récent travail, d'autres chercheurs ont utilisé l'air et l'argon comme gaz réactif et ont réussi à former la phase Zr_2ON_2 qui est une méthode très économique pour les applications de décoration (revêtement de couleur dorée). Pour un flux air/argon d'une teneur de 0,15 la formation des phases ZrN et Zr_2ON_2 est observée. Pour 0,18-0,25 la phase Zr_2ON_2 est observée seule. Pour des teneurs plus élevées les pics se déplacent du côté des faibles angles, ce qui atteste de l'incorporation de l'oxygène dans le réseau. Pour une teneur de 0,3 la phase m- ZrO_2 est détectée seule [173].

Il est plutôt difficile de prévoir les composés atomiques qui peuvent se former avec les trois éléments; zirconium, azote, oxygène. Les informations dans la littérature sur le diagramme de phase ternaire Zr-N-O sont très rares. Très probablement, les solutions solides ternaires existent dans la phase α -Zr ainsi que dans la phase β -Zr. Les solubilités mutuelles de l'azote dans l'oxyde et de l'oxygène dans le nitrure ne sont pas connues pour la plage de température de 530 à 1400°C [174]. J.-H. Huang *et al.* ont conclu qu'il y a quelques phases amorphes de l'oxynitrure de zirconium qui peuvent se former au-dessous de 31,2 % d'azote et qui ne sont pas observées par DRX [175].

Les principaux pics de diffraction de la phase Zr_2ON_2 sont localisés aux positions $2\theta = 29,7^\circ$, $34,4^\circ$ et $49,7^\circ$, et ils sont très proches des pics de diffraction de la phase cubique ZrO_2 (carte JCPDS N° 49-1642 S.G. = Fm3m, $a = 5,1280 \text{ \AA}$), d'où la difficulté de les indexer [168]. M.A. Signore *et al.* ont attribué ces pics à une phase d'oxynitrure constituée de c- ZrO_2 contenant de l'azote en considérant qu'elle peut être stabilisée par l'incorporation d'azote dans son réseau [168]. Si on considère la formation de la phase monoclinique de l'oxyde de zirconium, sa maille doit contenir des atomes d'azote (m- $ZrO_2(N)$) dont la concentration est élevée dans les films. Le recuit subséquent doit la transformer en Zr_2ON_2 qui est plus stable [172]. La structure cristalline de la phase γ - Zr_2ON_2 est cubique de type bixbyite similaire à celle du type fluorite cubique, dans

lequel un quart des positions d'anions sont inoccupées et les deux tiers des atomes d'oxygène restants sont remplacés par des atomes d'azote. Cela signifie que dans la plupart des oxynitrides l'arrangement des atomes N et O est statistiquement désordonné et Me_2ON_2 peut être formellement considéré comme un composé de type Me_2X_3 [176].

On remarque la disparition des pics de Fe_4N à 700°C , ce qui témoigne de la dissolution de cette phase.

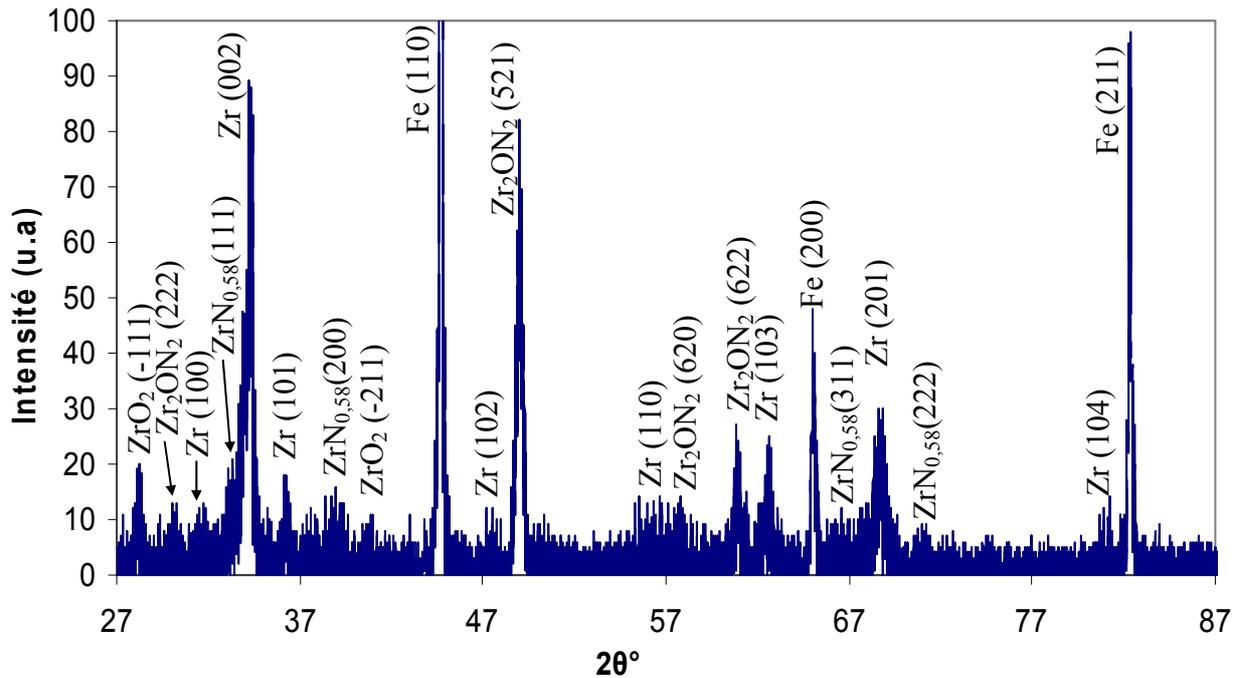


Figure V-4 : Diffractogramme de rayons X du revêtement de zirconium déposé sur acier C100 nitruré et recuit à 700°C .

Après recuit à 800°C , on constate que les pics de la phase de nitrure sont formés d'un doublet, autrement dit, pour chaque pic de la phase $\text{ZrN}_{0,58}$ apparaît un nouveau pic adjacent du côté des faibles angles (Figure V-5). Ces nouveaux pics sont attribués à la phase stœchiométrique du mononitrure de zirconium (ZrN) qui coexiste avec la phase sous-stœchiométrique $\text{ZrN}_{0,58}$. L'intensité de la phase sous-stœchiométrique est plus importante que celle de la phase stœchiométrique, ce qui indique que le film Zr n'est pas totalement transformé. La phase α -Zr existe aussi, ce qui veut dire qu'il y a une partie du film qui n'a pas subi aucune transformation. Les phases ZrO_2 et Zr_2ON_2 sont observées aussi à cette température.

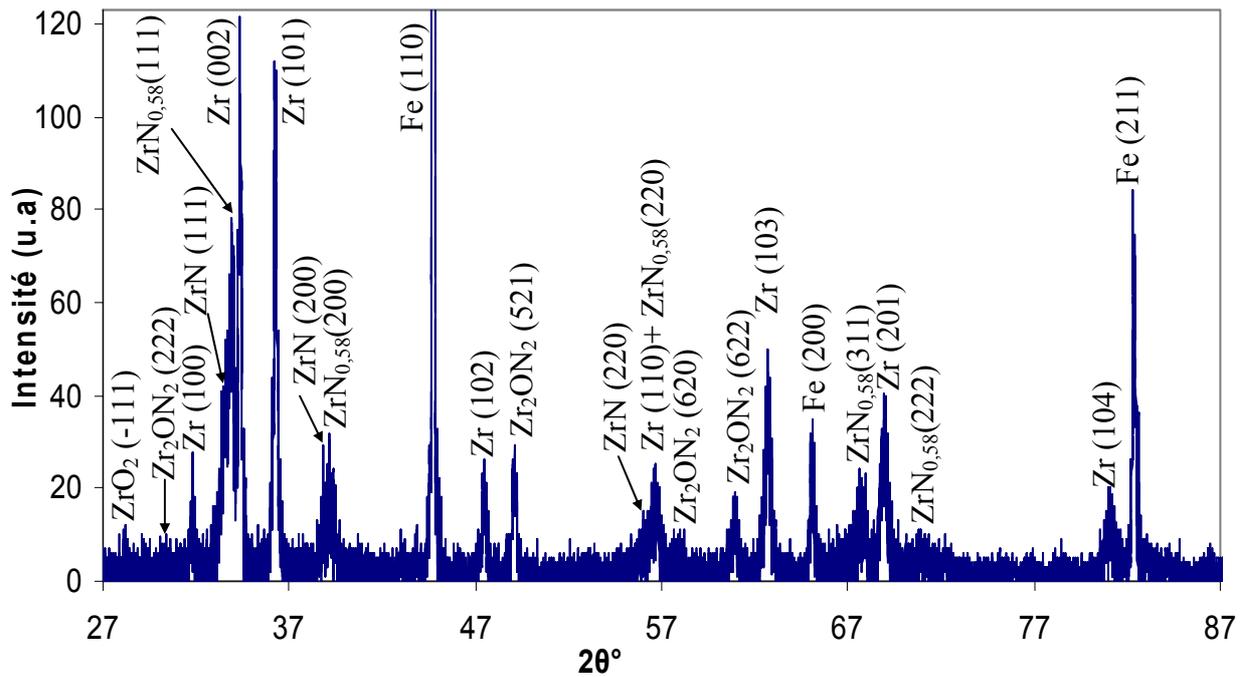


Figure V-5 : Diffractogramme de rayons X du revêtement de zirconium déposé sur acier C100 nitruré et recuit à 800°C.

V.1.1.3. Après recuit à 900°C

A cette température l'intensité de la phase stœchiométrique du nitrure de zirconium est toujours moins importante à celle de la phase sous-stœchiométrique, ce qui indique que la fraction des grains ZrN reste inférieure à celle de la phase ZrN_{0,58} (Figure V-6). Des chercheurs ont varié le taux du gaz de l'azote (N₂) dans l'enceinte de dépôt pour obtenir des couches de nitrure de zirconium de différentes stœchiométries allant de ZrN_{0,28} [167], ZrN_{0,50}, ZrN_{0,6}, ZrN_{0,7} [177], ZrN_{0,71} [71] et ZrN_{0,92} [166]. P. Klumdoung *et al.* en variant le flux de l'azote de 0 à 6 sccm pendant le dépôt des films de ZrN ont observé toujours la phase ZrN_{0,28}, alors que pour 0,9 sccm ils ont révélé directement la formation de ZrN [178].

Le pic de la phase sous-stœchiométrique (ZrN_{0,6}) apparaît nettement et est proche de celui de la phase stœchiométrique (ZrN) avec une différence angulaire 0,42°. Par contre, dans le cas des couches du carbure (chapitre IV), les deux phases stœchiométrique ZrC et sous-stœchiométrique ZrC_{0,6} admettent pratiquement un même pic de diffraction avec une faible différence angulaire 0,14°. Par conséquent, il est plus facile de distinguer la stœchiométrie de la phase prédominante dans les films de nitrure de zirconium par rapport aux films de carbure de zirconium.

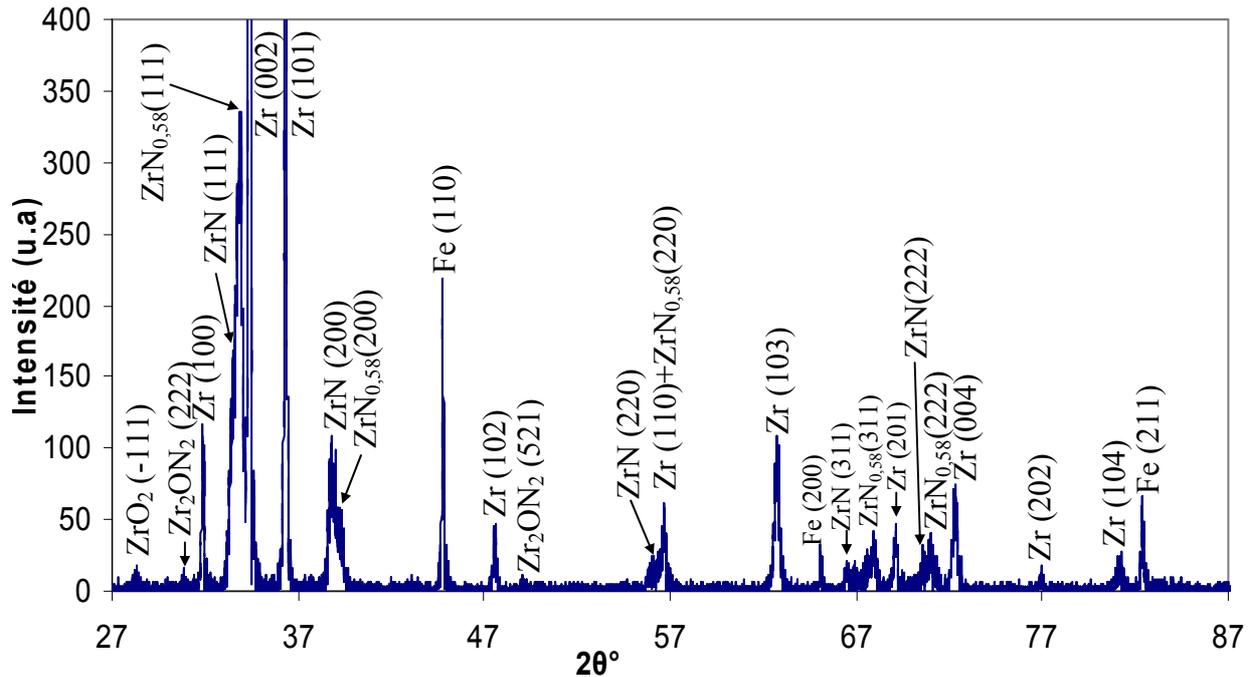


Figure V-6 : Diffractogramme de rayons X du revêtement de zirconium déposé sur acier C100 nitruré et recuit à 900°C

V.1.1.4. Après recuit à 1000°C

A cette température, on note l'accroissement de l'intensité des pics de la phase stœchiométrique qui devient la phase prédominante (Figure V-7 et Tableau V-2). La phase sous stœchiométrique devient alors secondaire, ce qui est confirmé par le spectre DRX de l'échantillon recuit à 1100°C où la phase stœchiométrique est observée seule. La transformation complète du zirconium en nitrure de zirconium est observée seulement à 1100°C. Elle est liée principalement à la faible concentration des atomes d'azote au sein du film (voir les résultats SDL). Si on réfère au diagramme d'équilibre Zr-N, les phases α -Zr et β -Zr ont un large domaine de concentration et peuvent exister jusqu'à des teneurs élevés d'azote. Aussi, la présence de l'oxygène va retarder la complète transformation (α - β) à plus de 1000°C, comme cela a été observé par J. Riha *et al.*. Ces derniers ont effectué des mesures in-situ des transformations de phase de zirconium sous la présence de l'oxygène et ils ont observé que la phase α -Zr existe seule à 1000°C et à 1200°C cette phase existe encore à côté de β -Zr [179]. Les diagrammes d'équilibres Zr-N et Zr-O sont similaires du côté du métal, la phase α -Zr est stabilisée par le non métal et peut dissoudre jusqu'à 30 at.% (7 % en masse) d'oxygène et 23 at.% (4,4 en masse %) d'azote à 1200°C. La solubilité de ces deux éléments dans la phase β -Zr est beaucoup plus faible [174].

La cristallinité de la phase ZrN est améliorée par le recuit, ce qui est confirmé par le rétrécissement et l'augmentation progressive des intensités des pics du nitrure avec l'augmentation de la température de recuit à partir de 700°C.

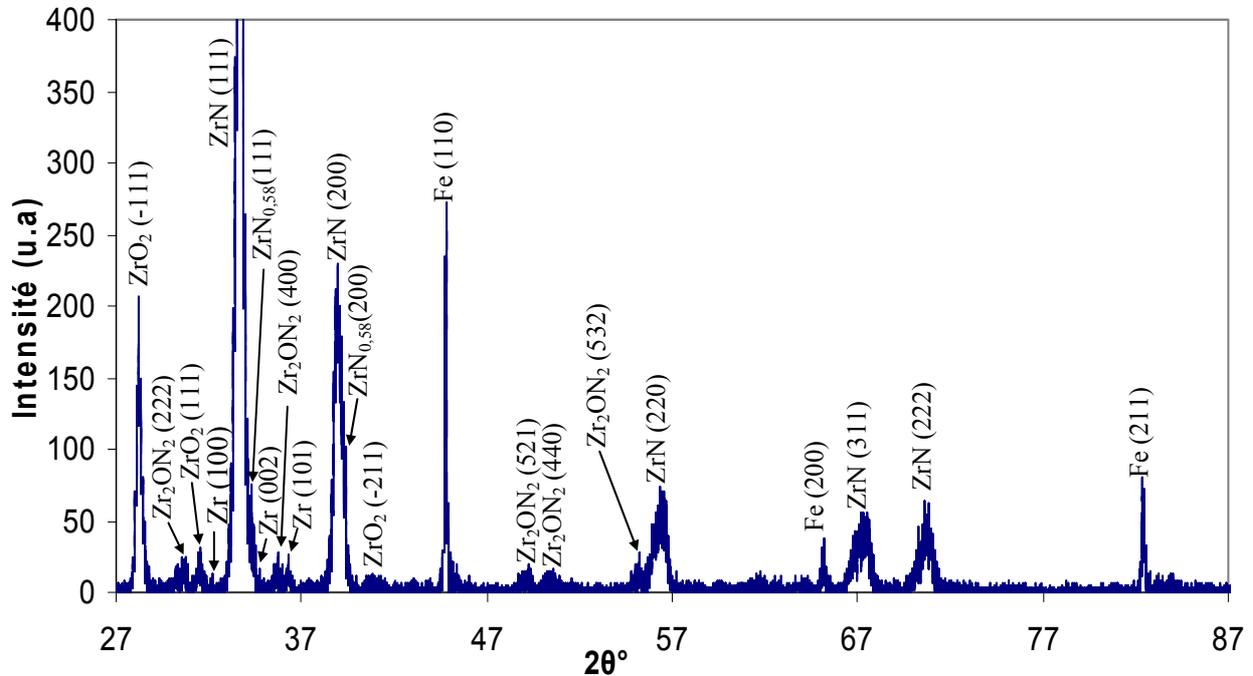


Figure V-7 : Diffractogramme de rayons X du revêtement de zirconium déposé sur acier C100 nitruré et recuit à 1000°C

V.1.1.5. Après recuit à 1100°C

Il est constaté à cette température la disparition des pics de zirconium (Figure V-8 et Tableau V-2), ce qui montre que la couche de zirconium a été totalement consommée pour former le nitrure stœchiométrique ZrN. Cette température (1100°C) pour laquelle le film de zirconium se transforme totalement est la même dans le cas du carbure malgré la différence des paramètres thermodynamiques où le nitrure se forme plus rapidement puisqu'il nécessite moins d'énergie et malgré le taux plus élevé de l'azote dans l'acier nitruré par rapport au carbone dans les substrats C100. Comme il a été mentionné auparavant, la présence de l'oxygène dans le film a contribué à ralentir la formation du nitrure où on a constaté un degré de contamination par de l'oxygène plus élevé pour Zr/C100 nitruré comparé à la première série (Zr/C100).

La formation de la phase monoclinique de l'oxyde de zirconium m-ZrO₂ (Tableau V-2) est très évidente à cette température avec une quantité importante vu l'intensité élevée de la raie (-111) localisée 2θ~28°. La formation de cette phase a été observée aussi dans le cas des films de carbure pour 1000 et 1100°C mais avec des pics d'intensité relativement faible. Ceci témoigne

d'une forte contamination par l'oxygène pour les films de nitrure par rapport aux films de carbure.

D'autres raies de faible intensité apparaissent à 1000°C et 1100°C et elles sont caractéristiques à l'oxynitrure de zirconium Zr_2ON_2 . Egalement, ces pics peuvent aussi correspondre à l'oxyde de zirconium ZrO_2 (les phases cubique ou tétragonale). L'oxynitrure de zirconium Zr_2ON_2 et la phase cubique de l'oxyde de zirconium c- ZrO_2 possèdent la même structure cubique, tandis que la structure t- ZrO_2 possède un paramètre de maille très proche de ces deux autres phases. Ces trois phases ont pratiquement les mêmes positions des pics de diffraction (fichiers ASTM), ce qui rend difficile le dépouillement des spectres de diffraction X. L'oxyde de zirconium formé doit contenir les atomes d'azote qui peuvent s'insérer dans sa maille. La phase résultante peut être considérée comme $ZrO_2(N)$ riche en azote menant à l'élargissement des pics associés à cette phase [172].

Il est connu que la phase monoclinique de la zircone est la phase stable thermodynamiquement à température et pression ambiantes, mais il y a deux autres phases à hautes températures qui sont les phases tétragonale et cubique. Cependant, il y a trois facteurs qui peuvent stabiliser les deux dernières phases à température ambiante: (1) la pression total introduite durant la formation des grains (i.e., les contraintes internes compressives), (2) la présence d'éléments dopants, et (3) la taille de grains [180]. Dans notre cas, les trois éléments sont réunis; Le premier facteur est à considérer puisque les pics de diffraction dans le film se décalent vers les faibles angles après recuit indiquant la possible présence de contraintes de compression dans les films suite à l'insertion de l'azote dans la maille de zirconium. D'un autre côté, l'azote peut jouer le rôle du dopant et peut stabiliser les phases tétragonale et cubique à basse température en créant des lacunes d'oxygène dans la maille de la zircone comme il a déjà été rapporté [79,180]. Les deux phases t- ZrO_2 et c- ZrO_2 peuvent être stabilisées aussi si la taille des grains est au dessous d'une valeur critique de 12 nm en raison de la très haute énergie de surface pour m- ZrO_2 [180]. Il a été rapporté qu'une séparation de phase se produit pour la phase γ - Zr_2ON_2 qui se décompose en ZrN et ZrO_2 (m et/ou t) pendant le dépôt par l'augmentation de la polarisation du substrat (c.à.d. une plus grande énergie des particules), ou bien pendant un recuit subséquent lorsque la teneur d'oxygène devient supérieure à 9,7 at.% par la précipitation des grains de ZrO_2 aux joints de grains de ZrN. La liaison Zr-O est énergétiquement plus faible que la liaison Zr-N et un recuit thermique peut fournir de l'énergie nécessaire aux atomes d'oxygène pour migrer des sites interstitiels et se précipiter aux joints de grains formant ainsi l'oxyde de zirconium. Les mailles vidées d'oxygène forment ZrN [167,175,181]. Une autre étude suppose que le recuit des films renfermant les phases ZrN et m- ZrO_2 conduit à la formation de m- ZrO_2 +

Zr_2ON_2 [172]. Cependant T. Kurniawan *et al.* ont rapporté que le recuit thermique entre 600 et 900°C des films m- ZrO_2 sous atmosphère d'argon conduit à une transformation de phase vers t- ZrO_2 [182].

Les résultats DRX et SDL relatifs à la formation de la phase Zr_2ON_2 montrent que l'accroissement de la température du recuit favorise la contamination en oxygène. On peut alors confirmer qu'entre 600 et 900°C c'est la phase Zr_2ON_2 qui se forme en présence de ZrN et ZrO_2 (Tableau V-2). Cependant, à 1000 et 1100°C la phase ternaire Zr_2ON_2 se transforme en ZrO_2 (t-, m- et/ou c-) du fait que la teneur en oxygène dans les films augmente et l'azote joue le rôle d'un dopant dans ce cas. Cette transformation a lieu dans la région pré-surfacique du film où la concentration d'oxygène est élevée.

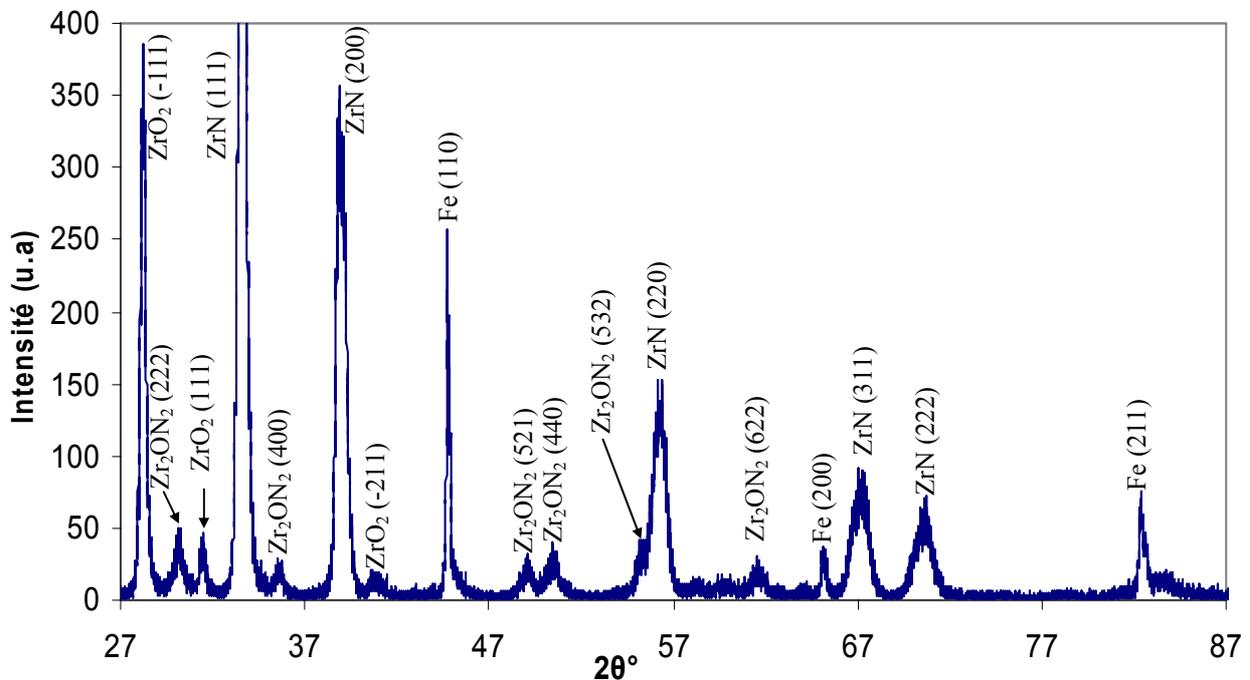


Figure V-8 : Diffractogramme de rayons X du revêtement de zirconium déposé sur acier C100 nitruré et recuit à 1100°C

L'analyse par DRX met en évidence la présence de la phase de fer $Fe(\alpha)$ du substrat et n'indique aucune formation de phase contenant du fer au niveau du film de revêtement.

La couche de nitrure est présente seulement dans l'échantillon non recuit et recuit à 600°C. Pour les températures de recuit supérieures, elle se dissout, soit par la diffusion de l'azote vers le film de zirconium soit par l'évaporation de N_2 dans l'atmosphère.

	N.R.	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C
Zr(002)	166	88	88	121	1005	75	-
ZrN(111)	-	-	-	34	168	592	672
ZrN _{0,58} (111)	-	21	46	78	335	80	-
Zr ₂ ON ₂ (521)	-	12	82	29	11	20	32
m-ZrO ₂ (-111)	-	15	20	12	18	207	385
Fe(α) (110)	12	261	427	253	218	272	257
Fe ₄ N(111)	188	18	-	-	-	-	-

Tableau V-2 : Variation de l'intensité des raies DRX en fonction de la température pour les différentes phases. (en rouge : intensité du pic de référence).

V.1.2. Taille de grains

L'évolution de la taille de grains en fonction de la température de recuit est représentée sur la figure V-9. La taille de grains de la phase de zirconium métallique augmente avec l'augmentation de la température de recuit en passant de 18 nm pour l'échantillon non recuit à 60 nm pour 900°C, ce qui atteste de l'amélioration de l'état cristallin du film. Il a été établi que de plus gros grains fournissent une plus grande stabilité thermique [60]. L'augmentation de la taille des cristallites a été observée pour des films de ZrN recuits pendant 1 heure à 800°C sous atmosphère contrôlée [183]. Ceci a été également observé pour des films ZrN en augmentant la tension de polarisation des substrats [184]. A. Singh *et al.* ont étudié la variation de la taille des grains des films de zirconium déposés sur un acier en variant la température du substrat de 25 à 600°C. Ils ont observé que la taille augmente entre 25 à 500°C à cause de la grande mobilité des adatoms, puis elle diminue entre 500 et 600°C à cause du faible coefficient d'adhérence entre les adatoms du film en croissance et le substrat [24]. Une étude similaire est rapportée par H. Jiménez *et al.* pour des films de ZrN déposés sur un acier dont la taille des grains croît entre 50 et 200°C, puis elle subit une diminution induite par la désorption des adatoms entre 200 et 260°C [185].

La taille de grains de ZrN est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres (inférieure à 36 nm). Contrairement à l'évolution de la taille des grains de Zr, la taille des grains de ZrN diminue avec l'augmentation de la température de recuit, et elle varie de 35 nm pour l'échantillon recuit à 700°C à 16 nm après recuit réalisé à 1100°C. D'autres études ont été accomplies sur des films ZrON, ZrN et ZrCN en fonction des teneurs d'oxygène et d'azote lors des dépôts

[67,78,79,129]. Ces études ont montré que la coalescence de grains est fortement altérée par l'excès des atomes interstitiels au niveau des joints de grains.

Dans notre cas, les grains de ZrN se forment avec l'arrivée des atomes d'azote qui diffusent du substrat à travers les joints de grains. Ainsi, les premiers grains ZrN se forment au niveau des joints de grains et se gênent mutuellement ce qui restreint leur croissance et provoque la renucléation répétée. Ceci se produit pour la région proche du substrat. Pour la partie du film qui n'est pas atteinte par la diffusion (milieu et surface du film) la croissance des grains de zirconium par coalescence est favorisée, c'est ce qui explique les deux comportements différents pour les grains Zr et ZrN en fonction de la température de recuit (Figure V-9). Aux températures élevées 1000 et 1100°C, la couche de zirconium est consommée, l'azote progresse vers le cœur et l'oxygène s'introduit en surface du film conduisant à la recristallisation de tout le film en ZrN, Zr₂ON₂ et ZrO₂ et à la fragmentation des grains de zirconium en grains de faible taille.

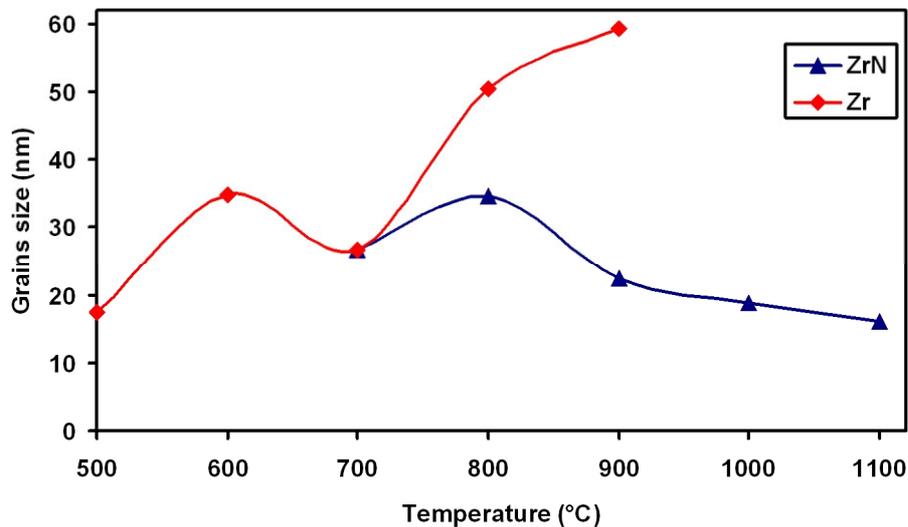


Figure V-9 : Evolution de la taille des grains Zr et ZrN dans les films minces en fonction de la température de recuit.

V.1.3. Texture

V.1.3.1. La phase α -Zr

L'orientation des grains est étudiée à l'aide de la même relation utilisée dans le cas des échantillons Zr/C100 (Section IV.1.2). Les grains du dépôt de zirconium sur le substrat nitruré sont orientés selon la direction (002) (Tableau V-3). Cette texture a été observée aussi pour des films de zirconium déposés par pulvérisation sur des substrats Si(100) à température ambiante [166]. Cependant, le degré d'orientation selon le plan (002) pour cette série d'échantillons est plus faible (0,52 contre 0,89 pour Zr/C100). Ceci est lié principalement à la différence dans la nature des substrats des deux séries et aux paramètres expérimentaux d'élaboration des deux couches, Tableau V-1. Le taux et la pression de déposition sont plus élevés pour la deuxième

série d'échantillons induisant de plus faibles énergies pour les adatoms adsorbant la surface pendant la croissance du film. Cela provoque une plus faible organisation et des effets d'ombre entre les grains en croissance conduisant à une microstructure moins ordonnées.

Comme il a été mentionné dans la section IV.1.2, l'orientation des films minces résulte de la minimisation de l'énergie totale, elle est déterminée par la compétition entre deux paramètres thermodynamiques; l'énergie libre de surface et l'énergie de déformation. Pour une faible épaisseur, la couche présente une orientation qui correspond au plan qui possède la plus basse énergie libre de surface. Avec l'augmentation de l'épaisseur, l'énergie de déformation dans le film augmente de façon linéaire. Ainsi, pour des épaisseurs importantes, l'énergie de déformation finira par dépasser l'énergie de surface [185]. Dans notre étude, malgré l'épaisseur importante des couches 3 μm pour Zr/acier nitruré et 3,5 μm pour Zr/acier (première série), la texture de nos dépôts est toujours suivant l'orientation (002) pour les deux types de substrats. Ceci indique que la texture des dépôts de zirconium est toujours gouvernée par la minimisation de l'énergie de surface. Pour la phase α -Zr qui possède une structure hexagonale, le plan (002) est le plan le plus compact et qui a la plus faible énergie de surface [22].

Après recuit à 600°C, l'orientation préférentielle passe à l'aléatoire, les valeurs des coefficients de texture sont proches de ceux calculés à partir du fichier JCPDS de α -Zr (Tableau V-3). Cela diffère du comportement de Zr/C100 recuit à la même température où la texture reste suivant (002). Le changement d'orientation est accompagné par la diminution des intensités des pics DRX (Tableau V-2) et qui est liée à une très importante microdéformation des grains avec une mauvaise cristallinité [119]. Il paraît que c'est la nature du substrat qui est à l'origine de ce changement d'orientation sachant que c'est le seul facteur qui diffère entre les deux séries. Cela est confirmé par les calculs des coefficients de textures pour les températures 700-1000°C pour lesquelles la texture suivant les plans (002) devient majoritaire. Ceci peut s'expliquer par la disparition de la couche de l'acier nitruré et le retour de l'acier à son état initial, où on retrouve des valeurs des coefficients de textures semblables à ceux de la première série, en particulier à 700°C. Dans le même sens, D. Pilloud *et al.* ont trouvé que la texture change en fonction de la nature du substrat pour des dépôts de zirconium de 4,2 μm d'épaisseur obtenus par pulvérisation. Pour une polarisation de -100 V, ils ont obtenu une orientation (100) sur l'acier et sur le silicium et une texture selon (002) sur le verre. Cependant, en variant la polarisation du substrat en acier de 0 à -120 V, ils ont observé une texture (100) pour 0 V mais qui change à (002), (101) et (101) en augmentant la polarisation du substrat à -80, -100 et -120 V respectivement [23].

