

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

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :.....

Série :.....

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER

EN SCIENCES DES MATERIAUX

OPTION : METALLURGIE

THEME

ELABORATION ET ETUDE DE REVÊTEMENTS

DURS A BASE DE TUNGSTENE

PAR : SLIMANI HAMZA

SOUTENU LE : 06 / 06 / 2007

DEVANT LE JURY :

PRESIDENT :	Aida Med-Salah	Prof. Univ. Mentouri – Cne.
RAPPORTEUR :	Halimi Rachid	Prof. Univ. Mentouri – Cne.
EXAMINATEURS :	Bensaha Rabah	Prof. Univ. Mentouri – Cne.
	Benhaoua Boubaker	M.C. Centre Univ. El-Oued.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur Rachid Halimi pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire Couches Minces et Interfaces de l'université Mentouri de Constantine et de m'avoir permis de préparer mon magister dans les meilleures conditions. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour tous ses efforts et pour le soutien qu'il m'a témoigné tout au long de cette étude placée sous sa direction.

Je suis très honorée de la présence de Monsieur le Professeur Aida Med-Salah, du département de physique de l'université Mentouri de Constantine, au titre de président du jury de ma soutenance.

Je remercie Monsieur le Professeur Bensaha Rabah, du département de physique de l'université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je tiens à exprimer tous mes sincères remerciements à Monsieur Benhaoua Boubaker, Maître de conférence à l'Université de BISKRA, pour son aide, ses précieux conseils et ses encouragements dans mes moments de doute. Je le remercie, également, d'avoir accepté de participer à ce jury.

Par ces quelques lignes, je tiens à remercier toute l'équipe de Ouargla (L. Mohammedi, R. Ghériani,...), ma gratitude va aussi à Monsieur Becer Zouber, qui m'ont apporté tout au long de ma thèse leur aide, leurs compétences scientifiques et leur bonne humeur.

Je tiens, enfin, à exprimer toute ma gratitude à ma femme dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études, et tout particulièrement au cours de ce travail. Ma reconnaissance va à mes frères et à mes enfants, Riad, Mohamed haitem, Yasmine et Rim, pour leur aide et leurs encouragements de tous les jours.

SOMMAIRE

Introduction générale	05
------------------------------------	----

Chapitre I : Généralités sur les revêtements métalliques

I.1. Définition	07
I.2. Propriétés	07
I.3. Types de revêtements	08
I.3.1. Les carbures	09
I.3.2. Les nitrures	12
I.3.3. Les borures	14
I.4. Les carbures	16
I.4.1. Introduction	16
I.4.2. Les carbures des métaux de transition	17
I.4.2.1. Les métaux de transitions	17
I.4.2.2. Les carbures des métaux de transition	17
I.4.2.3. Les propriétés des carbures des métaux de transition.....	17
I.4.3. La structure cristalline	21
I.4.4. Les liaisons	22
I.4.5. La dureté	23
I.4.6. Le module de Young	25
I.4.7. La stabilité chimique	26
I.5. La préparation des carbures	26
I.6. Les carbures de tungstène	29
I.6.1. Le tungstène	29
I.6.2. Les propriétés du tungstène	29
I.6.3. Les carbures de tungstène	30
I.6.3.1. Définition	30
I.6.3.2. Propriétés	31
I.6.3.3. Les propriétés structurales	31
I.6.3.4. Les propriétés mécaniques	34

Chapitre II : Procédure expérimentale

II.1. Préparation des échantillons	35
II.2. Préparation des substrats	37
II.2.1. Découpage	37
II.2.2. Polissage mécanique et nettoyage	37
II.2.3. Nettoyage chimique	37
II.2.4. Nettoyage ionique	38
II.3. Préparation du dépôt de tungstène	38
II.3.1. Rappels sur les méthodes de déposition en phase vapeur des couches minces	38
II.3.1.1. Dépôt en phase vapeur chimique (CVD)	38
II.3.1.2. Dépôt en phase vapeur physique (PVD)	41
II.3.1.2.1. L'évaporation sous vide	41
II.3.1.2.2. La pulvérisation cathodique sous vide	44
II.3.1.2.3. Méthodes de pulvérisation cathodique	44
II.3.2. La déposition de la couche de tungstène	46
II.4. Les traitements thermiques (recuit)	46
II.5. Les méthodes de caractérisation	47
II.5.1. La diffraction des rayons X (DRX)	47
II.5.1.1. Principes de la technique	47
II.5.1.2. Application aux couches minces	49
II.5.1.3. Conditions d'analyse de nos échantillons par DRX	50
II.5.1.4. Profondeur de pénétration.....	50
II.5.2. Le microscope optique	53
II.5.3. Le microscope électronique à balayage (MEB)	53
II.5.4. La micro-dureté	54

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction	58
III.2. Etude structurale et morphologique	58
III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X	58
III.2.1.1. Analyse des échantillons de référence.....	58
III.2.1.2. Analyse des échantillons recuits.....	60
III.2.1.3. Analyse des échantillons recuits à 1000°C pendant 30 min.....	62
III.2.2. Etude microstructurale et morphologique	63
III.2.2.1. Observation par microscope optique	63
III.2.2.2. Observation par microscope électronique à balayage.....	64
III.3. Etude de la micro-dureté	67
III.3.1. Variation de la micro-dureté avec la température de recuit	67
III.3.2. Variation de la micro-dureté avec la charge et la profondeur de pénétration	68
III.4. Discussion des résultats	71
Conclusion générale	74
Bibliographie	75
Annexe	81
Résumé en Arabe	85
Résumé en Anglais.....	86
Résumé en français.....	87

La science métallurgique est une des sciences les plus vieilles dans l'activité humaine : elle a vu le jour à l'âge du fer. Elle a donné lieu à des découvertes qui se sont échelonnées dans les siècles, ont été oubliées, puis redécouvertes ; elles ont été formulées de manières très différentes et abordées par des chemins de recherche variés [1].

La science de surface a connu un essor formidable au cours des années 60, tout particulièrement lié à son application aux divers domaines de la technologie moderne (catalyse, revêtement, corrosion, etc.) [2].

L'idée de revêtir pour atteindre l'éclat de l'acier de la lame est née dans le cadre de la fabrication des armes blanches de combat pour lesquelles seulement la nécessité d'opérer un affûtage contraignait à mettre à nu une surface métallique brillante.

Des progrès ont été faits pour la qualité des couches de matière sombre et mate qui sont déposées par pulvérisation sur les lames. On utilise maintenant des matières organiques chargées, hautement réticulées et dotées de pouvoir adhérent très élevé (peintures à accrochage moléculaire).

Le revêtement d'une surface par un dépôt de chrome est le procédé qui vient le premier à l'esprit. Ils sont évités, puisque le revêtement pourra, à l'usage, être abîmé par des agressions de contact avec des objets durs. Ce type de revêtement est donc réservé à des pièces à usage peu sévère et dont l'apparence doit être flatteuse. Il en est de même pour les revêtements de nickel qui étaient pratiqués à une époque où le chromage n'avait pas encore atteint la perfection technique actuelle. On le rencontre sur les pièces d'antiquité comme les sabres d'apparat. Tout autre revêtement métallique déposé sur une lame par électrolyse peut être imaginé. Il faut garder à l'esprit que tout séjour prolongé de la lame dans un bain à température donnée peut faire évoluer les structures de l'acier de la lame. Le progrès continu et rapide des moyens de production a ouvert très vite et très souvent des perspectives nouvelles à explorer [1].

Les dégradations produites par les processus tribologiques (usures des surfaces) constituent un problème important pour l'industrie mécanique. Elles impliquent souvent la réparation et même le remplacement des systèmes. L'usure est un processus complexe qui suppose une approche multidisciplinaire incluant différentes sciences comme la mécanique, la physique et la chimie [3].

L'effet du tungstène sur les propriétés de l'acier, suggéré par R.E. Raspe (1785) et H.L. Duhamel du Monceau (1786), a été mis en pratique par Jacob et Köller en 1855 ; mais les aciers au tungstène n'ont réellement pris leur essor qu'à la fin du XIXe siècle. Les premiers filaments de lampes électriques en tungstène n'apparaissent qu'en 1909 (W.D. Coolidge : General Electric Co.). L'importance des débouchés du tungstène n'a cessé de croître. Le carbure de tungstène WC consomme actuellement environ 65 % de la production mondiale de tungstène. Il est le matériau de base des « carbures cémentés » (cermets WC-Co) aux multiples applications: outils d'usinage (coupe, perçage, fraisage) des métaux, pièces d'usure (matières et poinçons; outils de découpage, de formage et de frappe ; enclumes pour la synthèse du diamant; billes de stylo; crampons antidérapants,...) [4-6].

Le marché des produits du tungstène a connu un resserrement en 1994 à la suite d'un accroissement de la demande de la part des principaux pays consommateurs et d'une baisse de production de la part des producteurs traditionnels. La réduction de la quantité de produits à base de tungstène disponibles sur le marché a entraîné une hausse significative des prix [7].

A cause de leur dureté, les carbures de tungstène sont très utilisés dans la fabrication de pièces soumises à une usure et à une abrasion intenses. Ce produit est le matériau de choix pour la fabrication des parties coupantes des machines-outils et des surfaces métalliques dans les matrices de formage [8].

Le but de ce travail est l'élaboration et l'étude de revêtements durs à base de tungstène (W). Pour accomplir cette tâche, on se propose d'étudier des échantillons revêtus par des couches minces de tungstène déposées sur un acier de teneur 0,7 % en poids de carbone qui constitue le substrat. Les films de W sont déposés par pulvérisation cathodique, à une température et un temps donnés. Les échantillons (couche mince de W + substrat) ont ensuite subi des traitements thermiques sous vide secondaire à diverses températures et pendant différentes durées (voir technique expérimentale).

Ce travail est présenté en trois chapitres et une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus.

Dans le premier chapitre, on présentera des généralités sur les revêtements non métalliques et métalliques en donnant le grand intérêt aux revêtements métalliques : (Carbures, Nitrures, Borures, Oxydes,...). Des rappels des propriétés physiques, surtout les carbures et leurs méthodes de préparation et en particulier le carbure de tungstène auront place dans ce chapitre.

Dans le deuxième chapitre on présentera la procédure expérimentale, suivie pour réaliser ce travail, avec les méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation utilisées. Le processus de formation et de croissance des phases est suivi par diffraction de rayons X (DRX). Les évolutions de la microstructure et la morphologie de la surface, sont suivies par microscopies optique et électronique à balayage (MEB). Des mesures de micro-dureté sont réalisées par essais Vickers.

Une présentation des résultats avec leurs interprétations fera l'objet du troisième chapitre. Puis, on terminera par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus dans ce travail.

Chapitre I : Généralités sur les revêtements métalliques

I.1. Définition :

La formation du revêtement est obtenue par l'impact, la déformation et la solidification rapide des particules sur le substrat. Le revêtement présente une structure lamellaire [9].

Les revêtements durs sont basés sur les nitrures et les carbures des métaux de transition, aujourd'hui sont largement utilisés pour protéger les matériaux contre l'usage, l'abrasion et la corrosion [10, 11]. A cause de leurs propriétés remarquables comme la micro-dureté, l'usage élevé et la résistance à la corrosion, ces revêtements sont utilisés dans diverses applications d'usinage pour améliorer l'exécution des outils et des composants mécaniques.

I.2. propriétés :

Le synthèse et la caractérisation de TiN, TiC, Ti(C, N), ZrN, (Ti, Zr) N et (le Ti, Al) N,... sont préparés dans différentes conditions de dépôt. Ces propriétés sont fortement liées aux caractéristiques fonctionnelles de film telles que l'exécution tribologique ou résistance à la corrosion [12].

Bien que le revêtement par laser ait été procédé dans les laboratoires durant les années 70 ; sa réduction d'utilité dans la pratique industrielle a traîné considérablement derrière d'autres technologies, tel que la soudure, le découpage, le forage et le traitement thermique. Récemment des activités significatives ont eu lieu pour élever cette technologie d'un état de laboratoire à la démonstration et finalement à la production [13].

Les technologies modernes pour le revêtement des plaquettes de coupe ont permis de mettre au point des nuances, aussi bien en carbure qu'en céramique et en nitrure de bore cubique, dont la morphologie leur permet de se comporter parfaitement en usinage à sec [14].

Les revêtements de carbure de tungstène fondu fournissent l'une des meilleures solutions possibles pour résoudre les problèmes d'abrasion les plus sévères [15].

Les meilleurs résultats relevés dans la bibliographie sont présentés par Taniguchi, ces résultats ont mis en évidence la diminution de l'oxydation d'un aluminure de titane TiAl grâce à un revêtement de nitrure de silicium créé par dépôt en phase vapeur assisté par une implantation ionique [16].

Les revêtements durs à base de carbures ont actuellement beaucoup d'intérêt pour l'industrie d'outil de coupe.

Afin d'augmenter leur exécution et leurs propriétés mécanique, telle que la dureté et la résistance d'usage, les pièces d'usage et les outils de coupe sont généralement revêtis. Les revêtements peuvent être dense sur des substrats en métal par agglomération et à basses températures ou par une liaison de réaction technique [17].

I.3. Types des revêtements :

Les types des revêtements sont regroupés sous les familles des Nitrures, des Carbures, des Borures et des Oxydes,.....le tableau I-1 donne une illustration des ces familles.

Groupe	Revêtements	Dureté (Hv)
Nitrides	TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, TaN, CrN, MoN, WN, BN, AlN, Si ₃ N ₄ .	1100-5000
Carbures	TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, Cr ₃ C ₂ , MoC, Mo ₂ C, WC, W ₂ C, B ₄ C, SiC.	1500-4100
Borures	TiB ₂ , VB ₂ , NbB ₂ , TaB ₂ , CrB ₂ , Mo ₂ B ₅ , AlB ₂ , W ₂ B ₅ , LaB ₆ , TiB ₆ .	2100-3000
Oxydes	TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , VO ₂ , BeO, SiO ₂ , In ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Be ₂ O ₂ , BeO ₂ .	1200-2500

Tableau I-01 : Illustration de types des revêtements [23].

I.3.1. Les carbures :

Les carbures ont un point de fusion élevé, une haute stabilité, une grande dureté et une très bonne conductivité thermiques et électrique. Mais ils sont très fragiles. De plus, de nombreux carbures réfractaires sont disposés à subir l'attaque de l'atmosphère. Les carbures métalliques, notamment WC, VC, TaC, et TiC sont souvent employés en tant qu'outils de coupe et pour la fabrication de composants à haute température dans les domaines aéronautiques et nucléaires. La haute section de capture des neutrons de B₄C a permis son emploi dans les écrans des réacteurs nucléaires [18].

Les revêtements de matrice carbure de tungstène métal (WC-M) sont parmi la plupart des matériaux largement utilisés contre l'usage, dans une variété d'applications industrielles [19].

Historiquement, les premiers carbures ont été obtenus par Schröter le début des années 20 en Allemagne. On mélangeant les poudres du carbure de tungstène et du cobalt, rendant ce mélange compact, et puis chauffant le système au-dessus du point de fusion de cobalt. Après quelques développements vastes ultérieurs, les métaux durs de base WC-Co, ont également appelé les carbures cimentés sont devenus les matériaux traditionnels d'outil de coupe. C'est une entrée importante en technologie des métaux durs [20].

Nous avons réuni dans le tableau I-02 les principaux carbures.

Noms	Synonymes formules	Struct. cristal. couleurs	Densités (g/cm³)	Temp. de fusion (°C)	Utilisations
Carbone	C	amorphe noir	1,8 - 2,1	3652	nucléaire
Carbure de bore	B ₄ C	rhomboédrique noir	2,52	2350	mécanique, nucléaire
Carbure de cobalt	Co ₃ C	rhombique	8,07	2300	
Carbure d'hafnium	HfC		12,20	3890	carbure d'insertion
Carbure de molybdène	MoC	hexagonale	8,4	2692	
	Mo ₂ C	hexagonale	9,2	2687	

Carbure de niobium	NbC	cubique	7,81	3500	
Carbure de silicium	SiC	hexagonale ou cubique incolore - noir			thermique, thermomécanique, mécanique, électrique, électronique, nucléaire, chimique, militaire.
Carbure de Tantale	TaC	cubique Noir	13,9	3880	carbure d'insertion
Carbure de tungstène	W ₂ C	hexagonale	17,3	2750	
Carbure de titane	TiC	cubique	4,93	3140 ±90	carbure d'insertion, mécanique
Carbure de titane	Ti ₂ C	hexagonale	15,2	3400	
Carbure de tungstène	WC	hexagonale noir	15,63	2870 ±50	mécanique
Carbure de vanadium	VC	cubique	5,83	2830	

Carbure de vanadium	V ₂ C	hexagonale	5,6	2165	
Carbure de zirconium	ZrC	cubique	6,73	3540	carbure d'insertion
Graphite	C	hexagonale noir	2,25	3650	fibres réfractaires

Tableau I-02 : Famille des Carbures [21-23]

I.3.2. Les nitrures :

La deuxième famille que nous présentons est celle des nitrures.

Les éléments de transition de troisième, quatrième et cinquième groupe de la classification périodique, les séries des actinides et des lanthanides, le bore, le silicium et l'aluminium forment des nitrures à haut point de fusion.

Dans la structure des nitrures, les atomes d'azote occupent des positions interstitielles du réseau métallique. Les nitrures réfractaires ont un point de fusion plus élevé que les oxydes et les sulfures correspondant mais tendent à se dissocier plus facilement ; Pour cette raison, ils sont assez peu utilisés. Toutefois, le Si₃N₄ (nitrure de silicium) et le BN (nitrure de bore) connaissent un intérêt croissant. Ils sont stables dans l'air et résistent assez bien aux attaques chimiques. Le BN est appliqué comme abrasif ou composant en milieu oxydant à température élevée. Alors que le Si₃N₄ est utilisé pour la fabrication de composants statiques et dynamiques pour des emplois jusqu'à 1200°C en milieux oxydants ; ce dernier est aussi utilisé en tant qu'accessoire des turbines à gaz [18].

Le tableau I-03 regroupe les principaux nitrures.

Noms	Synonymes formules	Struct. cristal. couleurs	Densités (kg/dm³)	Temp. de fusion (°C)	Utilisations
Nitride d'aluminium	AlN	hexagonale blanc	3,26	>2200	électronique
Nitride de béryllium	Be ₃ N ₂	cubique		2200	
Nitride de bore	BN	hexagonale blanc	2,25	3000	mécanique, nucléaire
Nitride de hafnium	HfN	cubique face centrée	13,8	3310	
	Nb ₂ N	hexagonale	8,08		
Nitride de scandium	ScN	cubique face centrée	4,45	2650	
Nitride de silicium	Si ₃ N ₄	poudre amorphe	3,44	1900	mécanique, thermique, électronique

Nitride de tantale	TaN	hexagonale bronze - brun ou noir	16,30	3360 ±50	électronique
Nitride de titane	TiN	cubique jaune - bronze	5,22	2930	mécanique
Nitride d'uranium	UN	cubique face centrée	14,32	2650	
Nitride de vanadium	VN	cubique face centrée	6,10	2030	
Nitride zirconium	ZrN	hexagonale	7,32	2980	

Tableau I-03 : Famille des Nitrures [23].

I.3.3. Les borures :

Les revêtements composés de matrice bore - métal (B-M) sont utilisés contre l'usage, dans une variété d'applications industrielles.

Les borures ont un point de fusion très élevé, compris entre 1900 et 3000°C, et sont peu volatiles. De plus, ils ont une basse résistivité électrique, une haute stabilité et une dureté élevée. Mais ils sont très peu résistants à l'oxydation à des températures supérieures à 1200°C. L'application des borures la plus répandue est la fabrication de creusets pour les métallisations sous vide [18].

Nous regroupons dans le tableau I-04 les principaux borures.

Noms	Synonymes formules	Struct. cristal. couleurs	Densités (kg/dm³)	Temp. de fusion (°C)
Borure de barium	BaB ₆	cubique	4,36	>2100
Borure de calcium	CaB ₆	cubique	2,33	>2100
Borure de cérium	CeB ₆	cubique		>2100
Borure de hafnium	HfB ₂	hexagonale	10,5	3250
Borure de lanthane	LaB ₆	cubique violet métallique	2,61	2210
Borure de molybdène	MoB	tétraogonale		>2180
Borure de niobium	NbB	orthorombique		>2000

Borure de strontium	SrB6	cubique	3,3	>2100
Borure de tantale	TaB	orthorombique		>2000
Borure de thorium	ThB6	cubique	6,4	>2100
Borure de titane	TiB2	hexagonale	4,50	2900
Borure de zirconium	ZrB2	hexagonale	6,1	3000

Tableau I-04 : Famille des Borures [23]

I.4. Les carbures :

I.4.1. Introduction :

Les carbures sont composés d'un alliage de métal et de carbone qui est obtenu par une suite de réaction chimique [24].

Les carbures ont des propriétés physiques et chimiques uniques et combinent certaines propriétés caractéristiques des trois différents matériaux : des solides covalents, des cristaux ioniques et des métaux de transition. Ils démontrent des valeurs de dureté très élevées (par exemple la dureté du WC est égale à 2200 kg.mm⁻²).

Ils possèdent des températures de fusion très élevées (3680°C). La combinaison de ces diverses classes des propriétés nous amène à dire que les carbures sont des bons matériaux pour les applications technologiques [2].

I.4.2. Les carbures des métaux de transitions :

I.4.2.1. Les métaux de transitions :

Les métaux de transition sont les éléments du tableau périodique qui sont caractérisés par le remplissage progressif des couches d internes, ce sont donc les éléments des groupes III_B, IV_B, V_B, VII_B, VIII_B. Le remplissage progressif des couches d donne une grande stabilité chimique [25].

I.4.2.2. Les carbures des métaux de transitions :

Les carbures des métaux de transition des groupes 4B et 6B sont souvent produits par la diffusion d'atomes de carbone dans le métal: c'est la façon la plus simple de préparer les carbures des métaux de transitions [26].

Les éléments métalliques généralement forment des carbures et des nitrures ; ils peuvent être divisés en plusieurs types avec différentes structures et caractéristiques physico-chimiques [2].

Les carbures et les nitrures des métaux de transition sont des composés contenant deux types d'atomes dont un type est un métal de transition, comme le Ti, le W, etc... et l'autre est du carbone ou azote. Pour la brièveté, ils sont marqués comme métal, Me = Ti, W..., et le non-métal, par Y = C, N, où Me et Y présentent le types d'atomes, respectivement [20].

I.4.2.3. Les propriétés des carbures des métaux de transitions :

- * Les carbures des métaux de transition présentent un grand intérêt pour le domaine de la catalyse hétérogène.
- * Ils ont des propriétés électroniques et magnétiques similaires à celles des métaux de transition. les valeurs trouvées pour leur conductivité électrique et la susceptibilité magnétique sont pareilles à celles des métaux.
- * Les propriétés catalytiques des carbures ont été l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales [27-31].

- * Lévy et Boudart ont noté que le carbure de tungstène montre des résultats semblables à ceux du platine pour plusieurs réactions catalytiques. Ils ont suggéré que les carbures pourraient être utilisés pour remplacer des catalyseurs basés sur des métaux nobles qui sont plus chers [29].
- * Plusieurs carbures tels que le TiC, VC ont des structures cristallines semblables aux cristaux ioniques. Ils sont apparentés aux céramiques à cause de leur grande tension (230 GPa pour β -Mo₂C), à cause de leurs températures de fusion qui sont élevées et à cause de leur dureté élevée (1500 Kg.mm⁻² pour le β -Mo₂C) [33-35].
- * Les matériaux sont classés en trois catégories en termes de leurs propriétés électriques : les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants. Le carbure de tungstène WC a une résistivité 22 $\mu\Omega$.cm. Quoique cette valeur est plus élevée par rapport au tungstène 5.39 $\mu\Omega$.cm, elle lui permet d'être classé parmi les matériaux conducteurs [26]. Le calcul théorique de bandes des carbures des métaux de transition montre que les liaisons impliquées dans ces composés ont des contributions simultanément des liaisons métalliques, covalentes et ioniques.
- * En ce qui concerne la contribution des liaisons métalliques, elles sont reliées aux réarrangements des liens métal-métal alors que celle des liaisons covalentes est due à la formation d'une liaison covalente entre les atomes de métal et du carbone [27]. Le calcul des structures de bandes indique que la liaison métal-carbone contient un caractère ionique. Les explications données jusqu'à maintenant laissent à croire que le transfert des charges se produit du métal vers le carbone. Le caractère ionique des carbures, augmente du groupe VIB vers IV B. Cette tendance est habituellement attribuée à la décroissance d'électronégativité des métaux purs [2].
- * La formation des carbures modifie la nature de la bande d du métal parent, ce qui essuie une modification des propriétés catalytiques par rapport à celles du métal parent, les rendant semblables à celles des métaux nobles du groupe VIII. La croissance de la distance métal-métal implique une contraction de la bande d du métal. Cette contraction augmente la densité des états près du niveau de Fermi, en comparaison avec le métal parent, malgré le transfert de charge des atomes du métal vers les atomes de carbone. Ainsi, la structure et la densité d'états près du niveau de Fermi deviennent similaires à celle du platine par exemple. Cette interprétation va de pair avec l'observation de Lew et Boudart [30] qui ont montré que le carbure de tungstène a des propriétés catalytiques semblables à celles du platine.

- * Une étude bibliographique a été faite sur les différents carbures : VC, NbC, ZrC, MoC, TaC et WC. Elle montre que ces derniers présentent des bonnes propriétés mécaniques et tribologiques: une dureté élevée (22 GPa), une bonne résistance à la corrosion, un faible coefficient de frottement, une grande densité (15,63 g/cm³) et une excellente stabilité thermique ($T_{\text{fusion}} = 2835^{\circ}\text{C}$). il est intéressant à mentionner que dans ce travail nous avons utilisé la pulvérisation cathodique magnétron pour déposer des films minces de WC, mais en général ces films sont constitués d'un mélange de plusieurs phases [36].
- * Les films déposés à 5 % de CH₄ sont amorphes. Cela peut être attribué à l'incorporation d'une grande quantité de carbone amorphe. A 4 % de CH₄, par la technique de diffraction de RX, L'auteur a observé l'apparition d'un pic très large entre 36 et 40 ° montrant un début de cristallisation de la phase β -WC (100) ; et que la diminution du pourcentage de CH₄, permet une meilleure cristallisation. La composition de ces films est un mélange de la phase cubique non stœchiométrique β -WC_{1-x} (200), de la phase hexagonale stœchiométrique β -WC (100) et de la phase hexagonale α -W₂C. A 1 %, l'intensité du pic associé à la phase β -WC diminue en faveur de celui associé à la phase α -W₂C, ce qui s'était expliqué par une éventuelle diminution de la teneur en carbone dans les films. Cette diminution favorise l'apparition de la phase α -W₂C [36].
- * Les résultats RBS (figure I-01) confirment bien les digrammes de diffraction des rayons X. En effet la variation du pourcentage de CH₄ de 1 à 5 %, donne lieu à une augmentation de la concentration en carbone dans les films de 40 à 82%. La grande concentration de carbone (82 %) dans les films déposés à 5 % de CH₄ rend ces films amorphes, alors qu'une faible quantité favorise la cristallisation. G.Keller et al. Ont trouvé des résultats semblables par pulvérisation magnétron, en utilisant l'acétylène (C₂H₂) comme gaz réactif [36].
- * Les analyses RBS montrent que la concentration en carbone des films de WC_x passe de 40 à 82% lorsque le pourcentage de CH₄ augmente de 1 à 5%.
- * Il est clair que la nature, la distribution et la concentration des phases existantes dans les films sont directement liées à la teneur en carbone [36].
- * Rugosité des carbures fins ainsi qu'une structure dense et homogène de la couche assure la formation de surfaces lisses qui s'obtiennent après finition mécanique qui donne une qualité brillante de polissage [37].

* Les grandes vitesses des particules et les propriétés du matériel de revêtement conduisent à des résistances d'adhérence de plus de 85 MPa. Profil des caractéristiques Carbure de tungstène, WC-Co, WC-CoCr [37].

* Similairement Fabio et al ont trouvé que le carbure de tungstène est un catalyseur très actif pour l'hydrogénolyse de néopentane. Ce phénomène important montre que les carbures possèdent des propriétés catalytiques intéressantes quant à l'activité et la sélectivité. D'ailleurs, les carbures offrent une plus grande tolérance par rapport aux métaux nobles envers le soufre et l'azote [14].

* Ce matériau est hautement insoluble dans les liquides corporels [38].

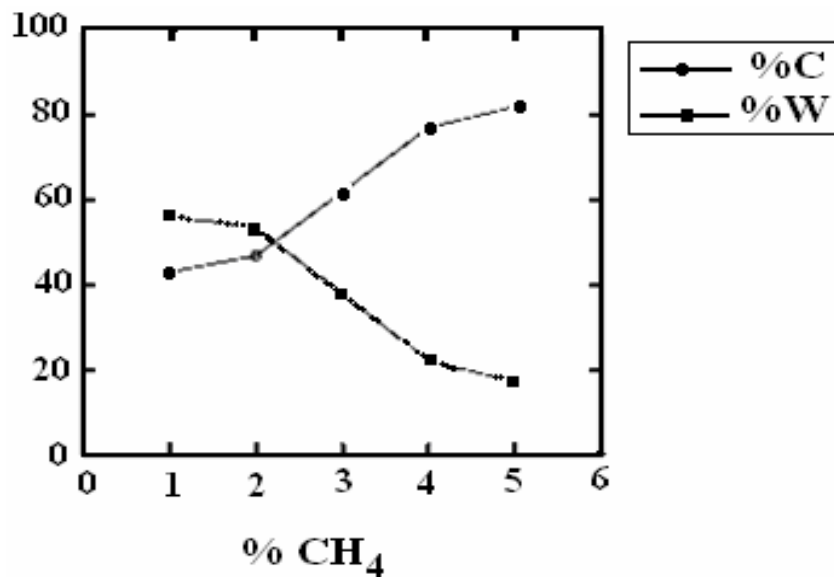


Figure I-01 : Effet de la variation du pourcentage de carbone et de tungstène dans les films en fonction du pourcentage de C₄H₄ [36].

I.4.3. La structure cristalline :

Les carbures et les nitrures des métaux de transition se cristallisent le plus souvent dans la structure de B1 (NaCl). On a comme exemples, des structures décrites de TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC et TiN, ZrN, VN, NbN, TaN. Pratiquement des déviations de la structure de NaCl sont présentes ; citons les carbures importants, qui ont des structures respectivement hexagonales, orthorhombiques, orthorhombiques, est WC, Mo₂C, et Cr₃C₂.

Ici nous discutons principalement les composés MeY qui ont la structure cristalline de la symétrie cubique de NaCl, qui s'appellent souvent les carbures et les nitrures cubiques. Les carbures et les nitrures de métal de transition qui ont la structure de NaCl sont souvent appelés des composés d'interstitiel. La structure du réseau est un CFC des atomes Me, et les interstitiels sont occupés par les atomes Y. Une raison simple derrière cette structure est que les rayons efficaces des atomes Y sont deux fois plus petits que les rayons de Me. Par exemple, les rayons de Ti et de C sont 1,32 et 0,77Å°, respectivement. L'insertion des atomes Y dans le réseau Me, exige une petite extension de ce dernier, pour que l'atome Y soient libres. Par exemple, le paramètre du réseau CFC de Ti pur à l'équilibre, est (4,10-4,11)Å°, comparé à celui du TiC qui est (4,33 – 4,34)Å° pour TiC ; C'est-à-dire, l'extension du réseau Ti (environ 6%) dû à l'insertion des atomes du carbone C [20].

Pour les carbures de tungstène WC, W₂C, ils se cristallisent en structure hexagonal, hexagonale compacte. la structure dans laquelle le carbone occupe les sites octaédriques dans la structure hexagonale compacte du tungstène. Cette structure est différente de celle du tungstène qui se cristallise en cubique centré C.C. Donc il s'agit d'une transformation de la structure en passant du tungstène au carbure de tungstène. Cette transformation est, dû à l'effet du facteur électronique, dû aux électrons sp du carbone [27].

L'augmentation du carbone C va diminuer le tungstène W dans la composition et rendre la structure amorphe. Une étude faite sur le Ti-C a donné que le réseau de TiC_x dans l'intervalle de x entre [0,97-0,5] garde sa structure cristalline [20].

I.4.4. Les liaisons :

En ce qui concerne la contribution des liaisons métalliques, elles sont reliées aux réarrangements des liens métal-métal alors que celle des liaisons covalentes est due à la formation d'une liaison covalente entre les atomes de métal et du carbone [27] voir figure I-02 (a,b). le calcul des structures de bandes indique que la liaison métal carbone a un caractère ionique. les explications données jusqu'à maintenant laissent à croire que le transfert des charges se produit du métal vers le carbone. Le caractère ionique des carbures, augmente du groupe VIB vers IVB. Cette tendance est habituellement attribuée à la décroissance d'électronégativité des métaux purs [2].

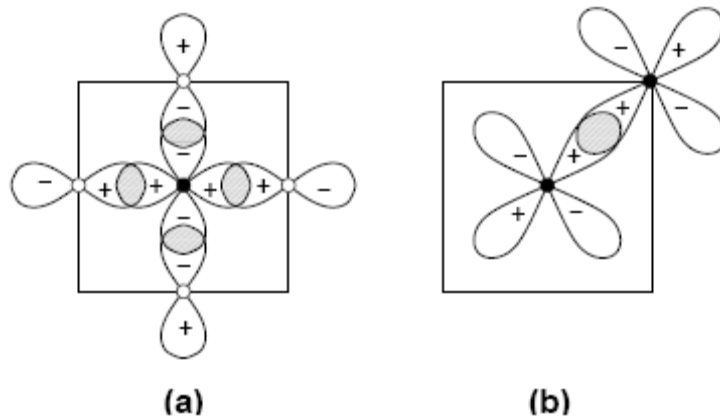


Figure I-02 : Les orbitales principales du métal Me, (cercles pleins) et non-métal, Y=C, N, (Cercles transparents) dans les plans (001) d'une structure NaCl:
 (a) liaison σ entre les orbitales d (Me) et p (Y).
 (b) liaison σ entre les orbitales d (Me) des atomes voisins.

La contribution principale de la liaison est donnée par les liaisons covalentes entre les atomes Me et Y. La liaison covalente est un résultat de l'hybridation des orbitales atomiques 2p (Y) et d (Me) voir la figure I-02 (a). Les conditions essentielles pour une liaison covalente forte sont des chevauchements forts entre les orbitales de participation, aussi bien que la taille et les énergies comparables de ces orbitales. Ces conditions sont réunies tout à fait bien dans TiC, et à un degré semblable en d'autres carbures et nitrures. Une illustration schématique de la participation principale des orbitales de 2p (Y) et d (Me), et les zones de chevauchement est donné dans la figure. I-02 [75,79]. Comme il est discuté dans la réf. [40]

La formation de la liaison p-d de Me-Y et les états anti-liantes et leur remplissage avec les électrons est une redistribution de la densité de charge d'électron dans l'espace, qui implique un transfert de charge entre des atomes Me et Y. Le transfert de charge est responsable de la contribution ionique de la liaison Me-Y, qui peut être considéré comme une interaction électrostatique entre les charges des atomes de Me et Y.

La direction du transfert d'électron se fait des atomes du métal vers les atomes de non-métal. Par exemple, le TiC il y a un transfert approximativement 0,3 électrons à partir de Ti vers C [39].

Le transfert d'électron à partir du métal au carbone a trouvé sa confirmation dans les calculs de la structure des bandes d'électron [41].

I.4.5. La dureté :

La mesure de la dureté d'un revêtement déposé sur un substrat est un problème ancien qui a déjà fait l'objet de nombreuses études et de la proposition de différents modèles. Par référence aux travaux de Bückle [42].

Depuis leur invention au début du XXe siècle, les essais de dureté ont constamment évolué : la géométrie des indenteurs s'est diversifiée et les valeurs minimales des forces et des pénétrations imposées n'ont cessé de diminuer pour atteindre des valeurs de l'ordre du μN et du nN [43].

La dureté du composite correspond à une profondeur de pénétration dans le film par l'indenteur supérieure à une valeur critique (règle d'un dixième de Bückle) qui fait que la mesure est fonction à la fois de la dureté du film et de celle du substrat ; donc la dureté du revêtement est fonction de l'épaisseur du revêtement, la profondeur de pénétration et la charge appliquée (le diagonale de l'empreinte).

Généralement, les auteurs justifient la validité des modèles en montrant que la connaissance de la dureté du substrat H_{Vs} , et la dureté du film H_{Vf} permettent de retrouver avec une bonne approximation la dureté du composite H_{Vc} . Cette validation n'est pas adaptée parce que l'inconnue n'est pas la dureté du composite, qui est mesurée expérimentalement, mais celle du film qui est inconnue. Pour cette raison nous avons étudié la robustesse de différents modèles sur un matériau comportant un revêtement suffisamment épais pour que sa dureté puisse être mesurée et vérifiée [8].

La dureté est représentative de la résistance à l'usure offerte par le revêtement. C'est à ce niveau que les revêtements ont permis un grand progrès des outils en carbure [24].

Les carbures des métaux sont connus par les niveaux extrêmement élevés de la dureté, faisant attirants les chercheurs pour leurs revêtements résistants à l'usure. On étudié les matériaux revêtus durs on incluent les carbures de titane, de tungstène, et de zirconium. Aussi bien que des méthodes pour les déposer comme revêtements. La dureté de TiC à la température ambiante est 28 à 30 GPa, le plus haut des carbures des métaux de transition, bien qu'aux températures élevées, le carbure de tungstène maintienne une dureté plus élevée. Néanmoins, la dureté est sensiblement inférieure à celle du diamant, qui est le métal le plus dur trouvé en nature, de 80 à 100 GPa [44].

En raison de leur application spécifique, les machines-outils doivent avoir une résistance très élevée. pour obtenir cette propriété mécanique importante, les fabricants investissent beaucoup dans la technologie enduisant aux revêtements durs très sophistiqués de produire [45].

L'amélioration de la dureté, et probablement la résistance à l'usure, des revêtements durs des carbures peuvent pratiquement réaliser des modifications compositionnelles et microstructurales [46].

I.4.6. Le module de Young :

Le module de Young est une autre propriété mécanique qui représente la rigidité du matériau, ou bien sa résistance à la déformation élastique [47].

Parmi les propriétés mécaniques fréquemment mesurées, mentionnons l'étirement sous contrainte avec la détermination du module d'Young. Le module d'Young est la contrainte qui produit un allongement de la longueur initiale où les atomes de la matière peuvent rejoindre leurs positions initiales. Bien évidemment, les matériaux se déforment de manière permanente, ou même se casse, pour des allongements beaucoup plus faibles.

Lorsqu'une contrainte δ est appliquée à un matériau de longueur ℓ , ici l'étirement $\Delta\ell$, est proportionnel à cette contrainte. La contrainte éliminée, le matériau reprend sa longueur initiale. Cette constante E est le module d'Young [48].

$$\delta = E \cdot \epsilon$$

δ : Contrainte.

ϵ : Déformation relative, tel que $\epsilon = \Delta\ell/\ell_0$

E : Module de Young (Constante de proportionnalité).

Elément	Point de fusion (°C)	Dureté (kg/mm ²)	Module de Young (GPa)
Ti	1660	55	120
TiC	3067	3000	470
Zr	1855	100	95
ZrC	345	2800	400
V	1917	55	130
VC	2830	2940	430
W	3422	360	407
WC	2776	2200	720
C	3800	7600	7600

Tableau I-05 : Les valeurs de module de Young des éléments et ses carbures.

I.4.7. La stabilité chimique :

- * La couche de protection dense de carbures possède une bonne résistance chimique en particulier dans des solutions neutres et acides ainsi que dans l'eau de mer [37].
- * Les carbures montrent une stabilité exceptionnelle jusqu'à leur point de fusion.
- * Les halogènes attaquent de façon sévère les carbures des métaux de transition à des températures élevées [47].
- * L'oxydation est généralement moins intense pour les carbures que pour les nitrures correspondants, mais elle est plus intense que celle des borures correspondants.
- * L'oxydation à des températures élevées constitue l'obstacle le plus important à l'utilisation des carbures [49].