Le dépôt de zirconium possède une texture selon (002) qui ne change pas après les différents recuits, sauf pour 600°C, ce qui indique que la minimisation de l'énergie de surface est

toujours le facteur qui contrôle l'orientation des grains Zr. Cela est favorisé encore par la diminution de l'épaisseur de la couche de Zr et par l'augmentation de la température des recuits thermiques (suite à la formation de ZrN). L'orientation (002) a été observée pour des films de zirconium préparés par pulvérisation magnétron pulsée sur des substrats d'acier à température ambiante. Mais avec l'augmentation de la température du substrat de 300 à 600°C, l'orientation selon le plan (002) diminue au détriment de celle du plan (101) [24]. Par contre, D. Chicot *et al.* ont observé une texture (101) pour des dépôts par pulvérisation de titane de 4 µm d'épaisseur sur des substrats en acier, et cette texture ne change pas après les recuits thermiques subséquents de 500 à 900°C [186].

Il faut mentionner que les intensités des pics de α -Zr sont plus faibles dans le cas de la deuxième série, et que l'intensité des pics de cette phase diminue à 600°C, croît progressivement jusqu'à 900°C et puis diminue au delà de cette température. Ce comportement pourrait indiquer que le recuit à 600°C ne suffit pas pour réarranger les grains Zr et éliminer les défauts de la microstructure du film qui sont générés pendant la déposition, contrairement à ce qui a été observé pour la première série. La microstructure de ces dépôts est moins dense (Section V.1.3), et de ce fait nécessite des températures élevées pour la réorganiser. Au delà de 900°C, la diminution des intensités des pics de α -Zr est due à la transformation de cette phase en ZrN. Il faut rappeler que pour la première série les intensités des pics de α -Zr augmentent à 600°C, où on enregistre les intensités les plus élevées des raies relatives à cette phase. Au delà de cette température, on remarque la diminution progressive de ces pics, puisqu'une partie importante de la couche de Zr se transforme en ZrC avec l'augmentation de la température de recuit. On rappelle ici que l'intensité des pics de diffraction est liée à la quantité des plans qui génèrent la diffraction [185].

Température de recuit	Intensité (u. a.)			Coefficient de texture		
	Zr(002)	Zr(101)	Zr(100)	T(002)	T(101)	T(100)
Non recuit	166	115	41	0,52	0,36	0,13
600 ° C	51	88	18	0,32	0,56	0,11
700 ° C	88	18	12	0,75	0,15	0,10
800 ° C	121	112	27	0,47	0,43	0,10
900 ° C	1005	512	116	0,62	0,31	0,07
1000 ° C	75	26	14	0,65	0,23	0,12
JCPDS	-	-	-	0,17	0,66	0,17

Tableau V-3 : Valeurs des intensités des pics DRX (101), (100) et (002) du zirconium en fonction du recuit, et valeurs des coefficients de texture de chaque pic.

V.1.3.2. La phase ZrN

Le Tableau V-4 regroupe, en plus des intensités des raies, les coefficients de texture calculés pour la phase du nitrure de zirconium ZrN. Il est facile de remarquer que les grains du nitrure de zirconium sont texturés selon le plan (111). Les calculs effectués montrent que les coefficients de texture gardent pratiquement les mêmes valeurs pour les différents recuits thermiques effectués (de 700 à 1100°C), ce qui indique que le recuit n'influe pas significativement sur la texture des grains du nitrure de zirconium. Une texture selon le plan (111) a été mentionnée pour des films de ZrN déposés par pulvérisation cathodique sur un acier inoxydable 304 (~3µm) [59]. L'orientation (002) a été observée également pour des films ZrN de 1µm d'épaisseur déposés par un système de métallisation ionique-arc cathodique filtré (en anglais: a filtered cathodic arc ion-plating (FCA-IP) system). Le degré d'orientation des dernières couches diminue légèrement après des recuits thermiques effectués à 700 et 800°C, ce qui est attribué à la formation de l'oxyde dans le film [183]. D. Pilloud *et al.* ont étudié l'influence des paramètres de déposition sur la texture des couches minces de ZrN déposées par pulvérisation cathodique. Lorsqu'ils n'appliquent pas de tension de polarisation au porte-substrat, les films présentent une texture selon le plan (002). Ce type de texture est annoncé pour les pressions partiales élevées d'azote. Lorsque cette pression diminue, les films prennent l'orientation (111). D'un autre côté, lorsqu'une tension de polarisation est appliquée au porte-substrat, le pic de diffraction (002) disparaît et seul le pic (111) est observé [143]. Dans le même sens, d'autres chercheurs ont observé que la texture des films ZrN change progressivement d'orientation aléatoire à (111) et redevient (220) avec l'augmentation de la tension de polarisation du substrat. Lorsqu'il n'y a pas de tension de polarisation, la mobilité des adatoms est faible, ce qui mène à une croissance aléatoire des grains. Par application de la tension de polarisation, l'énergie des ions croît, améliorant ainsi la mobilité des adatoms. La texture (220) apparaît pour les tensions de polarisations élevées à cause de son faible taux de re-pulvérisation par rapport aux autres plans [187]. Une autre étude a mentionnée qu'en variant la température du substrat de 25°C à 400°C, une texture selon les plans (002) est toujours observée et qui s'intensifie pour les températures élevées [188]. Dans la structure cfc du ZrN, les plans (111) et (002) se coupent aux sites octaédriques et tétraédriques. En tenant compte du fait que les atomes d'azote peuvent (en principe) occuper les deux types de sites interstitiels, la variation de la texture avec la température du substrat peut être expliquée par l'échange des atomes d'azote entre les deux types de sites interstitiels qui est gouverné par la température [54].

Pour les structures de type NaCl, le plan (200) dispose de la plus faible énergie de surface tandis que le plan (111) est celui qui possède la vitesse de croissance la plus élevée [77], la plus

faible énergie de déformation et qui est associé à un plus bas nombre d'interfaces [54,71]. En conséquence, l'orientation (200) est prévue pour les dépôts utilisant des particules de faible énergie, où l'énergie de déformation est faible et l'énergie de surface est dominante. D'un autre côté, l'orientation (111) est annoncée pour les dépôts utilisant des particules de haute énergie, et ainsi l'énergie de déformation est prépondérante [54].

Dans notre étude, l'observation de la texture (111) pour les grains ZrN est due au fait que les premiers grains ZrN se forment aux joints des grains de zirconium subissant ainsi un niveau important de contraintes par ces derniers grains. L'augmentation de la température de recuit conduit à l'accroissement de l'épaisseur de la couche et l'augmentation du niveau des contraintes thermiques, ce qui indique que le mécanisme qui impose l'orientation préférentielle des grains du nitrure de zirconium dans nos films est toujours la minimisation de l'énergie de déformation. Le degré d'orientation plus faible selon le plan (111) à 1100°C peut être le résultat de l'oxydation plus importante du film à cette température.

Température de recuit	Intensité (u. a.)			Texture coefficient		
	ZrN(111)	ZrN(200)	ZrN(220)	T(111)	T(200)	T(220)
700 °C	46	13	13	0,64	0,18	0,18
800 °C	77	32	25	0,57	0,24	0,19
900 °C	335	97	62	0,68	0,20	0,12
1000 °C	592	230	74	0,66	0,26	0,08
1100 °C	672	357	152	0,57	0,30	0,13
JCPDS	-	-	-	0,41	0,34	0,25

Tableau V-4 : Valeurs des intensités des pics DRX (111), (200) et (220) du nitrure de zirconium en fonction du recuit, et valeurs des coefficients de texture de chaque pic.

V.1.4. Paramètres de maille

V.1.4.1. La phase α -Zr

Les paramètres de maille (a et c), calculés pour la structure hexagonale de la phase α -Zr sont représentés en fonction de la température de recuit sur la figure V-10. Les paramètres de maille de l'échantillon non recuit sont inférieurs aux valeurs indiquées dans la fiche ASTM (N° 08-1477) du zirconium polycristallin, avec un rapport c/a plus bas correspondant à un volume de maille plus petit.

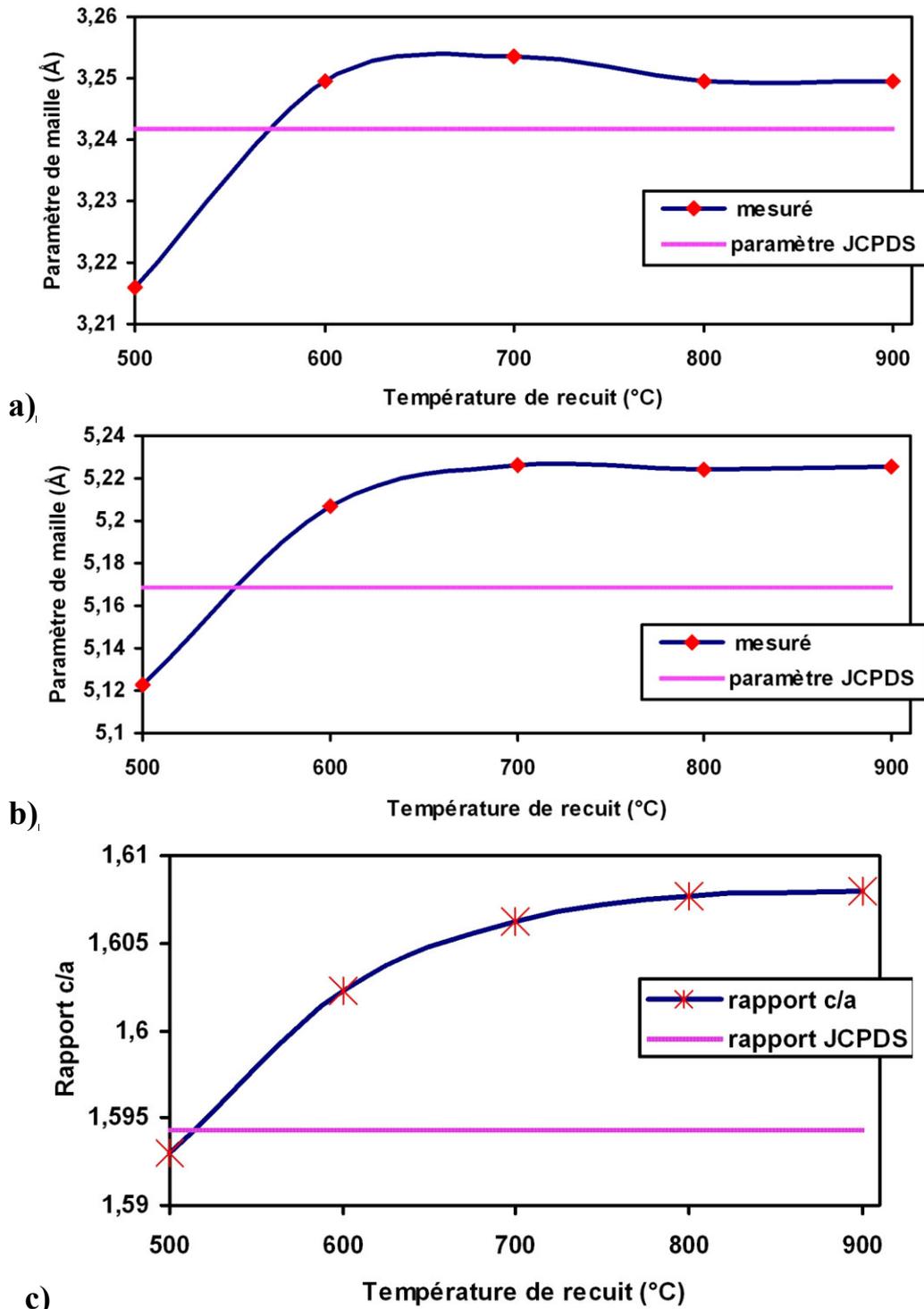


Figure V-10 : Variation du paramètre de la maille hexagonale du zirconium en fonction de la température : a) paramètre a, b) paramètre c et c) rapport c/a.

Il est bien connu que le recuit thermique favorise la relaxation des contraintes, la diffusion atomique et l'élimination des défauts, et il agit donc sur les paramètres du réseau. Les paramètres de maille c et a augmentent d'une façon continue en élevant la température du recuit. Cela résulte, bien évidemment, de l'incorporation des atomes d'azote qui parviennent du substrat (et même de l'oxygène de l'atmosphère) dans le réseau du zirconium. Cette insertion croît graduellement en augmentant la température du recuit. A 800 et 900°C, les paramètres a et c se stabilisent quand la limite de solubilité de l'azote dans α -Zr est atteinte. Autrement dit, en augmentant la température du recuit et avec un teneur convenable en azote, la maille hexagonale du zirconium ne peut plus héberger les atomes d'azote avec la même facilité, ce qui va conduire à la transformation de phase de la maille hexagonale de α -Zr vers la maille cubique de ZrN. Des chercheurs ont trouvé qu'en variant la température du substrat de 25 à 600°C pour des films de zirconium déposés par pulvérisation magnétron sur des substrats en acier, les paramètres de mailles sont toujours supérieurs à ceux du matériau massif [24,67,188].

Lorsque la température atteint 863°C (diagramme d'équilibre ZrN), le réseau du zirconium change de la structure hexagonale (α -Zr) à la structure cubique centrée (β -Zr). Etant donné que les atomes interstitiels occupent préférentiellement les sites octaédriques, la structure cubique centrée n'est donc pas convenable pour accommoder l'important flux des atomes d'azote à partir du substrat dans ces petits sites [160]. Par conséquent, pour former le nitrure la maille du métal doit changer vers une structure compacte (HC ou CFC comme dans notre cas) qui fournissent beaucoup de sites interstitiels plus larges.

Le rapport c/a est, en général, supérieur au rapport théorique, ce qui indique une plus faible séparation entre les atomes au plan basal de la structure hexagonale du zirconium. Ceci indique que la maille est soumise à des contraintes de tension et qu'il y a présence d'atomes interstitiels dans le réseau du zirconium [67].

V.1.4.2. La phase ZrN

Comme il a été mentionné précédemment, il est remarqué la présence de deux phases du nitrure de zirconium ; la phase sous-stœchiométrique $ZrN_{0,58}$ et la phase stœchiométrique ZrN pour lesquels il y a chevauchement. Cela est clair par la forme large et asymétrique des pics de diffraction qui indique le chevauchement de plusieurs pics de diffraction, en particulier le pic (111) (Figure V-1). La présence de ces deux phases rend difficile le calcul du paramètre de maille de la phase du nitrure de zirconium. Il faut alors utiliser la déconvolution pour déterminer avec précision la position et la largeur de chaque pic. L'évolution de la position et de l'intensité du pic (111) du nitrure de zirconium en fonction de la température de recuit est représentée sur la

figure V-11. Il est clair, surtout à 800°C, que le pic est formé de deux bosses, qui correspondent aux deux phases $ZrN_{0,58}$ et ZrN. La phase $ZrN_{0,58}$ se forme seule à 600°C, à 800°C les deux phases apparaissent, et après un recuit à 1100 °C la phase stœchiométrique (ZrN) se présente seule.

Après des recuits effectués entre 700 et 900°C, le paramètre de maille de la phase $ZrN_{0,58}$ reste proche de la valeur donnée dans la fiche ASTM de cette phase (Figure V-12). Pour des températures de recuit plus élevées, sa valeur croît et c'est ce qui explique le déplacement du pic (111) de diffraction des rayons X vers les faibles angles (Figure V-11). L'observation fréquente après la réalisation des recuits de couches minces est que les pics se déplacent vers les grands angles dû à la relaxation des contraintes et l'élimination des défauts de structures, comme il a été rapporté pour des couches minces de ZrN recuites à 700°C [59,78,167]. Le déplacement des pics vers les grands angles est mentionné aussi dans le cas de l'augmentation de la température du substrat pendant le dépôt des films ZrN [56,185]. Dans tous ces cas, la diminution du paramètre de maille est expliquée par l'annihilation de défauts, la relaxation des contraintes et la diffusion des interstitiels (N, O) du réseau de zirconium. Il faut rappeler que si les pics de diffraction subissent un déplacement vers les grands angles on s'attend à la présence de contraintes de compression dans le film, et si le déplacement se fait vers les faibles angles on prévoit la présence de contraintes de tension [189].

Le paramètre de maille du nitrure de zirconium augmentation avec l'augmentation de la température de recuit et passe de 4,57 Å (qui correspond au paramètre de la phase $ZrN_{0,58}$) pour 700°C à 4.63 Å pour 1100°C qui est proche du paramètre de la phase stœchiométrique. Cette augmentation du paramètre de maille traduit l'expansion de la maille du ZrN par l'insertion de l'azote. Cet argument est rapporté pour les dépôts de nitrure de zirconium [166,190,191]. D'autres chercheurs ont attribué les valeurs élevées du paramètre de maille par rapport à la valeur massique à l'insertion de l'argon à côté de l'azote dans les films pendant le dépôt [59,143] et à la présence de contraintes dans les films [188,192].

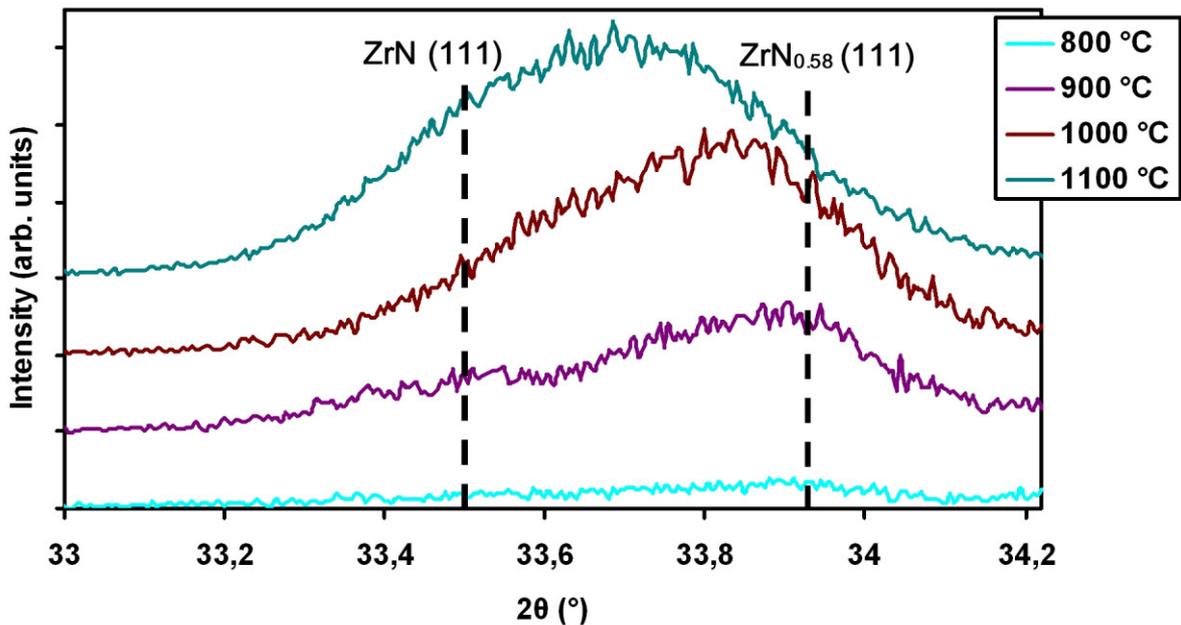


Figure V-11: Décalage de la position du pic ZrN (111) vers les faibles angles en fonction de la température de recuit.

La phase $ZrN_{0,58}$ contient plusieurs sites interstitiels octaédriques vacants, tandis que pour la phase stœchiométrique tous ces sites doivent être occupés par des atomes d'azote, ainsi le paramètre sera plus grand dans le dernier cas. L'augmentation du paramètre de maille avec la température du recuit traduit l'occupation progressive des sites octaédrique du réseau par une quantité supplémentaire d'atomes d'azote qui diffusent par activation thermique à partir du substrat.

Il est observé que le paramètre de maille n'atteint pas la valeur de la phase stœchiométrique. Cela est vraisemblablement dû à la présence de quelques sites octaédriques vacants dans la maille ZrN résultant d'un manque du flux d'atomes d'azote du substrat. Ceci pourrait être aussi lié à la présence de l'oxygène dans les films. Comme le rayon atomique de l'oxygène est plus faible que celui de l'azote ($R_O = 0,66 \text{ \AA}$, $R_N = 0,71 \text{ \AA}$), l'insertion de l'oxygène dans la maille ZrN (en substituant N) résulte au décrement de son paramètre [166].

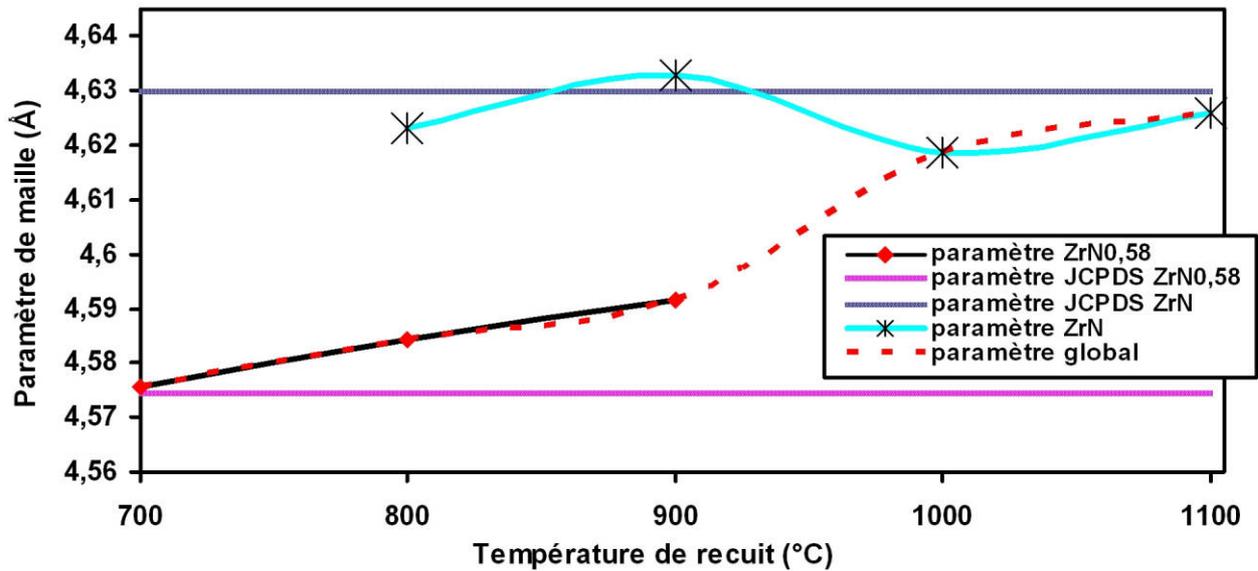


Figure V-12: Variation du paramètre de la maille du nitrure de zirconium en fonction de la température, en ligne discontinue l'évolution globale du paramètre de maille.

V.1.5. Conclusions

Les résultats de la diffraction des rayons X montrent que le recuit thermique induit la transformation progressive du film de zirconium en nitrure de zirconium:

- ✓ A 600°C le composé sous-stœchiométrique $ZrN_{0,58}$ se forme avec une faible quantité.
- ✓ A 700°C le composé Zr_2ON_2 se forme.
- ✓ A 900° C le composé stœchiométrique ZrN se forme en plus de $ZrN_{0,58}$.
- ✓ A 1000°C le composé stœchiométrique ZrN devient le composé prédominant, avec l'apparition des pics de la phase m- ZrO_2 .
- ✓ A 1100°C les pics de zirconium disparaissent, avec l'apparition de pics qui peuvent être attribués à Zr_2ON_2 , c- ZrO_2 ou t- ZrO_2 .

V.2. Analyse qualitative par Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL)

V.2.1. Analyse des spectres SDL

V.2.1.1. Echantillon non recuit

L'analyse par spectroscopie à décharge lumineuse de l'échantillon Zr/C100 nitruré non recuit (Figure V-13) montre que le film de zirconium est uniforme, avec une intensité constante du signal de zirconium toute au long de son épaisseur. L'intensité lumineuse pratiquement nulle des éléments N, O, et C confirme bien que le dépôt n'est pas contaminé en masse. Les valeurs un peu élevées des intensités des signaux de C et O à l'interface et à la surface du film témoignent de l'inévitable contamination du film pendant les différentes étapes de la préparation des échantillons comme nous l'avons mentionné dans la section IV.2. La contamination des dépôts de zirconium est inévitable à cause du caractère "getter" de ce matériau. Du côté du substrat, l'intensité élevée du signal de l'azote, par rapport à celui de l'acier brut, témoigne bien qu'il est nitruré. Comme pour la première série (Zr/C100), l'interface entre le film et le substrat est abrupt, lors du passage du film au substrat, le signal du zirconium disparaît et il est remplacé par les signaux attribués au fer et à l'azote qui sont les principaux constituants de l'acier nitruré.

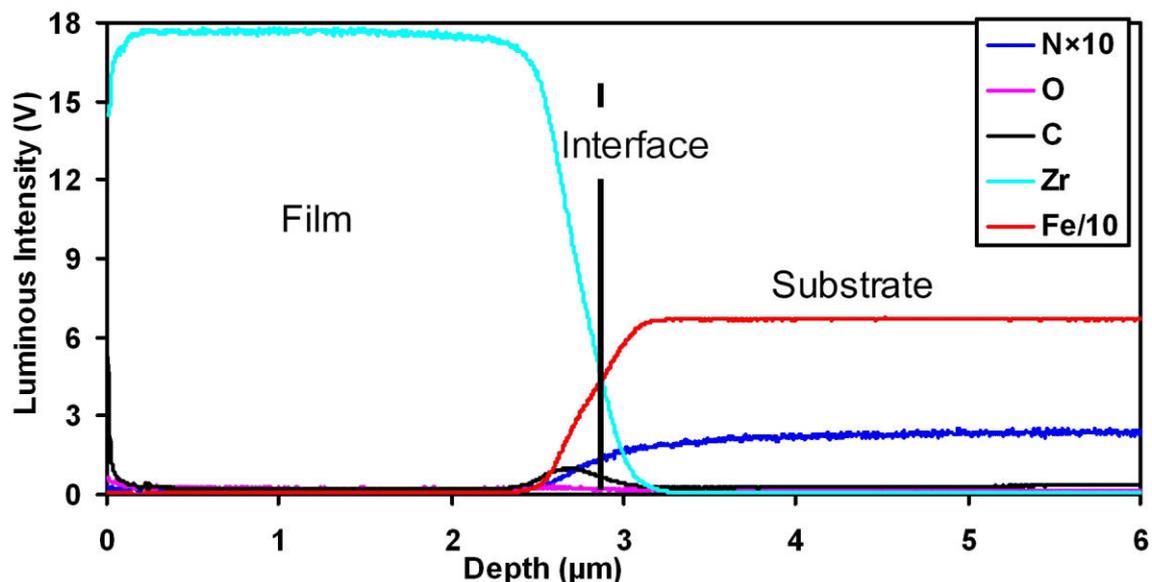


Figure V-13: Spectre SDL de l'échantillon Zr/C100 nitruré non recuit.

V.2.1.2. Echantillon recuit à 600°C

A 600°C, Figure V-14, la diffusion des atomes d'azote du substrat vers le film est très perceptible, elle est plus importante dans la zone de l'interface (vu l'intensité plus élevée du signal de l'azote). Il est évident aussi, que cette diffusion a lieu à cette température dans tout le film de zirconium, contrairement à ce qui est observé dans la première série d'échantillons (Zr/C100). Cela prouve que la diffusion des atomes d'azote commence à une température plus

basse par rapport au carbone (inférieure à 600°C), dépend de la concentration plus élevée des atomes d'azote dans le substrat par rapport au carbone et aussi des paramètres thermodynamiques comme nous allons élucider ultérieurement. Ces observations confirment les résultats de la DRX, qui montrant l'apparition, après recuit à 600°C, de plusieurs pics de ZrN pour la deuxième série, alors que pour la première série on enregistre un seul pic de ZrC. L'intensité du signal de l'azote dans le substrat diminue à cause de sa diffusion vers le film et à sa recombinaison pour former le gaz N_2 qui va ensuite quitter le substrat.

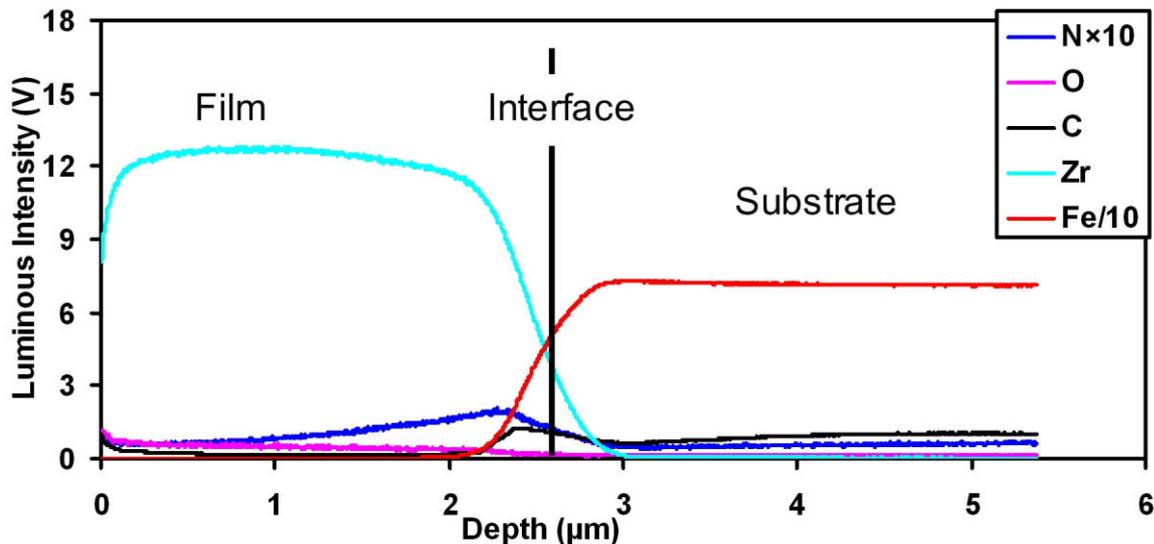


Figure V-14: Spectre SDL de l'échantillon Zr/C100 nitruré recuit à 600 °C.

V.2.1.3. Echantillon recuit à 800°C

A 800°C, Figure V-15, le signal du zirconium diminue en intensité confirmant sa réaction. Par contre, un accroissement du signal de l'azote est très visible dans toute l'épaisseur du film et surtout dans la zone de l'interface, ce qui indique que la diffusion des atomes d'azote a lieu dans le tout film à cette température. Ce comportement est différent de celui du carbone pour la première série (section IV.2) où même le recuit à 1100°C s'est avéré non suffisant pour faire diffuser les atomes de carbone d'une façon homogène sur toute l'épaisseur du film. On observe aussi l'amplification du signal de carbone dans le film, ce qui atteste de la diffusion des atomes de carbone. Cette diffusion est limitée dans la zone de l'interface à cause de la présence des atomes de l'azote dans le réseau du zirconium qui jouent le rôle de barrière de diffusion. Aussi, on remarque l'accroissement du signal de l'oxygène à la surface du film et qui est lié à la contamination atmosphérique.

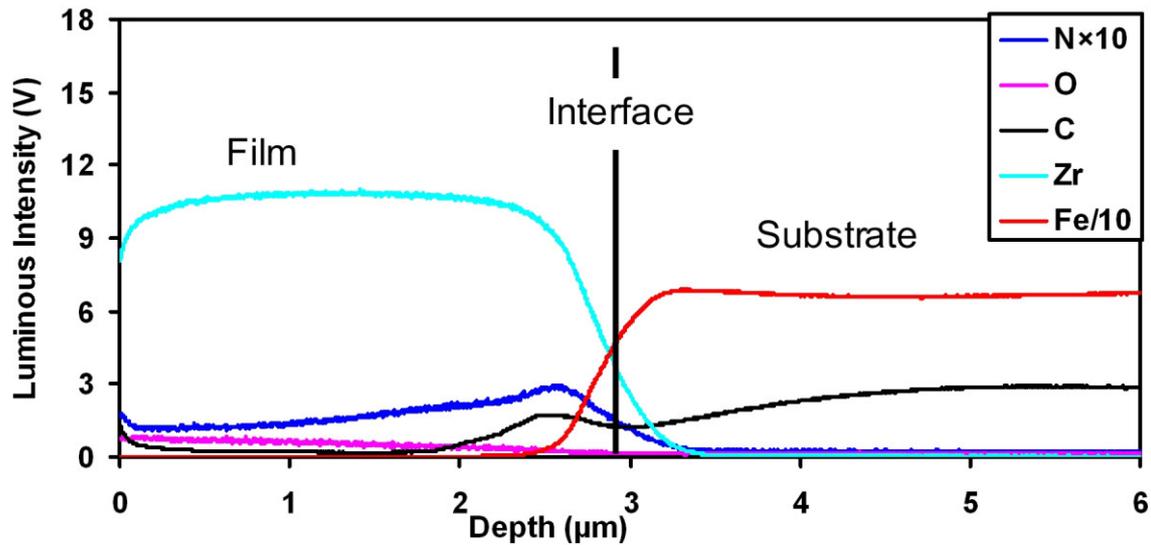


Figure V-15: Spectre SDL de l'échantillon Zr/C100 nitruré recuit à 800 °C.

V.2.1.4. Echantillon recuit à 900°C

Après recuit à 900°C (Figure V-16), le signal de l'azote dans le film gagne en intensité sur toute l'épaisseur du film. Cela est accompagné par la diminution du signal de zirconium, ce qui est justifié par son interaction avec les autres éléments (azote, carbone et oxygène) et par l'élargissement de l'épaisseur du film suite à la transformation de phase Zr vers ZrN.