I.5. La préparation des carbures :

Plusieurs méthodes ont été développées pour les préparations des carbures [26]. Ces méthodes sont classées en trois catégories suivant la forme physique et la composition des produits. Les carbures existent sous plusieurs formes suivant la façon de les préparer. C'est-à-dire, soit en poudre, soit en film, soit en couche, soit en particules. Chaque catégorie est constituée de plusieurs méthodes. Les tableaux I-06, I-07 et I-08 montrent les différentes méthodes de préparation qui existent pour les différents carbures et nitrures des métaux de transitions. En ce qui concerne les structures des carbures, elles sont cubiques à faces centrées (TiC, VC, NbC...), hexagonales compactes (W_2C , $Re_2C...$) et hexagonales simples (WC, MoC...) [26-28].

Dans la littérature, Archer et al. [53] ont préparé par la méthode CVD des films de carbure de tungstène à partir de l'hexafluorure de tungstène (WF_6) avec l'introduction de vapeur de benzène et l'hydrogène. Ils ont trouvé que les deux phases W_2C et W_3C peuvent être formées dans l'intervalle de température 325-550°C, comme ils ont trouvé que ces deux carbures sont très durs et fragiles et peuvent être utilisés dans les revêtements résistants à l'usure.

Stern et al. [51] ont déposé aussi des revêtements en carbure W_2C par une méthode électrochimique.

Srivastava et al. [52] ont déposé par pulvérisation magnétron d'une cible en WC, des couches minces de carbures de tungstène sur des substrats chauffés dans l'intervalle de températures 200-500°C. ils ont trouvé qu'à basse température (200°C), le revêtement contient un mélange de mono, di, et tri-carbure ; mais à haute température (400°C), le revêtement est formé d'une seule phase, c'est la phase WC.

Dans un autre travail, Srivastava et al. [53,54] ont formé des revêtements en carbure de tungstène par la pulvérisation magnétron réactive sur des substrats en acier à la température 500°C, et avec l'utilisation de deux vitesses différentes pour introduire le gaz réactif (Ar+C₂H₂). Ils ont trouvé que le revêtement déposé avec une vitesse normale contient une seule phase qui a une structure cubique à faces centrés et une dureté très élevées (3200 kg/mm²), par contre le revêtement déposé avec une grande vitesse du gaz réactif était composé d'un mélange des phases W₃C, WC et carbone (graphite et diamant).

Fuchs et al. [55] ont formé des revêtements en carbures de tungstène par deux types de pulvérisation magnétron, non-réactive pour une cible de WC et réactive pour une cible en W avec un gaz réactif de Ar + C₂H₂, sur des substrats en molybdène et en carbure cimenté. Ils ont trouvé que :

* Les revêtements déposés par pulvérisation non-réactive sont pauvres en carbone avec l'existence des phases WC_{1-x} et W₂C, et ils sont caractérisés par une dureté élevée (3250 kg/mm²) et une microstructure fine.

* Les revêtements déposés par pulvérisation réactive sont formés d'une seule phase, c'est la phase WC, avec une transition vers la phase graphite si le flux d'acétylène est élevé. A cause de l'incorporation d'hydrogène la structure se désordonne et devient de plus en plus amorphe. Ces revêtements sont caractérisés par une dureté plus faible que celle des revêtements déposés par pulvérisation non-réactive (2200 kg/mm²).

Romanus et al. [56] ont montré qu'il est possible de préparer des revêtements en carbures de tungstène à partir des couches déposées par pulvérisation d'une cible de WC suivi d'un recuit adéquat. Ces auteurs ont trouvé que la formation de carbure est possible aux températures au-dessus de 800°C. le recuit dans un milieu contenant l'hydrogène pur provoque l'épuisement du carbone dans les couches et la formation d'une phase dominante de W₂C.

Ils ont démontré aussi que l'addition du propane au court du recuit stimule la transformation des couches W-C en une phase stoechiométrique, WC. en plus la variation de la concentration du propane provoque un changement de structure de la couche de W₂C

D'après la littérature ci citée, On remarque que, la formation des carbures et les transformations des phases, et la diminution de la concentration du carbone dans le revêtement augment considérablement la dureté du revêtement.

Les Méthodes de préparation des carbures	Des exemples
(1) La réaction du métal ou de composés avec des sources de C en phase gazeuse $M + 2 CO \rightarrow MC + CO_2$	Cr ₃ C ₂ , Mo ₂ C, TeC, Fe ₃ C, Fe ₅ C ₂ , Co ₂ C, Co ₃ C, Ni ₃ C.
(2) La décomposition de vapeur de métaux halogénoïdes $MCl + H_xC_y \rightarrow MC + HCl + \dots$	TiC, TaC, HfC.
(3) La décomposition des carbonyles de métal $W(CO)_n + H_xC_y \rightarrow WC + H_2O + CO.$	HfC, VC, WC.
(4) Les méthodes de la température programmé $MoO_3 + CH_4 + H_2 \rightarrow Mo_2C + \dots$	Mo ₂ C, MoC _{1-x} , WC, WC _{1-x} , NbC.
(5) L'utilisation d'un support à haute aire de surface $Mo(CO)_6/Al_2O_3 \rightarrow Mo_2C + \dots$	Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ .

(6) La réaction entre la vapeur d'oxyde de métal et le carbone solide $\text{V}_2\text{O}_5(\text{gaz}) + \text{C}(\text{solide}) \rightarrow \text{VC} + \text{CO}.$	Mo_2C , VC, C.
(7) Les méthodes des phases liquides $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2 + \text{LiBEt}_3\text{H} \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}.$	Mo_2C , W_2C .

Tableau I-06 : La préparation des carbures à haute aire de surface [35]

I.6. Les carbures de tungstène :

I.6.1. Le tungstène :

Le tungstène est un élément naturel qui, dans la plupart des milieux, est un solide. En nature, il se produit dans la roche et le sol comme minerais, mais pas comme métal pur. Le tungstène peut être employé comme un métal pur ou mélangé à d'autres métaux pour faire des alliages [35].

I.6.2. Les propriétés du tungstène :

- * Le tungstène est un métal très dense qui possède le point de fusion le plus élevé de tous les métaux, qui est 3410 °C. C'est le plus dur des métaux réfractaires et un des ses composées est le carbure de tungstène l'une des substances les plus dures qui existent.
- * Le tungstène possède un faible coefficient de dilatation thermique.
- * Une grande résistance à la traction à des températures élevées, une grande résistance à la corrosion et une bonne conductivité thermique et électrique [8].
- * Résistance aux acides et bases.

- * Pas de corrosion constatée même à température élevée [35].
- * Résistance à la corrosion à chaud, blindage aux RX.
- * Résistance à l'usure, tenue à la micro-fatigue, Résistance à la cavitation, à l'abrasion et à la corrosion en milieu liquide il constitue les Pièces de pompes Rouleaux d'imprimerie et corps de pompes [35].
 - * Le tungstène est un métal plus souhaitable que l'uranium épuisé pour des applications de pénétration, mais le mécanisme de réalisation est inférieur. Récemment, des composés avancés de tungstène métal ont été développés pour améliorer la pénétration mécanique, mais les propriétés de la corrosion sont inconnues et besoin pour être déterminé. Dans ce travail, le comportement galvanique de corrosion de W couplé à plusieurs choisis métaux /alliages a été étudié. On lui a montré que le tungstène allie utiliser le titane pur, le nickel et l'hafnium comme métal de matrice devraient montrer peu ou pas de corrosion galvanique [57].
 - * Le métal de tungstène est généralement considéré comme insoluble et de basse toxicité, mais comme toxicologie la base de données est limitée.
 - * Le tungstène a une tendance forte de former des complexes et pour combiner avec les ligands organiques. Le comportement chimique du tungstène dans l'environnement est dit d'être complexe.
 - * Cependant, une évaluation spécifique aux USA a indiqué que le tungstène est moins dangereux à la santé humaine et l'environnement et a rivalisé avec le cuivre et d'autres composants métalliques d'alliage utilisés dedans des munitions, et aucun risque écologique inacceptable de l'utilisation du tungstène n'a été prévu [57].
 - * Le tungstène est employé dans la production de l'acier de tungstène, dans des lampes des tubes à vide, contacts électriques, tubes de rayon X, et tubes fluorescents légers [33].

I.6.3. Les carbures de tungstène :

I.6.3.1. Définition :

Le carbure de tungstène est composé d'un alliage de tungstène et de carbone qui est obtenu par une suite de réaction chimique. Puisque son point de fusion est d'environ 2800°C, il est impossible de le mettre en forme par fusion [24]. D'autres composés de tungstène sont

employés dans les colorants en céramique, en tant que revêtements réfractaires pour des tissus, et en tant que colorants couleur résistants pour tissus (ATSDR, 2003). La formation des revêtements durs en WC est un processus très complexe, à cause de l'existence de plusieurs phases avec la dépendance de la structure et la composition de ces phases avec les paramètres du procédé suivi et le type de substrat utilisé [58].

I.6.3.2. Propriétés :

- * Les alliages de tungstène tendent à être forts et flexibles, résistent à l'usage, et conduisent bien l'électricité.
- * En plus de leur utilisation dans les balles et le projectile (comme remplacement pour le fil) et dans des pénétrateurs d'armure (comme produit de remplacement pour l'uranium épuisé), le tungstène et ses alliages sont employés comme filaments de lumière pour les ampoules lumineuses, dans des tubes de rayon X, comme catalyseur pour lancer les réactions chimiques, comme composant d'acier dans des outils de vitesse, comme électrodes de soudure et comme roues de gyroscope. Des composés chimiques du tungstène sont employés pour beaucoup de buts [33].
- * En raison de la dureté extrême de ce métal, il a trouvé des applications industrielles larges dans les machines-outils et a remplacé le diamant dans des beaucoup d'exercices [34].

I.6.3.3. Les propriétés structurales :

On voit dans la figure I-03 trois types de phases : WC, WC_{1-x} , W_2C .

Le système tungstène-carbone est un système réfractaire, leur composé forme un système binaire. Selon la construction du diagramme de phase W-C étudié par Rudy [59], trois carbures différents sont à la forme:

- Un carbure WC a une structure hexagonale simple, et est presque stoechiométrique.
- Un carbure WC_{1-x} a une structure cubique à face centrée (CFC), tel que les atomes de carbone occupent tous les sites interstitiels octaédriques du réseau du tungstène, et donnent lieu à un deuxième réseau CFC chevauché dans le premier.

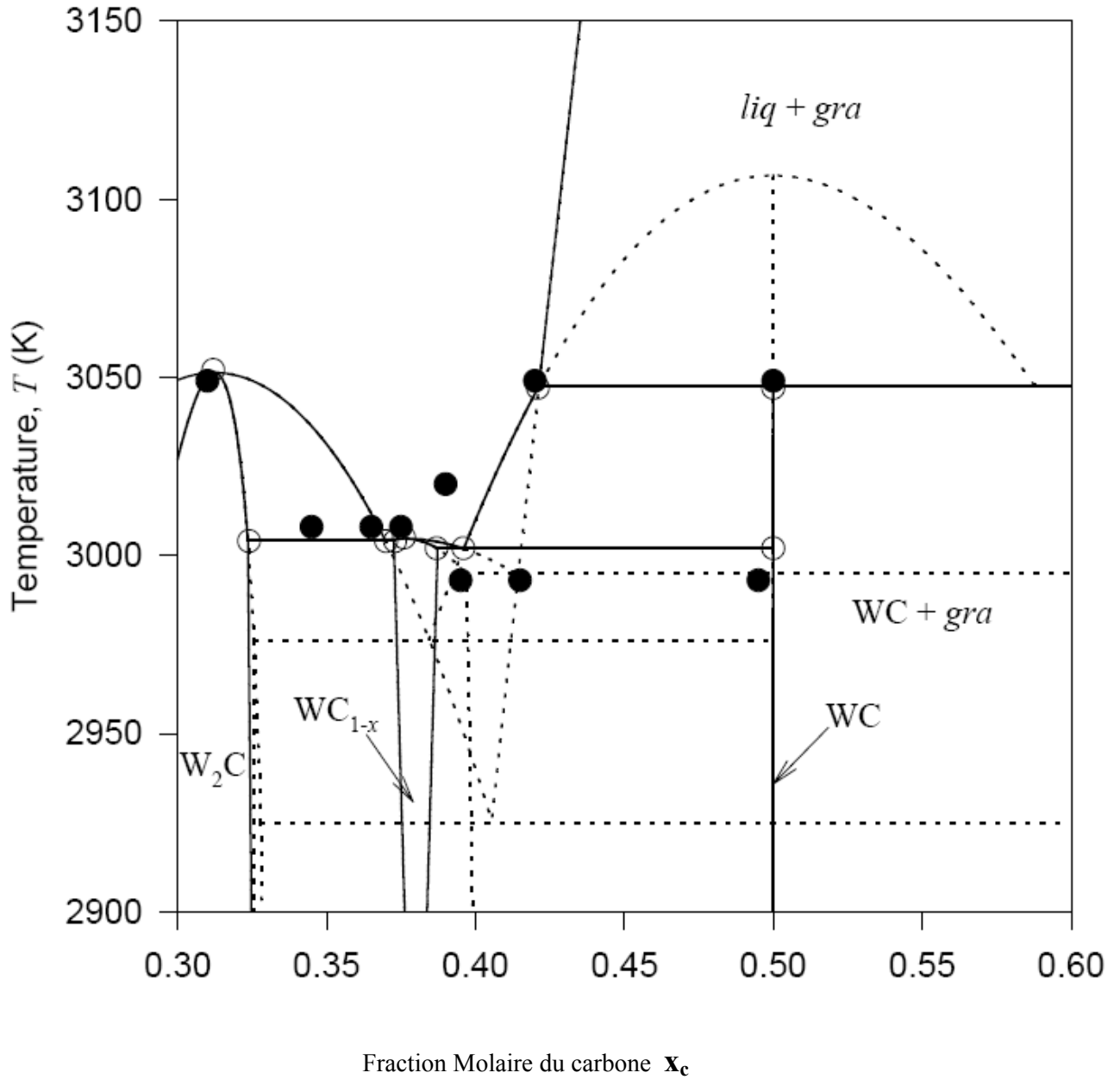
- Un carbure W_2C a une structure hexagonale compacte.

Uhrenius [60] et Gustafson [61] ont formé précédemment le système binaire stable de W-C et leurs résultats sont bien comparables avec le diagramme de phase présenté expérimentalement par Rudy [59]. Plusieurs auteurs ont formés les systèmes ternaires stables W-C-Co [62,63], W-C-Ti [61], W-C-Nb [64], et W-C-Ta [65].

La phase W_2C apparaît sous trois formes allotropique [59]: hexagonal commandé entre 1500 et 2450K, orthorhombique entre 2450 et 2750 K, et HCp entre 2750 et 3050 K. Gustafson a traité le composé W_2C comme une seule phase HCp dans toute sa gamme de stabilité pour la simplicité.

La phase W_2C montre relativement un grand intervalle d'homogénéité, de 25,5 jusqu'à 34%.at C à 2715°C. la phase WC est la seule phase binaire stable à la température ambiante et n'a aucune solubilité solide jusqu'à 2384°C [66].

Pour un système des atomes Me et Y, il existe une variété des phases composées possibles de MeY : une phase stoechiométrique $MeY_{1,0}$ avec une concentration égale des atomes Me et Y, une phase substoechiométrique ou hypostoechiométrique MeY_x avec une plus petite concentration des atomes Y par rapport au concentration de Me ($x < 1$), des Phases MeY_x avec une plus grande concentration des atomes de Y ($x > 1$), sont très rare d'exister, et ne sont pas d'intérêt ici (la phase autant à être amorphe tend que la concentration de Y augmente) [20].



- Frontières stables de phase (modèle informatique courant)
- - - - - Frontières métastables de phase (modèle informatique courant)
- Points invariables stables (modèle de Gustafson)
- Points invariables stables (l'expérience de Rudy)

Figure I-03 : Diagramme de phase W-C.

I.6.3.4 Les propriétés mécaniques :

D'après c'est que nous avons vue au dessus, les carbures de tungstène ont des propriétés mécaniques remarquables :

- Une dureté élevée atteignant environ 3000kg/mm^{-2} , ils peuvent garder leur dureté élevée même à haute température.
- La microdureté dépend de plusieurs facteurs : le substrat, le plasma de déposition comme le montre le RBS, l'épaisseur de la couche du revêtement, les paramètres de dépôt, la polarisation du substrat
- Les carbures de tungstène garde sa grande dureté même à haute température [67].
- La dureté des carbures de tungstène dépend de la concentration du carbone dans le substrat, la concentration et la vitesse du gaz réactif.

Chapitre II : Procédure expérimentale

II.1. Préparation des échantillons :

Nous pouvons voir la vraie structure des matériaux uniquement si on examine les échantillons correctement préparés. Habituellement, il est nécessaire de couper les échantillons puisque le microscope n'est pas conçu pour travailler avec des gros objets et la préparation des gros échantillons est extrêmement difficile [68].

Il est important d'employer les techniques qui ne perturbent pas ou peu la microstructure de l'échantillon. La taille des échantillons est normalisée à 3.0 mm de diamètre (parfois 2.3 mm) pour tous les microscopes [69].

La préparation des surfaces pour l'examen expérimentale des échantillons est discutée dans le contexte suivant.

Notre échantillons ont la forme de petites disques (1cm Ø, et d'épaisseur 2mm) constitués d'un substrat en acier sur lequel on dépose une couche de tungstène très pur par évaporation sous vide à l'aide de bombardement électronique, il est intéressant de noter que la surface d'observation ne dépasse pas 3 mm.

Les principales caractéristiques physico-chimiques des éléments Fe, C, W sont donnés dans le tableau suivant [80]:

Elément	Fer	Carbone	Tungstène
Symbole	Fe	C	W
Numéro atomique	26	6	74
Masse atomique (g)	55,85	12,11	183,85
Masse volumique (g/cm ³)	7,86	2,25	19,30
Structure électronique	[Ar].3d ⁶ .4s ²	[He].2s ² .2p ²	[Xe].4f ¹⁴ .5d ⁴ .6s ²
Structure cristalline	(183°C) C.C → C.F.C (1663°C) C.F.C → C.C a = 2,866	T < 2000°C : H.Cp. T > 2000°C : diam. a = 2,456, c = 6,696.	C.C a = 3,165
Rayon ionique (Å)	Fe ⁺² : 0,72 Fe ⁺³ : 0,645 Fe ⁺⁴ : 0,585	C ⁺⁴ : 0,16	W ⁺⁶ : 0,68
Point de fusion (°C)	1535,0	3632,0	3680,0
Point d'évaporation (°C)	3023,0	5100,0	5930,0
Conductivité thermique (w.m ⁻¹ .K ⁻¹)	80,2	5,7	174
Coefficient de dilatation Linéaire (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	11,9	1,1	4,59
Résistivité électrique (μ.Ω.cm.)	9,71	1375,0	0,0565

Tableau II-01 : Caractéristiques des éléments Fe, C, W.

II.2. Préparation des substrats :

Le substrat est un acier de nuance XC070 avec une concentration d'environ 0,7% en masse de carbone (d'après la norme d'AFNOR).

Les étapes à suivre pour la préparation du substrat sont :

II.2.1. Découpage des substrats :

Les substrats sont découpés sous forme de petits disques de diamètre 1cm, d'épaisseur de 2mm, à l'aide d'une tronçonneuse avec un disque en SiC très fin.

II.2.2. Polissage mécanique et nettoyage :

On polie et nettoye les surfaces à revêtir soigneusement après le découpage. Puis on fait passer les substrats, pour le polissage successivement, sur différents papiers abrasifs (100, 240, 500, 800 et 1000), dont les grains ont une finesse décroissante.

Il est conseillé de bien nettoyer les surfaces après chaque changement des papiers pour dégager le résidu de l'abrasif. Le polissage des substrats est terminé par un polissage de précision, en les frottant sur un disque de feutre sur lequel on dépose soit l'alumine en suspension dans l'eau (l'alumine utilisée est dite 12h, 24h et 48h, dont la première est la plus grossière et la dernière est la plus fine) soit la patte diamantée.

Le polissage mécanique est suivi par un nettoyage de haute qualité dont les étapes sont :

II.2.3. Nettoyage chimique :

Les substrats sont soumis successivement à :

- Rinçage à l'eau courante, puis à l'eau distillée, ensuite séchage à l'air chaud.
- Dégraissage pendant 10 min dans un bain de trichloréthylène activé aux ultrasons (pour débarrasser les couches d'huile ou de graisse provenant des opérations précédentes).
- Lavage pendant 10 min dans un bain de d'acétone activé aux ultrasons.
- Une deuxième Lavage pendant 10 min dans un bain de méthanol activé aux ultrasons.
- Séchage et stockage des substrats sous vide.

II.2.4. Nettoyage ionique :

Après ce nettoyage chimique, les substrats sont introduits dans le bâti ultravide. Pour un nettoyage par bombardement ionique, par exemple faisceau d'ions d'argon pendant 10 min [3]. Le bombardement est in-situ sous une pression de 1Pa et avec une tension de 1000V et un courant de 100mA, pour éliminer tout ce qui résulte du nettoyage chimique (des couches d'oxydes et des contaminations organique) et donne des surfaces très propres et très lisses.

II.3. Préparation du dépôt de tungstène :

II.3.1. Rappels sur les méthodes de déposition en phase vapeur des couche minces :

II.3.1.1. Dépôt en phase vapeur chimique ("CVD") :

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique et un phénomène de transport [4]. Il existe deux types de réacteurs: le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide. Dans le cas du réacteur à paroi chaude, ce dernier est chauffé directement, ce qui permet d'opérer à plus faible pression: à peu près 75 mtorr, pour lesquels des dépôts se produisent convenablement sur les substrats, mais aussi sur les parois (technique LPCVD : Low-Pressure Chemical Vapor Deposition [71]). Dans le cas du réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé; elle se produit à pression atmosphérique. Le principe de cette méthode de dépôt est présenté dans la figure II-01, dans le cas de la paroi chaude.

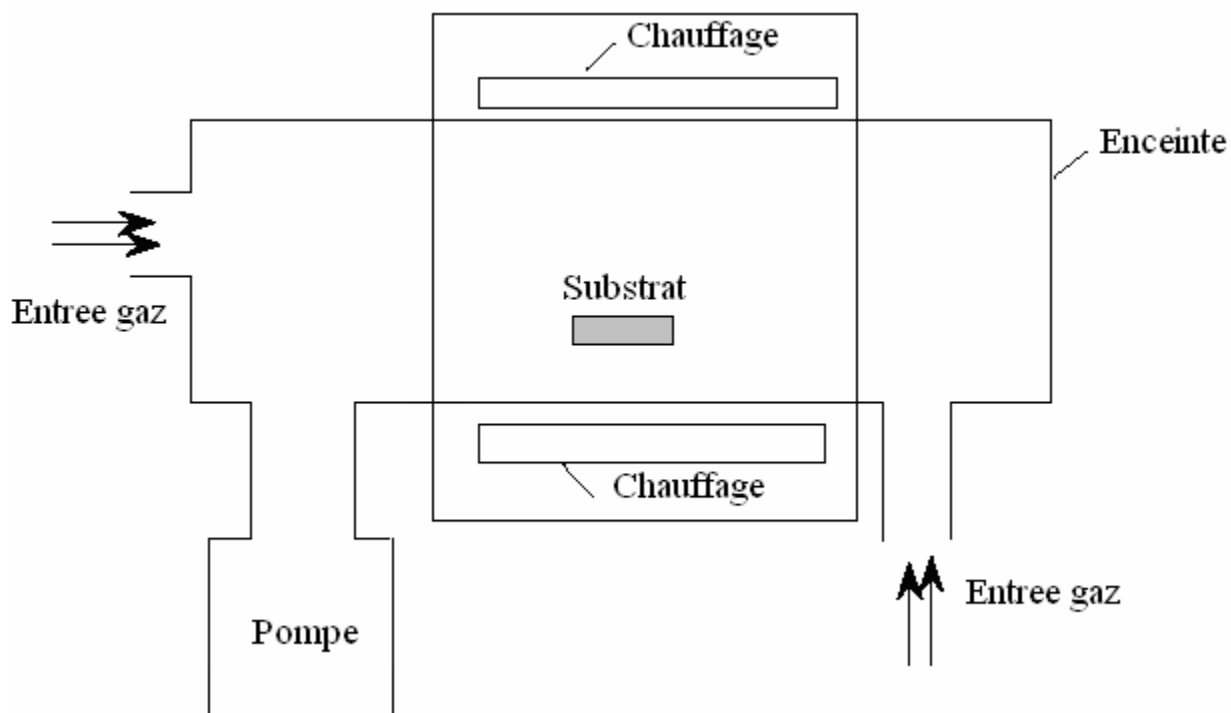
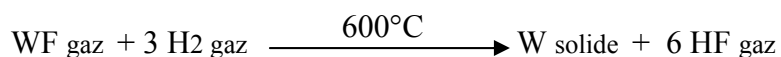


Figure II-01 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à parois chaudes.

A titre d'exemple, le dépôt d'un film de tungstène très réfractaire peut se faire à l'aide d'une méthode décrite par l'équation chimique suivante :



Cette formule implique que si l'on mélange deux gaz WF et H₂, une couche de tungstène peut être obtenue. Avec la méthode CVD, il est possible de déposer des matériaux métalliques, diélectriques et composites comme les montrent les tableaux (II-02) et (II-03).

Matériaux	Méthode CVD	Température °C
Al	$3 \text{ AlCl}_3 \rightarrow 2 \text{ Al} + \text{AlCl}_3$	
Cu	$\text{CuCl}_2 + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{FeCl}_2$	500-1000
Au	$3 \text{ AuCl}_3 \rightarrow \text{Au} + \text{AuCl}_6$ décomposition d'AuCl par chauffage	
Ge	$2 \text{ GeI}_2 \rightarrow \text{Ge} + \text{GeI}_4$ décomposition de GeH_4 par chauffage	450 400-1100
Ti	$\text{TiCl}_4 + \text{H}_2$ décomposition de TiI_4 par chauffage	1100-1400 1200-1500
W	$\text{WF}_6 + \text{H}_2$ $\text{WCl}_6 + \text{H}_2$ décomposition de $\text{W}(\text{CO})_6$ par chauff.	400-700 600-700 350-600

Tableau II-02 : Matériaux métalliques et diélectriques obtenus par CVD

Matériaux	Méthode CVD	Température °C
Si_3N_4	$\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$ $\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3$	900-1050 1000-1500
Al_2O_3	$\text{AlCl}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$	800-1300
MoSi	$\text{Mo} + \text{SiCl}_2$	1100-1300
WB	$\text{WCl}_3 + \text{BBr}_3$	1400-1600
SiC	$\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4$	1900-2000
TiC	$\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ $\text{TiCl}_4 + \text{C} + \text{H}_2$	900-1100 900-1100

Tableau II-03 : Matériaux composites obtenus par CVD

Les avantages de ce procédé sont les suivants :

- * Il est facile d'obtenir un grand nombre d'éléments ou de composés chimiques, avec une bonne qualité des couches.
- * Un excellent recouvrement des marches.
- * Une bonne adaptabilité dans une chaîne de production.
- * De plus, elle offre la possibilité de réaliser des dépôts sélectifs [68].

Ce qui permet d'éliminer une étape de gravure et de planarisation de la surface.

Les inconvénients sont les suivants :

- * Les films sont peu denses.
- * Ils sont souvent contaminés par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique (hydrogène, fluor, chlore...).
- * On ne peut pas déposer tous les matériaux par CVD.
- * Le système de dépôt est une mise en œuvre relativement lourde.

C'est pourquoi ce type de procédé n'a pas été retenu pour fabriquer notre couche mince.

II.3.1.2. Dépôt en phase vapeur physique (PVD) :

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

II.3.1.2.1. L'évaporation sous vide :

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 keV [71] ou à l'aide d'un laser. Le premier sert à l'évaporation de matériau facile à fondre, et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires comme le tungstène. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de

collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. Le schéma de principe est présenté sur la figure II-02. L'évaporation est la méthode la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur [3].

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible. La pression dans les systèmes d'évaporation classiques reste le plus souvent inférieure à 10^{-6} torr pendant le dépôt. Finalement on résume les étapes suivies des différentes méthodes pour former les couches mince par les techniques CVD et PVD dans la figure II-03.

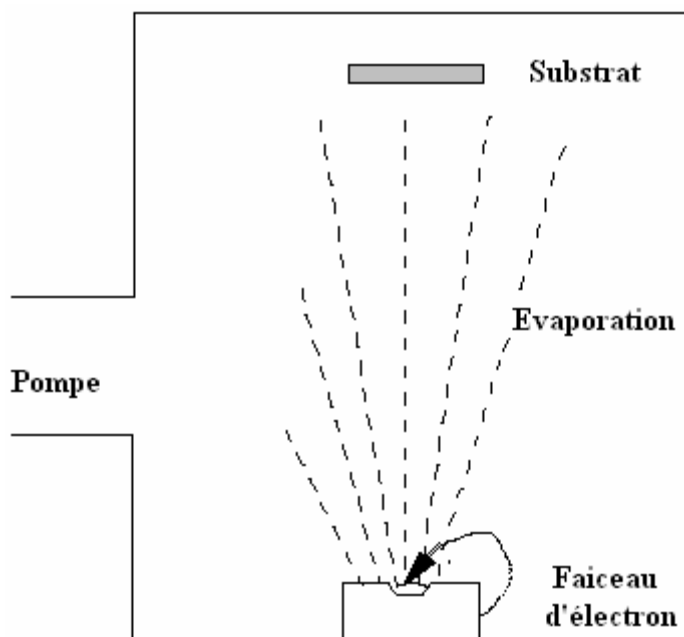


Figure II-02: Schéma de principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons.

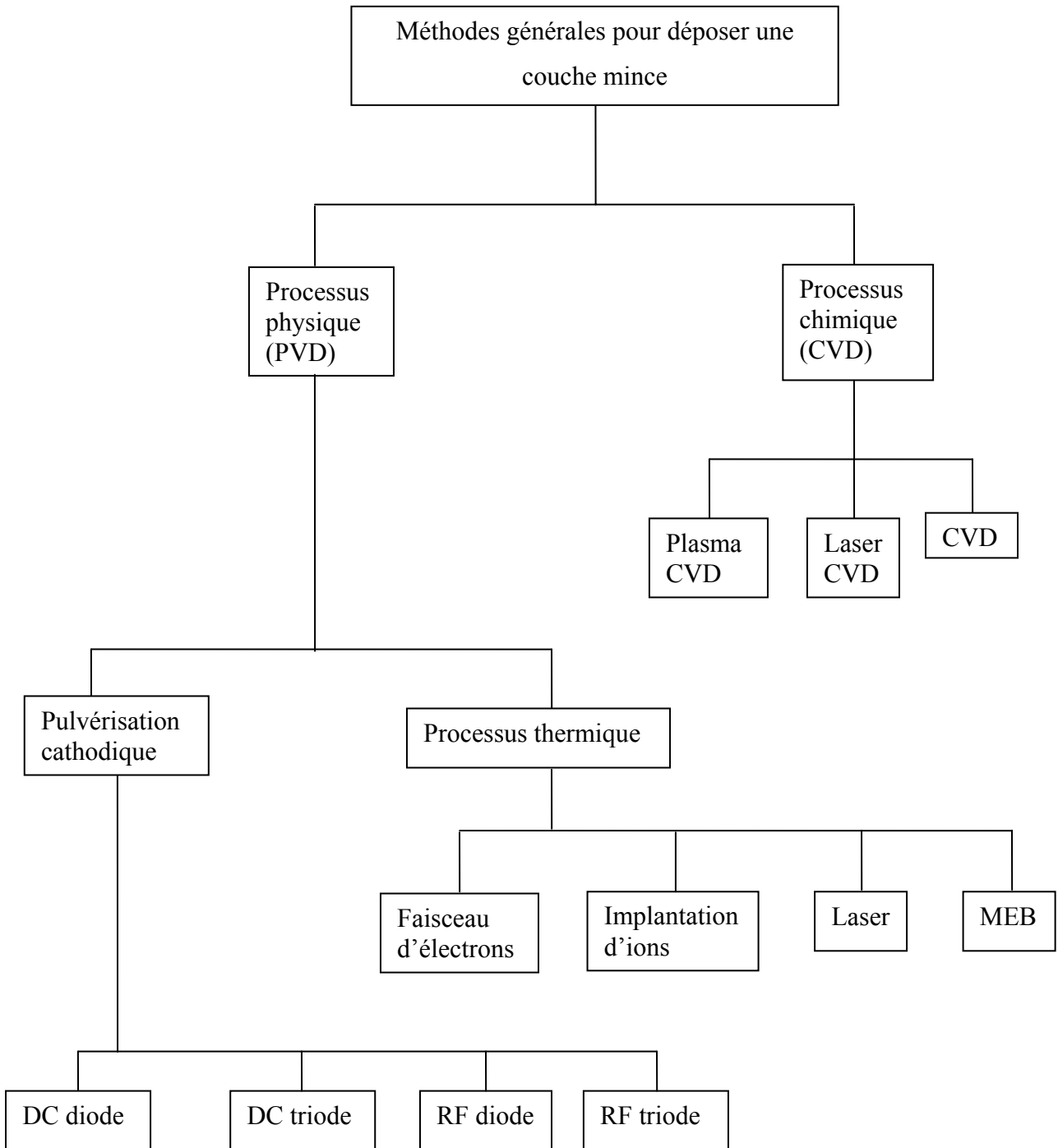


Figure 1I-03 : Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide.

II.3.1.2.2. La pulvérisation cathodique sous vide :

Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt, mais incontestablement, ils sont plus simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer. Bien entendu, on ne peut pas pulvériser les solides organiques peu stables à cause de l'augmentation de la température.

La pulvérisation cathodique connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux et des diélectriques. Elle a donné lieu à de nombreuses publications [70].

En pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de 10^{-6} torr. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple de l'oxygène O_2 ou de l'azote N_2 . Dans chacun de ces cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu, triode à courant continu, ou haute fréquence. Nous décrivons ces méthodes de pulvérisation cathodique dans le paragraphe suivant.

II.3.1.2.3. Méthodes de pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode est présenté dans la figure II-04 :

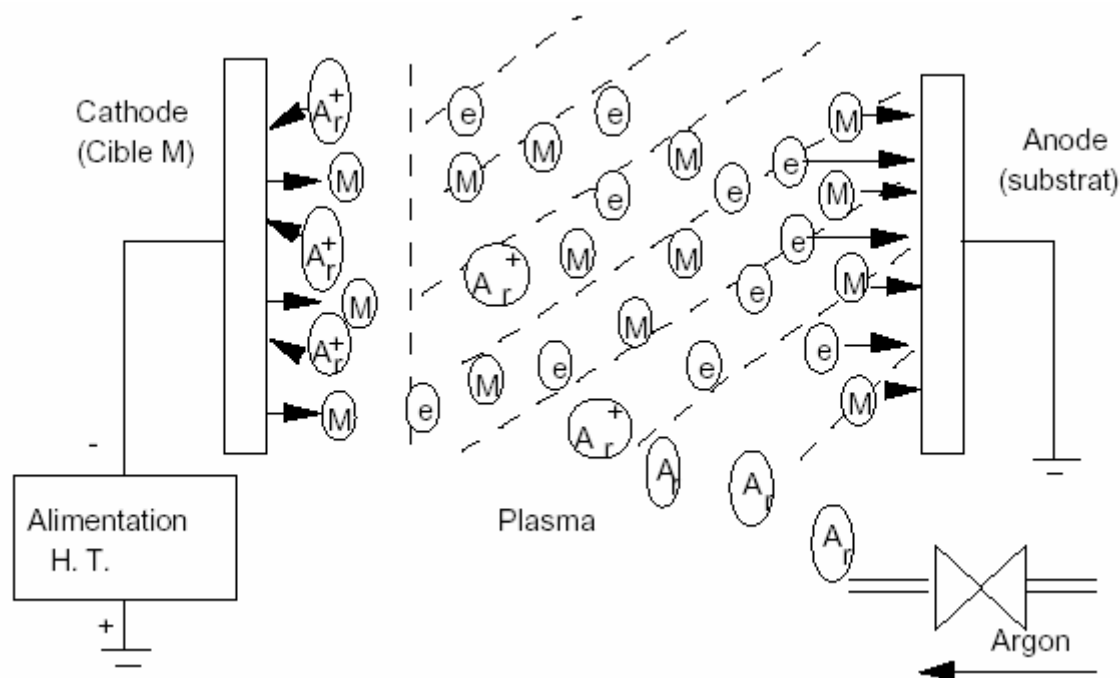


Figure II-04 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode

Quand l'énergie de l'ion est supérieure à l'énergie seuil du solide, elle est assez grande pour éjecter les atomes de la cible vers le substrat. Dans ce cas, on définit un rendement de pulvérisation S comme étant le nombre moyen d'atomes du solide éjectés dans le vide par impact des ions primaires. Par exemple, quand un ion primaire éjecte en moyenne un atome de la cible, on dit que S est égal à un. En général, S est égal au rapport du nombre d'atomes éjectés au nombre d'ions incidents. On utilise souvent l'approche proposée par Sigmund [72,73], pour le calcul du rendement S .

II.3.2. La déposition de la couche de tungstène :

On suit la technique PVD tel que, le tungstène est évaporé sous vide de 10^{-4} mbar, à la température 500°C , la puissance de décharge 2000W et une vitesse de déposition $1350\text{\AA}/\text{min}$. Le substrat est placé de 15cm à peu près de la cible (tungstène), le dépôt durant 30min, a comme épaisseur finale $4\mu\text{m}$.

II.4. Les traitements thermiques (recuits) :

L'échantillon a subi des recuits thermiques ordinaires sous vide, comme le montre le tableau suivant :

Température de recuit $T_R (^{\circ}\text{C})$	600	700	800	800	900	1000	1000
Temps de recuit $t_R (\text{min})$	30	30	30	60	30	30	60
Vide utilisé	10^{-7} torr						

Tableau II-04: Différentes recuits thermiques utilisés.

II.5. Les méthodes de caractérisation :

II.5.1. La diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles.....) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres ...) des produits cristallisés. [74]

Les caractéristiques mécaniques comme les contraintes résiduelles, la dureté, le module d'élasticité et l'adhésion interfaciale sont des paramètres importants dans le domaine des revêtements. La diffraction des rayons X est l'une des techniques les plus utilisées pour analyser l'état de contraintes résiduelles dans des petits volumes cristallins. Cette technique permet d'étudier les différentes phases dans un matériau indépendamment les unes des autres. De plus, elle permet à la fois de déterminer l'état microstructural et d'étudier les propriétés mécaniques des phases diffractantes [75].

II.5.1.1. Principes de la technique :

La diffraction des rayons X est la plus ancienne et la plus puissante méthode d'analyse de structure des matériaux avec une profondeur de pénétration supérieure à 10 μ m et une résolution en profondeur de 200 Å, à l'exception du tungstène qui est utilisé pour le blindage contre le RX (voir propriété du W) où la profondeur de pénétration de RX est 1,546 μ m. Cette technique est composée d'un générateur dont le rôle est l'alimentation du tube des rayons X. seulement 1% de l'énergie fournie par le tube est transformée en rayons X alors que le reste (99%) est transformé en chaleur sous l'effet de bombardement [76] qui est évacuée par le circuit de refroidissement. Les rayons X résultent de l'impact sur une pièce métallique d'électrons émis

par un filament chauffé, appelée anticathode ou anode, et accélérés par une différence de potentiel de quelques dizaines de keV.

Si l'énergie des électrons est suffisante pour exciter les niveaux de cœur (K, L, M, ...) des atomes de l'anticathode, leur désexcitation produit l'émission de photons X. Les cibles les plus communément utilisées dans les tubes à rayons X sont en cuivre et en molybdène, émettant des énergies de 8,04 et 17,44 keV [77], ce qui correspond à des longueurs d'onde d'environ 1,54 et 0,71 Å respectivement. Les raies caractéristiques les plus intenses sont les raies k_{α} qui correspondent aux transitions des couches L vers les couches K. Les raies k_{α} sont en effet constituées d'un doublet, de longueurs d'ondes légèrement différentes, dont l'intensité moyenne est donnée par :

$$\frac{I_{k\alpha 1} + 2 I_{k\alpha 2}}{3}$$

Dans notre cas, lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ , le détecteur tourne à son tour d'un angle 2θ et ne collecte que les rayons diffractés par les plans cristallins (hkl) sous un angle θ vérifiant la loi de Bragg (figure II-05) [78].

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda$$

Où : n est l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde et θ l'angle de diffraction.