Il est clair que l'apport des atomes d'azote qui diffusent du substrat ainsi que leur profondeur de pénétration dans le film augmente avec l'augmentation de la température de recuit. La diffusion et à l'interface d'abord, ensuite en direction de la surface du film. Dans ce contexte, H.B. Bhuvanewari *et al.* ont signalé, pour des échantillons ZrN/Si, la diffusion de Si du substrat de silicium vers le film de ZrN à travers les joints de grains après recuit à 550°C pendant 1 heure. [60]. Une autre étude a montré que le rapport N/Zr augmente en augmentant le taux N₂ dans le plasma pendant le dépôt, mais il reste constant quand la température du substrat augmente conduisant en même temps à l'élargissement de la zone interfaciale due à l'interdiffusion. Cette étude révèle qu'il y a même une diffusion des atomes de fer du substrat d'acier pour une température de substrat de 550°C [77]. Dans le même raisonnement Sari *et al.* ont observé la formation du composé Fe₂₃Zr₆ lors de la nitruration d'une couche mince de zirconium déposée sur des substrats en acier [193]. Dans notre étude on ne peut pas trancher sur cette question (diffusion des atomes Fe vers le film), mais la formation à l'interface d'un composé contenant Zr et Fe en très faible quantité n'est pas à écarter.

T. Goto *et al.* ont observé, en réalisant la nitruration électrochimique du zirconium, qu'il y a un gradient de concentration d'azote entre la surface et la masse du film mince. L'épaisseur et

la concentration en azote de la couche nitrurée augmente lorsque le potentiel appliqué devient plus positif [194]. I.A. Khan *et al.* ont remarqué que le contenu en azote augmente avec le nombre de tirs plasma pour des films ZrN déposés par des tirs plasma focalisés [65]. J.G. Han *et al.* en étudiant l'implantation du zirconium par azote, ont observé un profil de concentration de l'azote en forme gaussienne pour une basse température de traitement de 400°C. Ce profil change et devient un profil de diffusion (il s'aplatit et s'étend vers la surface du film avec une diminution de la concentration) en diminuant la dose des ions ou en augmentant la température [195].

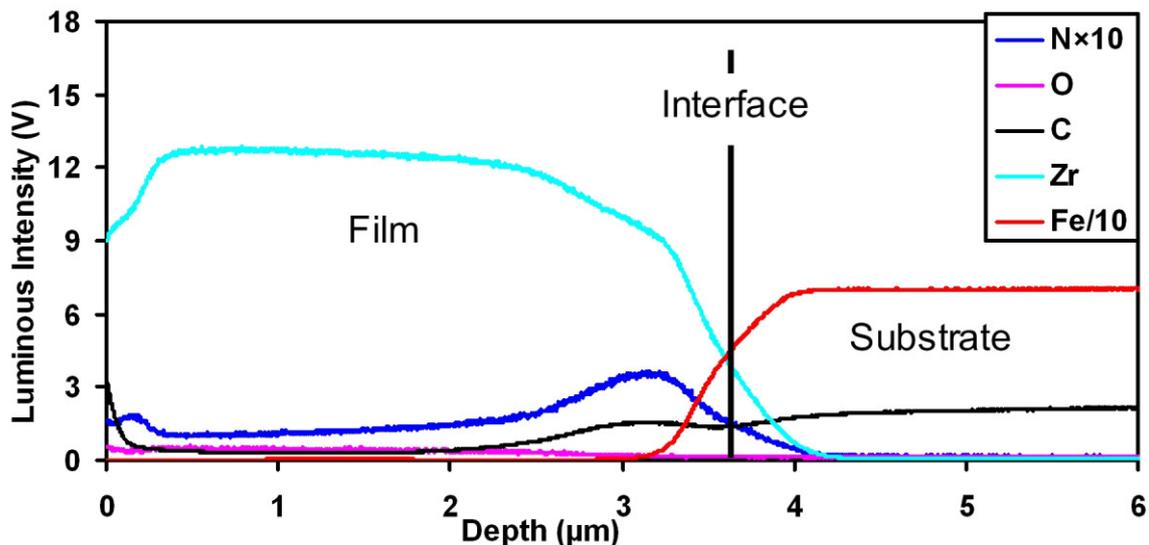


Figure V-16: Spectre SDL de l'échantillon Zr/C100 nitruré recuit à 900 °C.

V.2.1.5. Echantillon recuit à 1000°C

A 1000°C (Figure V-17), le signal de l'azote gagne encore en intensité sur toute l'épaisseur du film, mais garde la même forme que celui de l'échantillon recuit à 900°C. Par contre, l'intensité du signal de zirconium diminue d'avantage, surtout dans les zones de surface et de l'interface. L'intensité des signaux de C et O augmente dans la zone pré-surfacique du film (même dans la région du milieu du film pour O), ce qui met en évidence la contamination atmosphérique de ces régions.

Il est très facile de constater que le signal de l'azote forme une sorte de bosse en surface, témoignant de sa présence importante dans cette zone. On peut déduire que la présence des atomes N à la surface a pour source potentielle l'atmosphère de l'enceinte de recuit après leur évaporation du substrat, puisque l'intensité du signal de l'azote est presque nulle dans le substrat et le composé Fe_4N se décompose facilement. Du moment qu'on n'a pas observé de contamination par l'azote pour les échantillons Zr/C100 (première série), cela signifie que la source de l'azote n'est pas l'enceinte de dépôt et que le substrat constitue la seule source possible.

La diffusion des atomes d'azote de l'interface directement vers la surface du film à travers le film est difficile vu que l'intensité du signal de l'azote est faible au cœur du film et plus élevée en surface.

L'intensité du signal C dans le substrat croît et devient comparable avec celle de C du substrat nu. Les atomes de carbone diffusent depuis la masse du substrat et occupent les sites vacants d'azote dans le substrat suite à la dissociation de la couche nitrurée (voir chapitre III). Ce qui engendre une forte diffusion des atomes de carbone dans la zone d'interface film-substrat (Figure V-17).

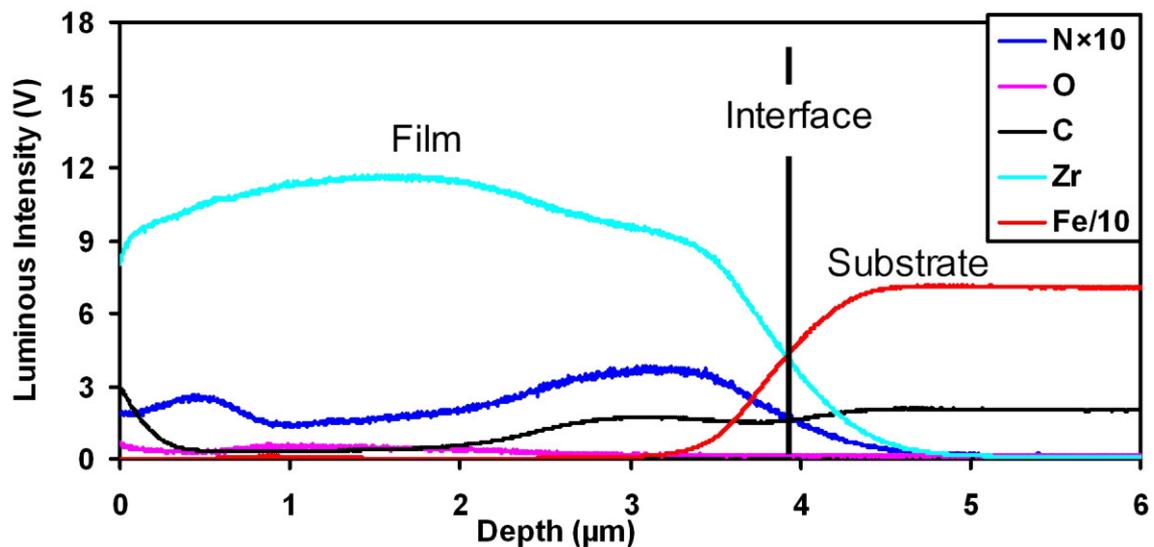


Figure V-17: Spectre SDL de l'échantillon Zr/C100 nitruré recuit à 1000 °C.

V.2.1.6. Echantillon recuit à 1100°C

La comparaison des spectres SDL relatifs aux échantillons recuits à 1000°C et à 1100°C (Figures V-17 et V-18) permet de noter que le signal de l'azote ne change pas beaucoup en forme et il ne gagne pas beaucoup en intensité. Cela signifie qu'à ces températures il ne reste pas une quantité importante d'azote dans le substrat à cause principalement de sa diffusion dans le film et de son évaporation dans l'atmosphère. On remarque aussi que le signal de l'oxygène n'augmente pas significativement dans la zone superficielle du film (Zone 3, Figure V-18), il devient relativement intense dans la zone qui se trouve à une profondeur de 0,5 à 1,5 µm à partir de la surface (Zone 2, Figure V-18). Cela s'accompagne par la contamination de la surface par une faible quantité de carbone, comme rapporté dans plusieurs travaux [193-195]. La diminution très évidente du signal du zirconium au milieu du film, vers la région où l'intensité du signal d'oxygène est la plus élevée (de 0,5 à 1,5 µm), témoigne de la réaction de Zr avec O et ainsi de la forte contamination de cette zone du film en oxygène à haute température de recuit. On

observe clairement que la forme du signal de l'oxygène dans le film est l'inverse de la forme du signal de l'azote, et comme la concentration de l'azote à la surface est plus élevée que celle de l'oxygène, cela indique que l'oxygène est expulsé vers le milieu par l'azote, et que en même temps l'oxygène diffuse et pénètre plus facilement vers le cœur du film. Cette même observation a été mentionnée par J.G. Han *et al.* qui, en implantant l'azote dans un film de zirconium sous un atmosphère d'oxygène, ont constaté que la plage de pénétration d'oxygène est plus importante que celle de l'azote pour toutes les conditions d'implantation et que l'augmentation de la température améliore la plage de pénétration d'oxygène. Ils indiquent que le profil de concentration de l'oxygène semble être une fonction inverse du profil de l'azote signifiant que l'oxygène ne peut pas occuper les sites déjà occupés par l'azote et qu'il diffuse vers l'intérieur en occupant des sites vacants dans la maille du zirconium [195]. D'autres chercheurs ont observé qu'après recuit de zirconium pendant 7 heures à basse pression (9,3 Pa) sous une atmosphère NH_3 , la conversion en nitrure ne se produit que pour la partie superficielle, et qu'en dessous le métal se transforme complètement en oxyde de zirconium. Ils ont observé aussi que même en appliquant le plasma et lorsque la température est en train de grimper pour les premières minutes du traitement, la pénétration de O est plus profonde que N avec une concentration plus élevée et que les deux éléments présentent un gradient de diffusion. En augmentant la durée du traitement la zone de pénétration de N augmente, mais après cette zone il y a une autre zone, en allant vers la profondeur des échantillons, où se trouve l'oxygène avec une plus haute concentration. Selon les auteurs de l'étude, ce comportement est attribué à la réduction de la région oxydée et au rejet de O de la surface vers le cœur du métal sous l'effet des atomes N [196].

La présence de l'oxygène dans les films ZrN rend difficile le contrôle de la composition atomique finale des films indépendamment des conditions expérimentales de déposition des films [62,184,196,197]. Dans leur étude, A. Rizzo *et al.* ont montré que la source de l'oxygène provient des couches d'oxydes présentes sur les surfaces métalliques de la chambre de déposition exposées à l'air avant le dépôt des couches de ZrN. Au cours du processus de croissance de la couche, le plasma stimule la décomposition de l'oxyde, ce qui provoque l'entrée d'oxygène dans l'atmosphère résiduelle. Le mécanisme d'interaction entre les atomes de zirconium et l'atmosphère résiduelle est dominé par l'adsorption des molécules de gaz sur la surface du film fraîchement déposée. La thermo-désorption de la surface élimine uniquement des molécules adsorbées ou des hydrures métalliques ayant une faible énergie de liaison (1 eV). Le recuit à hautes températures active le mécanisme d'élimination de l'azote, de l'hydrogène et des gaz inertes dissous dans les métaux. Par contre, l'oxygène ne peut pas être éliminé par recuit parce que l'énergie de liaison des oxydes de surface est supérieure à 6-10 eV. Leur décomposition

nécessite plus que le recuit dans une atmosphère réductrice, tel que le bombardement à l'aide de particules énergétiques. De même, la pression résiduelle des gaz contenant de l'oxygène pendant la pulvérisation cathodique est indétectable sur le fond de plasma d'argon et d'azote. L'analyse par cette étude révèle que l'atmosphère résiduelle, au cours du processus de pulvérisation, contient de l'oxygène (presque entièrement sous forme de vapeur d'eau) à une pression partielle d'environ $2 \cdot 10^{-4}$ Pa, ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle la désorption stimulée est la principale source de contamination du film lors de la pulvérisation [184]. A. Straboni *et al.* ont mis clairement en évidence la contamination par l'oxygène des couches ZrN obtenues par la nitruration des films de zirconium en utilisant une réaction plasma assistée sous une basse pression d'ammoniac de 9,3 Pa à une température de 700°C. À cette température, le zirconium réagit fortement avec des espèces oxydantes résiduelles produites par le dégazage de la vapeur d'eau des parois de la chambre de dépôt et des portes substrats [196]. L'oxygène et d'autres impuretés, comme H₂O, peuvent provenir de la source du gaz d'azote quoiqu'il ait une pureté élevée [62,198].

Une étude récente a porté sur le phénomène de la désorption de l'oxygène lors de la nitruration du zirconium à une température supérieure à 500°C [198]. L'oxygène va se dissocier à une température inférieure à celle de la dissociation l'azote et réagir fortement avec le zirconium pour former ZrO_{2-x}. Par la suite, l'azote s'introduit dans les sites vacants de l'oxygène dans la maille ZrO_{2-x}. Cependant, J. Riha *et al.* ont expliqué que l'affinité élevée du zirconium pour l'oxygène gazeux cause la diffusion de ce dernier à la surface du film même à la température ambiante [179]. Une autre étude a révélé que la répartition des atomes d'oxygène contaminants dans les films ZrN est homogène, probablement en solution [197].

Dans notre étude, nous pensons que la contamination par l'oxygène peut provenir des gaz résiduels pendant le dépôt, durant le recuit du film, et également au cours de l'exposition des échantillons à l'air après les deux opérations. Toutes ces étapes peuvent contribuer à une contamination élevée par l'oxygène des films de ZrN.

Le signal du carbone est un peu plus élevé à cette température dans la zone qui se trouve à une profondeur d'un μm de l'interface du film par rapport à la région qui est contiguë à l'interface (Zone 1, Figure V-18). Cela peut être expliqué par le fait que le carbone commence à diffuser vers le film seulement à hautes températures suite à l'homogénéisation du substrat après la disparition de l'azote. Cependant, à l'interface film/substrat tous les sites interstitiels du réseau du zirconium sont occupés par l'azote (formation de ZrN stœchiométrique) alors qu'il reste des sites interstitiels vacants dans la zone 1, située au milieu du film et renfermant ZrN sous-stœchiométrique, dans lesquels le carbone peut s'introduire. Ainsi, on estime que la formation de

ZrCN a lieu justement dans cette zone, et la forme du signal du carbone qui est plus intense dans cette région conforte cette déduction. A. Fragiél *et al.* ont rapporté la présence du carbone (associé à la formation d'une faible quantité de ZrC) dans des couches de nitrure de zirconium déposées par pulvérisation magnétron réactive à différentes pressions partielles de N₂ sur des substrats en acier inoxydable AISI 316L. Ils l'ont reliée à la présence de gaz résiduels tels que CO₂ ou CH₄, quoique l'enceinte ait été évacuée à une pression de 8×10^{-4} Pa [199]. Des résultats comparables ont été cités par M. Matsuoka *et al.*. Ces auteurs ont observé que le taux de contamination par le carbone est constant et ne dépend pas du rapport N/Zr du faisceau d'ions incidents le substrat pendant le dépôt. Ils ont expliqué que l'importante contamination par le carbone du film de nitrure ZrN est attribuée à l'effet "getter" de zirconium. Le zirconium est connu pour être l'un des métaux chimiquement actifs, comme d'ailleurs le titane, le molybdène, le tantale et le niobium, qui forment des composés stables avec des gaz par chimisorption (getter) [62]. La contamination par le carbone (et même par l'oxygène) de la zone superficielle du film (Zone 3, Figure V-18) peut provenir de la pompe secondaire à diffusion d'huile utilisée pour créer le vide. En effet, de faibles quantités de cette huile peuvent diffuser à l'intérieur de la chambre de recuit et se décomposer par la suite sous l'influence de la chaleur en créant une source des atomes C et O. Cet argument a été invoqué par A.H. Sari *et al.* pour justifier la contamination par carbone lors de la nitruration des couches de zirconium déposées sur des substrats en acier [193].

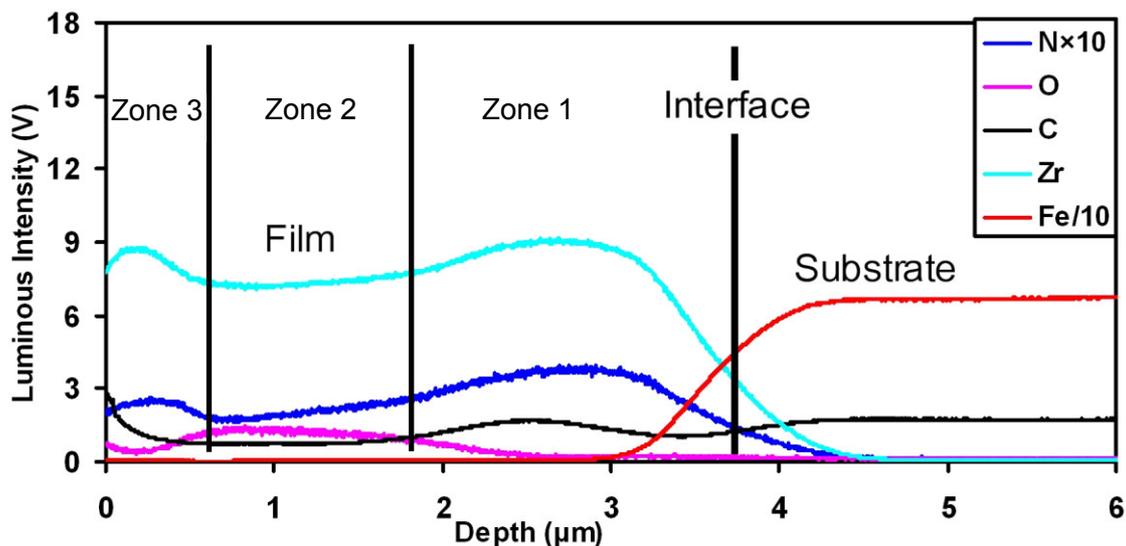


Figure V-18: Spectre SDL de l'échantillon Zr/C100 nitruré recuit à 1100 °C.

V.2.2. Discussion

La formation du nitrure de zirconium dans les films de zirconium est liée à la diffusion des atomes d'azote à partir du substrat. Cette diffusion est activée thermiquement. Elle est plus importante si on accroît la température et/ou la durée du traitement thermique et dépend aussi de la concentration des atomes d'azote dans le substrat. Cependant, le flux de diffusion diminue avec l'augmentation de la distance à partir de l'interface. Toutefois, d'autres paramètres comme la microstructure du film peuvent jouer un rôle important pour améliorer ou entraver la diffusion qui est plus rapide dans les zones qui contiennent plus de défauts de structure, dans les joints de grains. La diffusion des atomes d'azote se fait à l'aide du mécanisme interstitiel à cause de leur faible taille (Tableau V-5).

Elément	Zr	Fe	C	O	N
Rayon atomique (Å)	1,597	1,26	0,78	0,74	0,66

Tableau V-5 : Rayons atomiques des éléments constituant les échantillons Zr/C100 nitruré [197].

D'après le diagramme d'équilibre zirconium-azote, les premiers germes de ZrN se forment à partir d'un pourcentage atomique d'azote de 25% (4% en masse). Et pour que la transformation de phase du zirconium vers le mononitrure ZrN soit achevée, il faut que la teneur atomique en azote soit supérieure à 45% (13% en masse) à 700°C, mais ce teneur diminue légèrement à 43% (11% en masse) si la température augmente à 1100°C. En analysant la forme du signal de l'azote dans le film qui n'est pas uniforme et de faible intensité dans certaines régions, et tenant compte des résultats de diffraction X, on conclut qu'il n'est pas possible d'avoir la transformation complète du film en mononitrure de zirconium, mais la formation du mononitrure se produit principalement à l'interface où l'intensité du signal de l'azote est la plus élevée.

La diffusion des atomes d'azote commence à une température inférieure à 600°C, comme on l'a expliqué dans le paragraphe V.2.1.2.. Elle est plus évidente à cette température par rapport à celle du carbone dans les échantillons Zr/C100. Cela est dû au fait que le composé Fe₄N (l'acier nitruré) contient plus d'atomes interstitiels diffusants (azote); près de 20 % atomique (6% massique), contre environ 4,5 % atomique (1 % massique) seulement de carbone dans l'acier C100. Aussi, l'enthalpie de formation du composé γ' -Fe₄N est de -11, kJ/mol [200], alors qu'elle est de -27 kJ/mol pour la cémentite [201], ce qui veut dire que la dissociation du composé γ' -Fe₄N est plus facile. Ainsi, le substrat nitruré va logiquement fournir les atomes diffusants à une température plus basse avec une quantité plus importante par rapport au carbone pour le substrat

C100 brut. La diffusion des atomes d'azote augmente à chaque élévation de température et les atomes N pénètrent plus profondément dans le film. Il est très clair que cette diffusion, par comparaison à celle du carbone dans les échantillons Zr/C100, est plus uniforme et se répand dans tout le film. Cela est raisonné par les mêmes arguments mentionnés au début de ce paragraphe. Le profil du signal de l'azote possède une forme typique de diffusion pour les recuits entre 600 et 800°C, où le maximum d'intensité se trouve proche de l'interface alors qu'elle diminue en allant vers la surface libre. A hautes températures, la forme du profil de l'azote devient atypique à cause de la bosse qui se forme à la surface du film et qui est provoquée par l'entrée de l'azote de l'atmosphère au niveau de la surface du film comme il a été élucidé précédemment. Nous avons mentionné que cela est accompagné par la contamination de l'intérieur du film par l'oxygène et la diffusion d'une faible quantité de carbone vers la zone du film qui est proche de l'interface, Figures V-17 et V-18.

A partir des résultats SDL, le contenu du film qui se forme à 1100°C, peut être considéré comme formé de 3 zones (Figure V-18). Par superposition des résultats SDL avec ceux de la DRX, on suppose qu'une répartition plausible des phases formées peut être avancée comme suit :

- * Zone 1 : formée de ZrN, $ZrN_{0,58}$ et ZrCN,
- * Zone 2 : formée de $ZrN_{0,58}$, ZrO_2 et Zr_2ON_2 ,
- * Zone 3 : formée de $ZrN_{0,58}$, ZrCN et Zr_2ON_2 .

Dans ce qui suit nous discutons la réactivité du film de zirconium avec les éléments N, O et C. On considère un film de zirconium déposé sur un substrat nitruré. Le recuit thermique provoque la diffusion des atomes d'azote vers les zones du film qui sont contigües au substrat. La profondeur et le flux de cette diffusion augmentent avec la température. Cette diffusion est accompagnée à basses températures par l'incorporation des atomes d'oxygène de l'atmosphère vers la zone superficielle du film. Au-delà de 900°C, on constate la contamination de la partie superficielle du film par les trois éléments azote, carbone et oxygène. L'oxygène pénètre plus profondément dans le film, le carbone occupe une zone plus superficielle tandis que l'azote est localisé dans une région intermédiaire entre les deux autres zones (Figure V-18). Cette configuration a été rapportée dans plusieurs travaux [193-196]. Dans leur étude, M. Matsuoka *et al.* [62] ont trouvé que le zirconium peut réagir facilement avec les gaz résiduels dans l'enceinte du vide tels que O_2 , CO, CO_2 , et les hydrocarbures formant des carbures et des oxydes qui sont essentiellement non réactifs. Ils ont indiqué que le coefficient de collage du zirconium pour N_2 est inférieur à celui pour O_2 . Bien que le gaz N_2 soit le plus présent dans l'enceinte de recuit (à cause de son évaporation à partir du substrat), le film Zr réagit plus facilement avec O_2 même présent en quantité infime. Il convient de rappeler que le coefficient de diffusion des atomes O

dans le film Zr est supérieur à celui des atomes N, c'est ce qui explique la présence en profondeur de l'oxygène dans Zr et la location de l'azote à la surface.

A hautes températures, le substrat revient à son état initial (épuisement de la couche nitrurée et présence du carbone seulement avec un taux approximatif de 1% en masse) qui mène à la diffusion du carbone vers le film. Comme la région du film proche de l'interface est suffisamment nitrurée avec la formation du ZrN stœchiométrique, le carbone va diffuser plus profondément dans le film pour chercher les sites interstitiels vacants dans le réseau de ZrN sous-stœchiométrique dans la région de la zone 1 à proximité de la zone 2 au milieu du film (Figure V-18). Il est logique de penser que le recuit à des températures plus élevées que 1100°C ou le prolongement de la durée de recuit à 1100°C va mener à la diffusion des atomes de carbone vers la zone 2. Du côté de la surface, on estime que le carbone qui apparaît en extrême surface du film provient de l'huile de la pompe qui peut s'infiltrer dans l'enceinte de recuit et qui, sous l'influence de la chaleur, se décompose en libérant les atomes de carbone. Ces derniers vont entrer en compétition et peuvent se substituer aux atomes d'azote dans cette région puisque leur coefficient de collage est plus élevé. La substitution de l'azote par de l'oxygène et le carbone provenant de la contamination dans des films ZrN a été rapportée [62].

Dans la zone superficielle du film (Zone 3) et aux hautes températures il ya une compétition entre les trois éléments N, C et O pour former une liaison avec le zirconium. On pense que le taux de présence de N dans l'atmosphère est le plus élevé par rapport à C et O. Cependant, le coefficient de collage et le coefficient de diffusion de l'oxygène sont les plus importants comparés avec ceux attribués au carbone et à l'azote (Tableau V-6). Du point de vue thermodynamique, ZrO_2 est le composé le plus stable et le plus facile à se former par rapport au composé ZrN. Tandis que la phase ZrC est la moins stable des trois composés (on a: à 298 K : $\Delta H_{ZrO_2} = -1020$ kJ/mol, $\Delta H_{ZrN} = -315$ kJ/mol et $\Delta H_{ZrC} = -202$ kJ/mol [33]). Par conséquent, à basses températures et à la surface du film, l'oxygène se colle plus facilement, forme le premier une liaison avec le zirconium et pénètre plus profondément dans le film. L'azote est présent avec un taux plus élevé par rapport à l'oxygène, et il peut donc le substituer dans la maille du zirconium [170,202,203]. Cette substitution peut parvenir de manière totale (formation de ZrN), ou partielle (formation de ZrON) et l'oxygène rejeté du réseau peut facilement migrer vers l'intérieur du film où il y a le zirconium qui n'a pas encore réagi. Il est utile de rappeler que l'oxygène possède le coefficient de diffusion le plus élevé. A hautes températures, le carbone adsorbe en surface en substituant l'azote pour donner lieu à la phase ZrCN (la phase ZrC n'a pas été mise en évidence par l'analyse DRX), l'azote expulsé va être poussé vers l'intérieur du film. Comme mentionné précédemment (Figure V-18), l'oxygène est présent dans la région du milieu

du film (Zone 2), le carbone occupe la zone superficielle du film, alors que l'azote est localisé dans une région entre C et O (zone 3).

Il paraît que le degré de contamination par l'oxygène de cette deuxième série d'échantillons est plus élevé comparé à la première série. En effet, il est établi pour cette série que la formation de l'oxyde de zirconium ZrO_2 (et même Zr_2ON_2) a lieu à partir de $600^\circ C$, alors que cette formation nécessite des recuits thermiques à températures supérieures à $900^\circ C$ dans le cas des échantillons de la première série. Cela peut être justifié par la morphologie moins dense des films de cette série mais aussi par la texture moins orientée suivant le plan le plus dense (surtout pour la phase α -Zr). Les résultats montrent que les films ZrN qui sont plus texturés suivant le plan (111) sont moins contaminés par l'oxygène. Il convient de rappeler que le plan le plus compact représente le plan qui possède la plus faible énergie de surface conduisant à une plus grande stabilité chimique due à la surface compacte du film [59].

Matériau	Traceur	D_0 ($cm^2 S^{-1}$)	Energie d'activation ($kJmol^{-1}$)	Température ($^\circ C$)
α - Zr	N	0,56	241,4	500-700
	O	1,32	201,8	290-1500
	Fe^{59}		$D = 3,7 \cdot 10^{-8}$ $D = 7,0 \cdot 10^{-7}$	700 840
β - Zr	N	$1,5 \cdot 10^{-2}$	128,5	920-1640
	O	0,977	171,7	1049-1200
	Fe^{59}		$D = 2,22 \cdot 10^{-9}$ $D = 3,70 \cdot 10^{-7}$ $D = 2,25 \cdot 10^{-6}$	492 561 860
ZrN	N	$2,5 \cdot 10^{-2}$	184,93	800 -1100
	C	$1,59 \cdot 10^{-3}$	385,35	2030-2690
	Fe^{59}	-	-	-
Fe	Zr	-	-	-
	C	$6,2 \cdot 10^{-3}$ $2,34 \cdot 10^{-1}$	80 147.81	Phase – α Phase – γ
C	Fe	-	-	-
	Zr	-	-	-

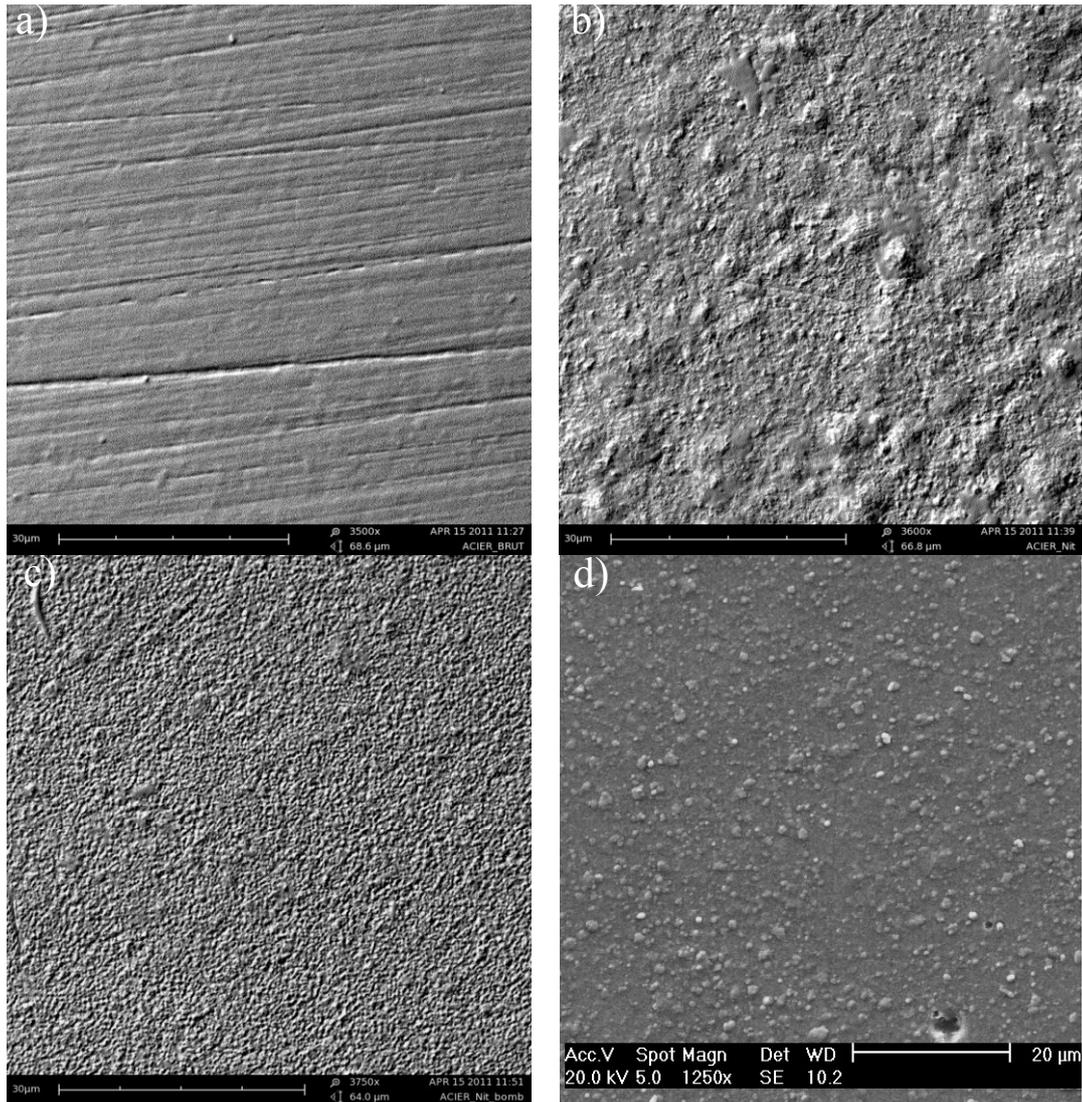
Tableau V-6 : Paramètres de diffusion des différents éléments présents dans les échantillons Zr/C100 nitruré [204-207]

V.3. Microstructure, morphologie et rugosité

V.3.1. Etat de surface et rugosité avant et après dépôt

La surface de l'échantillon Zr/C100 nitruré brut présente un aspect gris métallique, elle est lisse et uniforme. D'après les images MEB, la surface de l'acier nitruré est bien différente de celle de l'acier poli, elle est trop rugueuse et ne renferme pas de raies, Figure V-19.b. Cet état de surface est lié au procédé de nitruration appliqué qui consiste d'abord en un décapage in-situ de la surface par des ions d'argon et ensuite en un bombardement de la surface de l'acier par les ions du plasma. L'interaction plasma/surface de l'acier pendant la nitruration se manifeste par l'adsorption et la désorption des ions d'azote et leur diffusion dans l'acier par la suite. Il s'en suit la disparition des raies de polissage et l'apparition d'une certaine rugosité de la surface (Figure V-20). La photo MEB de la figure V-19.c montre clairement l'impact du bombardement avec des ions énergétiques, opéré in-situ avant le dépôt, sur l'état de la surface. Il s'agit de la baisse de la rugosité par l'élimination des amas et des cratères induits par la nitruration (Figure V-20). Il est évident que l'effet du décapage ionique in-situ réalisé avant le dépôt a un plus grand impact sur la surface de l'acier nitruré que sur celle de l'acier brut. Ceci peut s'expliquer par la nature plus molle de l'acier nitruré et par la présence de l'azote qui est plus facile à éjecter de l'acier par bombardement (recombinaison) conduisant ainsi à une plus importante quantité de matière arrachée.

Il est clair que la surface des films de la deuxième série d'échantillons est plus rugueuse que celle de la première série. Ce fait est dû à la différence des paramètres opératoires de déposition entre les deux séries (Tableau V-1) et aussi à la différence dans la nature et l'état du substrat (Figures IV-23.b et V-19.c). La valeur de la rugosité mesurée pour l'acier nitruré est 100 nm et est nettement plus élevée que celle de l'acier brut après polissage (20 nm) (Figure V-20). Dans ce contexte, il a été rapporté que la rugosité de l'acier passe de 10 nm à 45 nm après un traitement de nitruration plasma à 430°C [208]. Quoique le décapage in-situ ait ramolli un peu la surface, mais la rugosité (90 nm) est plus importante que celle relative aux substrats de la première série ayant subi un décapage in-situ ou un polissage (20 nm). Finalement, on conclut que la rugosité de la surface du substrat de la deuxième série (acier nitruré), avant le dépôt du film Zr, est nettement plus élevée que celle des substrats de la première série. On verra que la rugosité du substrat est un facteur qui influe directement sur la microstructure du film de revêtement.



Figures V-19: Images par microscopie électronique à balayage montrant l'état de surface de; a) acier brut après polissage b) acier nitruré c) acier nitruré et bombardé in-situ d) après dépôt de la couche mince de zirconium de 3 μm .

Il est observé pour les deux séries de substrat que la rugosité du film est supérieure à celle du substrat sur lequel on a effectué le dépôt. Néanmoins, la rugosité du film reste proche de celle du substrat. En effet, la rugosité du film nitruré est 130 nm, et elle est nettement supérieure à 30 nm qui est la valeur de la rugosité mesurée dans les films de la première série. La rugosité d'un dépôt par pulvérisation et étroitement liée à la microstructure, elle dépend de plusieurs facteurs expérimentaux comme la température, la polarisation et la rugosité du substrat, l'épaisseur du film et la pression du gaz dans le plasma. Selon la littérature, la rugosité des films ZrN décroît avec l'augmentation de la température du substrat, induisant la densification du film et l'accroissement de la taille des grains [24,188,209]. Il a été montré que la rugosité décroît avec l'augmentation de l'épaisseur et le diamètre des grains colonnaires de la microstructure pour des films CrN [210]. Cependant, la rugosité augmente avec l'augmentation du taux de flux de l'azote

pendant le dépôt des couches d'oxynitride de zirconium Zr_2ON_2 [171] et celui de l'argon pour les films de nitrure de titane TiN [211] respectivement.

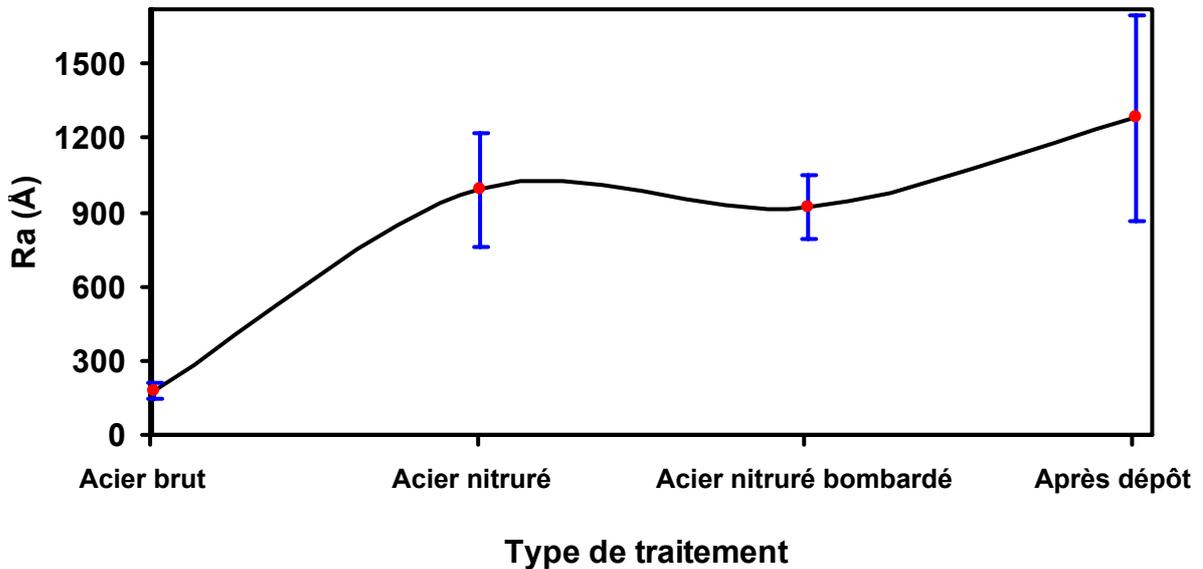


Figure V-20: Rugosité de surface mesurée pour les échantillons; a) acier brut, b) acier bombardé in-situ, c) acier après nitruration et d) acier après nitruration et dépôt d'une couche mince de zirconium de 3 μm .

Après recuit entre 600°C et 800°C, la rugosité mesurée (90 nm à 600°C) est plus faible par rapport à celle de l'échantillon non recuit, (Figure V-21). Comme on peut le constater sur les micrographes de microscopie optique (Figures V-22), cette diminution est induite par la densification du film et l'élimination des défauts de structure (ce qui signifie la diminution de l'épaisseur du film). Cependant, on constate qu'à partir de 900°C la rugosité croît avec l'accroissement de la température de recuit (150 nm à 900°C) et il y a un grossissement des grains (Figures V-22). Pour les recuits effectués entre 1000°C et 1100°C, la rugosité croît d'avantage passant de 250 nm pour 1000°C à 300 nm pour 1100°C (Figure V-21). Cette observation peut être liée à la transformation de phase $\alpha\text{-Zr} \rightarrow \beta\text{-Zr}$ qui se produit dans le film à la température de 863°C mais aussi à l'oxydation de la surface du film qui a été discutée précédemment dans les sections V.1 et V.2 de ce même chapitre. S. Miyagawa *et al.* ont observé que la rugosité des films ZrN traités entre 300°C et 700°C est similaire à celle de l'échantillon non traité, et que la rugosité augmente pour un recuit à 900°C qui induit la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ du film de zirconium [212]. D'autres auteurs ont rapporté que l'oxydation des films de zirconium entre 250 et 550°C a pour effet d'améliorer la mobilité des adatoms et les joints de grains et par conséquent, la diminution de la rugosité [213].

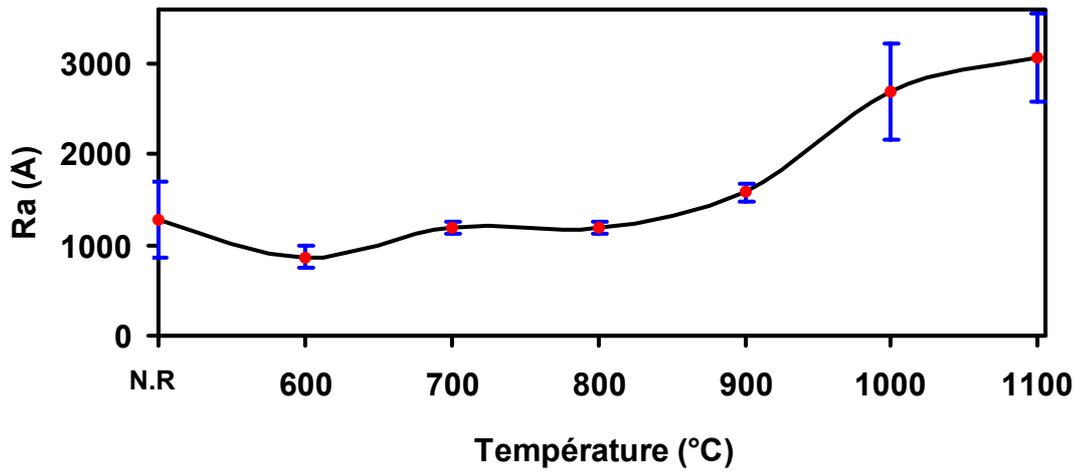
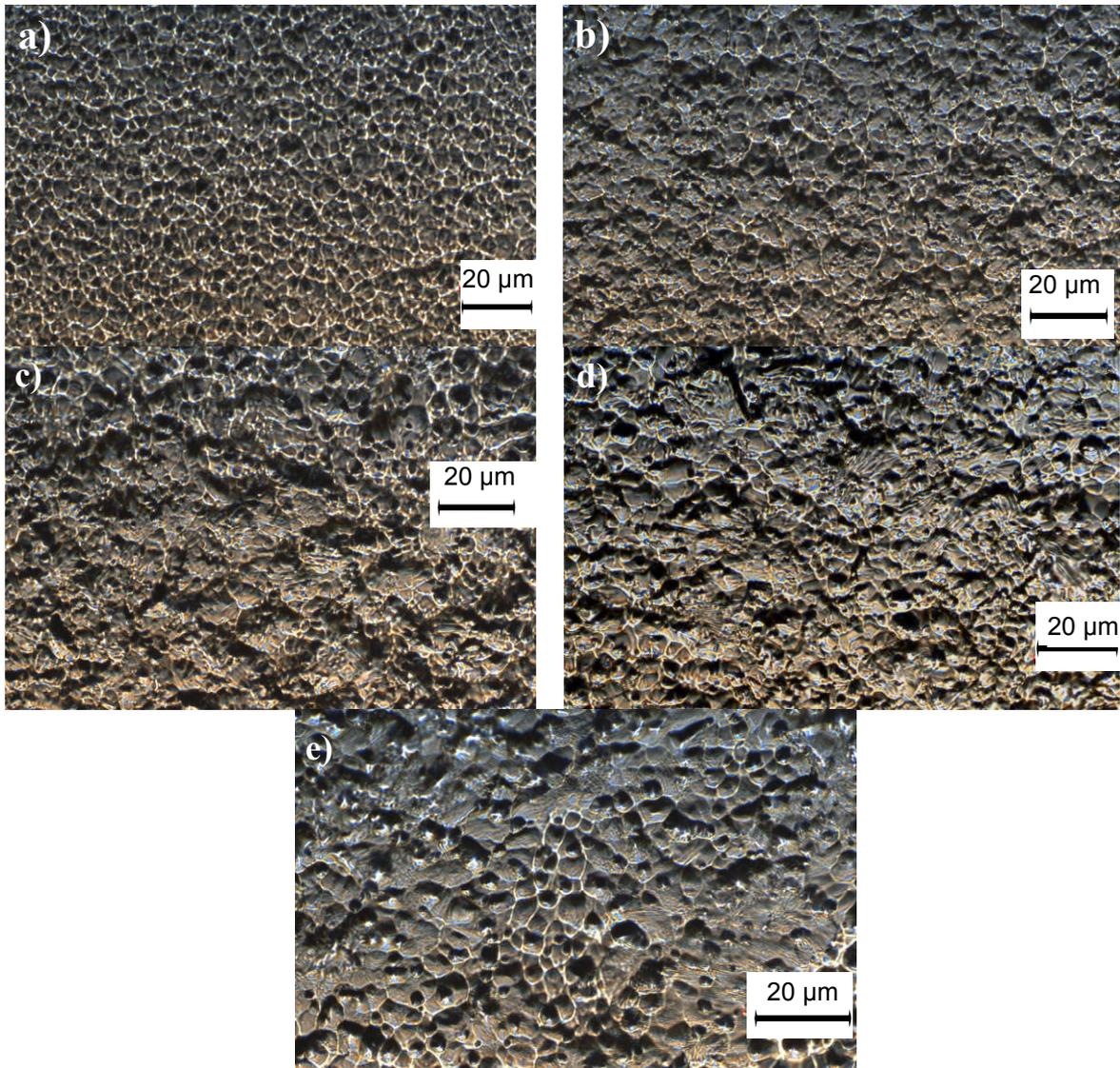


Figure V-21: Variation de la rugosité (Ra) des échantillons Zr/acier C100 nitruré en fonction de la température de recuit.

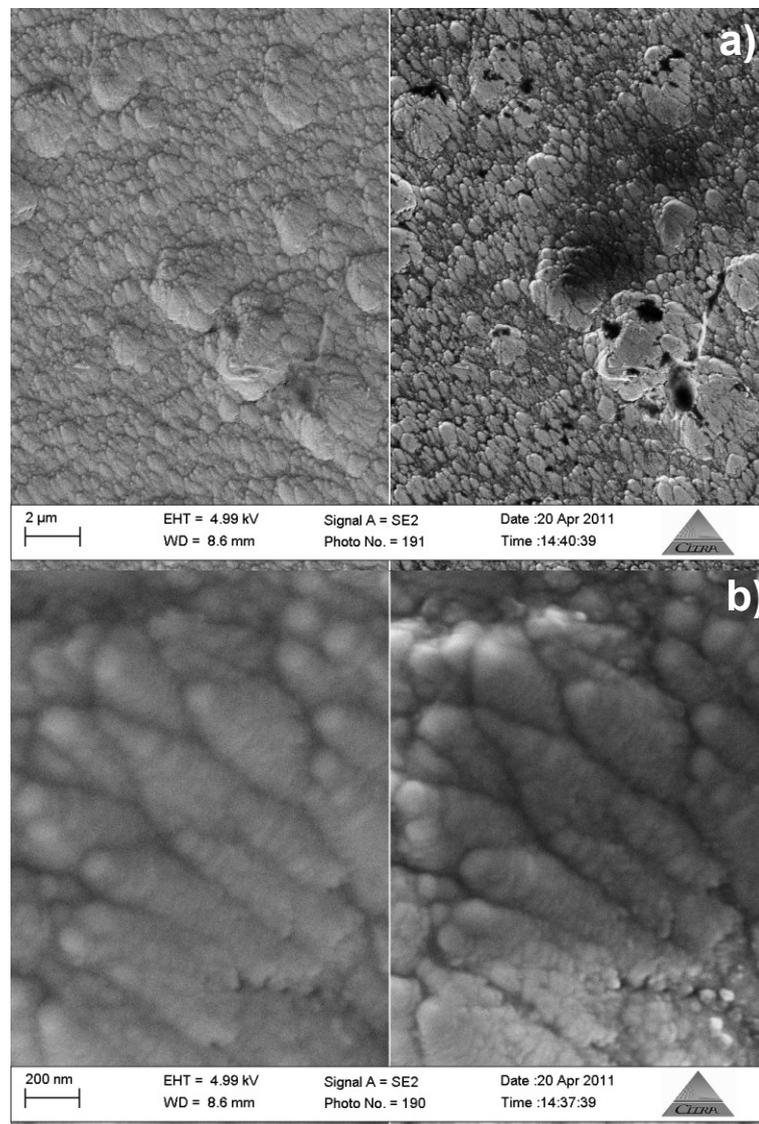


Figures V-22 : Images métallographique des échantillons Zr/C100 recuits à diverses températures : a) non recuit, b) 600°C, c) 800°C et d) 900°C et e) 1100°C.

V.3.2. Evolution de la morphologie des dépôts en fonction de la température du recuit

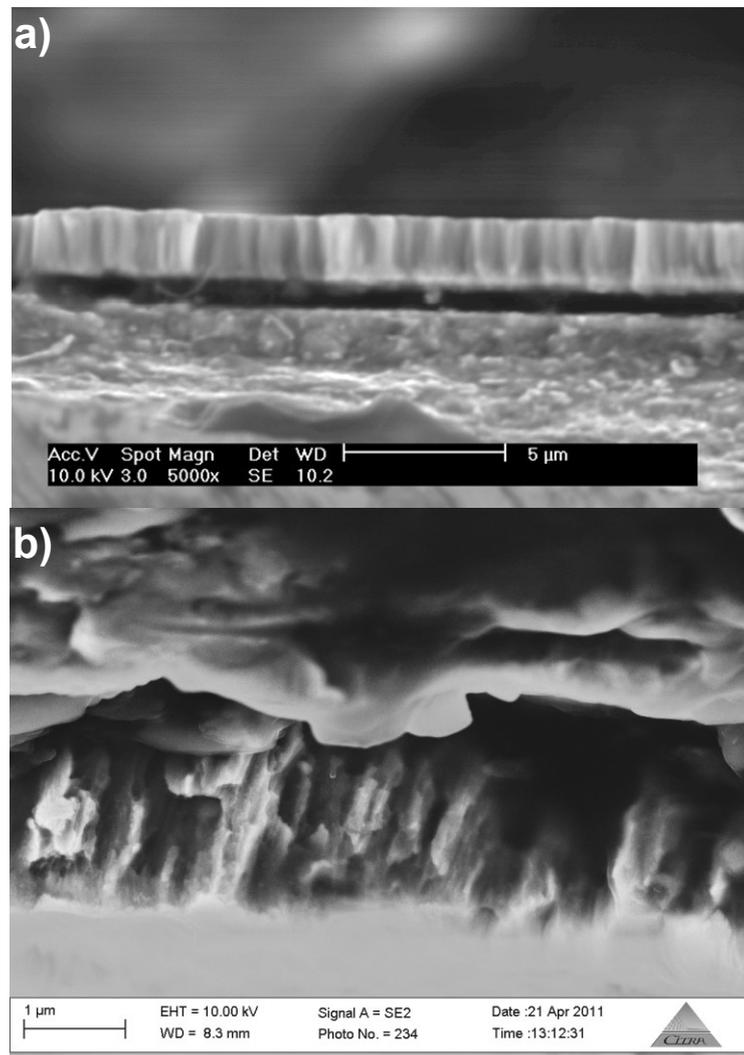
V.3.2.1. Echantillon non recuit et recuit entre 600°C et 900°C

La surface du dépôt brut possède une apparence lisse réfléchissante d'une couleur grise métallique. L'observation au microscope électronique à balayage de la surface de l'échantillon Zr/C100 nitruré non recuit (Figure V-19.d et Figures V-23) révèle une morphologie rugueuse et noduleuse. Les grains sont sous forme de dômes, ils peuvent être décrits par la forme de "chou-fleur", ces grains peuvent former des clusters qui sont éparpillés sur la surface du film. A grandissement élevé, Figure V-23.b, les grains du film apparaissent de structure colonnaire qui ont des têtes sous forme V, ils sont formés par la superposition de couches de petites nanocristallites de forme arrondie.



Figures V-23 : Observation au MEB de la surface de l'échantillon Zr/100 nitruré non recuit avec différents grandissements en modes des électrons secondaires (SE) (images à gauche) et en modes des électrons rétrodiffusés (BSE) (images à droite).

La taille de grains pour ces films (déposés sur acier nitruré) est supérieure à 200 nm ; elle est plus importante par comparaison avec celle de la première série (déposés sur acier brut). De plus, la répartition de la taille de grains n'est pas uniforme. Cependant, comme il a été déjà mentionné dans le paragraphe précédent, ces grains sont formés de nano-cristallites de faible taille estimée à quelques dizaines de nanomètres seulement. La taille de ces nano-cristallites est semblable à celle des cristallites de la première série, et c'est probablement l'agglomération de ces nano-cristallites qui conduit à l'apparition des gros grains (forme en V) et, par conséquent, le changement observé dans la morphologie de surface pour les échantillons de la deuxième série.



Figures V-24: Observation MEB en section transversale de l'échantillon Zr/100 nitruré non recuit avec différents grossissements.

Tenant compte des conditions de déposition (section V.1), on remarque que les différences entre les deux séries résident dans trois points:

- L'épaisseur des couches ne constitue pas un facteur important puisque les dépôts des deux séries sont relativement épais.
- La pression de travail est plus élevée pour les dépôts sur acier nitruré. Cela veut dire que, pour la première série, il y a moins de collision entre les particules du plasma et la perte d'énergie est faible et les adatoms de zirconium arrivent sur la surface avec une plus grande énergie. Ainsi, les adatoms Zr ont plus de mobilité et peuvent migrer d'un grain à l'autre et se réarranger sur la surface du film en croissance, conduisant à une morphologie dense, uniforme et lisse (Figure IV-27 dans section IV.3). La pression plus élevée utilisée dans le cas de la deuxième série induit une plus grande densité des espèces dans le plasma et ainsi une faible énergie des atomes Zr adsorbants, ce qui conduit à l'augmentation du désordre et de la rugosité des films déposés. La texture moins évidente selon les plans (002) (section V.1.3.1.) confirme bien qu'il y a plus de désordre dans les films de la deuxième série.
- Le taux de dépôt, est supérieur pour la deuxième série et il est responsable d'une morphologie moins uniforme. Il est établi que des vitesses de dépôt élevées conduisent à des effets d'ombrage entre les grains en croissance et ainsi à une morphologie non uniforme avec de grains de différentes tailles.

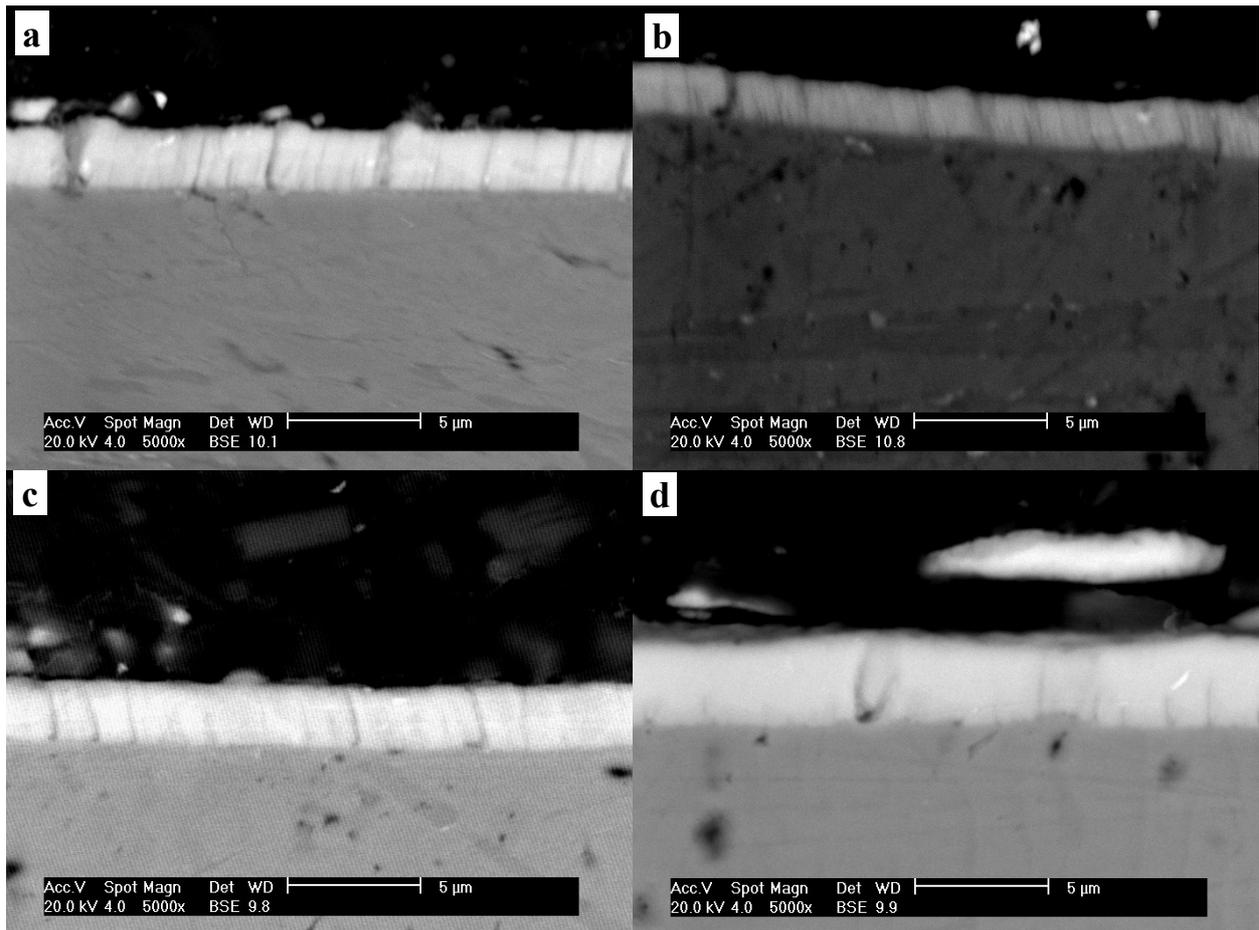
On rajoute à cela la différence dans la de rugosité du substrat qui est plus élevé pour l'acier nitruré, ce qui contribue au désordre observé dans la morphologie de la deuxième série.

La croissance colonnaire des films déposés sur acier nitruré est très claire sur les images réalisées en coupe transversale de l'échantillon non recuit (Figure V-24.a). On voit que les grains sont allongés perpendiculairement à l'interface film/substrat. Les grains colonnaires du film, qui ont des têtes sous forme "V" atteste d'une croissance compétitive entre les grains pendant le dépôt [71,214]. Cette microstructure est relative à la zone de transition (zone T) en accords avec la classification de zones proposée par Thornton [147]. Cette morphologie est observée pour des dépôts réalisés à une basse température de substrat, une faible mobilité des adatoms et des taux de dépôt élevés.

Identiquement à la première série, le film déposé souffre d'une mauvaise adhérence bien que les substrats soient plus rugueux pour l'acier nitruré. Sur la figure V-24.a, on voit clairement le décollement du substrat suite au découpage de l'échantillon. Après recuit (Figures V-25), d'interdiffusion atomique entre le substrat et le film mince est activée et les films possèdent une bonne adhérence au substrat.

Après recuit entre 600 °C et 800°C, la surface des films apparaît plus lisse et uniforme avec de plus gros grains (Figures V-22) et une rugosité moins élevées (Figure V-21). La microstructure du film est de plus en plus dense et compacte avec l'augmentation de la température, particulièrement à 800°C (Figures V-25). Ces observations montrent que la meilleure cristallinité des films, comparée à celle du film brut, est obtenue à cette température. L'amélioration de l'état de la morphologie et la diminution de l'épaisseur des films ZrN déposés sur substrat d'acier SS304 après des traitements post-dépôt a été rapporté [59]. Le recuit induit le réarrangement des atomes dans le film menant à la croissance des grains et à la recombinaison et la suppression des nombreux défauts de structure des films déposés, sachant que cette structure appartient à la zone T du modèle de Thornton. Néanmoins, des vides entre les colonnes apparaissent dans certaines régions du film, proches surtout du substrat. Vraisemblablement, c'est la dissociation de la phase γ -Fe₄N du substrat qui fournit des atomes d'azote qui se recombinaient en formant les molécules de gaz d'azote (N₂), c'est ce qui cause la formation des pores au niveau du substrat après recuit des échantillons (Figures V-25). Ensuite, les molécules N₂ tentent de quitter le substrat à travers les joints de grains, ce qui donne lieu à la formation de « cheminées » à la surface des films. C'est pour cette raison que les joints de grains, ainsi la structure colonnaire du film, apparaissent clairement après recuit pour cette série, malgré le grossissement de grains, à l'inverse de ce qui est observé dans la première série où la structure colonnaire n'apparaît que pour l'échantillon brut.

Cette morphologie ouverte et moins dense qui est observée pour les films recuits à basses températures entre 600°C et 700°C facilite l'incorporation des atomes de l'atmosphère, comme il a été rapporté dans plusieurs travaux [67,71,122]. C'est pour cette raison que ces échantillons manifestent un degré de contamination élevé qui conduit à la formation à basses températures des composés ZrO₂ et Zr₂ON₂. Par contre, dans les échantillons de la première série la microstructure observée reste dense jusqu'à 900°C et la formation de l'oxyde ZrO₂ ne commence qu'à partir de 1000°C.

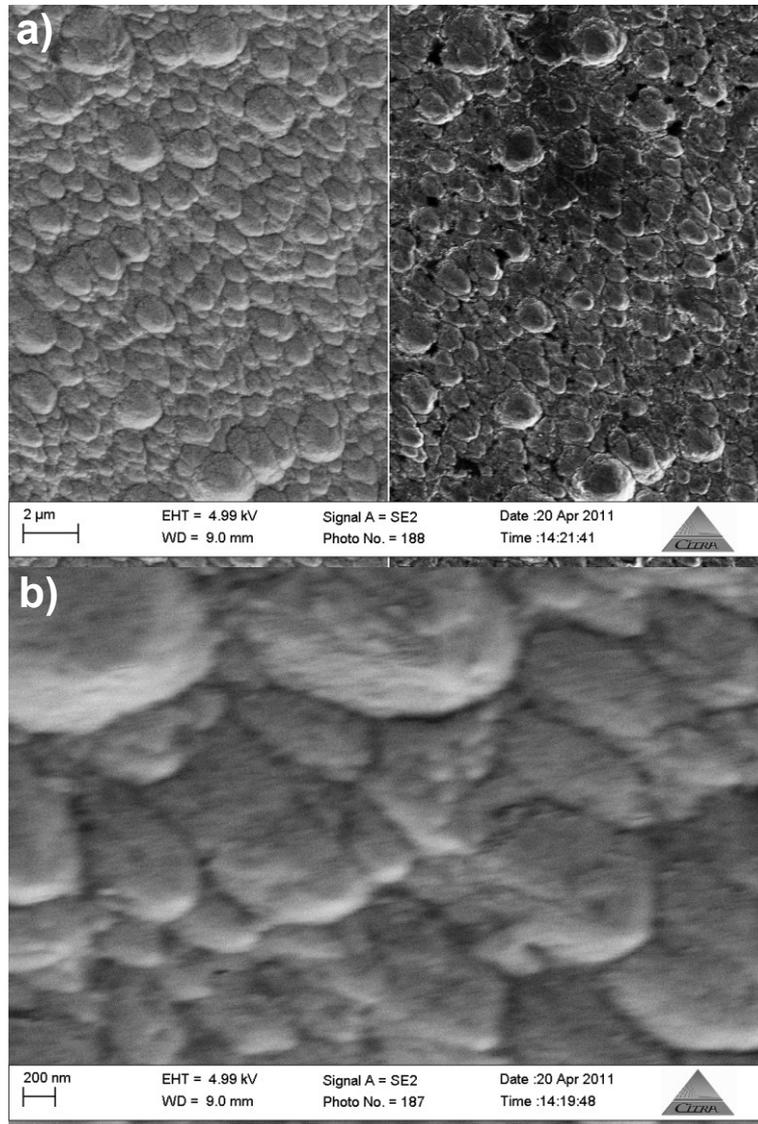


Figures V-25: Observations au MEB de la coupe transversale de l'échantillon Zr/100 et recuit à différentes températures : a) 600 °C, b) 700 °C c) 800 °C et d) 900°C.

Le recuit à la température 900 °C, supérieure à la température 863°C de transition de phases de zirconium ($\alpha \rightarrow \beta$), ne conduit pas à un changement notable sur la surface, hormis un grossissement des grains (Figures V-26). Miyagawa *et al.* ont observé que la rugosité de surfaces des films de zirconium d'épaisseur 0,4 µm devient rugueuse après recuit à 900°C, et ils l'ont attribuée à la transformation ($\alpha \rightarrow \beta$) [212]. Dans notre cas, la présence des éléments O et N (éléments alphasènes) stabilise la phase α -Zr au dessus de 900°C et retarde la transformation α -Zr vers β -Zr. Cela est différent de ce qui a été observé pour la première série où la transformation de phase est observée à 900°C. Conformément au diagramme d'équilibre Zr-C une transformation de phase doit se faire impérativement, quel que soit la concentration de l'élément léger (carbone), dès que la température atteint 863°C où il y a un palier eutectoïde.

En observant la photo MEB de la figure V-26.b, on constate que la forme des cristallites change d'une microstructure formée de petits grains de forme aiguë vers de plus gros grains de forme ronde de quelques centaines de nanomètres, et que les grains sont homogènes en dimensions avec la disparition des amas de grains. L'augmentation de la taille des grains est

observable aussi en coupe où les grains sont uniformes et denses sur toute l'épaisseur du film (Figure V-25.d). La microstructure observée dans les échantillons recuits 900°C indique que les grains grossissent sous des conditions thermodynamiques favorables. Cela est rendu possible par le recuit qui fournit l'énergie pour la diffusion intergranulaire des atomes, l'élimination des défauts du film et la coalescence des grains.



Figures V-26 : Observations au MEB de la surface de l'échantillon Zr/100 recuit à 900°C avec différents grossissements. Les images à gauche sont en mode des électrons secondaires (SE) et les images à droite sont en mode des électrons rétrodiffusés (BSE).

V.3.2.2. Après recuit à 1000°C et 1100°C

Une nette différence de la morphologie de surface est observée après recuit à 1000°C et à 1100°C, avec l'apparition d'agglomérations de grains et la formation de gros grains de différentes tailles qui ont une apparence de « chou-fleur », et l'augmentation de la rugosité de surface. À 1100°C (Figure V-28.c), la microstructure apparaît très différente de celle de l'échantillon recuit

à 900°C. En effet, elle est très rugueuse avec de très petits cristaux de formes pyramidales, la taille de ces grains (cristaux) est très faible et est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Cette morphologie est due à la transformation de phases du film de zirconium en ZrN, Zr₂ON₂ et ZrO₂ induisant alors la recristallisation du film.

Le recuit génère la présence d'une concentration élevée d'atomes d'azote et même d'oxygène dans le film et provoque cette transformation de phases. Ces atomes diffusent vers l'intérieur du film à travers les joints de grains et entourent les grains de zirconium. La transformation se fait de l'extérieur vers l'intérieur des grains de zirconium. La croissance des nouveaux grains est altérée par la présence de la concentration élevée des atomes N, O en forte concentration (même une faible quantité de C en extrême surface). Cela donne lieu à un grand nombre de sites de nucléation des nouvelles phases avec des grains de taille réduite et la transformation se fait par renucléation répétée. Une réduction de la taille des grains a été observée après recuit des films TiC_{0,45}N_{0,55} à 900°C pendant 2h [146], pendant le dépôt avec l'augmentation de l'épaisseur des couches de zirconium [22], avec l'augmentation de la température du substrat des films ZrC [51], et en augmentant le taux des atomes interstitiels (C,N) dans le plasma pour des films ZrCN [129].