Afin de ne laisser passer que la raie k_{α} moyenne, le diffractomètre est muni d'un filtre monochromateur en nickel. Un équipement électronique permet la conversion signal-spectre, lors de la saisie. Après amplification et intégration, on obtient un diagramme $I(2\theta)$ formé de pics correspondant aux raies de réflexion (hkl). La position des pics est donnée par l'angle 2θ alors que leur aire mesurée au-dessus du fond continu est proportionnelle à l'intensité I_{hkl} .

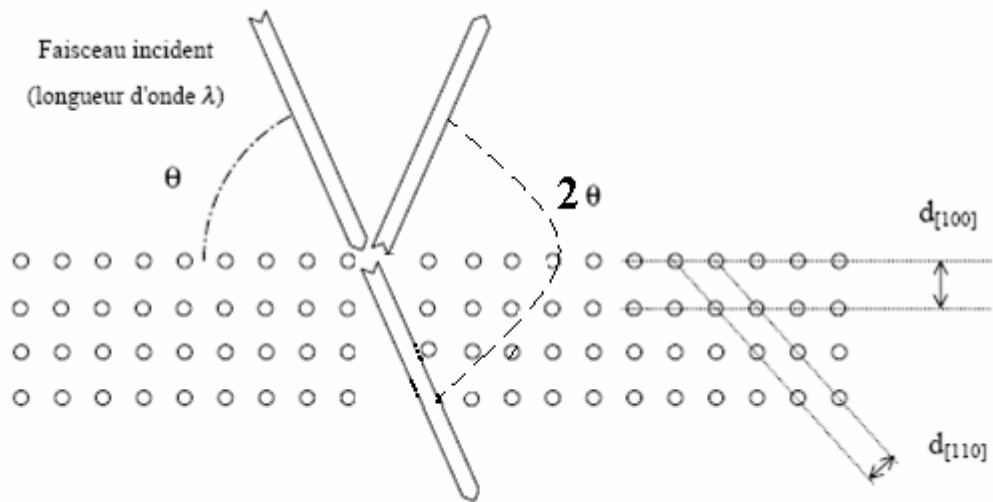


Figure II-05 : La diffraction des RX dans l'échantillon [82].

II.5.1.2. Application aux couches minces :

Pour caractériser les couches minces, on tient compte de plusieurs considérations spéciales :

- Vu la faible quantité de matière analysée (couches minces), le spectre DRX comporte des pics de faible intensité difficile à distinguer par rapport au fond continu. De ce fait, les conditions de polarisation pour le fonctionnement du tube sont généralement choisies assez élevées au risque de détériorer le détecteur. Cependant cette augmentation des conditions de polarisation a pour conséquence l'augmentation simultanée de l'intensité des petits pics et du fond continu, d'où la nécessité d'accroître la statistique des pics en diminuant la vitesse de balayage (augmentation du temps d'accumulation).
- On sait que les fiches ASTM sont conçues pour les couches massives, cependant pour les minces, suite à la présence des contraintes qui s'exercent sur les couches

en surface, il est constaté que les positions des raies obtenues sont légèrement décalées par rapport à celles des couches massives. Ces décalages sont le résultat d'une contraction ou d'une dilatation de la maille selon que ce décalage ait lieu vers les grands angles ou vers les petits angles respectivement. Ce décalage peut ne pas être systématique avec des valeurs de décalage différentes et propres à chaque raie. Ceci correspond à une dilatation ou à une contraction anisotrope de la maille cristalline.

- De même, l'intensité I_{hkl} des orientations préférentielles des raies, correspondante à la couche mince analysée, est différente par rapport à celle des fiches ASTM correspondante aux couches épaisses. Ceci est dû à l'orientation du substrat utilisé et aux conditions de déposition adoptées.

II.5.1.3. Conditions d'analyse de nos échantillons par DRX :

L'échantillon à analyser est placé au centre d'un goniomètre et irradié par un faisceau de rayon X monochromatique. Les enregistrements radiocristallographiques ont été effectués à l'aide de diffractomètre de types SEIFERT XRD3003 TT. Anticathode : CUIVRE montés sur un générateur équipé d'une anticathode en cuivre. Un monochromateur de Nickel permet de filtrer la raie k_{α} de cuivre de longueur d'onde égale à 1,54Å. Les valeurs de la tension d'accélération et du courant dans le filament du tube à rayons X sont choisies proches de 40 kV et 40 mA respectivement.

Les échantillons sont balayés avec des vitesses égales à 1°/min, 0,1°/min et 0,002°/min.

II.5.1.4. Profondeur de pénétration:

En diffractométrie X, la configuration $\theta/2\theta$ (figure II-06-a) est la plus utilisée. L'échantillon tourne autour de l'axe du goniomètre à une vitesse $\omega = d\theta/dt$ constante. Le détecteur placé sur le même cercle que la source X se déplace avec la vitesse double $\omega' = 2\omega$. Le montage est dit à focalisation approchée de Bragg-Brentano. Avec cette géométrie, la technique de diffraction X

est de moins en moins sensible quand l'épaisseur des couches minces devient de plus en plus faible. Et ce, à cause de la pénétration des rayons X dans la matière qui augmente avec l'angle d'incidence. Pour s'en rendre compte nous pouvons calculer la profondeur analysée dans cette configuration.

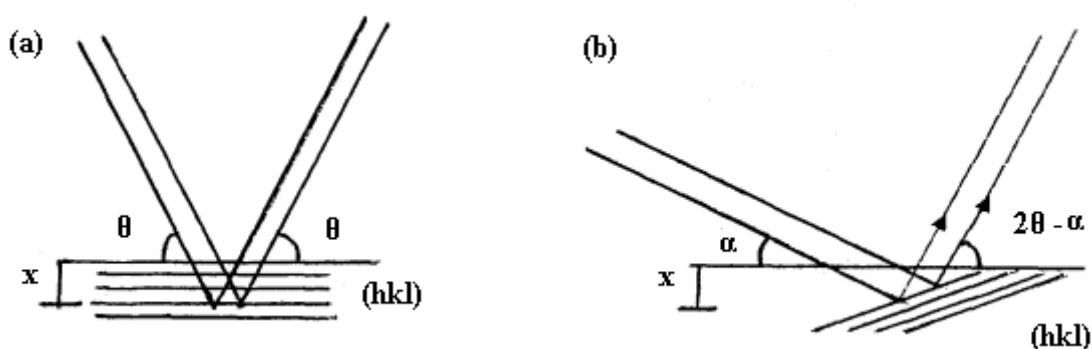


Figure II-06: Schémas des deux configurations de diffraction X:

a- géométrie symétrique $\theta/2\theta$.

b- géométrie incidence rasante.

Considérons, pour un matériau donné, une raie de diffraction correspondant à un angle de Bragg 2θ . Soit I_d l'intensité du faisceau X diffractée par les plans situés dans la couche d'épaisseur x du matériau (figure II-6-a). Avant d'atteindre le détecteur le faisceau incident est atténué par la traversée d'une distance L_{tot} du matériau. Dans l'approximation cinématique et en négligeant l'angle de réfraction, cette distance est donnée par:

$$L_{tot} = \frac{2x}{\sin \theta} \quad (2)$$

L'absorption des RX suit une loi exponentielle. L'atténuation de l'intensité est donnée par la relation (3), où μ représente le coefficient d'absorption massique du matériau de masse volumique ρ :

$$\frac{I_d}{I_0} = \exp\left(-\frac{2\mu\rho}{\sin\theta} x\right) \quad (3)$$

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

$$x = \frac{\sin\theta}{2\mu\rho} \ln\left[\frac{1}{1-G}\right] \quad (4)$$

Matériau	Densité (g/cm ²)	Plan (hkl)	2 θ		$\lambda_{K\alpha}$ (Cu)	$\lambda_{K\alpha}$ (Co)	$\lambda_{K\alpha}$ (Cr)
W	19,3	110	40,262	$\mu/\rho(\text{cm}^2.\text{g}^{-1})$	252,3	375,0	85,71
				X(μm)	1,561		

Tableau II-05 : profondeur de pénétration des RX contribuant à 95% ($G = 0,95$) au signal enregistré.

Profondeur de pénétration des RX :

$$x = \frac{\sin \theta}{2\mu\rho} \ln \left[\frac{1}{1-G} \right] \quad / \quad \text{Contribution à 95\% (G = 0,95) au signal enregistré.}$$

W : $\mu_i = \mu \cdot \rho = 0,33 \mu\text{m}^{-1}$ pour $\lambda_{K\alpha}(\text{Cu}) = 1,5406 \text{ \AA}$.

Pour la raie W (110) situé à $2\theta = 40,262^\circ \Rightarrow \theta = 20,131^\circ$.

$$x = \frac{\sin(20,131)}{2,0,33 \mu\text{m}^{-1}} \cdot \ln\left(\frac{1}{1-0,95}\right) = \frac{0,344}{0,66} \cdot 2,9957 = 1,561 \mu\text{m}$$

II.5.2. Le microscope optique :

Le microscope optique est un appareil qui donne la micrographie des surfaces des échantillons. et nous donne des informations telles que la répartition de nouvelles phases, la taille des grains, les joints de grains, les fissures,...

On utilise le microscope optique de type EURO-MAX microscope (Hollande) relié à un micro-ordinateur pour faciliter le traitement des images et l'observation de nos échantillons (non recuit et recuit). Les grossissements varient de 40, 100, 400 et 1000 fois.

Il reste toujours insuffisant de se limiter à ce grandeur de résolution d'où la nécessité d'une autre technique qui est le MEB voir plus loin.

II.5.3. Le microscope électronique à balayage (MEB) :

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est la plus utilisée parmi les autres techniques de microscopie parce qu'elle ne nécessite aucune préparation préalable de l'échantillon qu'on veut analyser [35,18].

Les caractéristiques des MEB :

- * Permet de forts grossissements avec de fortes profondeurs de champs.
- * Permet, avec l'équipement adéquat, de réaliser des analyses élémentaires.
- * Utilise les informations provenant des électrons secondaires et des électrons rétro-diffusés ne proviennent que de la zone superficielle [68].
- * Les électrons secondaires sont transformées en signal électrique, ce signal est capté par un système de traitement relié à un écran, sur lequel on observe l'image de la section balayée.
- * Utilise une sonde électronique pour balayer l'échantillon.
- * Le grandissement peut atteindre 100000. ceci permet l'observation facile de reliefs importants comme celui des surfaces de ruptures.
- * On utilise la marque Philips XL 30 opéré avec une tension d'accélération égale à 25 kV, un grandissement entre 800 à 7000 fois.

Pour que la résolution soit la meilleure possible, on utilise un tilt de 0° c'est l'inclinaison de l'échantillon.

II.5.4. La micro-dureté :

Depuis leur invention au début du XXe siècle, les essais de dureté ont constamment évolué : la géométrie des indenteurs s'est diversifiée et les valeurs minimales des forces et des pénétrations imposées n'ont cessé de diminuer pour atteindre des valeurs de l'ordre du μN et du nN [43]. C'est la micro-dureté et la nano-dureté, on utilise dans ce travail uniquement la micro-dureté, pour éviter l'influence du substrat dans les caractéristiques.

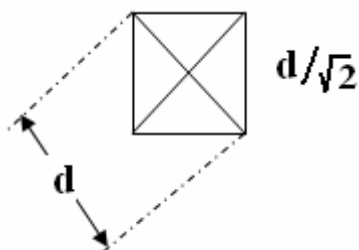
Cet essai consiste à mesurer l'empreinte faite dans une partie du dépôt. Ceci est utile pour estimer la résistance à l'usure et étudier la structure du dépôt. Les mesures de la micro dureté des dépôts ont été effectuées sur des surfaces ou des coupes polies. Elles ont été réalisées avec un indenteur de type Vickers. L'appareillage utilisé est un micro-duromètre de type FM-300^e de la société Futur TECH-corp (japon), qui est équipé d'un pénétrateur diamant Vickers, sous forme pyramidale à base carrée. Les valeurs de dureté obtenues résultent de la moyenne de 20 mesures [35].

Pour étudier la dureté d'un matériau en laboratoire, on utilise le plus souvent les essais Vickers. Qui caractériser par leur indenteur pyramide à base carrée de demi-angle aux sommets

entre les arêtes 74° et de demi-angle aux sommets entre les faces 68° (figure II-06). L'essai a pour principe de mesurer les dimensions de l'empreinte résiduelle laissée après la pénétration d'un indenteur en diamant à la surface du matériau (figure II-07). Les nombres de dureté sont souvent voisins mais s'écartent d'autant plus l'un de l'autre que la dureté est élevée. En effet, la dureté Vickers considère le rapport de la charge appliquée F (N) sur l'aire représentative de l'empreinte formée S (mm^2). La relation est ensuite validée sur diverses données de la littérature et expériences menées au laboratoire [79].

Les charges utilisées sont : 10g, 25g, 50g, 100g, 200g, 300g, 500g et 1kg.

$H_V = \text{charge} / \text{surface de l'empreinte permanente}$ [83].



d : la moyenne des diagonaux d_1 , d_2 .

Figure II-06 : La présentation de la base de l'empreinte carrée [83].

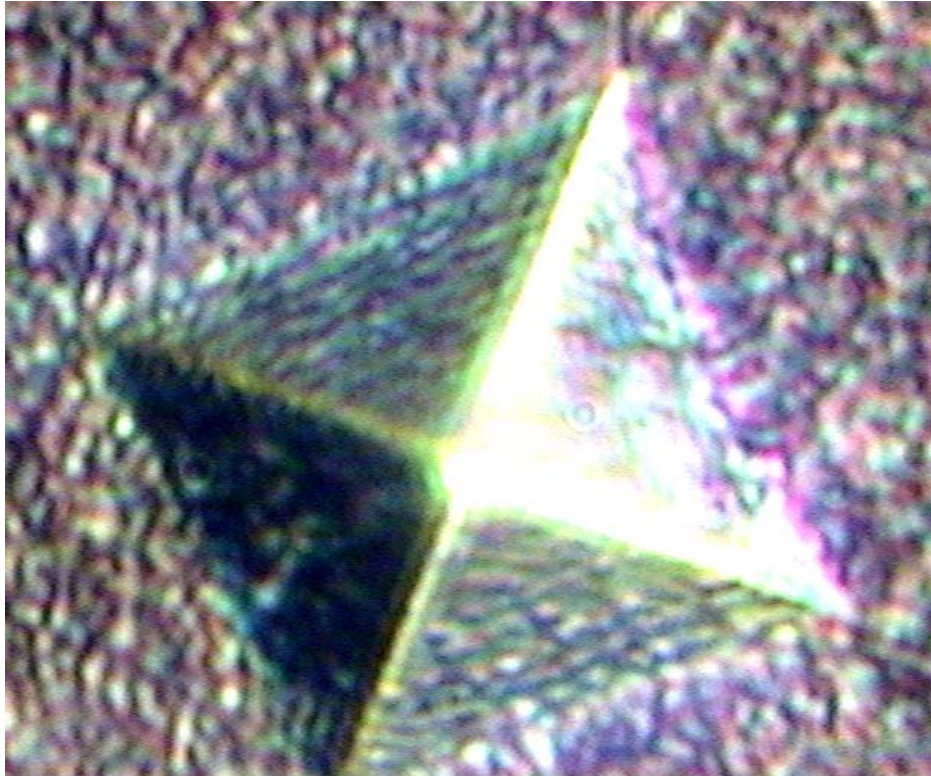


Figure II-07 : L'image de l'empreinte à partir du microscope optique.

$$H_v = 0,102 \times \frac{F(N)}{S(mm^2)}$$

F : est la force appliquée par la charge P, donc elle est égale à :

$$F = 9,81 \times P \text{ (kg)}$$

La surface latérale S de l'empreinte peut s'exprimer en fonction de la diagonale d du carré de la base pyramide de l'empreinte lorsqu'on a supprimé la charge :

$$S = \frac{d^2}{2 \cdot \sin 68^\circ}$$

Alors :

$$H_v = 0,1891 \times \frac{F}{d^2} \Leftrightarrow H_v = 1,854 \times \frac{P}{d^2}$$

En raison de leur application spécifique, les machines-outils doivent avoir une résistance très élevée. Pour obtenir cette propriété mécanique importante, les fabricants investissent beaucoup dans la technologie enduisant aux revêtements durs très sophistiqués de produire [45].

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction :

L'objet de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus dans ce travail. Nous utilisons dans notre caractérisation des échantillons la DRX, le microscope optique, le MEB et les essais Vickers pour la microdureté. Nous commençons par présenter les résultats de la caractérisation structurale et morphologique des échantillons.

III.2. Etude structurale et morphologique :

III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X :

III.2.1.1 Analyse des échantillons de référence:

L'investigation des spectres enregistrés et l'indexation des pics de diffraction des rayons X correspondant aux différentes phases constituant nos échantillons, avant et après recuits thermiques, sont faites à l'aide des fichiers ASTM.

La figure III-01 présente un spectre typique de diffraction des rayons X enregistré sur des substrats XC070 nus. Il est clair que pour le substrat, il y a une seule phase qui diffracte, c'est la phase Fe_{α} , avec une absence totale du carbone et de ses alliages.

La figure III-02 illustre un spectre DRX de l'échantillon non recuit (juste après dépôt de W). Seulement trois pics sont visibles. Ces derniers sont attribués à la phase W, avec un décalage généralement inférieur à $0,3^{\circ}$ en position 2θ par rapport aux données du fichier ASTM correspondant. La couche de tungstène est polycristalline avec la présence d'une texture suivant la direction [110]. Les pics du substrat ne sont pas apparents à cause de l'épaisseur de la couche de W ($\sim 4\mu\text{m}$) relativement grande par rapport à la profondeur maximale de pénétration ($x = 1,561\mu\text{m}$) des rayons X utilisés, le coefficient d'absorption linéaire de W pour $\lambda_{K\alpha}(\text{Cu}) = 1,5406\text{\AA}$ étant égale à $\mu = 0,33\mu\text{m}^{-1}$ [81].

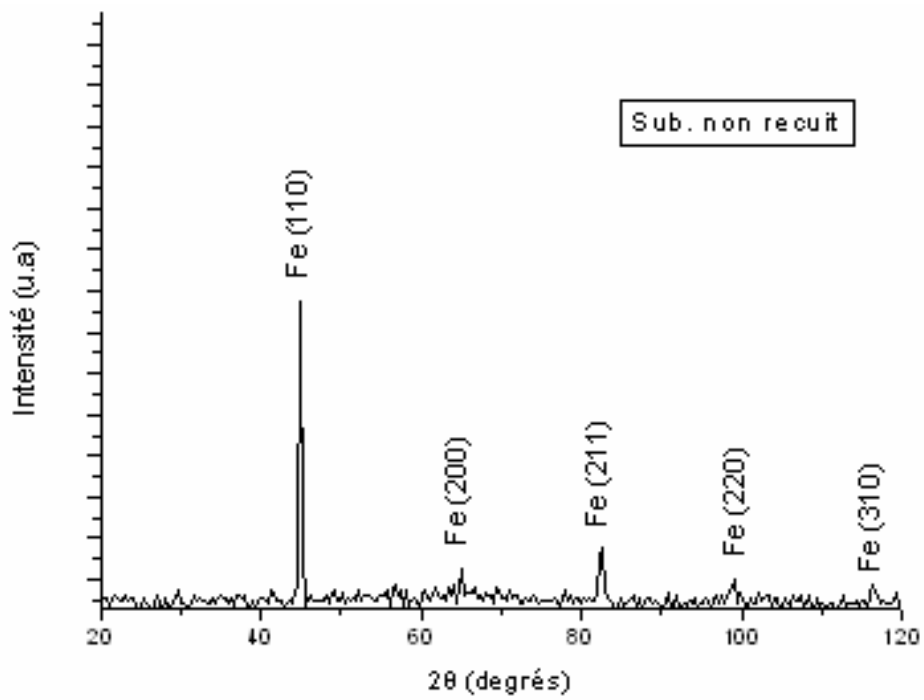


Figure III-01: Spectre de DRX typique des substrats XC070 avant le dépôt de W.