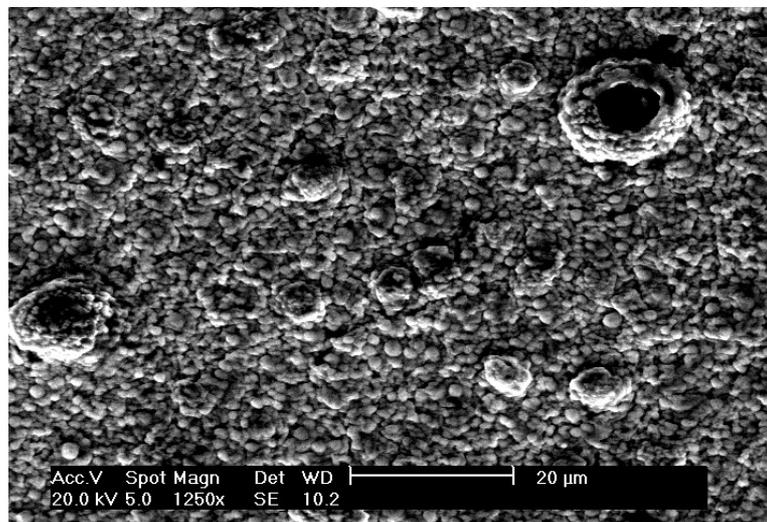
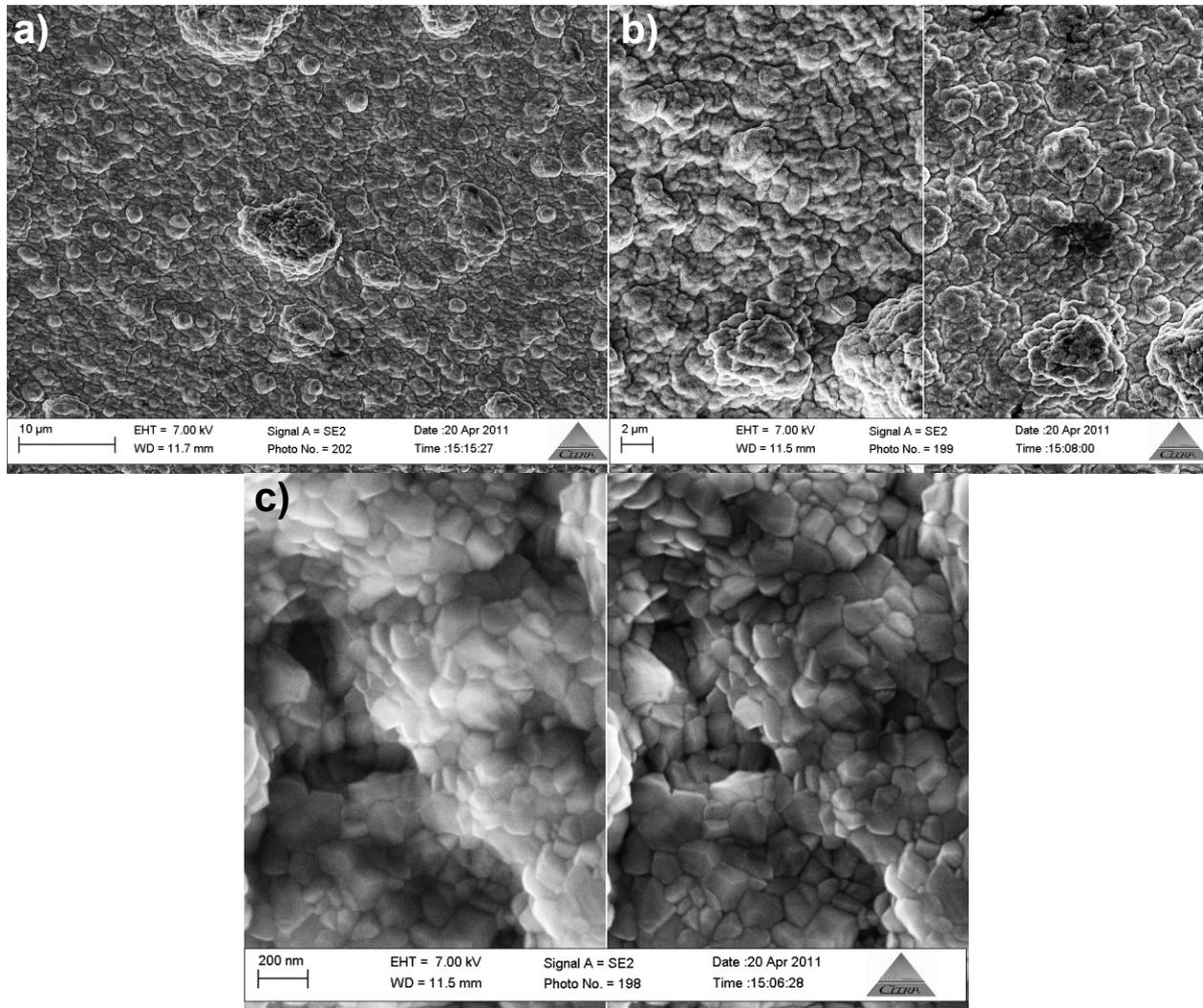


Figure V-27: Observation MEB de la surface de l'échantillon Zr/100 recuit à 1000°C.

Malgré la rugosité élevée de la surface des films, la microstructure est dense et compacte sans pores entre les grains. Cela est différent de ce qui est observé pour la première série où le recuit à des températures élevées conduit d'une part à l'augmentation de la rugosité et, d'autre part à l'observation d'une microstructure ouverte et poreuse. Cela peut être justifié par la différence entre les composés formés en surface. Pour la première série c'est principalement l'oxyde de zirconium qui est à l'origine de la fragilisation de la surface du film (voir section

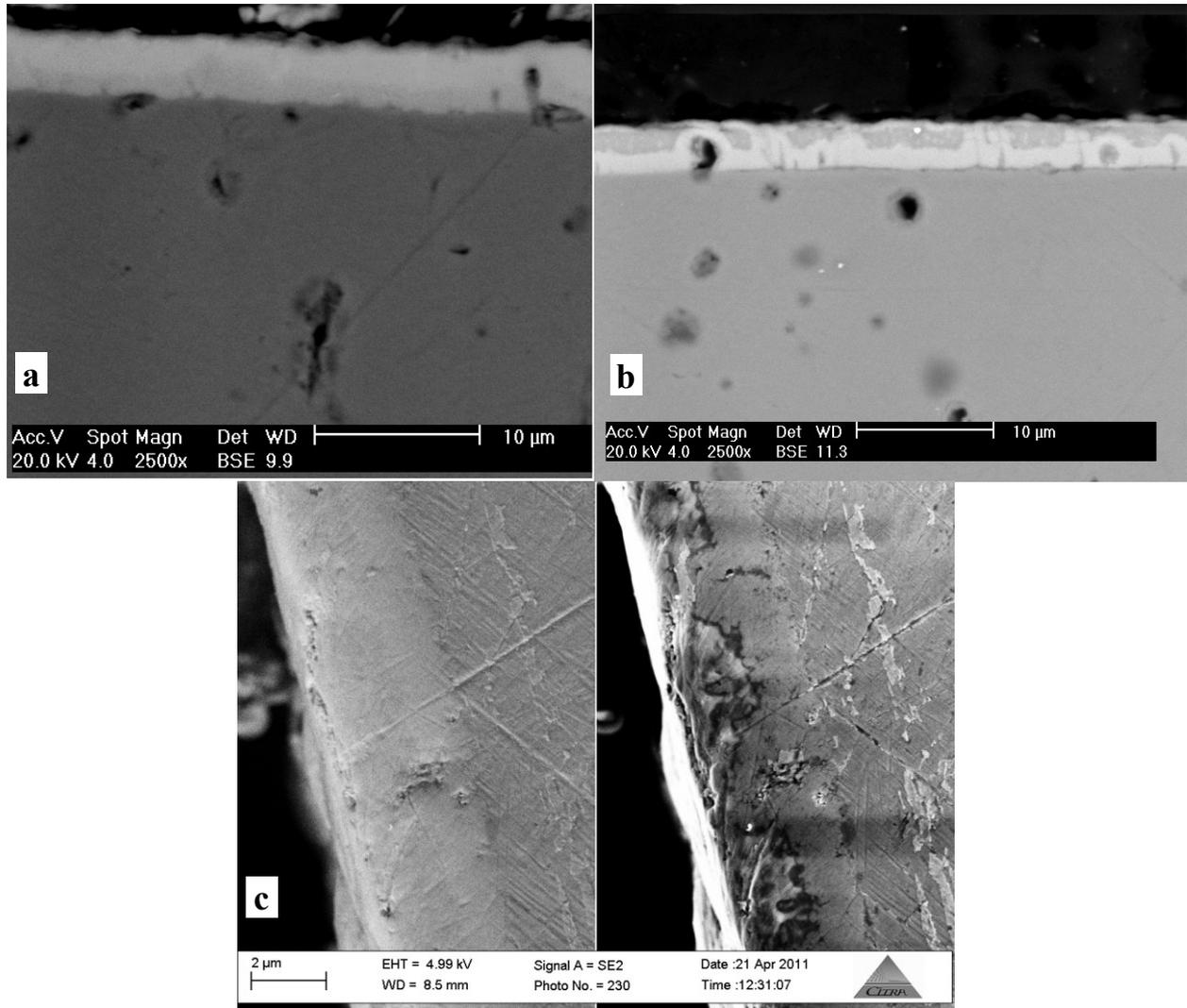
IV.3.), alors que pour la deuxième série c'est un mélange de phases ZrN , Zr_2ON_2 et ZrO_2 qui se forme.



Figures V-28: Observations MEB de la surface de l'échantillon Zr/100 recuit à 1100°C avec différents grossissements.

Une zone de contraste différent, surtout en mode BSE, d'épaisseur supérieure à un micromètre apparaît dans le film recuit à 1000°C du côté de l'interface (Figure V-29.a). Cette zone n'est pas uniforme en épaisseur puisqu'elle peut atteindre la surface libre du film en entourant les pores qui se forment suite à l'évaporation de l'azote. Les pores d'évaporation peuvent s'étaler sur toute l'épaisseur du film en reliant l'interface et la surface du film. Dans ce cas, ils vont former à la surface du film une sorte de cheminées comme on peut l'observer sur la figure V-27. La diffusion et l'évaporation des atomes d'azote mènent à l'apparition de cette zone de contraste où il y a la formation du nitrure de zirconium. À 1100°C, on constate l'élargissement de cette zone, ce qui confirme l'étalement de la région de formation de ZrN suite à une diffusion plus importante des atomes d'azote. Une autre zone de contraste plus fine est observée à la

surface du film et elle est attribuée à la formation de ZrN qui résulte de la réaction avec la surface du film des atomes N qui diffusent (évaporent) à travers les cheminées. Ce résultat est en parfait accord avec les résultats d'analyse SDL.

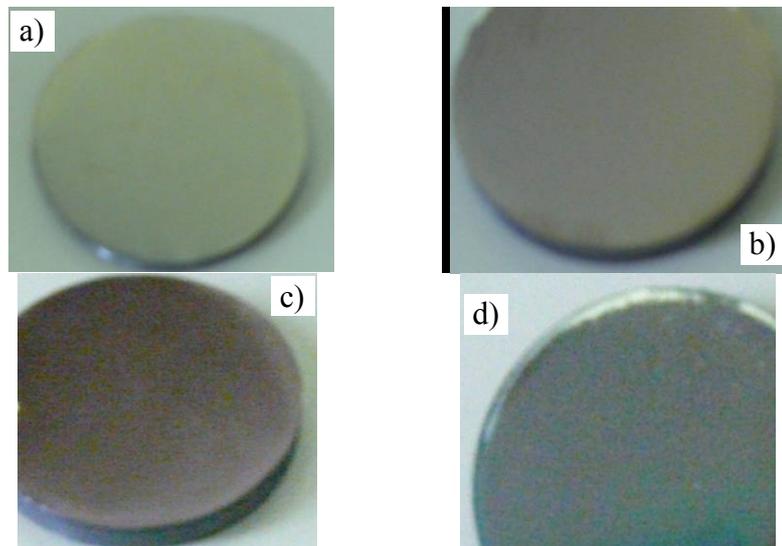


Figures V-29: Observations MEB de la coupe de l'échantillon Zr/100 recuit à différentes températures : a) 1000°C, b) et c) 1100°C. Les images à gauche sont en mode des électrons secondaires (SE) et ceux à droite sont en mode des électrons rétrodiffusés (BSE).

La corrélation des résultats DRX, SDL et MEB permet de conclure que la zone de contraste différent (sombre) dans la région localisée entre le milieu et la surface du film (Figures V-29.b) correspond à la zone où la concentration de l'azote est la plus basse et où il y a une contamination élevée par l'oxygène. Ainsi, les composés Zr_2ON_2 et ZrO_2 se forment dans cette zone. La rugosité élevée favorise l'oxydation des films [71] et la morphologie colonnaire du film, qui n'est pas assez compacte en volume (Figures V-25), favorise quant à elle la diffusion des atomes O en volume du film à travers les joints de grains [67,122].

V.3.3. Couleur

La couleur des films de zirconium déposés sur des substrats en acier nitruré varie en fonction de la température de recuit (Figure V-30). Elle est grise métallique pour l'échantillon non recuit et garde cette couleur jusqu'à 800°C. La couleur vire au jaune à 800°C, jaune violet à 900°C, violet marron à 1000°C et enfin bleu violet à 1100°C. Cette évolution traduit l'accroissement de la teneur en azote dans les films en augmentant la température de recuit. La couleur dorée caractéristique du nitrure de zirconium stœchiométrique est observée seulement à 800°C (où le degré de contamination des films est faible). Les couleurs observées des films de zirconium traités à hautes températures sont induites par la contamination des films par l'oxygène et le carbone des films de zirconium [67,155,173]. Il a été suggéré que le teint violet indique la formation de la phase Zr_2ON_2 [173].



Figures V-30: Changement de la couleur des revêtements de zirconium (déposés sur acier nitruré) en fonction de la température de recuit: a) 800°C, b) à 900°C, c) 1000°C et d) 1100°C.

V.3.4. Conclusion

L'analyse de la microstructure des films conduit aux conclusions suivantes:

- ❖ La rugosité de la surface des films déposés sur l'acier nitruré est de l'ordre de 130 nm, elle est plus élevée que celle des films déposés sur l'acier brut. Elle reste du même ordre de grandeur jusqu'à 900°C. A partir de 1000°C, la rugosité est très élevée, causée par la transformation de phases de Zr vers ZrN, Zr₂ON₂ et ZrO₂.
- ❖ La morphologie du film déposé est rugueuse et noduleuse formée par de grains en forme de chou-fleur. Les grains sont formés de nanocristallites en formes de V. Le film est formé d'une microstructure colonnaire de faible taille qui ressemble à celle de la zone T du modèle de zones de Thornton.
- ❖ Après recuit entre 600 et 900°C, les grains augmentent de taille (200 nm) et deviennent arrondis. Cependant, le recuit à plus hautes températures conduit à l'apparition de grains facettés de faible taille.
- ❖ La transformation de phases dans le film ne se produit qu'à partir de 1000°C et elle est retardée par la présence des éléments N et O. La transformation de film en ZrN n'est pas complète puisque deux zones de contrastes différents apparaissent à haute température: une zone contigüe au substrat ayant pour origine la formation de ZrN et une autre zone proche de la surface du film renfermant les phases ZrN, Zr₂ON₂ et ZrO₂ et résultant de la contamination de la surface du film.

V.4. Les propriétés mécaniques des échantillons Zr/C100 nitruré

V.4.1. Evolution des propriétés mécaniques des surfaces des films avec le recuit

Les variations de la nanodureté (H) et du module d'Young (E) des revêtements de zirconium déposés sur le substrat d'acier C100 nitruré en fonction de la température de recuit sont représentées sur la figure V-31. Les mesures sont effectuées en moyennant les valeurs de 40 essais sur la surface de chaque échantillon, pour une profondeur de pénétration de l'indenteur qui atteint les 2000 nm à la fin de charge. La géométrie de la tête de l'indenteur est Berkovich. La dureté de surface du film de zirconium déposé sur l'acier nitruré non traité est d'environ 6,5 GPa proche de la valeur mesurée pour le film déposé sur l'acier (7 GPa).

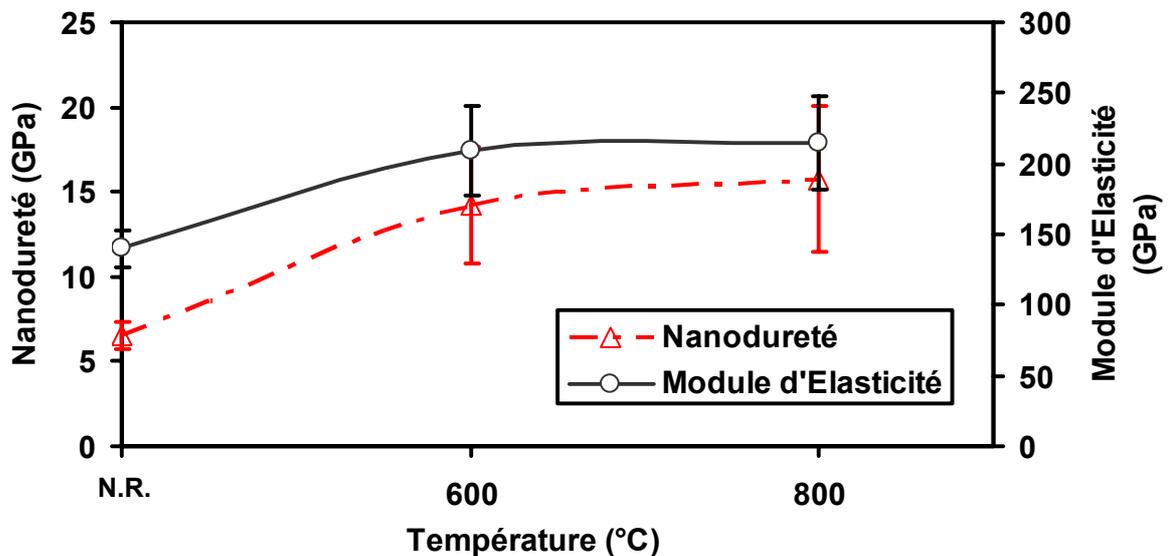


Figure V-31 : Variation des propriétés mécaniques de la surface des films en fonction de la température de recuit

Les résultats des mesures expérimentales montrent que la dureté augmente après le recuit thermique. Elle croît à 13 GPa pour 600°C et passe à 15 GPa pour 800 °C. Il convient de rappeler que le recuit thermique conduit à la formation du film du nitrure de zirconium qui est plus dur que le zirconium. De plus, le recuit thermique améliore la compacité du film.

Sur les figures V-32, V-33 et V-34, sont représentées les courbes de nanodureté en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur pour les échantillons non recuit, recuit à 600°C et à 800°C respectivement. On voit clairement l'existence de trois régions de mesure pour les trois échantillons soumis au test. La mesure relative à la première plage, s'étalant depuis la surface du film jusqu'à la profondeur 30 nm, montre une faible valeur de la dureté qui est en réalité attribuée à la pose incorrecte de l'indenteur sur la surface du film. De 30 à 400 nm, les valeurs se stabilisent et forment un palier qui correspond à la dureté intrinsèque et réelle du film. Au-delà d'une profondeur de 400 nm, la mesure fournit la dureté du substrat qui est, dans le cas

de l'échantillon non recuit, relativement élevée. Tandis que pour les échantillons recuits à 600 et 800°C, les courbes montrent que la dureté du substrat est plus faible par rapport à celle du film (nitrure de zirconium). Il faut rappeler que d'autres facteurs peuvent contribuer à diminuer la dureté pour les profondeurs de pénétration élevées de l'indenteur, en l'occurrence l'effet de la taille de l'empreinte et l'affaissement de la surface sous l'indenteur [215]. Il peut être conclu que la plage utile de la courbe correspond à la rangée comprise entre 30 et 400 nm.

La valeur du module d'élasticité est de 150 GPa pour la surface de l'échantillon non recuit. Cette valeur est identique à celle mesurée sur la surface du film non recuit de la première série. L'évolution du module de Young (E) suit la même tendance de la dureté et peut être expliquée par les mêmes arguments. Pour les échantillons traités entre 600 à 800°C, E possède approximativement les mêmes valeurs (environ 250 GPa), sachant que le film recuit à 800°C contient plus de nitrure. Cela peut être expliqué par le fait que la mesure porte sur une étendue de 400 nm à partir de la surface libre, alors que le nitrure se forme principalement au niveau de l'interface.

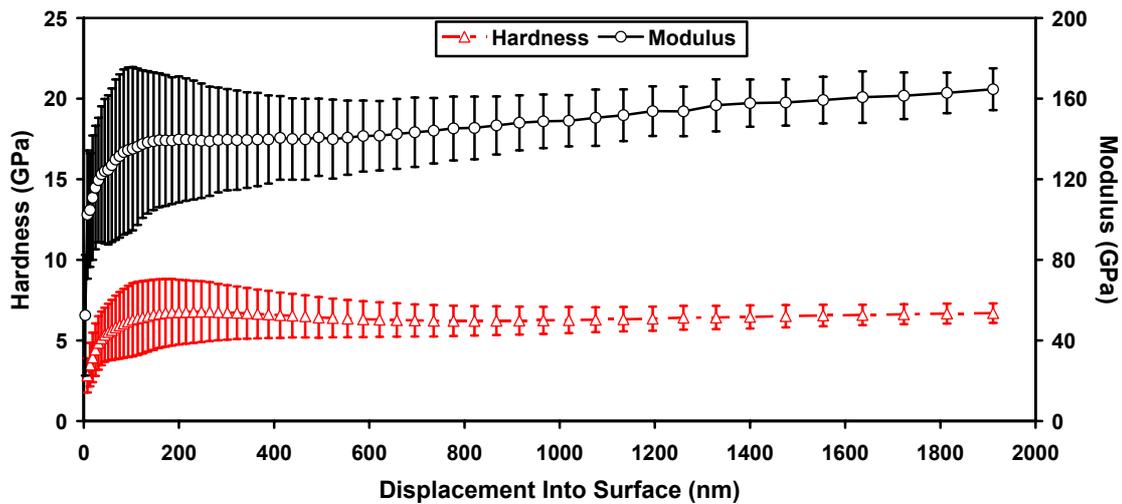


Figure V-32 : Variation des propriétés mécaniques en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur pour l'échantillon Zr/acier nitruré non recuit.

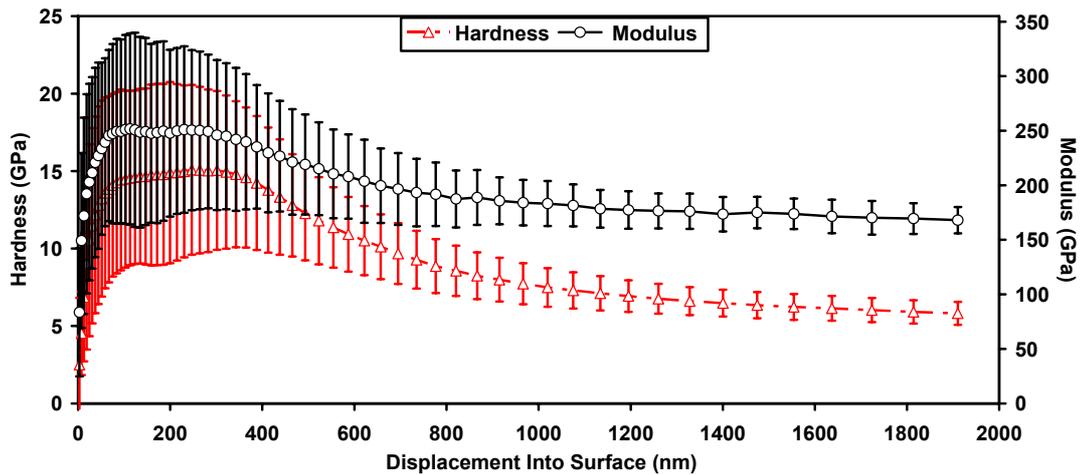


Figure V-33 : Variation des propriétés mécaniques en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur pour l'échantillon Zr/acier nitruré recuit à 600°C.

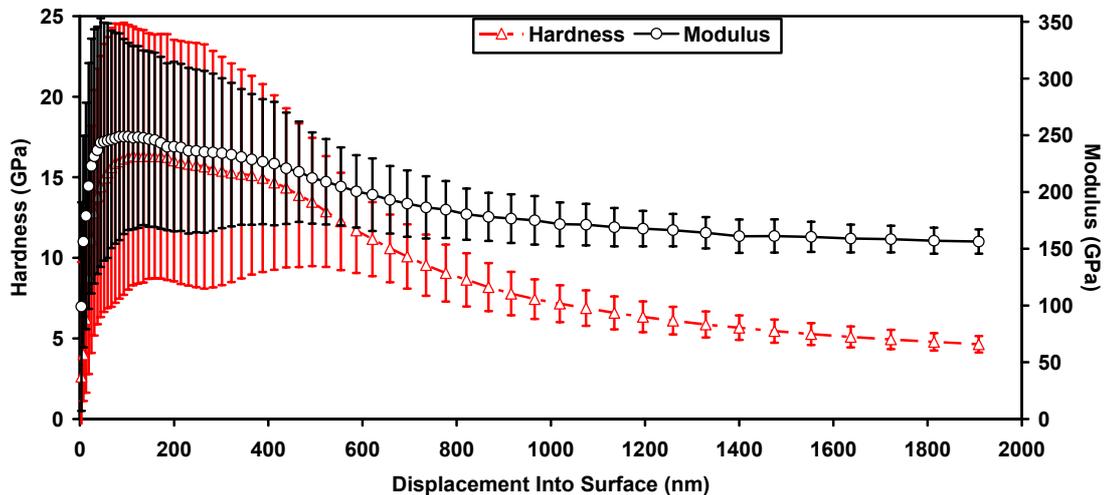


Figure V-34 : Variation des propriétés mécaniques en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur pour l'échantillon Zr/acier nitruré recuit à 800°C.

V.4.2. Evolution des propriétés mécaniques en profondeur des revêtements en fonction des recuits thermiques

Les mesures sont effectuées depuis de la surface libre de l'échantillon vers le substrat, avec un pas de 0,7 μm pour lequel on réalise quatre essais de mesure. La profondeur maximale de l'indenteur est de 100 nm pour chaque mesure.

V.4.2.1. Echantillon non recuit

La variation de la nanodureté et du module de Young en fonction de la profondeur pour l'échantillon non recuit est représentée sur la figure V-35. La dureté du film ne varie pas de façon significative en épaisseur, indiquant l'homogénéité de la microstructure du film sur son

épaisseur. Cependant, les faibles valeurs mesurées en profondeur (par rapport aux celles mesurées sur la surface) peuvent être attribuées à la microstructure du film qui est constituée de grains colonnaires allongés perpendiculairement à la surface du substrat et il est donc plus difficile de les indenter. La dureté du substrat, environ 10 GPa, est plus élevée que celle du film. Cette valeur correspond à la valeur de la dureté de l'acier nitruré (la phase γ' -Fe₄N).

Le module d'Young est presque constant sur l'épaisseur de l'échantillon brut, sauf au niveau de la zone de surface où la faible valeur de la dureté peut être expliquée par l'effet de bord. Comme pour la dureté, les valeurs du module d'Young mesurées au sein du film sont légèrement inférieures à celles de la surface du film. La valeur du module d'Young pour le substrat nitruré brut est d'environ 170 GPa, et elle est supérieure à celle du film.

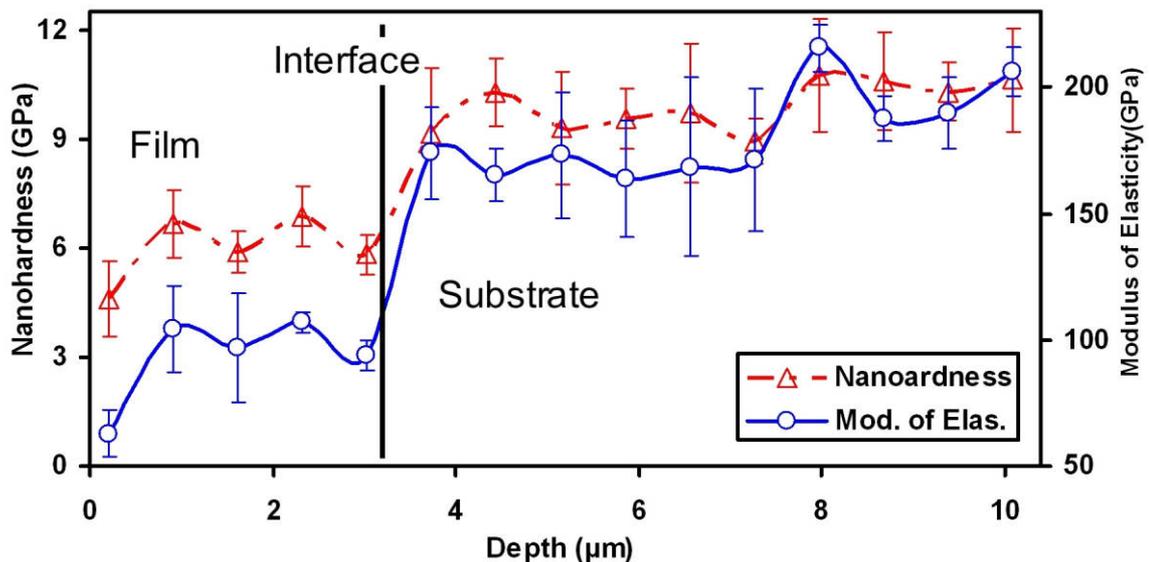


Figure V-35 : Variation en profondeur des propriétés mécaniques de l'échantillon (Zr/acier C100 nitruré) non recuit.

V.4.2.2. Echantillon recuit à 600°C

La dureté (H) et le module de Young (E) du film recuit à 600 °C sont 10 GPa et 240 GPa respectivement. La dureté est uniforme sur toute l'épaisseur du film (Figure V-36). La valeur de la dureté est inférieure à celle mesurée sur la surface du film recuit à la même température à cause de la microstructure colonnaire du film. La valeur de la dureté pour cet échantillon n'est pas très élevée par rapport à celle de l'échantillon brut. A cette température, les résultats de DRX et de SDL n'indiquent pas une formation significative du nitrure dans le film, et si on admet que le recuit induit la relaxation des contraintes, alors on devra s'attendre à la baisse de la dureté. L'explication plausible du durcissement à cette température est liée au fait que l'insertion de l'azote dans la maille de zirconium induit la formation d'une solution solide Zr(N) en provoquant

la distorsion du réseau et en créant des défauts de structure [67]. De plus, le recuit thermique améliore la compacité. Ces paramètres gênent la mobilité des dislocations et accroissent, ainsi, la dureté.

En ce qui concerne le substrat de l'échantillon recuit à 600°C, on distingue deux zones, la première zone proche de l'interface jusqu'à une distance de 3 µm où la dureté est de 7 GPa et ensuite une autre zone où la dureté est plus importante, environ 10 GPa. Cette dernière valeur est similaire à celle mesurée pour le substrat de l'échantillon non recuit. La faible valeur de la dureté relative à la zone du substrat contiguë au film traduit son épaissement en atomes d'azote. On peut conclure que l'épaisseur du substrat qui fournit les atomes d'azote diffusant vers le film est d'environ 3 µm à cette température.

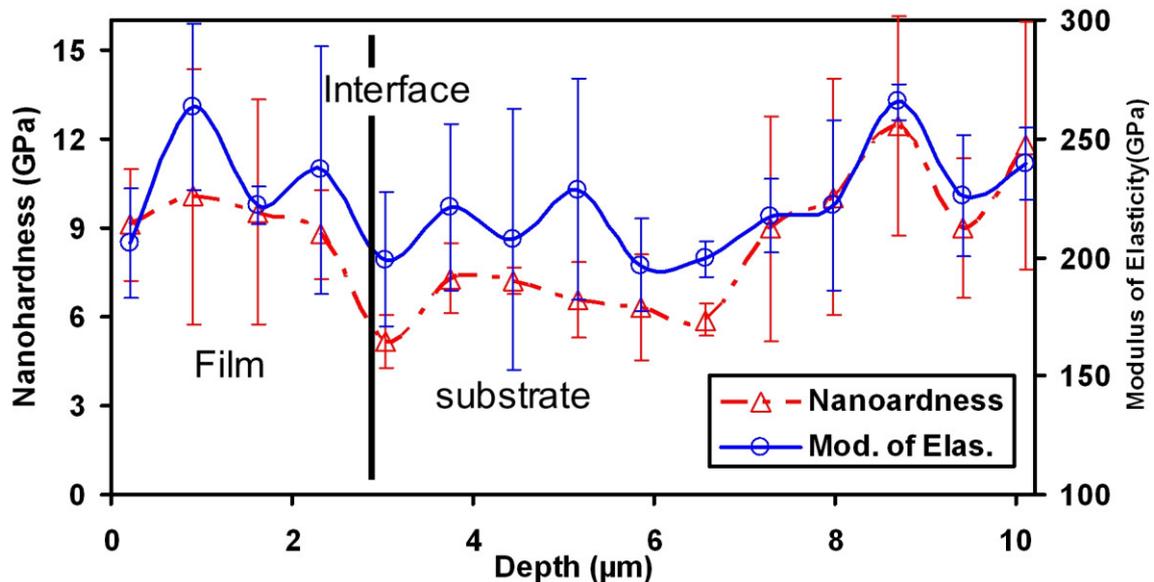


Figure V-36 : Variation en profondeur des propriétés mécaniques de l'échantillon (Zr/acier C100 nitruré) recuit à 600 °C.

V.4.2.3. Echantillon recuit à 800°C

La dureté mesurée pour l'échantillon recuit à 800°C est environ 15 GPa. Elle est considérablement plus élevée comparée aux valeurs de dureté mesurée dans les échantillons traités à des températures plus basses. Elle est plutôt comparable à celle mesurée en surface du film pour la même température. En allant de l'interface vers la surface du film la dureté diminue légèrement avec une valeur de 16 GPa à l'interface et 14 GPa proche de la surface. L'allure de la courbe de la dureté (Figure V-37), ressemble dans une mesure à celle de l'intensité de l'azote du spectre SDL de l'échantillon recuit à la même température. Ceci prouve qu'à 800°C le durcissement du film est lié principalement à la formation du nitrure de zirconium. La valeur mesurée pour cet échantillon est supérieure à celle du film déposé sur acier brut recuit à la même

température (première série) qui est 10 GPa seulement, indiquant une formation plus importante du nitrure par rapport au carbure.

La formation de deux zones est toujours observée dans le substrat, où la première zone contigüe au film de faible dureté s'étend jusqu'à une profondeur de 6 μm et est caractérisé par des valeurs plus basses (5 GPa). Dans le même temps, la deuxième zone enregistre une diminution de la dureté (7 GPa). Ces observations reflètent le ramollissement du substrat, dû à la diffusion des atomes de l'azote vers le film et/ou leur évaporation comme il a été discuté dans les sections V.2 et V.3.

Le module d'élasticité suit exactement la même allure que la dureté. La valeur de E dans le film varie de 290 GPa vers l'interface à 250 GPa à la surface indiquant un gradient de concentration des atomes d'azote dans le film puisque l'augmentation de la rigidité est attribuée à la formation de la phase ZrN, comme nous allons le voir ultérieurement.

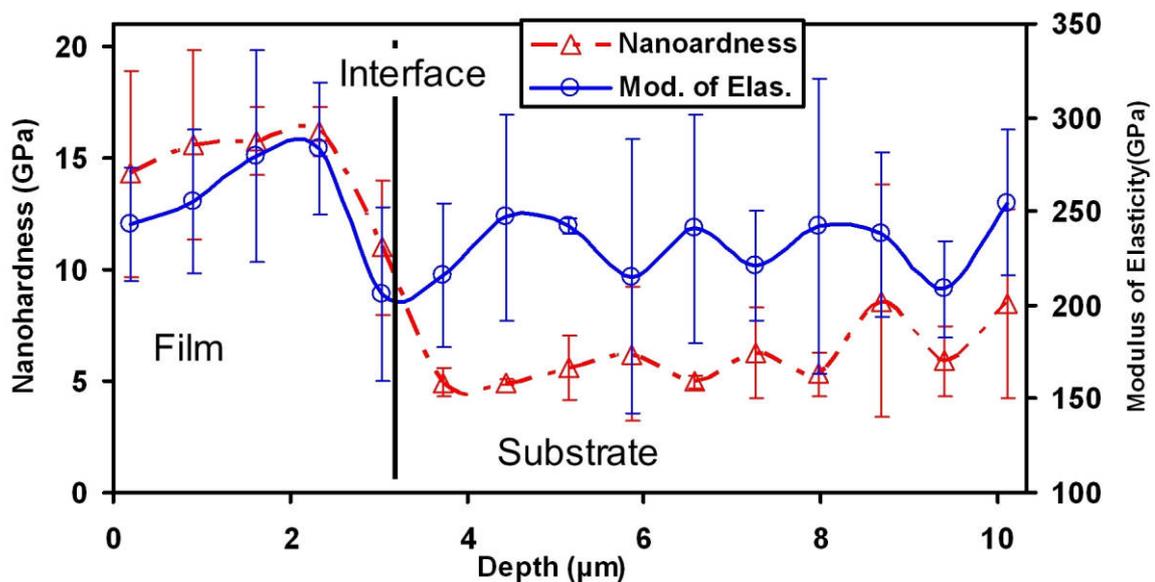


Figure V-37 : Variation en profondeur des propriétés mécaniques de l'échantillon (Zr/acier C100 nitruré) recuit à 800 °C.

V.4.2.4. Echantillon recuit à 900°C

Les propriétés mécaniques du film continuent à s'améliorer après recuit à 900°C, avec une dureté qui grimpe à 23 GPa et un module de Young à 390 GPa. Cependant, les valeurs de H et E ne sont pas uniformes sur l'épaisseur du film, elles sont plus élevées à l'interface et décroissent en allant vers la surface libre du film. Les faibles valeurs des propriétés mécaniques mesurées en surface, sont accompagnées par des incertitudes élevées qui proviennent, vraisemblablement, de la porosité observée par MEB dans les échantillons recuits à des températures supérieures à 800°C. Cette porosité est reliée, comme il a été expliqué

précédemment, à l'évaporation des atomes de l'azote du substrat à travers le film. L'indenteur peut se poser (complètement ou partiellement) sur un pore et fournir ainsi des valeurs erronées, comme il est observé au niveau du milieu du film (Figure V-38).

La dureté du substrat est faible et homogène sur toute son épaisseur analysée et elle est identique à celle mesurée dans l'acier de la première série (5 GPa), ce qui laisse supposer que la répartition en profondeur dans le substrat des atomes d'azote, de faible teneur suite à leur évaporation après diffusion dans le film, est homogène. On rappelle (section V.2) que la diffusion et l'évaporation de l'azote à cette température favorise la diffusion des atomes de carbone qui conduit à la formation de la perlite (dans les zones qui était nitrurées).

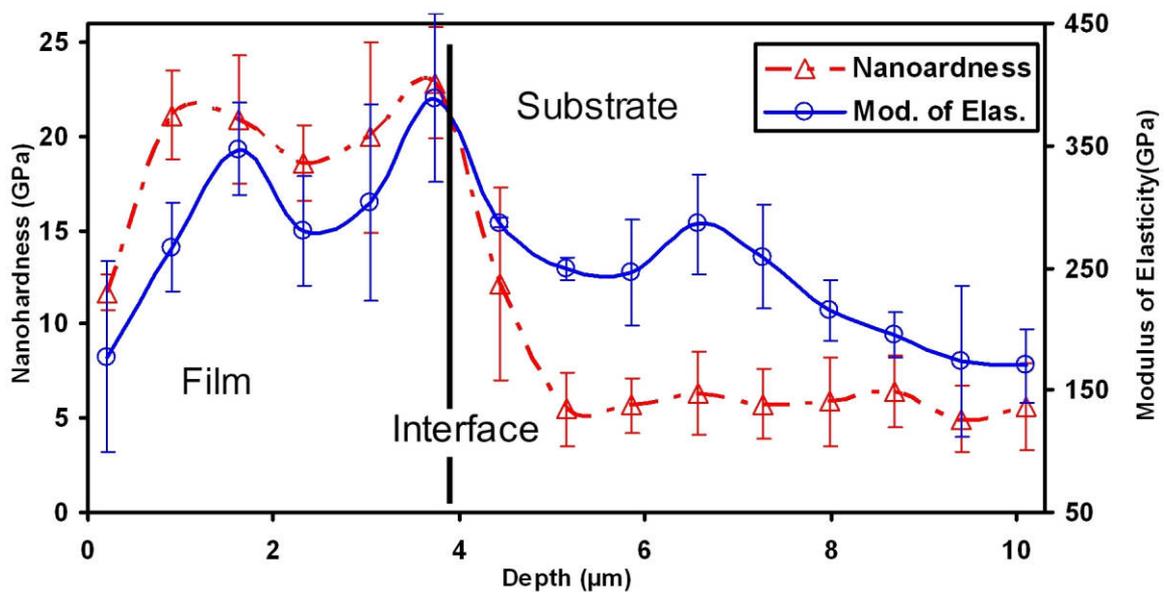


Figure V-38 : Variation en profondeur des propriétés mécaniques de l'échantillon (Zr/acier C100 nitruré) recuit à 900 °C.

V.4.2.5. Echantillon recuit à 1000°C

Après recuit à 1000°C, la dureté croît encore et atteint 28 GPa au niveau de l'interface film/substrat (Figure V-39). Egalement, l'épaisseur de la zone de dureté élevée augmente et s'étend vers la surface du film confirmant l'interaction de tout le film de zirconium avec les atomes interstitiels. Cela est différent du comportement de la première série (carbure) où à 1000°C la dureté chute significativement. La dureté maximale enregistrée pour le nitrure (28 GPa) est plus élevée par rapport à celle mesurée pour le carbure (18 GPa) bien que le carbure est plus dur. Ces observations peuvent être interprétées en se basant sur trois faits:

- ✓ La transformation du film Zr en nitrure ou en carbure a lieu à 1000°C et 900°C respectivement. Cette différence de températures est à l'origine de la contamination de la surface du film par l'oxygène et de la parution de rugosité et porosité.

- ✓ Après transformation et formation de composé, la structure est constituée de grains de faible taille et elle est plus compacte pour le nitrure.
- ✓ Le nitrure formé ZrN est stœchiométrique alors que le composé de carbure formé $ZrC_{0,6}$ est sous stœchiométrique (première série d'échantillons).

Les valeurs de dureté et de module de Young dépendent de la stœchiométrie pour ZrN, la dureté croit avec la teneur en azote et culmine pour le composé stœchiométrique [125]. Ceci peut être expliqué par le fait que les liaisons Zr-N covalentes sont plus fortes que les liaisons Zr-Zr.

La dureté et le module de Young du film qui décroissent en allant de l'interface vers la surface libre. Ce comportement met en évidence l'existence d'un gradient de concentration des atomes d'azote (décroissant depuis l'interface). Il est utile de rappeler que ces deux propriétés dépendent, dans le cas des nitrures et carbures des métaux de transition, de la teneur en atomes interstitiels [125,139].

Les résultats de mesures de nanodureté sont en parfaite corrélation avec les résultats de l'analyse SDL.

Les faibles valeurs des propriétés mécaniques relatives à la région proche de la surface du film peuvent être liées à la porosité élevée et la contamination par l'oxygène. La liaison Zr-O est plus faible que Zr-N [33] et l'oxygène inhibe l'insertion de l'azote dans la maille du zirconium.

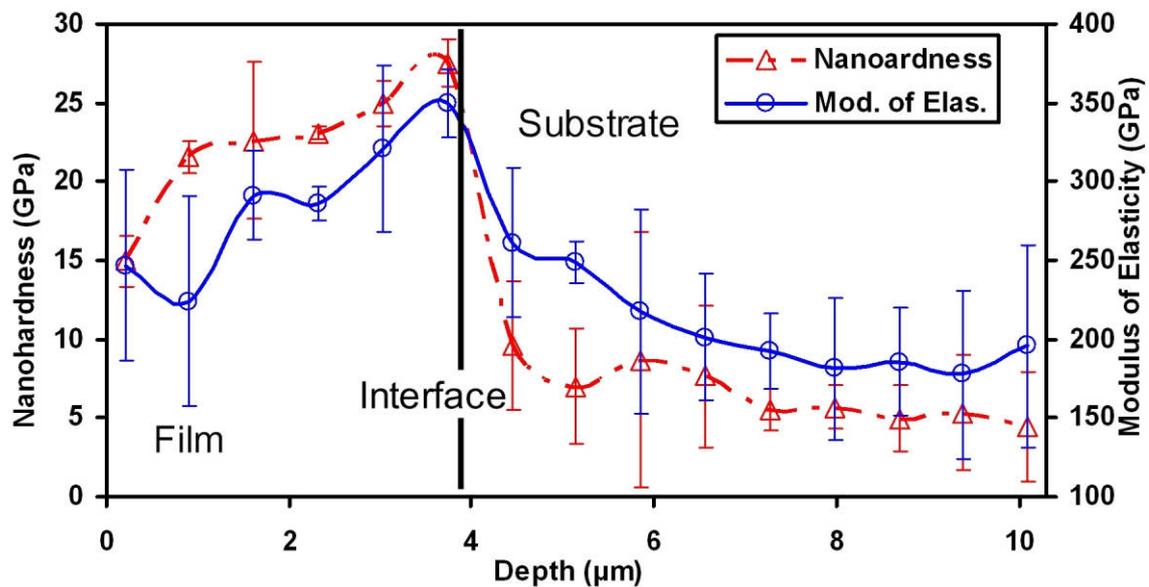


Figure V-39 : Variation en profondeur des propriétés mécaniques de l'échantillon (Zr/acier C100 nitruré) recuit à 1000 °C.

V.4.3. Discussion

Les propriétés mécaniques enregistrées pour le dépôt de zirconium ($H=6,5$ GPa, $E=150$ GPa) sont comparables à celles relatives aux échantillons de la première série, mais elles sont plus importantes que celles mesurées dans le matériau massif. Les résultats de mesure sont très proches de ceux obtenus pour des films minces de zirconium déposés par pulvérisation cathodique DC ($H=6,4$ GPa, $E=190$ GPa) [58]. Cependant, ces valeurs sont plus faibles par rapport aux valeurs rapportées dans d'autres travaux pour des films Zr déposés par pulvérisation cathodique pulsée ($H=10,5$ GPa) [24], par décharge par arc à vide (vacuum arc discharge) 12,6 GPa [216] et pour des films déposés par pulvérisation cathodique DC ($H=13,1$ GPa et $E=186$ GPa) [129]. Le but visé dans ces travaux est de former des composés de zirconium en utilisant un gaz réactif pendant le dépôt de Zr. Par exemple, la phase Zr- α a été déposée en présence d'atomes Zr, N, C et O avec des compositions atomiques respectives 78, 9, 8 et 5 % at. [129]. Il a été prouvé que la contamination du film de zirconium par de faibles quantités d'oxygène (même C et N), à cause de l'étanchéité de la chambre de dépôt, la pureté des gaz, le dégazage des parois de la chambre et des substrats et autres, affecte considérablement les caractéristiques mécaniques du revêtement [179].

Après recuit à 600°C , les mesures de H et E donnent les valeurs 10 GPa et 240 GPa respectivement. Il a été observé que le recuit à des températures relativement faibles ($600 - 700^{\circ}\text{C}$) abaisse les valeurs H et E pour des films ZrN [59] et ZrON [78,167,172]. Un résultat semblable a été obtenu pour des films de zirconium [24] et de nitrure de zirconium ZrN [77] formés sur des substrats chauffés durant le dépôt. Cela peut être expliqué par la croissance de la taille de grains et la relaxation des contraintes intrinsèques qui sont générées pendant le dépôt. La formation d'une faible quantité du nitrure de zirconium à l'interface peut contribuer à la hausse de E et H pour la zone de l'interface. Cependant, cela ne justifie pas l'augmentation observée qui est plutôt homogène sur toute l'épaisseur du film (Figure V-36). L'accroissement des valeurs de E et H est lié à l'amélioration de la compacité et la cristallinité du film puisque le recuit facilite le réarrangement des atomes vers des positions d'équilibres et l'élimination des pores qui se forment dans le film.

En augmentant la température de recuit entre 800 et 900°C , les propriétés mécaniques s'améliorent d'avantage avec $E = 15$ GPa et $H=280$ GPa pour 800°C , $E=23$ GPa et $H=380$ GPa pour 900°C . La dureté n'est pas uniforme sur l'épaisseur du film et elle est plus élevée vers l'interface où la teneur en azote est supposée importante. L'allure de la variation de la dureté en fonction de profondeur est comparable au spectre SDL relatif à l'azote, c'est-à-dire la concentration des atomes d'azote. Cependant, la faible teneur en azote dans le film recuit à

800°C en relation avec la formation du composé sous-stœchiométrique $ZrN_{0,58}$, explique les faibles valeurs enregistrées pour cette température de recuit par rapport aux échantillons recuits à des températures plus élevées. Il a été mentionné que l'accroissement de la teneur en N augmente la dureté des films ZrN [125]. L'amélioration des propriétés mécaniques peut être liée aussi à l'accroissement de la texture du film après recuit [59]; selon le plan (002) pour la phase de zirconium ($Zr-\alpha$) et selon le plan (111) pour la phase ZrN. Ces deux plans sont les plans les plus compacts des structures HC ($Zr-\alpha$) et NaCl (ZrN), respectivement. La texture est un facteur dominant qui affecte la dureté par le renforcement des joints de grains qui rendent difficile le mouvement et la rotation de grains ainsi que le glissement par ces joints [183].

Comme il a été mentionné précédemment, le recuit induit la réduction du niveau des contraintes intrinsèques dans les films. Néanmoins, et au détriment de cette réduction, le recuit conduit à augmenter le niveau de la contrainte thermique avec la température de recuit et qui est générée de la différence des coefficients de dilatation thermique entre le film et le substrat. Le coefficient de dilatation thermique (CDT) du substrat d'acier C100 est $12,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et celui du film de zirconium est $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, tandis que celui de la phase ZrN est $7,24 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [33,160]. Ainsi, le film se dilate lors du recuit (et se comprime lors du refroidissement) d'un degré plus faible (presque la moitié), ce qui génère après recuit et refroidissement (cycle thermique) des contraintes de compression dans le film. D'un côté, le degré de ces contraintes s'accroît avec la hausse de la température de recuit et peut contribuer à améliorer les propriétés mécaniques du film. D'un autre côté, un niveau élevé des contraintes thermiques peut entraîner la fissuration du film, ce qui est néfaste pour la qualité du film. Cependant, aucune fissuration n'est observée pour nos films, ce qui peut être justifié par la microstructure du film qui est composée de grains de faible taille et caractérisée par la formation de pores qui peuvent relaxer les contraintes. Dans une autre étude sur les revêtements de nitrure de zirconium [183], il a été observé que la contrainte thermique est -1.65 GPa et -3.8 GPa après dépôt et après recuit à 800°C pendant 1 heure, respectivement. Et en même temps, le niveau de la contrainte intrinsèque totale diminue après recuit, suite à la réduction de la densité des défauts.

Après recuit effectué à 1000 °C, la dureté augmente au niveau de l'interface et sa valeur est d'environ 28 GPa, et elle est minimale au niveau de la surface du film. Il est facile de remarquer que la variation de la dureté sur toute l'étendue du film reflète parfaitement la répartition atomique de l'azote dans le film. A cette température, la transformation de la phase α -Zr en phase ZrN est totale avec des grains de faible taille qui favorisent l'accroissement de la dureté et ce en accord avec la relation de Hall-Petch. La dureté pour la phase stœchiométrique de ZrN est plus élevée que celle du même composé non stœchiométrique ZrN_x ($x \neq 1$) dans lequel

les forces des liaisons atomiques Zr-N deviennent faibles [77]. Selon la littérature [143,217-219], les valeurs de E et H relatives au nitrure de zirconium stœchiométrique peuvent atteindre 40 GPa et 460 GPa, respectivement.

Nonobstant, la dégringolade des propriétés mécaniques du film en allant vers la surface, n'est pas uniquement liée à la diminution de la teneur en azote mais aussi à la contamination par l'oxygène, la porosité, la rugosité de la surface et l'effet de bord (surtout à la surface). Il a été établi un lien entre la diminution de la dureté et la porosité pour des films ZrN [143,220].

Les résultats de l'étude SDL présentés dans la section V.3 montrent que la teneur en oxygène dans les films ZrN augmente avec la température de recuit, surtout dans la superficielle du film. L'insertion d'une faible quantité d'oxygène dans les films ZrN fait augmenter la dureté, grâce à la formation de la solution solide ternaire ZrN(O) et la distorsion du réseau qui à son tour entrave la mobilité des dislocations. Aussi, l'incorporation d'une faible quantité d'oxygène dans la maille c.f.c du ZrN augmente le niveau de contraintes résiduelles dans le film induisant ainsi des défauts de structure qui agissent comme des obstacles au mouvement des dislocations. De plus, la précipitation de l'oxygène au niveau des joints de grains du nitrure ZrN a pour effet de renfoncer ces derniers, empêcher leur rotation et leur glissement [58,67,77,78,167,172,190]. P. Carvalho *et al.* [78] ont observé que le recuit à 900°C des films ZrN_xO_y renfermant de faibles quantités d'oxygène n'affecte pas la dureté. A l'inverse, une teneur élevée en oxygène favorise la recristallisation du film de l'oxynitrure et la transformation de l'alliage ZrN(O) en deux phases ZrO₂ + Zr₂ON₂ plus molles. La présence des atomes d'oxygène dans les joints de grains augmente le volume de ces derniers, ce qui fragilise les composés (ZrO₂ + Zr₂ON₂) en rendant facile le mouvement des grains et les dislocations. La valeur de la dureté de la phase ZrO₂ est égale à 10 GPa alors que celle de Zr₂ON₂ est supérieure et est égale à 16 GPa [67,172]. Dans notre cas, la contamination par l'oxygène est observée pour tous les films ayant subi un recuit, et le degré de contamination augmente avec la température. Le degré de contamination pour les films recuits à des températures inférieures à 1000°C est relativement faible, ce qui contribue en principe à de meilleures propriétés mécaniques du film. Ce qui est observé dans les régions proches de la surface.

Le module de Young (E) du film suit l'évolution de la dureté en fonction de la température de recuit, il augmente avec la température de recuit. Néanmoins, entre 900 et 1000°C la dureté augmente de 23 GPa à 28 GPa alors que le module diminue de 390 GPa à 350 GPa. Cela peut être expliqué par l'oxydation du film (formation de ZrON) qui provoque l'accroissement des liaisons Zr-O moins rigides par rapport aux liaisons Zr-N ainsi que par la diminution de la compacité du film après recristallisation du film à 1000°C qui est caractérisée

par la formation de grains de faible taille, la génération de défauts de structure et une porosité élevée. Il a été rapporté que le module d'élasticité dépend de la morphologie de film ZrN [129,220].

Les propriétés mécaniques du substrat décroissent en augmentant la température de recuit suite à la diffusion de l'azote du substrat vers le film et à la dissociation de la couche nitrurée (la phase γ' -Fe₄N). Une telle situation peut être expliquée par un retour du substrat à l'état initial avec des valeurs proches de celles mesurées dans le substrat brut (pour les mêmes températures de recuit).

V.4.4. Conclusion

L'étude indique que les propriétés mécaniques de la couche mince du zirconium en fonction du recuit dépendent de la teneur en azote et en oxygène. La microstructure, la densité, les défauts de structure et la porosité du film sont des facteurs principaux qui influent sur ces propriétés:

- ❖ Le recuit réalisé à 600°C conduit à l'accroissement de la dureté et du module d'Young du film de 6 GPa à 10 GPa et de 150 GPa à 240 GPa respectivement. Le film est constitué majoritairement d'une seule phase (α -Zr), et le durcissement après recuit, malgré la croissance de grains, est une conséquence de la densification de la microstructure et l'élimination des défauts dans le film.
- ❖ Entre 800 et 900°C, le film est formé de grains de Zr et de $ZrN_{0,58}$, et les valeurs de la dureté et du module d'Young passent de 12 GPa à 25 GPa et de 150 à 380 GPa respectivement. L'amélioration des propriétés mécaniques du film est due à la transformation d'une majeure partie du film de zirconium en une phase de nitrure de zirconium plus rigide.
- ❖ Après recuit à 1000°C, la dureté du film croît encore et prend la valeur 28 GPa pendant que le module d'élasticité diminue légèrement (350 GPa). Les propriétés mécaniques enregistrées pour la deuxième série sont beaucoup plus hautes que celles mesurées pour la première série ($H = 18$ GPa, $E = 250$ GPa à 900°C). Ce qui peut être expliqué par la formation de la phase stœchiométrique du nitrure de zirconium, contrairement à ce qui est observé dans la première série où c'est la phase de carbure de zirconium sous-stœchiométrique $ZrC_{0,6}$ qui se forme et qui est naturellement moins rigide puisqu'elle contient moins de liaisons covalentes.
- ❖ Après recuit, un gradient de dureté est mis en évidence depuis la surface du film et qui est induit par le gradient de concentration des atomes d'azote et l'oxydation de la surface du film.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail est dédié à l'étude de l'effet des traitements thermiques, réalisés sous vide, sur les propriétés mécaniques et structurales des couches minces de zirconium déposées sur deux types de substrat; un substrat d'acier C100 pour former le carbure de zirconium et un substrat d'acier C100 nitruré pour produire le nitrure de zirconium.

Notre étude a porté d'abord sur l'influence des recuits thermiques sur les deux types de substrats pour pouvoir corrélérer avec ce qui est observé lorsqu'on recuit les systèmes film/substrat.

Les résultats indiquent que le substrat en acier brut C100 (norme AFNOR, contenant 1% en carbone) est formé de cémentite globularisée. Une transformation de phases est observée après le recuit au dessus de 800°C qui mène à la formation de la perlite lamellaire.

La nitruration de l'acier C100 est réalisée avec un procédé thermochimique par plasma conduisant à la formation d'une couche de combinaison de presque 30 μm constituée de deux couches; une couche γ' -Fe₄N d'une épaisseur moyenne de 20 μm et une autre formée des deux phases $\gamma'+\alpha$ (Fe₄N+ferrite) d'une épaisseur moyenne de 10 μm , ainsi qu'une couche de diffusion d'une épaisseur estimée à 40 μm à partir des mesures de la dureté. La nitruration améliore la dureté des substrats en les enrichissant en azote avec près de ~6% en masse (pour la couche de combinaison γ'). Pendant que la dureté de l'acier brut est estimée à 2,55 GPa, celle de la couche de combinaison γ' est d'environ 8,5 GPa et celle de la seconde couche de combinaison ($\gamma'+\alpha$) est d'environ 5,3 GPa tandis que la dureté de la couche de diffusion est d'environ 3,2 GPa. Le recuit mène à la dissociation progressive des couches nitrurées et le retour vers l'état initial (avant nitruration) où l'azote reste dans l'acier sous forme de traces à 1100°C.

La première série de dépôts Zr est effectuée sur les substrats d'acier C 100 par pulvérisation cathodique magnétron d'une couche de 3,5 μm d'épaisseur. Les résultats montrent que le dépôt de zirconium représente une microstructure colonnaire texturée selon le plan (002) qui possède la plus basse énergie de surface pour le zirconium hexagonal (phase α -Zr). Les recuits thermiques induisent la diffusion du carbone depuis le substrat vers le film, ce qui engendre la transformation progressive du film de zirconium en carbure de zirconium à partir de 600 °C. Cette diffusion n'est pas uniforme sur l'épaisseur du film, elle est plus importante vers l'interface et diminue en allant vers la surface. À 600°C, la phase de zirconium est la phase prédominante. En élevant la température de recuit, cette phase se transforme en phases de carbure majoritaires à 1000 - 1100 °C. La phase de zirconium disparaît complètement à 1100°C. Les grains de la phase cubique c.f.c du carbure de zirconium sont orientés selon le plan (111). Aux hautes températures (1000 et 1100°C), de faibles quantités de la phase m-ZrO₂ se forment

témoignant de la contamination des films par l'oxygène. La phase de carbure qui se forme à basse température est la phase sous stœchiométrique $ZrC_{0,6}$. Mais en élevant la température de recuit, les pics de diffraction de la phase de carbure subissent un décalage vers les faibles angles traduisant l'accroissement du paramètre de maille du carbure par l'insertion d'un nombre plus important d'atomes de carbone. A $1100^{\circ}C$, les positions des pics du carbure sont enregistrés entre les positions théoriques des deux phases $ZrC_{0,6}$ et ZrC et elles mettent en évidence la présence des deux phases dans le film. Cela peut aussi provenir de l'insertion de l'oxygène dans la maille conduisant à la formation de l'oxycarbure de zirconium. Cependant, il est plausible de conclure que la phase sous-stœchiométrique est prédominante dans le film vu que la position du pic de carbure est plus proche de cette phase. La phase stœchiométrique se trouve logiquement à l'interface film/substrat, la phase sous-stœchiométrique se localise près de la surface tandis que le milieu du film renferme ces deux phases.

Les propriétés mécaniques du dépôt de zirconium sont $H=6$ GPa, $E=80$ GPa, ils passent à 18 GPa et 240 GPa après recuit à $900^{\circ}C$ suite à la formation du carbure de zirconium. Cependant, les propriétés mécaniques des films se dégradent après recuit à des températures plus élevées avec une dureté de 10 GPa à $1100^{\circ}C$ à cause de l'oxydation et la microstructure moins compacte caractérisée par une porosité élevée. La diffusion de carbone du substrat vers le film n'affecte pas les propriétés mécaniques du substrat puisque l'épaisseur du film est faible. Par contre, la dureté croît légèrement suite à la formation de la perlite lamellaire qui se caractérise par une microstructure plus dure que celle du substrat brut (ferrite+cémentite globulaire). L'adhérence des films aux substrats est bonne après recuit thermique qui est reliée à l'interdiffusion entre le film et le substrat.

La deuxième série de dépôts est effectuée sur les substrats d'acier C100 nitruré par la même technique utilisée pour les dépôts de la première série. Les couches, d'une épaisseur de 3 μm , sont constituées de grains colonnaires orientés selon le plan (002). Le degré d'orientation selon (002) pour cette série est plus faible (0,52 pour Zr/acier nitruré contre 0,89 pour Zr/acier brut). Ceci est lié principalement à la différence dans la nature des substrats des deux séries d'échantillons, mais aussi à la différence dans le taux de déposition et la pression pendant le dépôt qui sont plus élevés pour la deuxième série caractérisée par des films moins compacts et plus désordonnés. Les recuits thermiques conduisent à la diffusion des atomes d'azote du substrat vers le film conduisant à sa transformation graduelle en nitrure de zirconium. A $600^{\circ}C$ le composé sous-stœchiométrique $ZrN_{0,58}$ se forme avec une faible quantité, à $700^{\circ}C$ émerge le composé Zr_2ON_2 , à $900^{\circ}C$ le composé stœchiométrique ZrN apparaît en plus de $ZrN_{0,58}$. A $1000^{\circ}C$ le composé stœchiométrique ZrN devient le composé prédominant et la phase $m-ZrO_2$

est détectée aussi. Tandis qu'à 1100°C les pics de zirconium disparaissent et de nouveaux pics de faibles intensités apparaissent et qui peuvent être attribués aux composés Zr_2ON_2 , $c-ZrO_2$ ou $t-ZrO_2$. Le degré de contamination par l'oxygène est plus élevé pour les films de cette série, ce qui est expliquée par la microstructure ouverte et moins compacte.

La phase du nitrure qui se forme à basse température de recuit est la phase sous-stœchiométrique $ZrN_{0,58}$ et qui se présente seule dans les films, mais à partir de 900°C elle coexiste avec le composé stœchiométrique ZrN . Contrairement aux échantillons de la première série, la phase qui se forme à hautes températures est majoritairement le composé stœchiométrique ZrN indiquant une importante diffusion des atomes d'azote vers le film. Il est clair que sa concentration est plus élevée dans le substrat d'acier nitruré par rapport au carbone dans le substrat brut de la première série. Identiquement à celui du carbone, le profil de la répartition de l'azote dans le film possède une forme typique de diffusion, où le maximum se trouve proche de l'interface et décroît vers la surface libre. Les grains du nitrure de zirconium sont toujours orientés selon le plan (111) pour toutes les températures de recuit. Pour la structure cristalline du nitrure de zirconium qui est de type NaCl, le plan (111) possède la vitesse de croissance la plus élevée, et la plus faible énergie de déformation associée à un nombre d'interfaces plus faible, ce qui indique que le mécanisme qui impose l'orientation préférentielle des grains du nitrure de zirconium est toujours la minimisation de l'énergie de déformation, comme dans le cas du carbure.

Les propriétés mécaniques des films de nitrure sont nettement plus élevées que celles relatives à la première série (carbure). Elles augmentent constamment avec l'accroissement de la température de recuit. Ce comportement est favorisé par la formation d'une quantité plus importante du composé stœchiométrique pour cette deuxième série. La dureté et le module d'Young passent de 6 GPa et 150 GPa pour l'échantillon non recuit à 25 GPa et 380 GPa respectivement après recuit à 900°C (et ne changeant pratiquement pas à 1000°C). Comme dans le cas du carbure, la dureté du nitrure n'est pas uniforme en épaisseur du film où un gradient de dureté est observé le long de l'épaisseur du film et qui est induit par le gradient de concentration des atomes d'azote et par l'oxydation de la surface des films.

La transformation du film de zirconium en composé interstitiel (carbure ou nitrure) engendre une forte contamination de la surface des films par l'oxygène malgré le vide utilisé pendant les recuits. Cette transformation est observée à partir de 900°C et ne dépend pas du contenu en carbone pour la première série, tandis qu'elle est observée à partir de 1000°C et elle est affectée par la teneur en azote pour le système Zr-N. Ainsi, pour produire des films de carbure et de nitrure de zirconium de teneur élevée en atomes interstitiels et de faible

contamination, il est recommandé de réaliser un recuit en dessous de la température de transformation du zirconium $\alpha \rightarrow \beta$ avec des durées de maintien plus longues. Dans le cas du carbure cette température est de 863°C, mais la température de recuit doit être supérieure à celle qui correspond à la transformation de l'acier (substrat) en austénite qui débute à 727°C. Dans ce cas, la microstructure est plus uniforme en atomes de carbone que la microstructure initiale du substrat (cémentite globulaire et ferrite). Cependant, dans le cas du nitrure, la transformation de phase de zirconium $\alpha \rightarrow \beta$ peut être évitée en augmentant le taux de l'azote dans les films (transformation à 1100 °C pour 2 % en masse d'azote et qui diminue pour de plus faibles teneurs). Néanmoins, pour éviter la décomposition rapide de la couche de combinaison, un recuit à une température plus basse (592°C) pour de longues durées est conseillé. Aussi, les films denses et compacts, orientés selon le plan (002), sont peu contaminés au niveau de leur surface.

Pour conclure, nous proposons des recommandations d'optimisation des paramètres expérimentaux permettant d'élaborer des films de carbure et de nitrure de zirconium stœchiométriques avec une concentration plus uniforme en atomes interstitiels sur l'épaisseur du film:

- Formation de carbure: cémentation du substrat et traitements thermiques plus prolongés à une température inférieure à 863°C.
- Formation de nitrure: ajuster la composition de l'azote pendant la nitruration du substrat et/ou effectuer des recuits à des températures moyennes (600°C) pour éviter la formation des pores due à l'évaporation de l'azote.
- Minimiser la contamination par l'oxygène en prenant plus de précautions pendant les différentes étapes de préparation des échantillons et faire des dépôts denses et texturés.
- En perspectives, possibilité de former le composé ZrCN par un traitement de carbonituration des substrats avant les recuits.