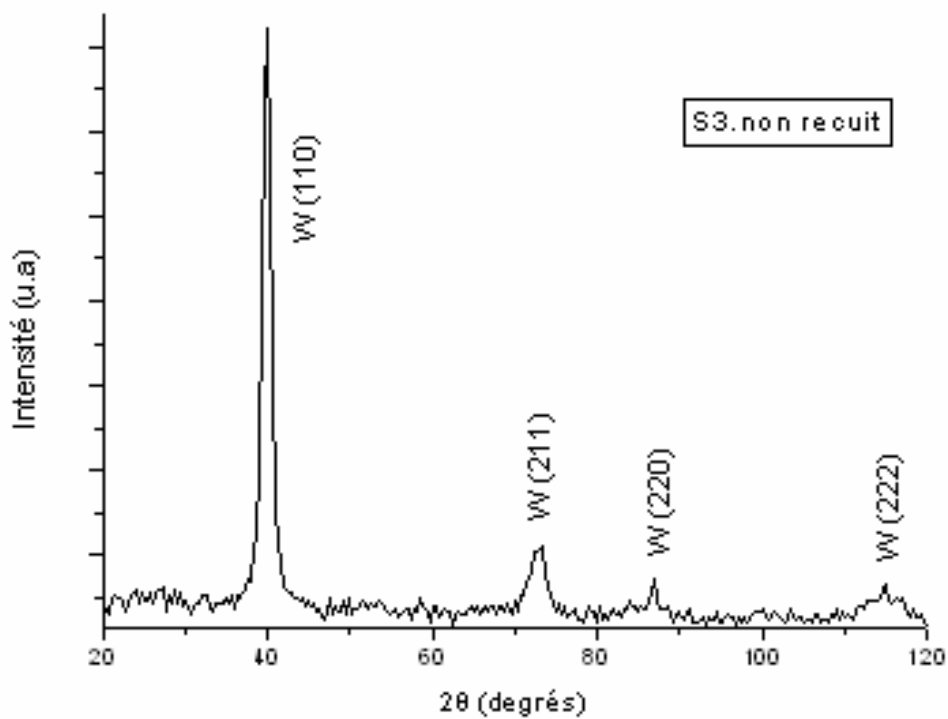


Figure III-02: Spectre de DRX des échantillons non recuits.

III.2.1.2. Analyse des échantillons recuits:

La figure III-03 présente les spectres de DRX des échantillons avant recuit et après un traitement thermique jusqu'à 800°C.

Les spectres de DRX enregistrés sur les échantillons recuits jusqu'à 800°C, sont pratiquement identiques à celui de l'échantillon non recuit. Sauf qu'on peut remarquer le début de l'apparition du carbure W_2C (211), figure III-03-d.

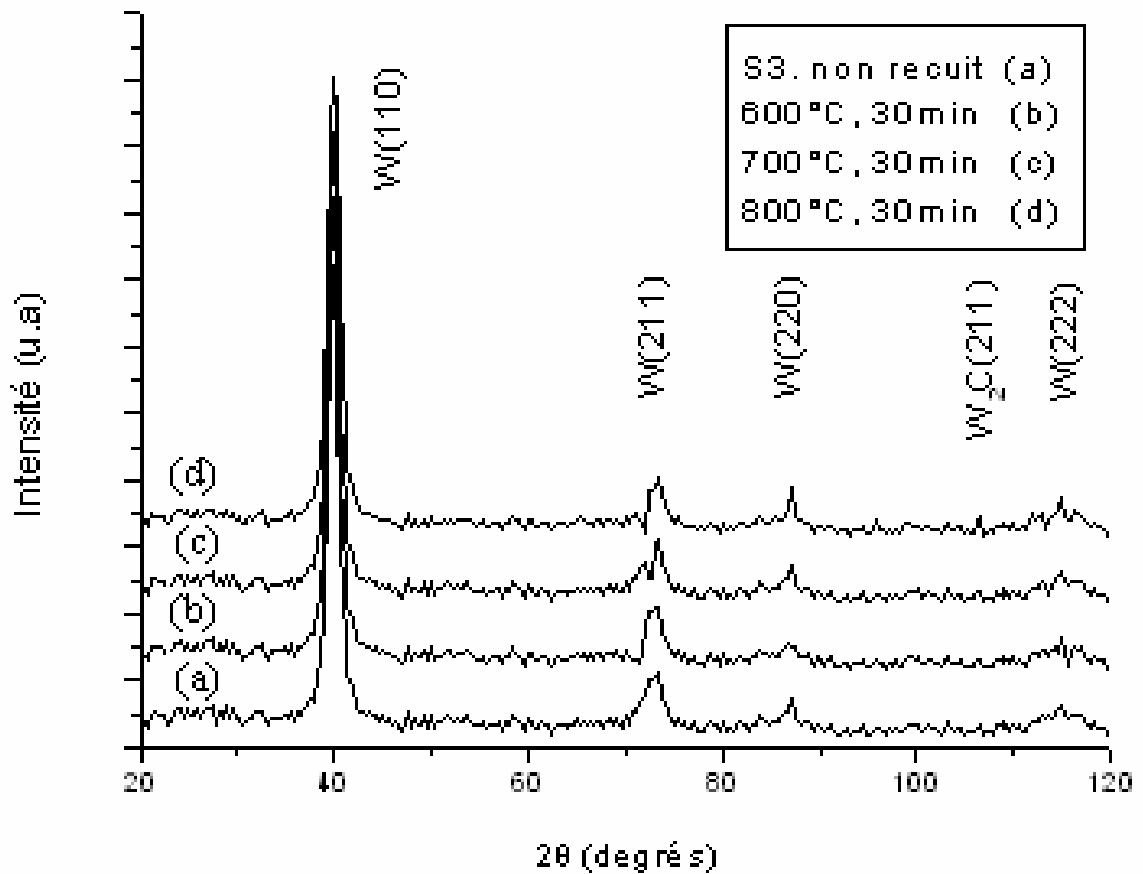


Figure III-03 : Spectres de DRX des échantillons (film W + substrat XC070), non recuits et recuits Jusqu'à 800°C pendant 30 min.

Donc, le chauffage jusqu'à la température 800 °C peut provoquer la diffusion des atomes du carbone à travers le substrat vers la couche de tungstène; le carbone étant l'élément diffusant le plus rapide dans notre système.

Le recuit des échantillons dans l'intervalle de températures [de 800°C à 1000°C] favorise l'interdiffusion et provoque la réaction, ce qui conduit à la formation de nouvelles phases.

D'après le spectre de DRX enregistré sur des échantillons recuits à 800°C pendant 30min, (figure III-03-d), deux nouveaux pics sont présents, en plus de ceux du tungstène. Ces deux pics, situés à 39,57° et 106,53°, correspondent aux familles des plans (101) et (211) respectivement, de la phase hexagonale W_2C . On ne peut pas voir le pic W_2C (101), mais on le prévoit d'après les spectres recuits à 900°C, parce que les pics $W(110)$ et $W_2C(101)$ prennent presque la même position.

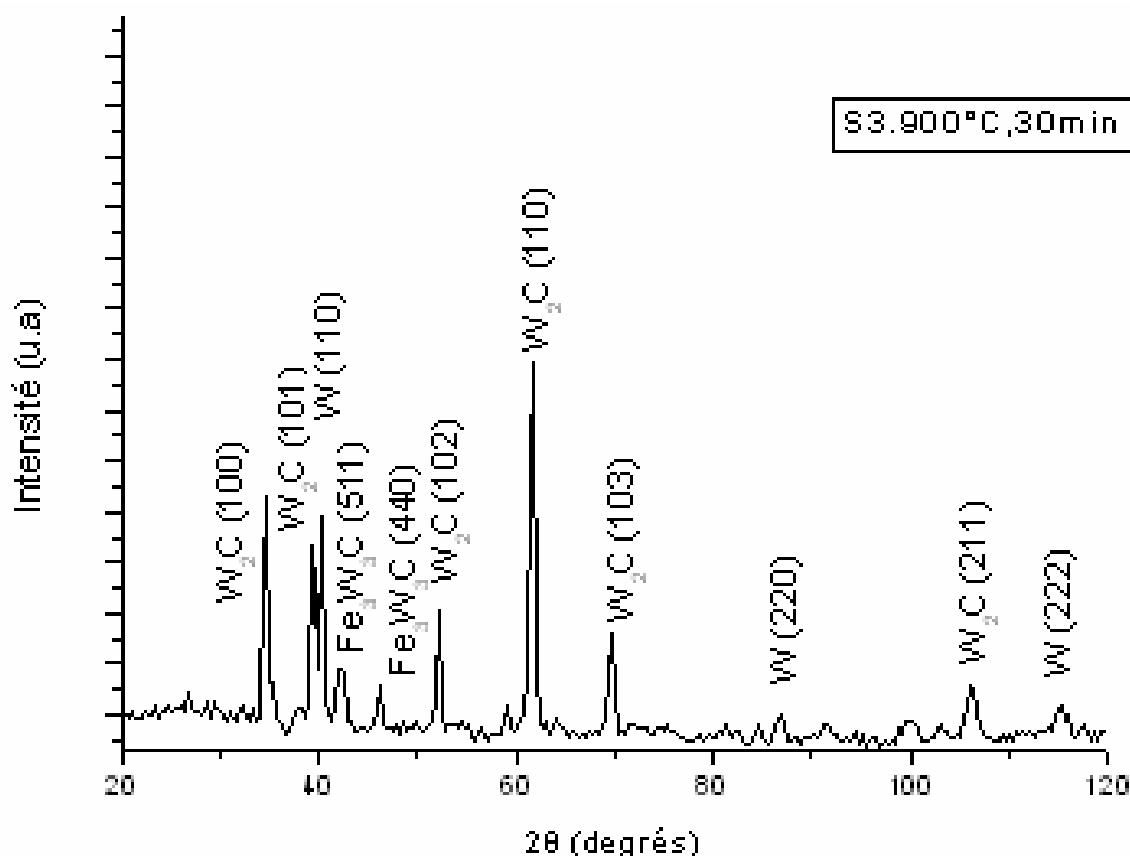


Figure III-04 : Spectre de DRX d'échantillon recuit à la température 900°C pendant 30 min.

Pour un recuit à 900°C pendant 30min, (figure III-04), le carbure W_2C croit encore avec la consommation de la couche de W. La formation de ce carbure résulte d'une réaction entre le carbone du substrat et le tungstène de la couche du revêtement, et se traduit par la diminution de l'intensité et de la largeur des pics W (220) et W (222). Cependant, la croissance de la phase W_2C se traduit par l'augmentation de l'intensité du pic (110) situé à 61,67°. Ce dernier est le plus intense dans notre cas et indique l'existence d'une texture suivant cette direction.

On constate aussi, l'apparition de nouveaux pics de diffraction correspondant à la phase ternaire Fe_3W_3C .

III.2.1.3. Analyse des échantillons recuits à 1000 °C pendant 30min :

En élevant la température de recuit jusqu'à 1000°C avec un temps de maintien de 30 min, (figure III-05), on remarque l'apparition de petits pics de diffraction appartenant aux phases Fe_α et WC. De plus à cette température, la réaction devient plus forte et la phase ternaire Fe_3W_3C croit dans des positions différentes avec la consommation de la couche de W. Plusieurs de ses pics sont apparus, avec augmentation remarquable de leurs intensités, surtout pour le pic (511), ce qui laisse penser à l'existence d'une texture suivant cette direction.

Par ailleurs, nous remarquons l'apparition, pour la première fois, de deux pics situés à 31,37 et 98,79° avec des intensités faibles. Ces pics sont assignés au monocarbure de tungstène WC. La croissance de ce composé serait, probablement, plus significative, si on augmente la température et/ou le temps de maintien du recuit.

Les pics de la phase binaire W_2C présentent, seulement, une légère diminution en intensité.

Il faut, enfin, noter la détection de deux petits pics de Fe_α , en l'occurrence Fe_α (110) et Fe_α (211). Ce fait est du, soit à un amincissement de la couche du revêtement, soit à une diffusion importante de Fer vers les couches superficielles des échantillons, ce qui permet aux rayons X d'atteindre les atomes de Fer.

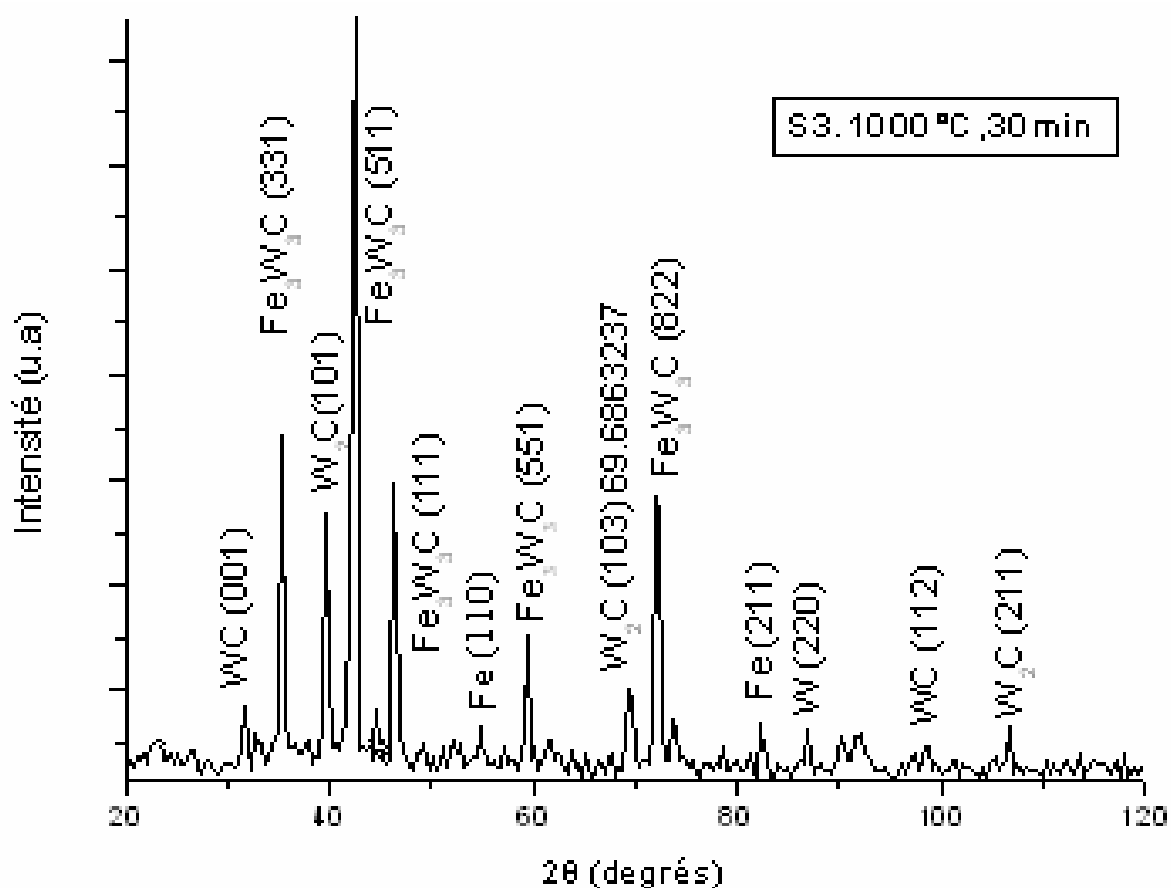


Figure III-05: Spectre de DRX des échantillons recuits à la température 1000°C pendant 30min.

III.2.2. Etude microstructurale et morphologique :

III.2.2.1. Observation par microscopie optique :

L'analyse par microscopie optique des échantillons non recuits montre qu'ils ont des surfaces libres lisses avec une couleur marron brûlant (figure III-06-a, III-07-a).

La morphologie de la surface des échantillons évolue avec le recuit et tend à être de plus en plus rugueuse. Par exemple sur les images correspondant aux échantillons recuits à 800°C, Figures III-06 et III-07 (b et c), on observe l'apparition de petites taches grises avec un nombre et une taille différents.

On voit que l'augmentation de la température ou le temps de maintien, fait encore évoluer la morphologie. Par exemple, pour un recuit de 800°C pendant 60min (figure III-06-c), on remarque la croissance des taches grises pour former des particules sphériques avec les mêmes tailles.

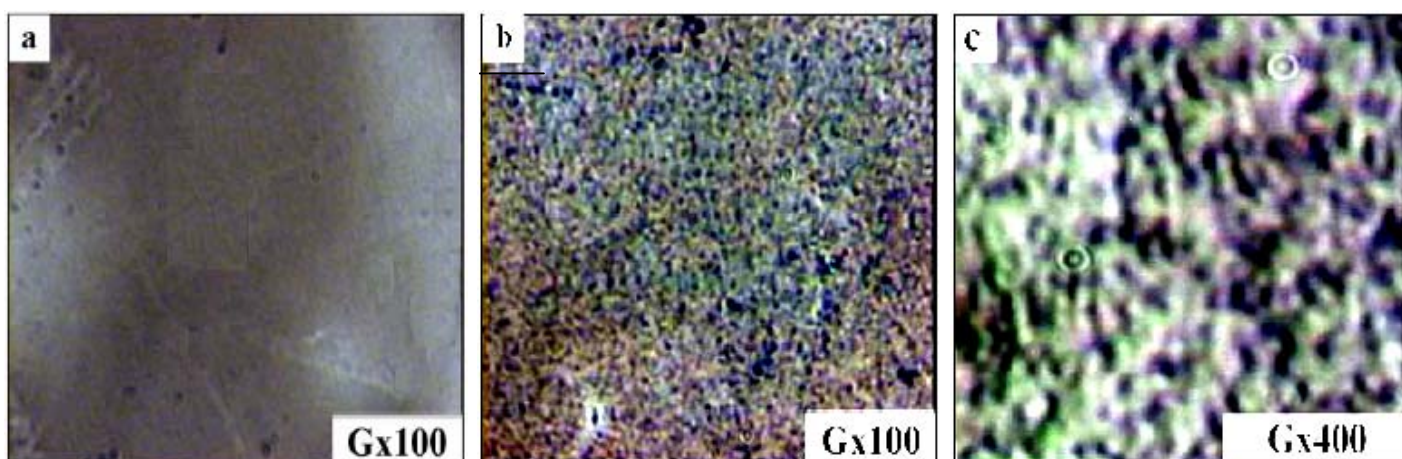


Figure III-06 : Micrographies obtenues par microscopie optique :
a) Echantillon non recuit.
b) et c) Echantillons recuits à 800°C pendant 30 et 60 min respectivement.

III.2.2.2. Observation par microscopie électronique à balayage :

Pour suivre les changements éventuels de la morphologie des échantillons, avec un peu plus de détails, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage. Les figures III-07, III-08 et III-09 illustrent des images de la surface des échantillons, obtenues par MEB.

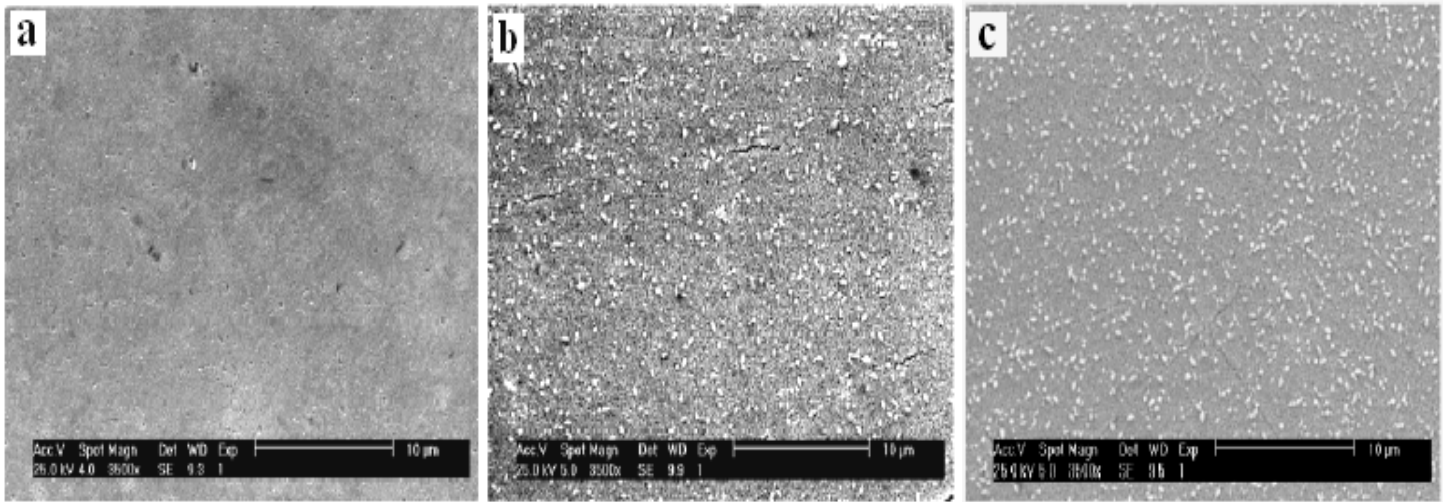


Figure III-07 : Evolution de la morphologie de la surface des échantillons, suivie par MEB, en fonction de la température de recuit et le temps de maintien :

- a) Echantillons non recuit ;
- b) Echantillon recuit à 800°C pendant 90 min ;
- c) Echantillon recuit à 800°C pendant 120 min.