Références bibliographiques

Références bibliographiques:

- [1] S. Banerjee, P. Mukhopadhyay, « Phase Transformations, Example From Titanium and Zirconium Alloys», First edition, Elsevier Ltd. 2007.
- [2] R. Tricot, « Zirconium et hafnium », Technique de l'ingénieur, M 2360, 1994.
- [3] P. L. Brown, E. Curti, B. Grambow, « Chemical Thermodynamics 8, Chemical Thermodynamics of Zirconium» Elsevier, 2005.
- [4] C. Lemaignan, « Science des Matériaux pour le Nucléaire », EDP Sciences, 2004
- [5] A. OrjuelaG., R. Rincón, J. J. Olaya, Surface and Coatings Technology 259 (2014) 667–675
- [6] S. Sen, Vacuum 79 (2005) 63-70
- [7] J. R. Davis, "Surface Hardening of Steels", ASM International, materials Park, OH, USA, 2002
- [8] T. Arai, "Thermoreactive Deposition/Diffusion Process for Surface Hardening of Steels", in Volume 4 of the ASM Handbook, Heat Treatingm ASM International, 1991.
- [9] A. K. Sinha, Physical Metallurgy Handbook, McGraw-Hill, New York, USA, 2003
- [10] T. Arai, " Thermo-reactive Deposition and Diffusion Process for Coating Steels to improve wear resistance" in woodhead publishing series in metals and surface engineering: Number 62 "Thermochemical Surface Engineering of Steels" woodhead publishing, Elsevier, United Kingdom, 2015
- [11] TD Coating Centre (PTY) LTD, South Africa, <http://td.co.za/>
- [12] X.S. Fan, Z.G. Yang, Z.X. Xia, C. Zhang, H.Q. Che, Journal of Alloys and Compounds 505 (2010) L15–L18
- [13] M. Aghaie-Khafri, F. Fazlalipour, Journal of Physics and Chemistry of Solids 69 (2008) 2465–2470
- [14] D. Gupta, “Diffusion processes in advanced technological materials”, William Andrew publishing, Norwich York, USA, 2005

- [15] Z. J. Shan, Z. G. Pang, F. Q. Luo, F. D. Wei, *Surface and Coatings Technology* 206 (2012) 4322
- [16] S. Taktak, S. Ulker, I. Gunes, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3367–3377
- [17] M. Aghaie-Khafri, F. Fazlalipour, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 4107–4113
- [18] K. Lee, N. Kang, J.-S. Bae, C.-W. Lee, *Met. Mater. Int.* 22 (5) (2016) 842-848
- [19] R.W. Reynoldson, "The Use of Fluidised Bed Reactors for Chemical Vapour Deposition Thermochemical and Thermoreactive Diffusion Treatments on Ferrous and Non Ferrous Alloys" p. 93-100, in *Heat Treating: Proceedings of the 20th Conference: Volume 1 and 2*, ASM International, St. Louis, Missouri, USA, 2000
- [20] P. C. King, Z. Reynoldson, A. Brownigg, M. Long, *Journal of Materials Engineering and Performance* 13 (2004) 431-438
- [21] L. Pichon, T. Girardeau, F. Lignou, A. Straboni, *Thin Solid Films* 342 (1999) 93-99
- [22] J. Chakraborty, K. Kishor Kumar, S. Mukherjee, S.K. Ray, *Thin Solid Films* 516 (2008) 8479–8486
- [23] D. Pilloud, J. F. Pierson, C. Rousselot, F. Palmino, *Scripta Materialia* 53 (2005) 1031–1036
- [24] A. Singh, P. Kuppusami, R. Thirumurugesan, R. Ramaseshan, M. Kamruddin, S. Dash, V. Ganesan, E. Mohandas, *Applied Surface Science* 257 (2011) 9909– 9914
- [25] S.-W. Yeh, T.-Y. Hsieh, S.-W. Mao, D. Gan, P. Shen, *Mater. Chem. Phys.* 105 (2007) 127–135
- [26] G. Bakradze, "Initial oxidation of zirconium: oxide-film growth kinetics and mechanisms", Thèse de doctorat, Faculté de Chimie, Université de Stuttgart, Allemagne, November 2011
- [27] M.Halka, B. Nordstrom, *Periodic Table of the Elements Transition Metals*, Facts On File, Inc. An imprint of Infobase Publishing, New York, USA, 2010
- [28] G. Hunter, Jim Dickinson, Brett Herb, "Ron Graham Creation of Oxidized Zirconium Orthopaedic Implants, In *Titanium, Niobium, Zirconium, and Tantalum for Medical and Surgical Applications*", ASTM, West Conshohocken, USA, 2006

- [29] R. J. H. Clark, D. C. Bradley, P. Thornton, "The Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium in Comprehensive Inorganic Chemistry", Grande Bretagne, Pergamon Press, A. Wheaton and Co, Exeter, 1975.
- [30] N. Ozkucur, C. Wetzel, F. Hollstein, E. Richter, R. H. W. Funk, T. K. Monsees, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 89(1) (2009) 57-67
- [31] P. Barberis, « Propriétés du zirconium et du hafnium », *Technique de l'ingénieur*, 2009, m 4785.
- [32] F. Guillard, "Densification des carbures de silicium et de zirconium par un procédé innovant : le Spark Plasma Sintering", Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2006, 151p.
- [33] E. A. Brandes, G. B. Brook, "Smithells Metals Reference Book", Seventh Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, Great Britain, 1992.
- [34] W.S. Williams, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 17 (1999) 21-26
- [35] Y. Katoh, G. Vasudevamurthy, T. Nozawa, L. L. Snead, *Journal of Nuclear Materials* 441 (2013) 718–742
- [36] V. Craciun, J. Woo, D. Craciun, R.K. Singh, *Applied Surface Science* 252 (2006) 4615–4618
- [37] D. Sciti, S. Guicciardi, M. Nygren, *Scripta Materialia* 59 (2008) 638–641
- [38] A. Bacciochini, N. Glandut, P. Lefort, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 1507–1511
- [39] Q. N. Meng, M. Wen, F. Mao, N. Nedfors, U. Jansson, W. T. Zheng, *Surface and Coatings Technology* 232 (2013) 876–883
- [40] D. Craciun, G. Socol, N. Stefan, I. N. Mihailescu, G. Bourne, V. Craciun, *Surface and Coatings Technology* 203 (2009) 1055–1058
- [41] Y. Yang, C. A. Dickerson, H. Swoboda, B. Miller, T. R. Allen, *Journal of Nuclear Materials* 378 (2008) 341–348

- [42] F. Hollstein, D. Kitta, P. Louda, F. Pacal, J. Meinhardt, *Surface and Coatings Technology* 142-144 (2001) 1063
- [43] Les céramiques techniques, www.ceramdis.ch
- [44] M. W. Jr Chase, NIST-JANAF Thermochemical tables, Fourth Edition, *Journal of Physical and Chemical reference Data*, Monograph 9, 1998
- [45] S. S. Kumar, A. Sharma, G. M. Rao, S. Suwas, *Journal of Alloys and Compounds* 695 (2017) 1020–1028
- [46] D. Ferro, S.M. Barinov, J.V. Rau, A. Latini, R. Scandurra, B. Brunetti, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 4701– 4707
- [47] C. Martin, K.H. Miller, H. Makino, D. Craciun, D. Simeone, V. Craciun. *Journal of Nuclear Materials* 488 (2017) 16–21
- [48] V. Craciun, E.J. McCumiskey, M. Hanna, C.R. Taylor, *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013) 2223–2226
- [49] J. G. Kim, S. J. Park, J. Y. Park, D. J. Choi, *Ceramics International* 41 (2015) 211–216
- [50] G. W. Chinthaka Silva, A. A. Kercher, J. D. Hunn, R. C. Martin, G. E. Jellison, H. M. Meyer, *Journal of Solid State Chemistry* 194 (2012) 91–99
- [51] C.-S. Chen, C.-P. Liu, C.-Y.A. Tsao, *Thin Solid Films* 479 (2005) 130–136
- [52] L. Griboaldo, D. Arias, J. Abriata, *Journal of phase equilibria*, Vol. 15 (4) (1994) p.442
- [53] A. Rizzo, M. A. Signore, L. Mirengi, D. Dimaio, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1486–1493
- [54] D. Roman, J. Bernardi, C. L.G. de Amorim, F. S. de Souza, A. Spinelli, C. Giacomelli, C. A. Figueroa, I. J.R. Baumvol, R. L.O. Basso, *Materials Chemistry and Physics* 130 (2011) 147–153
- [55] N. Stojilovic E.T. Bender, R.D. Ramsier, *Progress in Surface Science* 78 (2005) 101–184
- [56] K. Ashok, B. Subramanian, P. Kuppusami, M. Jayachandran, *Cryst. Res. Technol.* 44 (5) (2009) 511–516

- [57] B. Subramanian, K. Ashok, C. Sanjeeviraja, P. Kuppusami, M. Jayachandran, International Symposium on “Vacuum Science and Technology” (IVS 2007), Journal of Physics: Conference Series 114 (2008) 012039
- [58] A. Singh, P. Kuppusami, S. Khan, C. Sudha, R. Thirumurugesan, R. Ramaseshan, R. Divaka, E. Mohandas, S. Dash, Applied Surface Science 280 (2013) 117– 123
- [59] M. M. Larijani, Sh. Norouzian, R. Afzalzadeh, P. Balashabadi, H. Dibaji; Surface and Coatings Technology 203 (2009) 2486–2489
- [60] H.B. Bhuvanewari V. Rajagopal Reddy, R. Chandramani, G. Mohan Rao, Applied Surface Science 230 (2004) 88–93
- [61] H. B. Bhuvanewari, I. Nithiya Priya, R. Chandramani, V. Rajagopal Reddy, G. Mohan Rao, Cryst. Res. Technol. 38 (12) (2003) 1047 – 1051
- [62] M. Matsuoka, S. Isotani, W. Sucasaire, N. Kuratani, K. Ogata, Surface and Coatings Technology, 202 (2008) 3129–3135
- [63] A. Fragiél, R. Machorro, J. Muñoz-Saldaña, J. Salinas, L. Costa, Applied Surface Science 254 (15) (2008) 4632–4637
- [64] L. Pichon, T. Girardeau, A. Straboni, F. Lignou, Ph. Guérin, J. Perrière, Applied Surface Science 150 (1999) 115–124
- [65] I.A. Khan, M. Hassan, R. Ahmad, A. Qayyum, G. Murtaza, M. Zakaullah, R.S. Rawat, Thin Solid Films 516 (2008) 8255–8263
- [66] P. Carvalho, L. Cunha, E. Alves, N. Martin, E. Le Bourhis, F. Vaz, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 195501
- [67] F. Vaz, P. Carvalho, L. Cunha, L. Rebouta, C. Moura, E. Alves, A.R. Ramos, A. Cavaleiro, Ph. Goudeau, J.P. Rivière, Thin Solid Films 469–470 (2004) 11–17
- [68] S. K. Rawal, A. K. Chawla, V. Chawla, R. Jayaganthan, R. Chandra, Thin Solid Films 520 (2011) 1589–1596
- [69] C. Giacomelli, C. A. Figueroa, I. J.R. Baumvol, R. L.O. Basso, Materials Chemistry and Physics 130 (2011) 147-153

- [70] D. Craciun, G. Socol, G. Dorcioman, D. Simeone, D. Gosset, S. Behdad, B. Boesl, V. Craciun, *Applied Surface Science* 336 (2015) 129–132
- [71] D.F. Arias, Y.C. Arango, A. Devia, *Applied Surface Science* 253 (2006) 1683–1690
- [72] L. Pichon, T. Girardeau, A. Straboni, F. Lignou, J. Perrière, J.M. Frigério, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 147 (1999) 378–382
- [73] J. Jin, K. B. Koa, H. S. Song, T. V. Cuong, C.-H. Hong, *Materials Letters* 125 (2014) 8-11
- [74] Y. -C. Chieh. W. -Z. Lo, F. -H. Lu, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 3336-3340
- [75] R. Lamni, "Propriétés physiques des couches minces de ZrN, Zr-Al-N et Zr-Cr-N déposées par pulvérisation magnétron réactive", Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, 2005, 111p.
- [76] C. -P. Liu, H. -G. Yang, *Thin Solid Films* 444 (2003) 111–119
- [77] M.M. Larijani, N. Tabrizi, Sh. Norouzian, A. Jafari, S. Lahouti, H. Haj Hosseini, N. Afshari, *Vacuum* 81 (2006) 550–555
- [78] P. Carvalho, F. Vaz, L. Rebouta, S. Carvalho, L. Cunha, Ph. Goudeau, J.P. Rivière, E. Alves, A. Cavaleiro, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 748–752
- [79] A. Portinha, V. Teixeira, *Vacuum* 82 (2008) 1517–1521
- [80] C. Anghel, "Studies of transport in oxides on Zr-based materials", Thèse de doctorat, Royal Institute of Technology, KTH, Stockholm, Sweden, 2004
- [81] Astm 04-4339
- [82] Astm 49-1642
- [83] Astm 20-0684
- [84] D. Grosso, "Nanoparticles of Scandium Oxide, Zirconium Oxide and Hafnium Oxide in Alcoholic Medium, used for High Index Optical Coatings at 351nm", Thèse de doctorat, Department of Chemistry, University of Surrey, Guilford, United Kingdom, 1998
- [85] R. J. Drese, M. Wuttig, *Journal of Applied Physics* 99 (2006) 123517

- [86] D. Hertz, J. P. Lebrun, H. Michel, 34ème Congrès du Traitement Thermique et de l'Ingénierie des Surfaces, Congrès A3TS – Bordeaux, France, 4, 5 et 6 octobre 2006.
- [87] M.Gantois, J. Dulcy, « Théories des traitements thermo-chimiques-nitruration-nitrocarburation, système binaire et ternaire fer-azote et fer-azote-carbone », Ed. Techniques de l'ingénieur, 2010, M 1224
- [88] Azom Materials, AZoNetwork UK Ltd., Manchester, UK,
<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6561>
- [89] La base de données sur les Matériaux, Total Materia, <http://www.totalmateria.com>
- [90] M. Durand-Charre, la microstructure des aciers et des fontes, genèse et interprétation, Ed. SIRPE, 2003, pp 400, P.298
- [91] Key to Metals AG Doldertal, 32 8032 Zürich, Suisse <http://www.keytometals.com/>
- [92] M. B. Hocheid, Métallurgie B1 cours, Collection de cours CNAM cours, 1991, P 127.
- [93] wikipedia, <http://fr.wikipedia.org/wiki/Acier>
- [94] eFunda, Inc. P.O. Box 64400, Sunnyvale, CA 94088
http://www.efunda.com/materials/alloys/carbon_steels/show_carbon.cfm?ID=AISI_1095&prop=all&Page_Title=AISI%201095
- [95] Mat web material property data
<http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=78737531a86f429898791b7c903dfb43&ckck=1>
- [96] R. Lévêque, traitement thermique dans la masse des aciers à outils, Techniques de l'ingénieur, M 1134, 2002.
- [97] J. Faerber, cours 2 ème année matériaux, Ecole de Chimie Polymères et Matériaux de Strasbourg, France, 2008.
- [98] wikipedia, http://fr.wikipedia.org/wiki/Pompe_%C3%A0_diffusion#mw-head
- [99] LANOS - Laboratory of Nonlinear Systems; EPFL, Suisse
http://lanoswww.epfl.ch/studinfo/courses/cours_supra/Cryo/default.html

- [100] D. Ghiglione, C. Leroux, C. Tournier, *Pratique des traitements thermochimiques*, Ed. Techniques de l'ingénieur, 1997, 194p.
- [101] A. Constant, G. Henry, *les principes de base du traitement thermique des aciers*, PYC-Edition, Paris, France, 1986, 279p.
- [102] M. Keddam, *Materials Science and Engineering A* 462 (2007) 169-173.
- [103] A. Sahudi, C. X. Li, T. Bell, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 4397-4405
- [104] X. Xiong, « *Elaboration et genèse des microstructures dans les aciers Fer-Azote* », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France, 2008, 187p.
- [105] H. Hidalgo, « *Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'aluminium dans une post-décharge micro-onde* », Thèse de doctorat, Limoges, France, 2003, 245p.
- [106] G. Sanchez Mathon, *Piezoelectric aluminium nitride thin films by PECVD*, Thèse de doctorat, Montevideo, Uruguay, 2009, 216p.
- [107] J. Miallet, « *Réalisation de traitements séquences de nitruration/nitrocarburation assistés par plasma sur substrats ferreux* », master recherche 2ème année, Procédés et Matériaux, Limoges, France, 2008, 27p.
- [108] F. Nualas, *réalisation de traitements de nitruration et de nitrocarburation assistés par plasma sur acier inoxydable*, master recherche 2ème année, Matériaux Céramique et Procédés, Limoges, France, 2009, 26p.
- [109] B. Guigues, « *Elaboration de capacités variables ferroélectriques à base de (Ba,Sr)TiO₃ pour applications radiofréquences*, Thèse de doctorat, École Centrale Paris, France, 2008, 194p.
- [110] J. Gautier, *Etude et élaboration de revêtements multicouches pour l'optique extrême UV dans la gamme spectrale 30-50 nm*, Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay, France, 2005, 232p.
- [111] J. Malherbe, P. Chapon, H. Martinez, S. Mazan, F. Niveau, O. F.X. Donard, *Spectra Analyse* 258 (2007) 20-25
- [112] H. Hocquaux, *Caractérisation des surfaces par SDL*, Techniques de l'ingénieur, M 1675, 1997.

- [113] Spectruma analytik GmbH, Fabrikzeile 21 Deutschland,
<https://www.spectruma.de/en/gdoes-theory.html>
- [114] Oliver W.C., Pharr G.M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Materials Research Society*, Vol.7 (6) (1992) 1564-1583
- [115] Oliver W.C., Pharr G.M., Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology, *Materials Research Society*, Vol.19 (1) (2004) 3-19
- [116] S. Bensaada, *Elaboration des métaux ferreux (fontes et aciers)*, Editions Universitaires Européennes, 2010, 196 p.
- [117] wikipedia, [http://fr.wikipedia.org/wiki/Perlite_\(acier\)](http://fr.wikipedia.org/wiki/Perlite_(acier))
- [118] wikipedia, <http://fr.wikipedia.org/wiki/Cémentite>
- [119] J. A. Monts des Oca-Valero, "Elaboration du carbure et du nitrure de titane par des procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation de la microstructure", Thèse de doctorat, Bordeaux, France, 2002, 166 p.
- [120] C. Kittel, "Introduction To Solid State Physics", Seventh edition, John Wiley and sons, Inc., New York, 673 p.
- [121] D. Basu, "Dictionary of material science and high energy physics", 2001, CRC Press LLC, Boca Raton, USA, 340 p.
- [122] L. Koutsokeras, Growth, "Structure and Electronic Properties of Ternary Transition Metal Nitrides Thin Films", Thèse de doctorat , Poitiers, France, 2006, 173 p.
- [123] D. Ferro, J.V. Rau, V. Rossi, Albertini, A. Generosi, R. Teghil, S.M. Barinov, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 1455–1461
- [124] M. Dollé, D. Gosset, C. Bogicevic, F. Karolak, D. Simeone, G. Baldinozzi, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 2061–2067

- [125] H. O. Pierson, "Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Properties, Characteristics, Processing and Applications", Noyes publications, New Jersey, USA, 1996, 340 p.
- [126] J. Tranchant, "Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron post-ionisés pour l'ingénierie de contraintes – cas du MoCr et de nano-canaux de carbone", Thèse de doctorat, Nantes, France, 2007, 239 p.
- [127] K. Benouareth, "Etude des Propriétés Structurales de Couches Minces de Composés Interstitiels à Base de Tantale", Mémoire de Magister, U.M. Constantine, Algérie, 2002, 102 p.
- [128] M. Kuhn, P.W. Gold, J. Loos, *Surface and Coatings Technology* 177–178 (2004) 469–476
- [129] E. Silva, M. Rebelo de Figueiredo, R. Franz, R. Escobar Galindo, C. Palacio, A. Espinosa, S. Calderon V, C. Mitterer, S. Carvalho, *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) 2134–2141
- [130] J. A. Rodriguez and P. Liu, *Physical Review B* 72 (2005) 075427
- [131] Y. S. Won, Y. S. Kim, V. G. Varanasi, O. Kryliouk, T. J. Anderson, C.T. Sirimann, L. McElwee-Whit, *Journal of Crystal Growth* 304 (2007) 324–332
- [132] R. Caruso, B.J. Gomez, O. de Sanctis, J. Feugeas, A. Diaz-Parralejo, F. Sanchez-Bajo, *Thin Solid Films* 468 (2004) 142–148
- [133] G. Murtaza, S.S. Hussain, N.U. Rehman, S. Naseer, M. Shafiq, M. Zakaullah, *Surface and Coatings Technology* 205 (2011) 3012–3019
- [134] K. Ozawa, T. Yoshii, T. Noda, K. Edamoto, S. Tanaka, *Surface Science* 511 (2002) 421–434
- [135] J. H. Schemel, "AST Manual on zirconium and hafnium", ASTM, Philadelphia, USA, 1977, 99 p, pp. 86
- [136] T. Nelis and J. Pallosi, *Applied Spectroscopy Reviews* 41 (2006) 227–258
- [137] M. Stueber, H. Holleck, H. Leiste, K. Seemann, S. Ulrich, C. Ziebert, *Journal of Alloys and Compounds* 483 (2009) 321–333
- [138] M. Stueber, U. Albers, H. Leiste, S. Ulrich, H. Holleck, P.B. Barna, A. Kovacs, P. Hovsepian, I. Gee, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 6162–6171

- [139] S. T. Oyama, "The chemistry of transition metal carbides and nitrides", Blackie A and P, First edition, London, UK, 1996, 535 p.
- [140] S. Dagdag, "Matériaux et revêtements céramiques multifonctionnels par PECVD et SPS pour l'intégration de puissance haute température- haute tension", Thèse de doctorat, Toulouse, France, 2008, 181 p.
- [141] A. Douard, "Dépôt de carbures, nitrures et multicouches nanostructurées à base de chrome sous pression atmosphérique DLI-MOCVD : Nouveaux procédés et potentialités de ces revêtements métallurgiques", Thèse de doctorat, Toulouse, France, 2006, 243 p.
- [142] J. Popescu, "Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par MOCVD : Microstructure et biocompatibilité", Thèse de doctorat, Toulouse, France, 2005, 217 p.
- [143] D. Pilloud, A.S. Dehlinger, J.F. Pierson, A. Roman, L. Pichon, *Surface and Coatings Technology* 174 –175 (2003) 338–344
- [144] W.-J. Chou, G.-P. Yu, J.-H. Huang, *Thin Solid Films* 405 (2002) 162–169.
- [145] P.B. Barna, M. Adamik, *Thin Solid Films* 317 1998 27–33
- [146] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens, *Progress in Materials Science* 51 (2006) 1032–1114
- [147] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 1229–1249
- [148] C. Nouveau, "Etude de revêtements durs (Cr_xN_y) obtenus par méthodes PVD: réalisation et caractérisations. Applications à l'usinage de bois", Thèse de doctorat, ENSAM de Cluny, France, 2001
- [149] B. Tlili, "Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés", Thèse de doctorat, ENSAM de Cluny, 2010, 143 p.
- [150] M. Gendre, A. Maître, G. Trolliard, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 2377–2385
- [151] Y. Benlatreche, "Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium Density Fiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN,

CrVN) et modification de l'arête de coupe", Thèse de doctorat, ENSAM de Cluny, France, 2011, 163 p.

[152] D. Ferro, R. Teghil, S.M. Barinov, L. D'Alessio, G. De Maria, *Materials Chemistry and Physics* 87 (2004) 233–236

[153] J. E. Krzanowski, J. Wormwood, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 2942–2952

[154] C. Mitterer, P.H. Mayrhofer, J. Musil, *Vacuum* 71 (2003) 279–284

[155] M. Morstein, P.R. Willmoth, H. Spillmann, M. Döbeli, *Appl. Phys. A* 75 (2002) 647–654

[156] H. Conrad and J. Narayan, *Scripta mater.* 42 (2000) 1025–1030

[157] Y. Benarioua, J. Lesage, E. Bemporad, D. Chicot, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 5447–5454

[158] A. J. Woo, G. Bourne, V. Craciun, D. Craciun, R. K. Singh, *Journal Of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 8 (1) (2006) 20 – 23

[159] L. D'Alessio, A. Santagata, R. Teghil, M. Zaccagnino, I. Zaccardo, V. Marotta, D. Ferro, G. De Maria, *Applied Surface Science* 168 (2000) 284–287

[160] L. E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press, New York, USA, 1971, 279 p.

[161] M. M. Larijani, M. B. Zanzanbar, M. Alijannejad, A. Majdabadi, *Iranian Physical Journal* 2-3 (2008) 18-21

[162] Y.-G. Jung, B. R. Lawn, M. Martyniuk, H. Huang, *J. Mater. Res.* Vol. 19 (10) (2004) 3076-3080

[163] G. De Maria, D. Ferro, L. D'Alessio, R. Teghil, S. M. Barinov, *Journal of Materials Science* 36 (2001) 929–935

[164] T. Mae, M. Nose, M. Zhou, T. Nagae, K. Shimamura, *Surface and Coatings Technology* 142-144 (2001) 954-958

[165] J. J. Araiza and O. Sanchez, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 115-422

- [166] J.-L. Ruan, D.-F. Lii, H.-H. Lu, J.S. Chen, J.-L. Huang, *Journal of Alloys and Compounds* 478 (2009) 671–675
- [167] L. Cunha, F. Vaz, C. Moura, L. Rebouta, P. Carvalho, E. Alves, A. Cavaleiro, Ph. Goudeau, J.P. Rivière, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 2917–2922
- [168] M.A. Signore, A. Rizzo, L. Mirengi, M.A. Tagliente, A. Cappello, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6798 – 6804
- [169] Y. Wang, F. Cao, M.-l. Zhang, Y.-T. Liu, *Thin Solid Films* 519 (10) (2011) 3407-3410
- [170] G. I. Cubillos, J. J. Olaya, M. Bethencourt, G. Antorrena, K. El Amrani, *Materials Chemistry and Physics* 141 (2013) 42-51
- [171] S.K. Rawal, A. K. Chawla, R. Jayaganthan, R. Chandra, *Materials Science and Engineering B* 181 (2014) 16– 23
- [172] J.-H. Huang, T.-H. Wu, G.-P. Yu, *Surface and Coatings Technology* 203 (2009) 3491–3500
- [173] M.-H. Chan, P.-L. Wu, T.-S. Lu, *Thin Solid Films* 518 (2010) 7300–7303
- [174] M. Steinbrück, *Journal of Nuclear Materials* 447 (2014) 46–55
- [175] J.-H. Huang, Z.-E. Tsai, G.-P. Yu, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 4992–5000
- [176] S. J. Clarke, C. W. Michie, M. J. Rosseinsky, *Journal of Solid State Chemistry* 146 (1999) 399-405
- [177] J.A. Berríos-Ortiz J.G. La Barbera-Sosa, D.G. Teer, E.S. Puchi-Cabrera, *Surface and Coatings Technology* 179 (2004) 145–157
- [178] P. Klumdong, A. Buranawong, S. Chaiyakun, P. Limsuwan, *Procedia Engineering* 32 (2012) 916 – 921
- [179] J. Riha, P. Sutta, A. Vincze, R. Medlin, *Vacuum* 86 (2012) 785-788
- [180] D. Pilloud, J.F. Pierson, A. Cavaleiro, M. C. Marco de Lucas, *Thin Solid Films* 492 (2005) 180– 186

- [181] Y.-L. Liu, J.-H. Huang, J.-J. Kai, F.-Ro. Chen, *Materials Chemistry and Physics* 116 (2009) 503–506
- [182] T. Kurniawan, Y. H. Wong, K.Y. Cheong, J.H. Moon, W. Bahng, K. Abdul-Razak, Z. Lockman, H. J. Kim, N.-K. Kim, *Materials Science in Semiconductor Processing* 14 (2011) 13–17
- [183] H.-M. Tung, J.-H. Huang, D.-G. Tsai, C.-F. Ai, Ge-Ping Yu, *Materials Science and Engineering A* 500 (2009) 104–108
- [184] A. Rizzo M.A. Signore, D. Valerini, D. Altamura, A. Cappello, L. Tapfer, *Surface and Coatings Technology* 206 (2012) 2711–2718
- [185] H. Jiménez, E. Restrepo, A. Devia, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 1594–1601
- [186] D. Chicot, Y. Benarioua, J. Lesage, *Thin Solid Films* 359 (2000) 228-235
- [187] E.W. Niu, L. Li, G.H. Lv, H. Chen, W.R. Feng, S.H. Fan, S.Z. Yang, X.Z. Yang, *Materials Science and Engineering A* 460–461 (2007) 135–139
- [188] A. Singh, N. Kumar, P. Kuppusami, T.N. Prasanthi, P. Chandramohan, S. Dash, M.P. Srinivasan, E. Mohandas, A.K. Tyagi, *Wear*, 280–281 (2012) 22– 27
- [189] R. S. Rawat, P. Arun, A.G. Vedeshwar, P. Lee, S. Lee, *J. Appl. Phys.* 95 (12) (2004) 7725-7730
- [190] Z. Zhiguo, L. Tianwei, X. Jun, De. Xinlu, D. Chuang, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 4918– 4922
- [191] H.M. Benia, M. Guemmaz, G. Schmerber, A. Mosser, J.C. Parlebas, *Applied Surface Science* 211 (2003) 146–155
- [192] Z. Min, H. Xiao-gang, Y. Xiao-xu, X. Fei-fei, K. Kwang-Ho, S. Zhi-gang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22 (2012) 115-119
- [193] A.H. Sari, V.M. Astashynski, E.A. Kostyukevich, V.V. Uglov, N.N. Cherenda, *Vacuum* 115 (2015) 39-45
- [194] T. Goto, H. Ishigaki, Y. Ito, *Materials Science and Engineering A* 371 (2004) 353–358

- [195] J. G. Han, J. S. Lee, W. Kim, D. S. Sun, K. H. Chung, *Surface and Coatings Technology* 97 (1997) 492–498
- [196] A. Straboni, L. Pichon, T. Girardeau, *Surface and Coatings Technology* 125 (2000) 100–105
- [197] J. Pelleg, A. Bibi, M. Sinder, *Physica B* 393 (2007) 292–297
- [198] A. Momozawa, S. Taubert, S. Nomura, K. Komurasaki, Y. Arakawa, *Vacuum* 85 (2010) 591–595
- [199] A. Fragiél, M. H. Stai, J. Muñoz-Saldaña, E. S. Puchi-Cabrera, C. Cortes-Escobedo, L. Cota, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 3653–3660
- [200] F. Tessier, A. Navrotsky, R. Niewa, A. Leineweber, H. Jacobs, S. Kikkawa, M. Takahashi, F. Kanamaru, F. J. Di Salvo, *Solid State Sciences* 2 (2000) 457–462
- [201] B. Hallstedt, D. Djurovic, J. Von Appen, R. Dronskowski, A. Dick, F. Körmann, T. Hickel, J. Neugebauer, *Calphad*, Volume 34, Issue 1, March 2010, Pages 129–133
- [202] C. Moura, P. Carvalho, F. Vaz, L. Cunha, E. Alves, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1132–1137
- [203] A. Massinon, J.A. Odriozola, Ph. Bastians, R. Conanec, R. Marchand, Y. Laurent, P. Grange, *Applied Catalysis A* 137 (1996) 9.
- [204] Y. Hashimoto, *Electric refractory materials*, CRC Press, 769P, First Edition, 2000
- [205] G.M. Hood, *Journal of Nuclear Materials* 159 (1988) 149–175
- [206] D. L. Vogel and G. D. Rieck, *Acta Metallurgica*, Vol. 19 (1971) 233–245
- [207] N. L. Peterson, *Diffusion in Refractory Metals*, Research Corporation, California, USA, 1960.
- [208] L. Marot, *Thèse de doctorat*, Université de Poitier, France, 2011
- [209] H. Yanagisawa, S. Shinkai, K. Sasaki, J. Sakurai, Y. Abe, A. Sakai, S. Zaima, *Journal of Crystal Growth* 297 (2006) 80–86

- [210] A. Zairi, *Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : Propriétés mécaniques et tribologiques*, thèse de doctorat, ENSAM de Cluny, France, 2013.
- [211] M. Nose, M. Zhou, E. Honbo, M. Yokota, S. Saji, *Surface and Coatings Technology* 142-144 (2001) 211-217
- [212] S. Miyagawa, M. Ikeyama, K. Saitoh, S. Nakao, H. Niwa, S. Tanemura and Y. Miyagawa, *Surface and Coatings Technology* 66 (1994) 245-249
- [213] M.M. Larijani, E. Hasani, S. Safa, *Applied Surface Science* 290 (2014) 490–494
- [214] G. Abadias, L.E. Koutsokeras, Ph. Guerin, P. Patsalas, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1532–1537
- [215] S. Deniel, *Elaboration et caractérisation de céramiques texturées de mullite à partir de phyllosilicates*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, 2010, 204 p.
- [216] B. Abdallah, M. Nadda, M. A-Kharroub, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 298 (2013) 55–60
- [217] J.-H. Huang, C.-Y. Hsu, S.-S. Chen, G.-P. Yu, *Materials Chemistry and Physics* 77 (2002) 14–21
- [218] K.A. Gruss, T. Zheleva, R.F. Davis, T.R. Watkins, *Surface and Coatings Technology* 107 (1998) 115–124
- [219] E. Torok, A.J. Perry, L. Chollet, W.D. Sproul, *Thin Solid Films* 153 (1987) 37
- [220] C.-S. Chen, C.-P Liu, C.-Y.A. Tsao, H.-G. Yang, *Scripta Materialia* 51 (2004) 715–719



Study of the interaction between a zirconium thin film and an EN C100 steel substrate: Temperature effect



Karim Benouareth^{a,b,*}, Pascal Tristant^b, Cédric Jaoul^b, Christophe Le Niniven^b, Corinne Nouveau^c, Christelle Dublanche-Tixier^b, Abderrahmane Bouabellou^a

^a Laboratoire Couches Minces et Interfaces, Université de Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria

^b Université de Limoges, CNRS, SPCTS, UMR 7315, 87000 Limoges, France

^c Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés, LaBoMAP, Campus Arts et Métiers ParisTech de Cluny, Rue Porte de Paris, 71250 Cluny, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 March 2015

Received in revised form

3 November 2015

Accepted 4 November 2015

Available online 7 November 2015

Keywords:

Zirconium carbide

Sputtering

Heat treatment

Diffusion

Hardness

ABSTRACT

Zirconium thin films were grown on high carbon steel substrates EN C100 (1%wt. of carbon) by RF magnetron sputtering. In order to study the diffusivity of the film/substrate system as a function of the temperature, 1 h vacuum annealing was carried out for different temperatures between 600 °C and 1100 °C. The films were then analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES) and nanoindentation.

The obtained results showed a progressive transformation of zirconium film to zirconium carbide. Carbon atoms diffusion from substrate toward the film induced this transformation. The sample annealed at 900 °C exhibited the best mechanical properties ($H = 17$ GPa and $E = 220$ GPa). Samples treated at higher temperature were affected by oxidation and high microporosity. Even if the conversion is incomplete, annealing significantly promotes adhesion of the film on the substrate.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In many industrial applications the properties of bulk metallic materials like steel are not sufficient to withstand aggressive environment or severe mechanical solicitations. It is possible to increase the corrosion resistance or wear resistance by modifying the surface of the steel. One of the most widespread options is to coat the surface with a film of another material. The bulk substrate provides the structural properties whereas the film brings the surface properties. A thin film with a thickness of few micrometers is often sufficient to increase the durability of the system. However, a good adhesion of the coating to the substrate is essential for a successful application [1]. Hard coatings can have a poor film quality due to porous microstructure and weak adhesion [2]. Also, adhesion problems related to the different thermal expansion coefficients of the coating and substrate material were also observed [3]. Many researches were done to obtain hard coatings with high adhesion by using controlled arc plasma deposition [4], plasma

focus device [5], through deposition by combined magnetron deposition and ion implantation [6] or by thermo-reactive diffusion deposition (TRD) [7].

In the (TRD) process, hard coating result from the reaction between the deposited material and one element of the substrate that diffuses to the surface at the same time. The processing technique presented in this work consists in separating the deposition step and the diffusion step. This is not a viable solution industrially and will never become an alternative for the real TRD treatment. However, it may shed a light on the diffusion step as well as on the determination of microstructure evolution during the hard coating formation.

The present work is dedicated to the formation of a zirconium carbide hard coating with good adhesion by the conversion of a zirconium film deposited on high carbon steel. This transformation is likely to occur due to carbon diffusion from the substrate into the film through a post-deposition annealing of the coating/substrate system at different temperatures (600 °C–1100 °C). The zirconium carbide was chosen because of its good properties (thermal, chemical, optoelectronic), excellent corrosion and wear resistances, which makes it widely employed in industry [8–10].

* Corresponding author. Laboratoire Couches Minces et Interfaces, Université de Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria.

E-mail address: kariarth@yahoo.fr (K. Benouareth).

2. Experimental

2.1. Films preparation

Pure Zr thin films of 3.5 μm thickness were deposited by RF magnetron sputtering. The distance between the target and the substrate holder was fixed at 100 mm. The base vacuum of the chamber was kept at 10^{-5} Pa. During deposition, the Argon (99.99% purity) working pressure was fixed at 0.3 Pa and the substrate temperature was fixed at 200 °C. The deposition duration was 250 min, the RF power was 400 W leading to a self-bias of -900 V.

High carbon steel (EN C100 or AISI 1095), containing 1 wt.% of carbon, in the spheroidized state was chosen as the substrate material. The disk shape substrates, of 30 mm in diameter and 4 mm in thickness, were polished to obtain an average roughness (Ra) close to 20 nm. Substrates were then ultrasonically cleaned for 10 min in ethanol, followed by 10 min in acetone. Prior to deposition, the surface of the substrate was biased to -900 V at a pressure of 1 Pa, to be etched 10 min by Ar^+ bombardment.

2.2. Post-deposition treatment

Zr/C100 specimens were vacuum annealed for 1 h at temperatures ranging from 600 to 1100 °C in a tubular furnace. The pressure of 10^{-2} Pa was ensured by a diffusion pump. Heating rate was 10 °C/min, while the cooling rate was 20 °C/min.

2.3. Characterization and analysis

The structure and phase composition of the coatings were assessed by X-ray diffraction (XRD) using a conventional Siemens D5000 diffractometer with Cu K α radiation operating in the Bragg–Brentano configuration. Measurements were performed at room temperature after thermal treatments. Surface and cross section morphology were examined with a Scanning Electron Microscope (SEM). To investigate the phenomena occurring at the film/substrate interface, Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES) experiments were performed using a Horiba Jobin Yvon RF GD Profiler to qualitatively detect the depth distribution of Zr, C, O and Fe elements. Hardness and elastic modulus were determined by load–displacement data obtained using a XP nanoindenter model MTS Systems equipped with Berkovich tip, by means of 40 indents per sample for the surface nanohardness. The depth nanohardness measurements were performed on specimen's cross-sections going from the film surface to the substrate. The nanohardness value for each depth positions (spaced by 0.7 μm) is obtained by averaging four indents.

3. Results and discussion

3.1. Morphology

The Zr/C100 pristine sample surface shows a reflecting metallic gray appearance while samples treated at high temperatures have a dull blackish brown aspect. The surface of the deposited film has a smooth uniform morphology, Fig. 1-a, with a microstructure characterized by fine grains in nano-domes form, with diameters of a few tens of nanometers, but polishing scratches are still visible. This morphology is characteristic of a growth developed by agglomeration of atoms. The cross section observation of the same sample, Fig. 2-a, shows the existence of a columnar structure; where the grains are fibrous with dense grain boundaries which is typical to the zone T according to Thornton's model. This morphology is observed for films deposited by PVD under high energy conditions characterized by limited mobility conditions [11,12]. The deposited

film suffers from a poor adherence due to the low deposition temperature. This is highlighted in Fig. 2-a where the film is detached from the substrate after the cross section preparation.

After annealing at moderate temperatures, 600–800 °C, the film surface appears smoother with denser microstructure (not shown in this paper). The heat treatment leads to the growth and coalescence of grains, and the annihilation or the displacement to the grain boundaries of the structural defects (voids, gaps). The film adheres perfectly to the substrate due to diffusion that increases the film adhesion to substrate. All these observations reflect a better crystallinity of the film after annealing.

At higher temperatures, Fig. 1-c, the surface morphology becomes rough and porous with nodular bigger grains. The film surface is more homogeneous by the disappearance of polishing scratches observed for lower annealing temperature. Although the grain size increases after annealing, the grains are formed of clusters composed of small crystallites, specifically for annealing at 1100 °C (greatest magnification of the Fig. 1-b and 1-c).

At 900 °C, from the SEM cross-sectional images, a different (darker) contrast zone of 580 nm thick appears in the film close to the interface (film/substrate), especially using backscattered electrons mode (Zone 1, Fig. 2-b). The other part of the film presents a bright contrast (Zone 2, Fig. 2-b) which is comparable with lower annealing temperature. Another area with the same (darker) contrast appears near the film surface for the samples annealed at 1000 °C and 1100 °C (Zone 3, Fig. 2-c). The film surface then appears very rough and very porous (Zone 3, Fig. 2-c). These two zones increase in thickness when the annealing temperature increases (Table 1). Between the two peripherals dark zones, the film middle zone appears bright with a decreasing width by rising annealing temperature. These observations will be discussed later.

During annealing, there are phase transformations that occur in both substrate and coating. For the film, when the temperature reaches 863 °C, the structure of zirconium changes from hexagonal Zr- α to body-centered cubic Zr- β . By annealing the substrate which is an hypereutectoid steel (content of carbon is upper to 0.77 wt.%), when the temperature rises just above the eutectoid (727 °C), the ferrite transforms to austenite by the diffusion of carbon from cementite grains. If the temperature continues to rise, the austenite may dissolve more carbon until a temperature slightly higher than 800 °C, where all the ferrite and cementite are transformed in austenite. During cooling, the reverse transformation occurs; the austenite transforms to cementite and pearlite.

It is important to note that the samples do not show any cracks on the surface or in the thickness after annealing for the different temperatures studied. These cracks, usually observed after annealing and cooling of the whole coating/substrate, are related to the mismatch of the heat expansion coefficients between the materials and the volume expansion due to phase transformation. In our case, the creation of an inter-facial connection zone between the coating and the substrate absorbs the mismatch. This is also connected to the film low grain size and the high concentration of grain boundaries that allows to relax the stress and to prevent cracks propagation to some extent.

3.2. Qualitative analysis by glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES)

The GDOES of unannealed Zr/C100 sample analysis, Fig. 3-a, shows that the raw film does not contain carbon. It is clear that signals of both oxygen and carbon are slightly higher at film surface, this comes from the inevitable contamination by atmospheric impurities before performing the analysis.

After annealing at 600 °C, on the carbon signal (not shown here), a small hump develops at the interface coating/substrate (in the

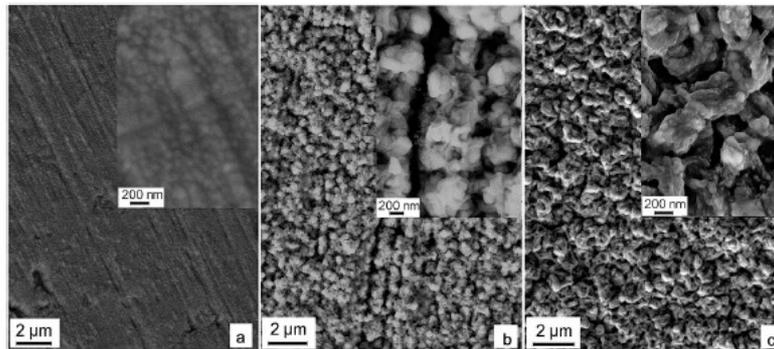


Fig. 1. SEM images of Zirconium films surfaces, in SE mode: (a) untreated, (b) annealed at 900 °C and (c) annealed at 1100 °C. Insets show the high-resolution SEM images of the same samples.

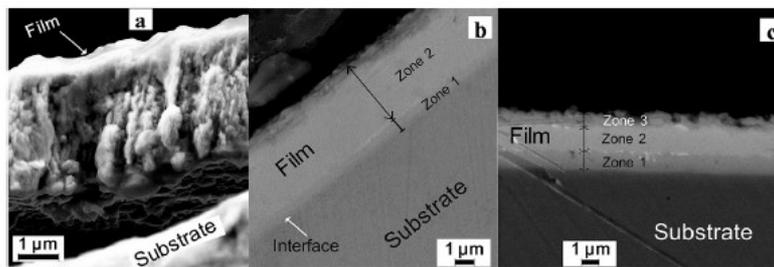


Fig. 2. SEM images of Zr/C100 samples cross-sections: (a) untreated (SE mode), (b) annealed at 900 °C (BSE mode) and (c) annealed at 1100 °C (BSE mode).

film side). By rising the annealing temperature, the film carbon signal gains in intensity and depth in this region (Zone 1, Fig. 3-b), but it also increases in the middle region (Zone 2), and reaches progressively, at higher temperatures, the surface region (Zone 3, Figs. 3-c), confirming the diffusion of carbon atoms from substrate to the Zr film. At the same time, the intensity of zirconium signal decreases when annealing temperature increases. This suggests that Zr reacts with the carbon to form the carbide. The interfacial zone is close to carbon atoms source (i.e. substrate) and explains why this region (Zone 1) receives always the greatest amount of carbon atoms. Another factor that could promote the carbon diffusion is the film microstructure composed of nanometric fibrous grains with grain boundaries elongated perpendicularly to film surface.

For high annealing temperature, the film uppermost surface is subject to light contamination by oxygen and carbon, which is pointed out by the increase of their signals in this region, (Zone 3, Fig. 3-b). However, it is clear that the contamination with carbon is more important in the uppermost surface at 1000 °C and especially 1100 °C, while the oxygen contamination progress in the film thickness and reaches gradually the middle of the film (Zone 2,

Fig. 3-c). It seems that this is due to the faster diffusivity of oxygen in zirconium than carbon. The reacting oxygen probably comes from the inevitable outgassing of the walls of the vacuum system for high annealing temperatures, which provides oxygen molecules in the vacuum chamber atmosphere. The carbon in this later zone cannot be due to the carbon diffusion from the substrate, as the carbon atoms cannot cross the middle zone and diffuse directly to the surface. The source of carbon contamination may be due to the backstreaming of the oil from the diffusion pump that could decompose on the surface at high temperature.

The superimposition of these results with those of SEM observations shows that the first darker contrast region (Zone 1, Fig. 3-b and Fig. 3-c) is due to the diffusion of carbon, while the second darker contrast region (Zone 3, Fig. 3-c) is the imprint of the contamination by oxygen and carbon. The bright contrast region in the middle (Zone 2, Fig. 3-c) contains less interstitial elements (i.e. carbon and oxygen) than the two first regions.

3.3. XRD analysis

X-ray diffraction patterns of Zr/C100 samples as deposited and annealed at temperatures ranging from 600 to 1100 °C are presented in Fig. 4. For the pristine sample, only the hexagonal zirconium alpha phase is detected, with an additional peak attributed to the substrate (ferrite). The diffraction peaks are wide, which is associated with a small crystallites size (grain fineness), and large microstrain due to the presence of structural defects. Moreover, the peaks present an asymmetrical shape that can be caused by stress or by the anisotropic shape of the crystallites [13].

The zirconium X-rays diffraction pattern becomes narrower and more intense after annealing at 600 °C. This is explained by the

Table 1
Thickness variations of different zones of zirconium film as a function of annealing temperature.

Temperature (°C)	600	900	1000	1100
Thickness of film (nm)	3071	4140	3370	3480
Thickness of film inter-facial zone (nm)	–	580	870	1200
Thickness of film superficial zone (nm)	–	–	740	880
Thickness of film middle zone (nm)	–	–	1760	1400

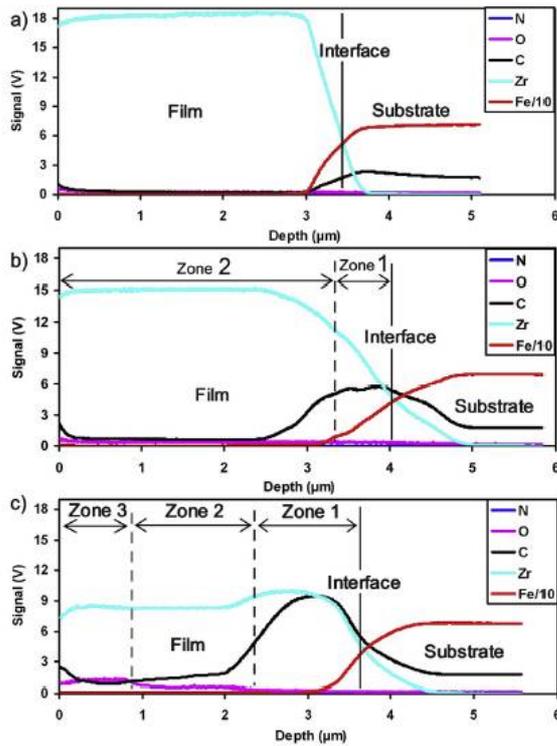


Fig. 3. GDOES spectra of Zr/C100 samples as a function of annealing temperature: (a) untreated, (b) annealed at 900 °C and (c) annealed at 1100 °C.

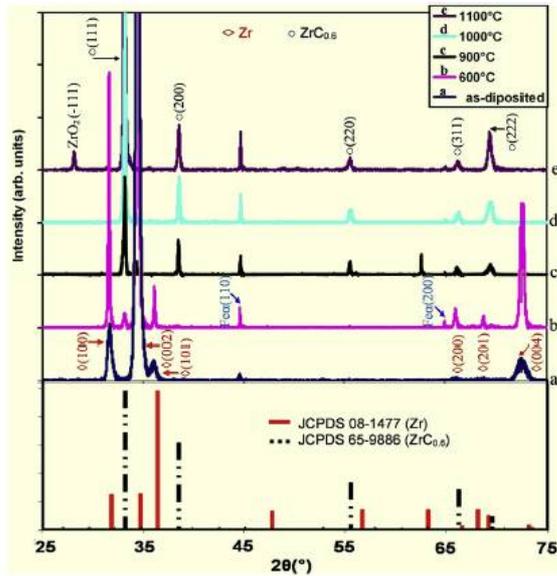


Fig. 4. XRD patterns of pristine Zirconium film (a), and vacuum treated at various temperatures, (b to e).

increase in the crystallites size and an improvement in the film crystallinity and density: a stress relaxation in the film, and a partial removal of structural defects. From 700 °C (not shown here), the zirconium peaks intensities begin to decrease and disappear completely at 1100 °C.

At 600 °C, in addition to the peak of zirconium and substrate, a new small peak appears, identified as the (111) plane of the FCC substoichiometric $ZrC_{0.6}$ zirconium carbide phase, which confirms the reaction between Zr and C. Two phases: zirconium carbide and zirconium coexist between 600 and 1000 °C. Though the zirconium carbide phase is the minor phase at low temperature annealing, by raising temperature, it becomes the predominant phase at 900 °C and remains the only crystallized phase at 1100 °C. As the diffusion is thermally activated, a greater amount of carbon atoms migrates from the substrate to the film, which leads to the observed increase of the zirconium carbide peaks intensities. This reflects a gradual transformation of the zirconium film to zirconium carbide. This is in good agreement with other works, where coatings of transition metal carbides have been successfully obtained from transition metals thin films deposited on high carbon steel [14,15].

Typically, it is known that transition metals are highly reactive; they are not stable in chemical environments containing light elements. Since the zirconium carbide is an interstitial compound, the inclusion of carbon in zirconium lattice is produced by its incorporation into interstitial sites of the lattice. It has a much smaller radius compared to the zirconium atom and this is manifested by increased stability and moderate chemical reactivity of the system [16].

By rising the annealing temperature, the (111) carbide diffraction peak shifts to lower diffraction angles as presented in Fig. 5. This is due to the cell expansion with the incorporation of carbon atoms in the zirconium lattice. At 900 °C, the carbide (111) peak position is between the theoretical position of $ZrC_{0.6}$ ($2\theta = 33.186^\circ$, according to JCPDS card No. 65-9886) and that of the stoichiometric ZrC ($2\theta = 33.040^\circ$, according to JCPDS card No. 35-0784). The (111) peaks of the two phases are very close leading to their overlap indicating that a mixture of $ZrC_{0.6}$ and ZrC phases coexists at high annealing temperature. The same conclusion has been reported by E. Grigore et al. [17]. The total volume of substoichiometric carbide grains in the film is more important than that of stoichiometric carbides, since the position of the (111) diffraction peak is always closer to the substoichiometric phase.

At 1100 °C, low intensity diffraction peaks are detected at low angles and are attributed to the zirconium oxide ZrO_2 monoclinic phase according to JCPDS card No. 04-4339, with the main peak at the angle 28.2° as the (-111) plane. The monoclinic phase is the stable zirconium oxide phase at room temperature up to 1170 °C. Zirconium substoichiometric carbide is certainly subjected to oxidation, which can be deduced from the heats of formation of ZrC

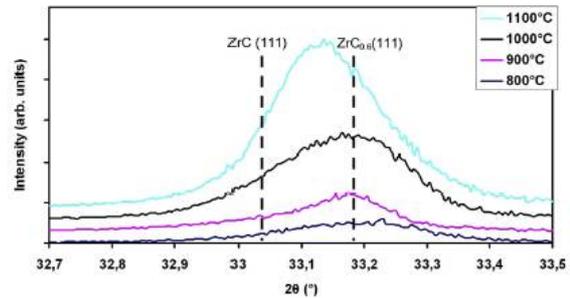


Fig. 5. XRD patterns representing the shifts of (111) peak of carbide phase by rising annealing temperature.

($-202.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) and ZrO_2 ($-1101.3 \text{ kJ mol}^{-1}$). In the literature, the presence of zirconium oxide is still observed in zirconium films deposited by PVD whatever the vacuum used during the deposition process [9,16,18,19], and after vacuum annealing of bulk zirconium [20].

It is difficult to detect oxycarbide phase formation by XRD because both ZrCO and ZrC have the same FCC structures with negligible difference in their lattice parameters [21]. In our case, the formation of ZrCO phase is favored by the vacant octahedral sites in $\text{ZrC}_{0.6}$ cell, which accommodate the oxygen atoms. Researchers have noted that oxygen could dissolve in ZrC , leading to oxycarbide formation where carbon and oxygen atoms occupy randomly the interstitial sites [21–24]. A recent study showed that oxygen atoms are either incorporated in the ZrC lattice or in an amorphous phase at the grains boundaries [22].

By superimposing XRD results with SEM and GDOES results, we can conclude that the zone 1 (dark contrast) at the interface is due to carbon diffusion, since this zone appears for the region where the intensity of GDOES carbon signal becomes important in accordance with the predominance of the carbide phase detected at 900°C . The other different contrast region (Zone 3) on the surface is caused by oxygen diffusion from the surface. The apparition of this zone is simultaneous to the apparition of ZrO_2 peaks at high annealing temperatures (Fig. 4) together with the high contamination by oxygen observed by GDOES in the Zone 3 (Fig. 3-c) where the oxygen signal is more important than the carbon one. Since an area with light elements appears darker than the heavier ones, the middle film (bright zone) contains less light interstitial elements than external zones, in good agreement with GDOES analysis. As unreacted zirconium was not obviously present in the XRD patterns at high temperature annealing, we can speculate that the film middle zone is composed of $\text{ZrC}_{0.6}$ and ZrC_xO_y .

The zirconium film was not completely converted to stoichiometric zirconium carbide, as the carbon signal is not uniform in the film (GDOES results). This can be explained by the deficiency of the diffusing flux of the carbon from the substrate to fill all the octahedral sites in the zirconium lattice, and by the oxygen contamination at higher temperatures, which could hinder the diffusion of carbon. An annealing treatment at 900°C for a longer time would be necessary to convert the zirconium film into zirconium carbide completely and to avoid the oxide phase formation.

3.4. Mechanical properties

3.4.1. Surface mechanical properties

The surface hardness of untreated zirconium film is about 7 GPa, Fig. 6. Recently, hardness values between 6.4 and 10.5 GPa have been reported for Zirconium films grown on Si(111) substrates by

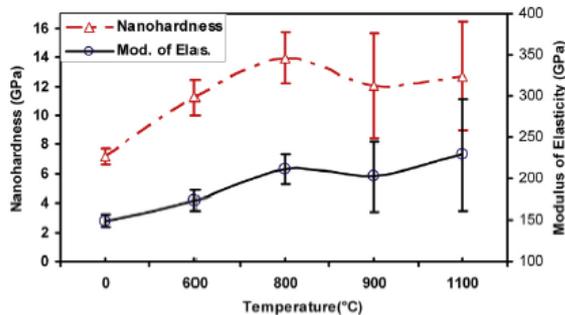


Fig. 6. Variation of films surfaces mechanical properties according to annealing temperature.

pulsed magnetron sputtering, at 500°C and 300°C , respectively [25]. This is in good agreement with our result.

From 600 to 800°C , hardness increases with increasing annealing temperature. At 600°C , the XRD results do not indicate a significant formation of carbide in the film. This increase in hardness could be ascribed to the improvement of film microstructure after annealing, due to the reduction of structural defects, thus increasing the film compactness. The hardening observed at 800°C is caused by the formation of $\text{ZrC}_{0.6}$ grains in the film.

From 900 to 1100°C , despite the detection of stoichiometric carbide, the hardness drops a little. This can be attributed to the sample's high microporosity (revealed by SEM) and the high roughness ($R_a \sim 80 \text{ nm}$), thus disturbing the measurement and compromising the accuracy. This also, can be attributed to oxidation. It is known that zirconium oxide hardness is lower than the carbide one [26,27]. Therefore, zirconium oxide formation in zirconium carbide leads to a reduction in the overall hardness [16,22].

The modulus of elasticity is a measure of material stiffness, it is about 140 GPa for the surface of the unannealed sample, and this value is above the Young's modulus value of 98 GPa for bulk zirconium [28]. The variation of Young's modulus according to the annealing temperature follows exactly the same trend as the hardness, reaching 230 GPa at 1100°C .

3.4.2. Depth mechanical properties

The depth mechanical properties of the sample annealed at 900°C are shown in Fig. 7. The hardness values vary between 17 GPa at the film interface and surface, and 13 GPa in the middle. The replacement of Zr-Zr bonds by stiffer Zr-C and Zr-O bonds as a consequence of the carbide and oxide or even oxycarbide grains formation, caused the film hardening. This proves that the film middle zone contains less interstitial elements than peripheral zones but the formation of a second phase (carbide) adjacent to the parent phase (Zirconium) hinders dislocation motion and also leads to the increase in hardness [29].

Furthermore, the maximum measured hardness (17 GPa) is low compared to the values reported in the literature for ZrC films deposited by different PVD methods, which are ranging between 26 and 36 GPa [10,30,31]. This can be explained by the fact that the carbide phase that is formed in the present samples is mainly a substoichiometric phase ($\text{ZrC}_{0.6}$). It is known that hardness is a function of carbon to metal ratio and that it increases rapidly as it approaches the stoichiometric phase [32,33]. On the other hand, this lower value can also be related to film contamination with oxygen (formation of oxide and oxycarbide phase).

The elasticity modulus values vary between 180 and 230 GPa. These values are smaller than values reported by several authors for zirconium carbide films, which vary between 325 and 450 GPa [10,30,28]. This is related to fewer Zr-C bonds in $\text{ZrC}_{0.6}$ cell compared to ZrC [24].

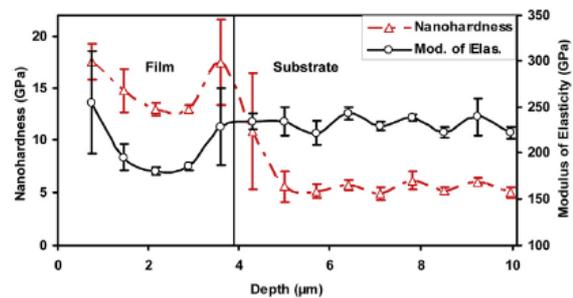


Fig. 7. Cross section mechanical properties of Zr/C_{100} annealed at 900°C .

4. Conclusion

The evolution of the structural and mechanical properties of zirconium films deposited on C100 steel as a function of annealing temperature under vacuum was investigated. Results indicate a gradual transformation of the metallic film into zirconium carbide. The two phases coexist between 600 and 1000 °C. At 600 °C, zirconium phase is the predominant phase, but by raising the annealing temperature, the carbide phase becomes predominant at 900 °C and remains the main crystallized phase at 1100 °C. This transformation is induced by the diffusion of carbon atoms from the substrate into the film. The results also show the formation of ZrO₂ on the surface for the higher temperature and a small amount of oxycarbide phase at intermediate temperatures could be expected. It seems that it is due to the higher diffusivity of oxygen in zirconium than carbon.

The grains of carbide phase are present in the interface after annealing at intermediate temperatures (600–900 °C), while the rest of the film is composed of Zirconium grains. By rising annealing temperature, the growth of carbide grains displace progressively across the film towards the surface. The calculated cubic lattice parameter for the carbide phase corresponds to the sub-stoichiometric carbide (ZrC_{0.6}) for the sample annealed at 800 °C. This parameter increases continuously showing the expansion of the lattice due to the insertion of carbon atoms.

The mechanical properties of the film are closely related to microstructure, density, structural defects and amount of phases present in the film. From the unannealed sample to the one annealed at 600 °C, the hardness rises from 7 GPa to 11 GPa. Simultaneously, Young's modulus changes from 140 to 170 GPa. The film consists of a single phase of zirconium and the hardening (despite larger grains) is caused by film densification and removal of defects. At 800 °C, the film is constituted by Zr and ZrC_{0.6} grains. The hardness climbs to 14 GPa and Young's modulus grows to 220 GPa. The improvement of film mechanical properties is related to the formation of harder and more rigid carbide phase. In order to achieve the whole conversion of the metallic film into stoichiometric carbide with interesting mechanical properties, a longer annealing time at 900 °C would be necessary.

References

- [1] S.T. Oyama, *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, first ed., Blackie A & P, London, UK, 1996, p. 535.

- [2] B. Navinsek, P. Panjan, A. Cvelbar, *Surf. Coat. Tech.* 155 (1995) 74–75.
 [3] J. Brockner, T. Mantyla, *Surf. Coatings Technol.* 59 (1993) 166–170.
 [4] J.-D. Gu, P.-L. Chen, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 3341–3346.
 [5] I.A. Khan, S. Jabbar, T. Hussain, M. Hassan, R. Ahmad, M. Zakaullah, R.S. Rawat, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 268 (2010) 2228.
 [6] E. Grigore, C. Ruset, K. Short, D. Hoeff, H. Dong, X.Y. Li, T. Bell, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 744.
 [7] A. Orjuela, G.R. Rincón, J.J. Olaya, *Surf. Coatings Technol.* 259 (2014) 667–675.
 [8] G. Murtaza, S.S. Hussain, N.U. Rehman, S. Naseer, M. Shafiq, M. Zakaullah, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2011) 3012–3019.
 [9] D. Craciun, D. Craciun, G. Socol, N. Stefan, I.N. Mihailescu, G. Bourne, V. Craciun, *Surf. Coatings Technol.* 203 (2009) pp.1055–1058.
 [10] C.-S. Chen, C.-P. Liu, C.-Y.A. Tsao, *Thin Solid Films* 479 (2005) 130–136.
 [11] P.B. Barma, M. Adamik, *Thin Solid Films* 317 (1998) 27–33.
 [12] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1229–1249.
 [13] J. Chakraborty, K. Kishor Kumar, S. Mukherjee, S.K. Ray, *Thin Solid Films* 516 (2008) 8479–8486.
 [14] B. Wendler, *Mater. Sci. Eng. A* 163 (1993) 215–217.
 [15] Y. Benarioua, R. Boubaaya, J. Lesage, D. Chicot, *Surf. Coatings Technol.* 227 (2013) 65–69.
 [16] J.A. Rodriguez, P. Liu, *Phys. Rev. B* 72 (075427) (2005).
 [17] E. Grigore, C. Ruset, X. Li, H. Dong, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 1889–1892.
 [18] E. Silva, M. Rebelo de Figueiredo, R. Franz, R. Escobar Galindo, C. Palacio, A. Espinosa, S. Calderon, V.C. Mitterer, S. Carvalho, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2010) 2134–2141.
 [19] D.F. Arias, Y.C. Arango, A. Devia, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1683–1690.
 [20] J. Bloch, I. Jacob, M.H. Mintz, *J. Alloys Compd.* 191 (1993) 179–186.
 [21] A. Bellucci, D. Gozzi, T. Kimura, T. Noda, S. Otani, *Surf. Coatings Technol.* 197 (2005) 294–302.
 [22] V. Craciun, E.J. McCumiskey, M. Hanna, C.R. Taylor, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 2223–2226.
 [23] M. Gendre, A. Maitre, G. Trolliard, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2377–2385.
 [24] Y. Katoh, G. Vasudevamurthy, T. Nozawa, L.L. Snead, *J. Nucl. Mater.* 441 (2013) 718–742.
 [25] A. Singh, P. Kuppasami, R. Thirumurugesan, R. Ramaseshan, M. Kamruddin, S. Dashb, V. Ganesan, E. Mohandas, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 9909–9914.
 [26] H.O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Properties, Characteristics, Processing and Applications*, Noyes Publications, New Jersey, USA, 1996, p. 340.
 [27] I.A. Khan, M. Hassan, R. Ahmad, A. Qayyum, G. Murtaza, M. Zakaullah, R.S. Rawat, *Thin Solid Films* 516 (2008) 8255–8263.
 [28] E.A. Brandes, G.B. Brook, *Smithells Metals Reference Book*, seventh ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.
 [29] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens, in: *Progress in Materials Science*, vol. 51, 2006, pp. 1032–1114.
 [30] J. Woo, G. Boume, V. Craciun, D. Craciun, R.K. Singh, *J. Of Optoelectron. And Adv. Mater.* 8 (No. 1) (February 2006) 20–23.
 [31] D. Ferro, S.M. Barinov, J.V. Rau, A. Latini, R. Scandurra, B. Brunetti, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 4701–4707.
 [32] L.E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York United States Of America, 1971, p. 279.
 [33] D. Ferro, J.V. Rau, V. Rossi, Albertini, A. Generosi, R. Teghil, S.M. Barinov, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 1455–1461.

« دراسة التفاعل بين شريحة رقيقة من الزركونيوم ومسند من الفولاذ »

ملخص

شرائح رقيقة من كربيدات و نتريدات الزركونيوم تم تصنيعها عبر توضع شرائح من الزركونيوم بتقنية الرش المهبطي على مسندين من الفولاذ C100 الخام و المنترد المتبوعة بمعالجات حرارية للأنظمة (شرائح/ مساند). من خلال تفعيل انتشار الذرات الخالية من الكربون و من النتروجين للمسند نحو الشرائح، المعالجات الحرارية أدت إلى تكوين طبقات تكسية صلبة جيدة الالتصاق بالمسند وذوات خصائص ميكانيكية ممتازة. تأثير درجة حرارة المعالجة الحرارية على الخصائص الميكانيكية والبنوية وعلى المركبات المكوّنة في الشرائح الرقيقة، سلط عليه الضوء هذا العمل.

نتردة مساند الفولاذ بطريقة حراروكيميائية عن طريق البلازما مكنت من تشكيل المركب الستوكيومتري ZrN للنتريد بدلا من المركب تحت الستوكيومتري $ZrC_{0.6}$ للكربيد والذي يتشكل فوق المساند الأصلية. القيم المقاسة للصلادة ومعامل يونج هم 28Gpa و 380GPa بالنسبة للنتريد في حين أنها قدرت ب 18GPa و 240GPa للكربيد، على التوالي.

الكلمات المفتاحية: كربيدات الزركونيوم، نتريدات الزركونيوم، الشرائح الرقيقة، النتردة، الرش المهبطي، المعالجة الحرارية، الانتشار، نانوصلادة.

“Study of the interaction between a zirconium thin film and a steel substrate”

Abstract

Thin films of zirconium carbides and nitrides have been elaborated by depositing the zirconium films by RF magnetron sputtering on high carbon steel EN C100 (1 %wt. of carbon) and nitrided EN C100 steel substrates, followed by a thermal annealing of the (coatings/substrates) systems. By activating the interstitials atoms (carbon, nitrogen) diffusing from the substrate to the film, the thermal annealing leads to the formation of hard coatings with good adhesion to the substrate and excellent mechanical properties. The influence of annealing temperature on the microstructural and mechanical properties and on the formed compounds in the thin films is elucidated.

The nitridation of substrates using a thermochemical technique by ionic plasma allows the formation of stoichiometric compound ZrN of the nitride, while only the under-stoichiometric compound $ZrC_{0.6}$ of the carbide which is formed on the pristine substrate. The measured values of hardness and Young modulus are 28 GPa and 380 GPa for the nitride film against 18 GPa and 240 GPa respectively for the carbide film.

Keywords: Zirconium carbide, zirconium nitride, thin films, nitridation, sputtering, heat treatment, diffusion, nanohardness.

Résumé

Des couches minces de carbures et de nitrures de zirconium sont élaborées par la déposition des films de zirconium par pulvérisation cathodique magnétron sur deux substrats d'acier C100 brut et nitruré suivie de recuits thermiques des systèmes (revêtements/substrats). En activant la diffusion des atomes interstitiels de carbone et d'azote du substrat vers le film, les recuits thermiques conduisent à l'obtention de revêtements durs, de bonne adhérence avec le substrat et d'excellentes propriétés mécaniques. L'influence de la température de recuit sur les propriétés microstructurales et mécaniques et sur les composés formés dans les couches minces déposées est mise en évidence.

La nitruration de l'acier par procédé thermo-chimique par plasma a permis la formation du composé du nitrure stœchiométrique ZrN du nitrure au lieu du composé sous stœchiométrique $ZrC_{0,6}$ du carbure qui se forme sur les substrats d'acier brut. Les valeurs mesurées de la dureté et du module d'Young sont 28 GPa et 380 GPa pour le film de nitrure contre respectivement 18 GPa et 240 GPa pour le film de carbure.

Mots-clés : Carbure de zirconium, nitrure de zirconium, couches minces, nitruration, pulvérisation cathodique, traitement thermique, diffusion, nanodureté.