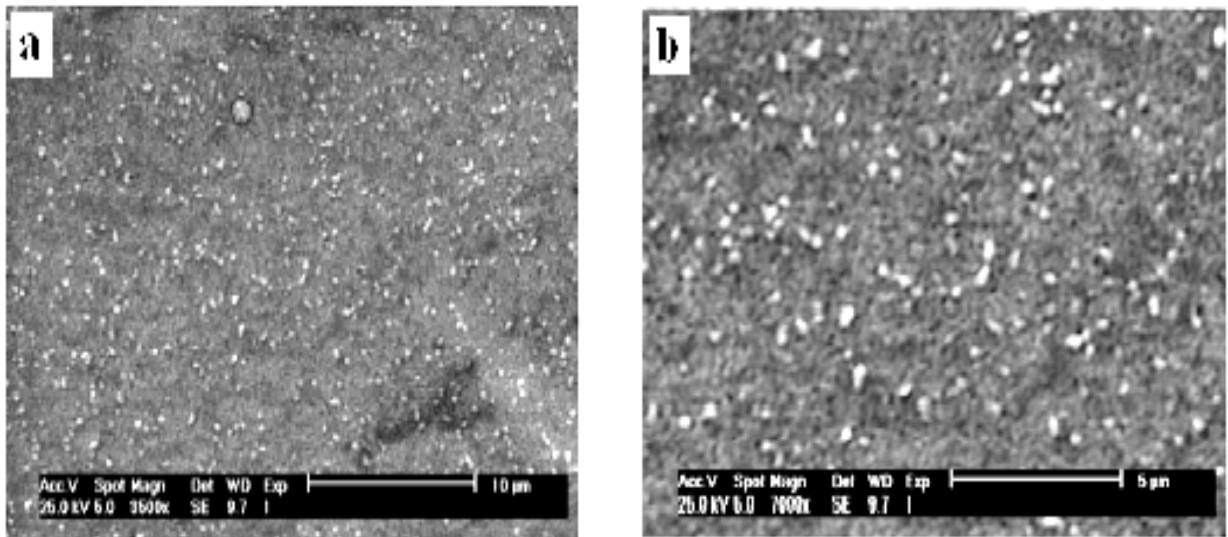


Figure III-08: Morphologie de la surface des échantillons recuits à 900°C pendant 30 min :
a) (X 3500) et b) (X 7000).



Figure III-9: Micrographie MEB d'échantillons recuits à 1000°C pendant 1h.

Comme pour les observations au microscope optique, la morphologie de la surface des échantillons change avec le temps et la température de recuit.

Dans le cas non recuit (figure III-07-a), la surface des échantillons est relativement lisse, mais dans le cas recuit à 800°C pendant 90 min (figure III-07-b), elle présente de petites particules blanches réparties aléatoirement dans les échantillons. Ces particules pourraient être attribuées à la structure W_2C . Cependant, l'examen des échantillons recuits pendant 120 min à la même température (figure III-07-c) montre que la rugosité de la surface commence à diminuer, alors que la densité des particules blanches continue à augmenter dans l'échantillon.

D'après la figure III-08 et III-09 on peut dire que si la température ou le temps du maintien augmente, la surface des échantillons tend à redevenir lisse à nouveau et la taille des taches blanches croît un peu.

Les traitements des échantillons à 1000°C provoquent la dégradation par endroits du revêtement (figure III-09). Ceci est peut être lié à la transformation de la couche de tungstène en carbures, à la vitesse des réactions et à la teneur en carbone du substrat.

III.3. Etude de la micro-dureté :

Nous avons effectué les mesures de microdureté à l'aide d'essais Vickers en utilisant des charges variant entre 10 et 1000g. Les variations de la microdureté sont suivies en fonction de la température de recuit, de la charge appliquée et de la profondeur de pénétration de l'indenteur.

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures III-10, III-11 et III-12.

III.3.1. Variation de la micro-dureté avec la température de recuit :

La figure III-10 présente les variations de la micro-dureté des échantillons en fonction de la température de recuit. Il apparaît clairement, que la micro-dureté croît lentement jusqu'à 800°C, puis elle augmente rapidement. La valeur de la micro-dureté de l'échantillon non recuit est égale 360 kg/mm² (valeur comparable à celle du tungstène massif). Cependant, après recuit à 600°C, elle atteint presque 500 kg/mm², puis elle continue à augmenter légèrement jusqu'à 800°C. De cette température, la dureté augmente très vite jusqu'à 1132 kg/mm² à 1000°C.

Pour les substrats, la micro-dureté évolue très faiblement, elle passe de 160 kg/mm² à ~ 250 kg/mm² dans l'intervalle de température considéré.

La croissance de la micro-dureté des revêtements, surtout au-delà de 800°C est due, certainement, à la formation et croissance du carbure W₂C.

La valeur de 1132 kg/mm², atteinte dans nos échantillons, est nettement inférieure à celles des carbures massifs WC (~2200 kg/mm²) et W₂C (~3000 kg/mm²) [70].

On note ici, qu'en plus de l'effet épaisseur, nous avons aussi la formation de plusieurs phases en même temps (carbure ternaire Fe₃W₃C, Fe_α et le carbure W₂C). La présence du carbure ternaire et par conséquent celle du fer dans le revêtement, fait probablement diminuer la micro-dureté des échantillons.

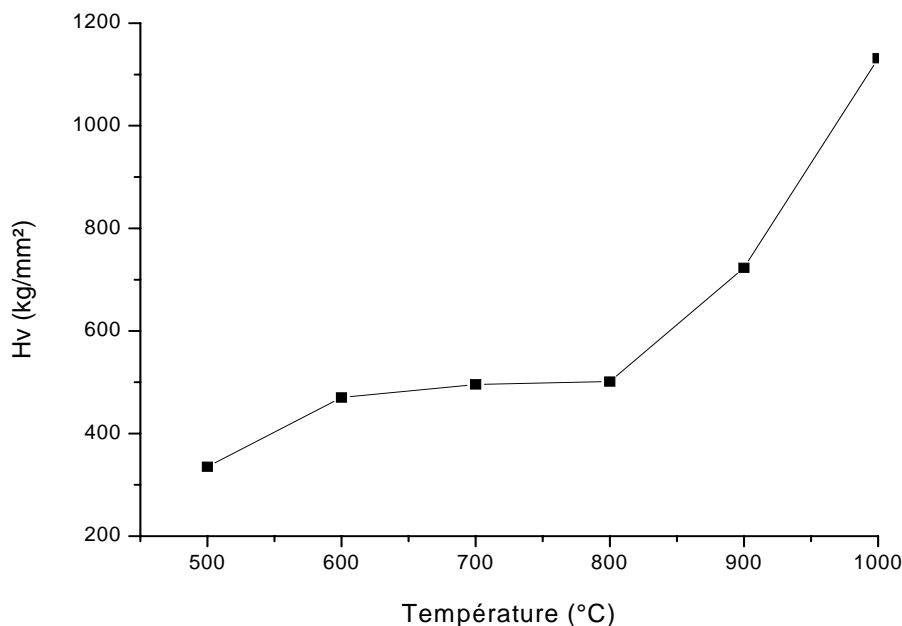


Figure III-10 : Variations de la micro-dureté en fonction de la température de recuit des échantillons.

III.3.2. Variation de la micro-dureté avec la charge et la profondeur de pénétration :

Les variations de la micro-dureté des échantillons en fonction de la charge appliquée, sont présentées sur la figure III-11. On voit que les courbes ont presque la même allure générale, indépendamment de la charge appliquée et de la température de recuit. Elle décroissent rapidement, lorsque la charge appliquée augmente jusqu'à $\sim 0,3$ Kg, puis elles forment un palier jusqu'à 1 Kg. La microdureté prend des valeurs plus importantes à la surface des échantillons qu'en volume et ce quelle que soit la température de recuit : Pour l'échantillon non recuit, par exemple, à la surface la microdureté est de 345 Kg/mm^2 , cependant, sur le palier, c'est-à-dire en volume, elle est inférieure à 200 Kg/mm^2 , valeur comparable à celle du substrat.

Pour les échantillons recuits entre 900 et 1000°C, la microdureté est considérable à la surface, tandis que sur les plateaux, elle diminue, mais n'arrive pas à la valeur 200 Kg/mm². Ceci est dû principalement à la présence des carbures de tungstène dans le revêtement et au recuit du substrat. D'autres travaux indiquent que la charge critique, correspondant au début du palier, est fortement liée à la teneur en carbone dans le substrat.

Donc le type du substrat influe directement sur la micro-dureté de l'échantillon. L'effet du substrat sur la dureté des revêtements formés à partir de couches minces, est non négligeable, puisque pour des enfoncements de l'ordre de l'épaisseur de la couche déposée, l'indenteur atteint le substrat (soit la surface ou le volume du substrat). La dureté mesurée est celle du composite, car la valeur mesurée ne peut jamais être attribuée au revêtement seulement. Il faut tenir en compte la contribution du substrat. Pour atteindre les meilleurs résultats, on utilise la nanoindentation, dans laquelle les charges utilisées sont très faibles (quelques millinewtons).

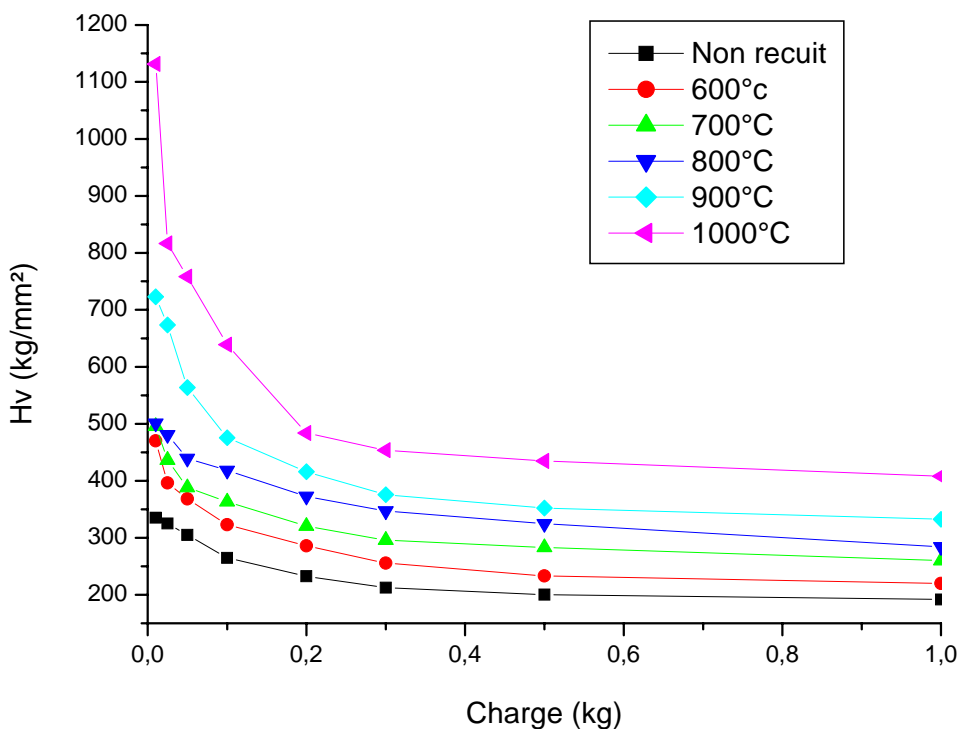


Figure III-11 : Variations de la micro-dureté en fonction de la charge appliquée.

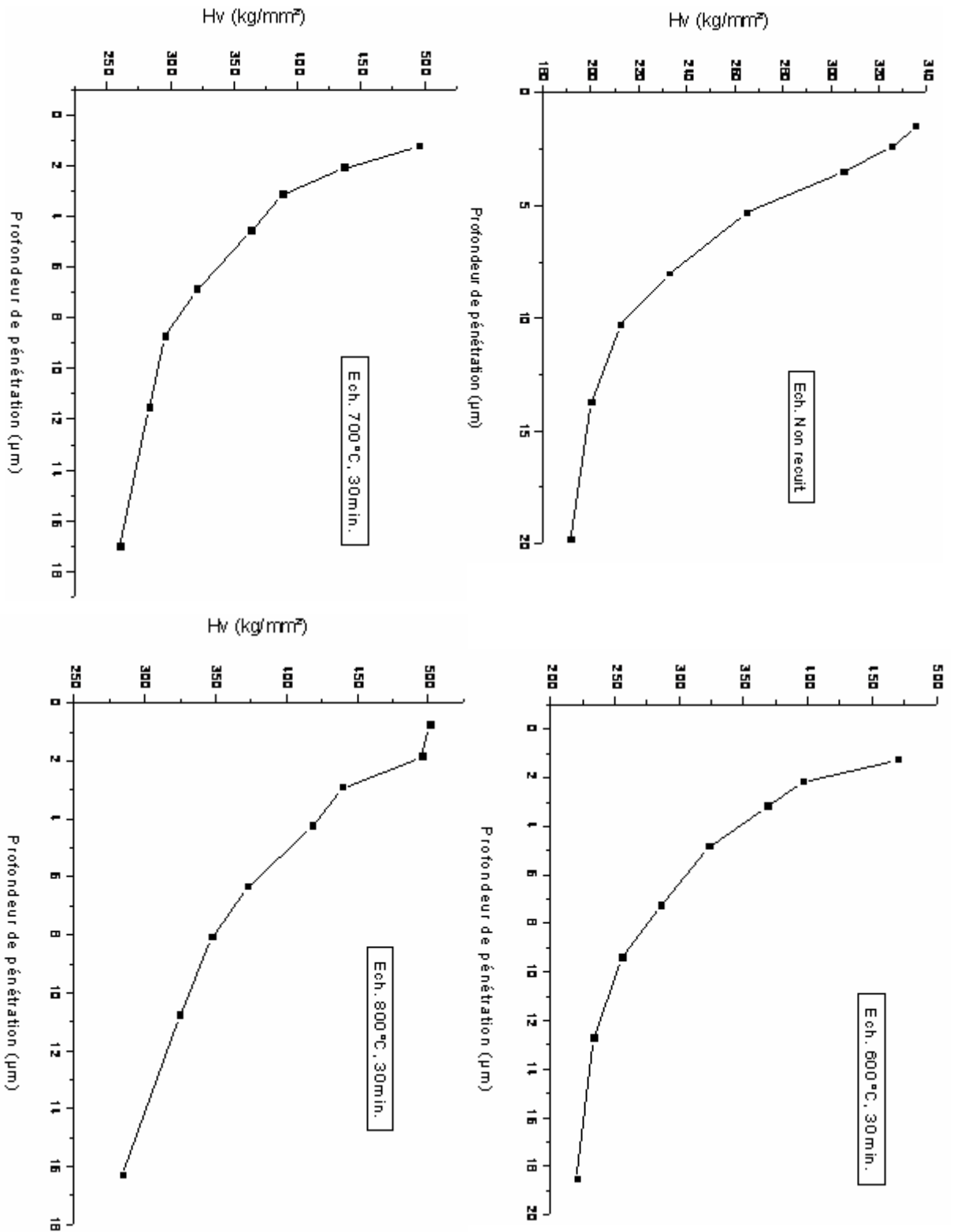


Figure III.12 : Evolutions de la micro-dureté en fonction de la profondeur de pénétration d'indentateur, des échantillons recuits à différentes températures.

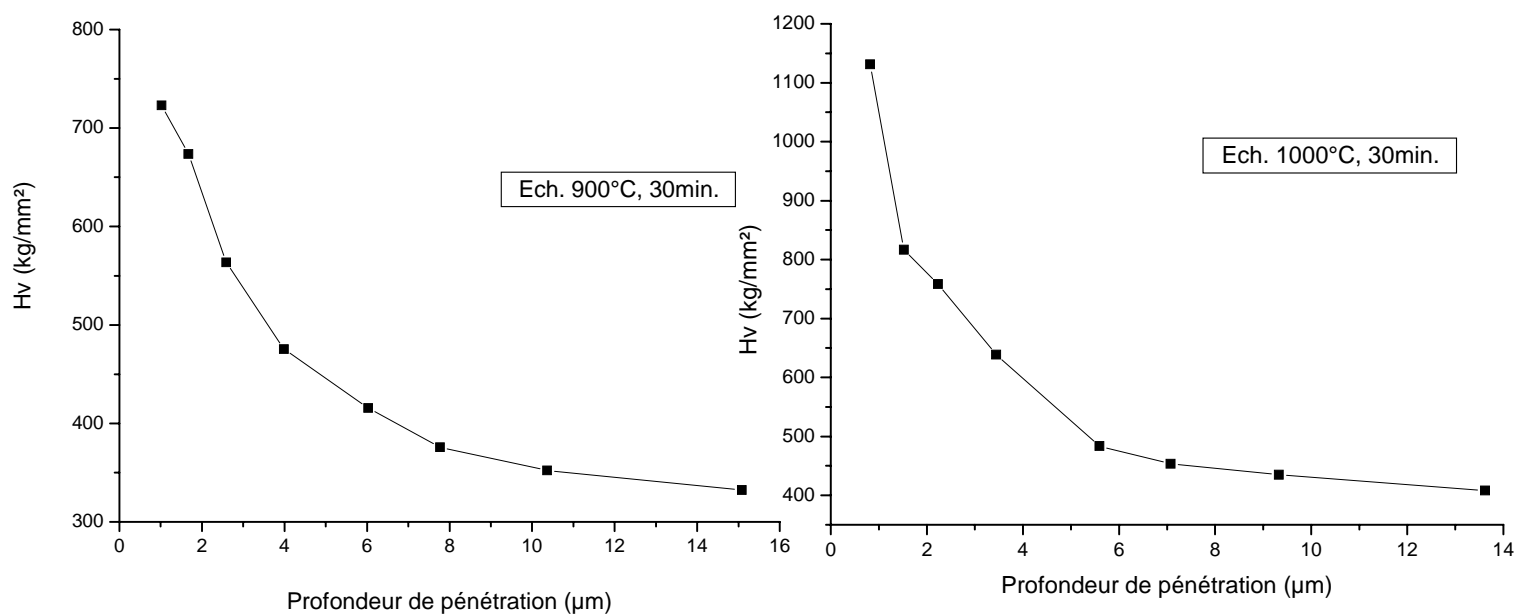


Figure III-12bis : Evolutions de la micro-dureté en fonction de la profondeur de pénétration d'indenteur, des échantillons recuits à différentes températures.

C'est la méthode la plus efficace pour éviter l'effet du substrat ; les enfoncements ne dépassant pas l'épaisseur de la couche (Plutôt le un dixième de l'épaisseur de la couche).

La figure III-12 illustre les variations de la microdureté en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur dans nos échantillons. On peut remarquer que les courbes de variations de la micro-dureté dans tous les cas, ont des allures similaires : elles diminuent en partant de la surface libre vers le volume. Cette diminution est rapide jusqu'à certaines profondeurs puis elle devient lente.

Ces variations reflètent l'influence des transformations de phases dans les échantillons en fonction de la température du recuit et du temps de maintien, et montrent aussi l'effet du substrat sur la micro-dureté. En effet, lorsque la profondeur de pénétration est faible, les valeurs de la micro-dureté mesurées sont grandes et correspondent au revêtement. Par contre, lorsque la profondeur de pénétration est importante les valeurs de la microdureté se rapprochent beaucoup de celles des substrats.

Enfin, il faut souligner que ces résultats consolident ceux obtenus par DRX.

III.4. Discussion des résultats :

Par analyse des échantillons aux rayons X, nous avons montré que les traitements thermiques à des températures inférieures à 800°C, ne provoquent pas la formation de carbures. Cependant, pour des températures supérieures ou égales à 800 °C, avec des maintiens de 30 min, on assiste au déclenchement de la réaction entre le tungstène et le carbone du substrat. Ceci conduit à la formation des carbures de tungstène et à leur éventuelle croissance ultérieurement.

Le transport des atomes de carbone dans la couche de tungstène est assuré, probablement, par diffusion à travers les joints de grains et les interstices ; les substrats étant riches en carbone et les composés formés étant des composés interstitiels.

Il est, par ailleurs, établi que la teneur en carbone dans le substrat a un effet non négligeable sur la vitesse de germination et de formation des carbures de tungstène [80]. En outre, comme la transformation de W en carbures se fait graduellement lors du recuit thermique, on pourrait penser que la germination des carbures de tungstène se produit à l'interface substrat/couche et que la croissance se passe progressivement dans la couche du tungstène.

Nous avons, donc, établi par DRX, que les recuits thermiques des échantillons à des températures supérieures ou égales à 800°C provoquent des transformations de phases dans le revêtement. En effet :

- à la température 800°C et un maintien de 30 min, on observe l'apparition du carbure W_2C qui est caractérisé par un large intervalle d'homogénéité, de 25,5 jusqu'à 34% at. en C, d'après le chapitre I et le diagramme des phases du système W-C. Il est obtenu comme une phase intermédiaire pendant la formation de WC qui représente la seule phase binaire stable à la température ambiante.

- à la température 900°C et un maintien de 30 min, on remarque l'apparition du carbure ternaire Fe_3W_3C , qui est du type M_6C dans lequel la composition peut devenir Fe_3W_3C ou Fe_4W_2C . Cette phase admet une structure cubique à faces centrées avec un paramètre de réseau égal à 11,04 Å. Elle résulte de l'introduction du fer dans la réaction entre le tungstène et le carbone, ce qui réduit les propriétés mécaniques du revêtement, notamment la microdureté, comme nous l'avons déjà vu dans ce chapitre.

- à la température 1000°C et un maintien de 30 min, on observe pour la première fois le mono-carbure WC, mais avec une petite quantité.

- Il est légitime de penser que lorsque le carbone du substrat diffuse dans la couche de tungstène (revêtement), l'interdiffusion provoque dans l'autre côté la diffusion du tungstène dans le substrat. La diffusion du tungstène dans le substrat réduit l'épaisseur du revêtement. Cette diminution est fonction du temps et de la température de recuit. Ce qui explique la pénétration des rayons X jusqu'au substrat.

Par ailleurs, les mesures de la micro-dureté en fonction de la profondeur pénétration montrent que la valeur de la micro-dureté qui correspond à la charge « critique » augmente avec l'élévation de la température de recuit. En effet, à partir de 800 °C, on voit que la micro-dureté croît d'une façon remarquable. Cette croissance est due à l'interdiffusion du tungstène dans le substrat et le carbone du substrat dans le revêtement. Ce qui amène à une variation des caractéristiques, à la fois, du revêtement et du substrat. Il en résulte une diminution de la concentration du carbone dans le substrat au niveau de l'interface (<0,7 %) et l'apparition du tungstène dans le substrat.

En ce qui concerne les graphes de la micro-dureté, on remarque une croissance lente dans l'intervalle des températures 500-800°C et une augmentation rapide dans l'intervalle 800-1000°C, où la dureté atteint la valeur maximale de 1132 kg/mm².

Ce résultat permet de conclure que, la formation des carbures et les transformations des phases, augmentent la dureté et améliore les propriétés mécaniques du revêtement. En fin, ce résultat est en bon accord avec ce qui a été publié dans la littérature.

Conclusion générale :

Ce travail a fait l'objet d'une étude des propriétés structurales, morphologiques et mécaniques des revêtements en carbures de tungstène formés à partir d'une couche mince de tungstène déposée, par PVD, sur des substrats en acier. A partir des caractérisations par DRX, MEB, microscopie optique, et les mesures de la micro-dureté on a abouti aux principaux résultats :

- * L'analyse des échantillons (W + Acier) par DRX à des températures de recuits différentes donne :
 - A $T < 800^{\circ}\text{C}$, aucun changement n'est observé, par rapport à l'état non recuit.
 - A $T \geq 800^{\circ}\text{C}$, le déclenchement de la réaction est observé entre les constituants des échantillons : tungstène, carbone et fer. Ce qui entraîne la formation des carbures binaires W_2C et WC et ternaire $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$.
- * Les carbures binaires sont responsables de l'amélioration de la micro-dureté.
- * Le carbure ternaire est la cause probable de la diminution ultérieure de la micro-dureté.
- * La micro-dureté mesurée par essais Vickers, croît avec l'augmentation de la température, jusqu'à atteindre la valeur 1132 kg/mm^2 pour un recuit à 1000°C , 30min. Cependant, elle diminue avec l'élévation de la charge appliquée et de la profondeur de pénétration jusqu'au substrat.
- * D'après ces résultats, nous pouvons conclure qu'il est possible d'élaborer des revêtements durs en tungstène de qualité acceptable.

Conclusion générale :

Ce travail a fait l'objet d'une étude des propriétés structurales, morphologiques et mécaniques des revêtements en carbures de tungstène formés à partir d'une couche mince de tungstène déposée, par PVD, sur des substrats en acier. A partir des caractérisations par DRX, MEB, microscopie optique, et les mesures de la micro-dureté on a abouti aux principaux résultats :

- * L'analyse des échantillons (W + Acier) par DRX à des températures de recuits différentes donne :
 - A $T < 800^{\circ}\text{C}$, aucun changement n'est observé, par rapport à l'état non recuit.
 - A $T \geq 800^{\circ}\text{C}$, le déclenchement de la réaction est observé entre les constituants des échantillons : tungstène, carbone et fer. Ce qui entraîne la formation des carbures binaires W_2C et WC et ternaire $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$.
- * Les carbures binaires sont responsables de l'amélioration de la micro-dureté.
- * Le carbure ternaire est la cause probable de la diminution ultérieure de la micro-dureté.
- * La micro-dureté mesurée par essais Vickers, croit avec l'augmentation de la température, jusqu'à atteindre la valeur 1132 kg/mm^2 pour un recuit à 1000°C , 30min. Cependant, elle diminue avec l'élévation de la charge appliquée et de la profondeur de pénétration jusqu'au substrat.
- * D'après ces résultats, nous pouvons conclure qu'il est possible d'élaborer des revêtements durs en tungstène de qualité acceptable.

Bibliographie :

- [1]. <http://a-couteaux-tires.zevillage.org> ,2006.
- [2]. Hicham Oudghiri, Mémoire de maître sciences (M. Sc), Département de chimie, faculté des sciences et de génie, université laval (France) Mars 2000.
- [3]. Tomasz Liœkiewicz MSc, hard coatings durability under variable fretting wear conditions, Thèse de doctorat en Cotutelle Ecole Centrale de Lyon - Université Polytechnique de Lodz, spécialité matériaux, 2004.
- [4]. techniques-ingenieur.fr, Métallurgie et recyclage du tungstène. Procédés M 2 378.
- [5]. www.techniques-ingenieur.fr, Métallurgie et recyclage du tungstène. Produits et sécurité M 2 379.
- [6]. www.techniques-ingenieur.fr, Métallurgie et recyclage du tungstène. M 2 380.
- [7]. Louis Perron, Annuaire des minéraux du canada, "TUNGSTÈNE" 1994.
- [8]. Alain Iost, Yann Ruderman, Maxence Bigerelle, Surfaces et interfaces, indentation, rayage et abrasion. La société Française de Métallurgie et Matériaux Section Ouest, Angers 2005.
- [9]. N. A. Hussary, J. Heberlein, Investigation of arc Behavior and Particle Formation in the Wire Arc Spray Process Using High Speed Photography: Surface Engineering via Applied Research, (Pub.) ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (2000), pp737-742.
- [10]. R.F. Bunshah, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, ed., Noyes, New Jersey, 1995.
- [11]. ProtectiveCoatingsandThinFilms,KluwerAcademicPublishers,Dordrecht/Boston/London, 1997.
- [12]. M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu, G. Pavelescu, A.Vladescu, Microchemical and microstructural properties of metallic nitride and carbide hard coatings deposited by arc-evaporation, National Institute for Optoelectronics, P.O. Box MG 5, Bucharest-Magurele, Romania, 2003.
- [13]. direct.bl.uk/research/26/02/rn157090225.html 2004.

-
- [14]. Sandvik Coromant, trametal.com (outils-coupants et revêtements) 2006.
- [15]. Rech, Joël, Contribution à la compréhension des modes d'actions tribologiques et thermiques des revêtements en usinage. Application au cas du taillage de dentures à la fraise-mère à grande vitesse. Thèse Procédés de fabrication, Arts et Métiers [ENSAM] (2002)..
- [16]. M. Guillaume Despert, Etude des mécanismes réactionnels des premières étapes d'oxydation des aluminures de titane pour applications turbomachines, Thèse de doctorat, Université PARIS 6, 2003.
- [17]. S. Put, J. Vleugels, G. Ann e, O. Van der Biest, Processing of hardmetal coatings on steel substrates, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Katholieke Universiteit Leuven, Kasteelpark Arenberg 44, B-3001 Leuven, Belgium, 2002.
- [18]. C.A.R.M.A. Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés, Les Céramiques industrielles applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes, octobre 1999.
- [19]. Christian Verdon, Microstructure et résistance à liérosion de revêtements WC-M déposés par projection thermique HVOF, Thèse de Doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Vernier (GE) 1995.
- [20]. Sergey Dudiyd, Microscopic Theory of Wetting and Adhesion in Metal-Carbonitride Systems, Thesis for the degree of doctor of philosophy department of Applied Physics Chalmers university of technology göteborg university Göteborg, Sweden 2002.
- [21]. J. M. Dorlot, J. P. Baïlon, J. Masounave, « Des matériaux » Editions de l'École Polytechnique de Montréal (1986).
- [22]. Yuhuan Xu, Ferroelectric materials and their applications, Elsevier, (1991).
- [23]. Handbook of chemistry and physic CRC Press 64th édition 1983-1984
- [24]. Yan Boutin, L'usinage à Grande Vitesse, <http://trametal.com>, Les matériaux d'outils de coupe, 2006.
- [25]. Y.Adda, J.M. Dupouy, J. Philibert, Y.Quéré, Eléments de métallurgie physique (T.II, INSTN/CEA, 1987), p.371-389.
- [26]. S. T. Oyama "The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic and Professiond : Glasgow, 1996.

- [27]. J. G. Chen, Chem. Rev., 96.1477,1996.
- [28]. L. Johansson, Surf. Sci. Rep.,21,177,1995.
- [29]. R L, Levey, M. Boudart, Science direct, 181,547. 1973.
- [30]. I. Wan, M. Castonguay, P. H. McBreen, S. Ramanathan, S. T. Oyama "The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides". (Chapman & London. 1996) p. 426.
- [31]. J. G. Chen, C. M. Kim, B. Frühberger, B. D. DeVries et M. S. Touvelle, Sun. Sci. , 145,321.1994.
- [32]. L. Apker, Ind. Eng. Chem, 40,846,1948.
- [33]. Lie S, Kye Rk, Encyclopédie de la salubrité professionnelle et de la sûreté, volume 2. pp 2225-2226, (1983).
- [34]. Svartengren. M, Elinder CG. 1994 Tungsten and its compounds. Chapter 44 pp 582-583 In. Occupational Medicine. 3rd edition.
- [35]. La Société Française de Métallurgie et Matériaux Section Ouest, Colloque SF2M Section-Ouest : Surfaces et Interfaces, indentation, rayage et abrasion, Angers 2005.
- [36]. E.Harry, André, P. Juliet,Yves Pauleau, Thin Solid Film 342 207-213 (1999).
- [37]. www.terolabservices.com/projection_thermique/revetements.2006.
- [38]. Rao Yeswanth Lakshman, a process for hydrogenation of silicon carbide crystals, Master Thesis of Science in Electrical Engineering, Mississippi State University, 2001.
- [39]. P. Blaha, J. Redinger, and K. Schwarz, Bonding study of TiC and TiN Theory, Phys. Rev. B 31, 2316 (1985).
- [40]. K. Schwarz, Band structure and chemical bonding in transition metal carbides and nitrides, CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 13, 211 (1987).
- [41]. L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman, and C. Nording, Charge transfer in transition metal carbides and related compounds studied by ESCA, J. Phys. Chem. Solids 30, 1835 (1969).
- [42]. H.Bücker, L'essai de micro dureté et ses applications, Publications scientifiques et techniques du ministère de l'air, NT90, Paris (1960).
- [43]. A. Iost, R. Bigot, Hardness of coatings, Surf. Coat, Techn., 80 (1996) 117.

- [44]. Sirma H. Koutzaki, James E. Krzanowski, and Jose J. Nainaparampil, phase formation and microstructure in sputter-deposited Ti-Mo-C and Ti-W-C thin films, Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 33a 1579, 2002.
- [45]. www.jobiny.com.HORIBA, Group. Hard Coatings, www.terolabservices.com,2006.
- [46]. Jose J. Nainaparampil, Metallurgical and materials transactions, Volume 33A, 2002.
- [47]. S.T.Oyama, The chemistry of transition metal carbides and nitrides, (1st ed. New york: chapman & hall; 1996),p.2.
- [48]. A.M. Korsunsky, M.R. McGurk, S.J. Bull and T.F. Page, On the hardness of coated systems, Surf. Coat Technol,99 (1998) 171.
- [49]. G. Aligrandi, Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques N Eléments de Céramurgie et de Technologie, p.521-526, (SEPTIMA, Paris, 1996).
- [50]. N.J.Archer, K.K Yee, Wear, 48, 237-250 (1978).
- [51]. K. H. Stern, I. L. Singer, R.A. Jeffries, Thin Solid Films, 108, 9-17 (1983).
- [52]. P.K. Srivastava, V.D. Vankar, K.L. Chopra, J. Vac. Sci. Technol. A, 3, 2129-2134 (1985).
- [53]. P.K. Srivastava, V.D. Vankar, K.L. Chopra, J. Vac. Sci. Technol. A, 4, 2819-2826 (1986).
- [54]. P.K. Srivastava, V.D. Vankar, K.L. Chopra, Bull. Mater. Sci., 8, 379-384 (1986).
- [55]. K. Fuchs, P. Podhammer, E. Bertel, F.P. Netzer, E. Gornik, Thin Solid Films, 151, 383-395 (1987).
- [56]. H. Romanus, V. Cimalla, J.A. Schaefer, L. Spieb, G. Ecke.J. Pezoldt, Thin Solid Films, 359, 146-149 ((2000).
- [57]. Chang et autres, possible health and environmental impacts of tungsten in lead replacement shot, An IEH Client Report for Defra august 2005.Institute for environment and health.
- [58]. J.E.Sundgren, H.T.G. Huntzell, J. Vac. Sci. Technol. A, 2259-2279 (1986).
- [59]. E. Rudy, Compendium of Phase Diagram Data, Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, OH. Rep. No. AFML-TR-65-2, Part V, 1969, pp. 192-197.

- [60]. B. Uhrenius, *Calphad*, Vol. 8, No. 2, 1984, pp. 101-119.
- [61]. P. Gustafson, *Mater. Sci. Tech.*, Vol. 2, 1986, pp. 653-658.
- [62]. T. Johansson, and B. Uhrenius, *Metal Sci.*, Feb. 1978, pp. 83-94.
- [63]. A. F. Guillermet, *Metall. Trans. A*, Vol. 20A, 1989, pp. 935-956.
- [64]. W. Huang, and M. Selleby, *Z. Metallkd.*, Vol. 88, No. 1, 1997, pp. 55-62.
- [65]. K. Frisk, *Z. Metallkd.*, Vol. 90, No. 9, 1999, pp. 704-711.
- [66]. J.P. Pallmquist, *Carbide and MAX-phase engineering by thin film synthesis*, Thèse de Doctorat, Uppsala University – Suède (2004).
- [67]. J.E. Sundgren, H.T.G. Huntzell, *J. Vac.Sci. Technol. A*, 4, 2259-2279 (1986).
- [68]. *Techniques de caractérisation des matériaux*, Université Sherbrooke
www.usherbrooke.ca/programmes/cours/GCH/gch740.htm.
- [69]. *Techniques de caractérisation des matériaux*, Université Sherbrooke,
www.usherbrooke.ca/programmes/cours/PHY/phy710.htm.
- [70]. Fabien Haranger, *Etude de la pulvérisation du dioxyde d'uranium induite par des ions lourds multichargés de basse et très basse énergie cinétique ; effet de la charge du projectile*. Thèse doctorat, Université de CAEN, 2002.
- [71]. Mattieu Petit, *Etude par spectroscopies électroniques de la nitruration du Phosphore d'indium*. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal-Clermont II, 2004.
- [72]. J.P.Boeuf et P.Segur, *Interaction plasmas froids matériaux*, Journées d'études "OLERON 87" Editeur Scientifique GRECO 57 du CNRS (SPi) (1987).
- [73]. D. Dieumegard, *Le vide, les couches minces*, INIST-CNRS, <http://cat.inist.fr>, 2006.
- [74]. Emmanuel Flottard Mehdi Mahjoub Aurélie Martineau, *Dossier Technique – Axe procédés*, Jérémie Motin, Timothée Perdrizet Olivier Runavot, *Analyse et arts*.
www.emse.fr/spin/formation/ressources/sam96/fichierspdf/artanalyse.pdf
- [75]. P.O. Renault, D. Faurie, E. LE Bourhis, PH. Goudeau, P. Villain, *Lab. Métallurgie Physique - UMR 6630 CNRS/Univ. Poitiers, SP2MI, P 30179, 86962 Futuroscope*
- [76]. S. P. Murarka I. V. Verner Rpnald j. Gitmann , *Copper- Fundamental Mechanisms for Microelectronics Applications* , Chap. 1, (2000) Wiley's Press.
- [77]. V. H. Nguyen, H. V. Kranenburg and P. H. Woerlee, *IWOMS 99*, Hanoi (1999).

- [78]. J. D. Mac Brayer, R. M. Swanson and T. W. Sigmon, J. Electrochem. Soc. : Solid State Science and Technology 133(6) (1986) p.1243.
- [79]. Didier Chicot, Alberto Pertuz, Francine Roudet , Jacky Lesage .Indentations Vickers et Knoop, conversion des duretés, Laboratoire de Mécanique de Lille ,Université des Sciences et Technologie de Lille 2000.
- [80]. Khalfallah Fares, Elaboration et étude de carbures de tungstène en couches minces, Thèse Magister, Université de Constantine, 2005.
- [81]. E.Lassner, W-D. schubert, tungsten properties, chemistry, technology of the Element, Alloys, and chemical compounds, (Kluxer Academic/ Plenum Publishers New York ;1999), p.1-10.
- [82]. Marc Boccanfuso, Relation entre le gonflement et la création de défauts dans les cristaux ioniques irradiés par des ions lourds rapides, Université de CAEN/Basse-Normandie, Thèse doctorat, Université de CAEN 1992.
- [83]. G.Richardet, Structure et propriétés des matériaux, Dunod-Paris 1997.

Fe₃W₃C:**Wavelength = 1.54056**

2θ	Int	h	k	l
13.795	5	1	1	1
15.942	< 3	2	0	0
26.590	< 3	3	1	1
32.203	22	4	0	0
35.183	30	3	3	1
39.714	50	4	2	2
242.235	100	5	1	1
46.185	36	4	4	0
49.166	4	4	4	2
52.017	4	6	2	0
54.764	4	6	2	2
59.361	16	5	5	1
64.361	16	5	5	3
67.377	4	8	0	0
69.159	20	7	3	3
72.075	52	8	2	2
73.807	18	5	5	5
78.350	7	9	1	1
78.905	5	8	4	2
81.145	5	6	6	4
87.294	22	7	7	1
89.994	13	1	2	0
91.649	16	9	5	1
91.202	10	10	2	2
96.063	16	9	5	3
98.839	10	10	4	2

1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v.1.30.

W₂C:**Wavelength = 1.5405981**

2θ	Int	h	k	l
34.524	25	1	0	0
38.029	22	0	0	2
39.569	100	1	0	1
52.300	17	1	0	2
61.861	14	1	1	0
69.769	14	1	0	3
72.839	2	2	0	0
74.979	12	1	1	2
75.984	10	2	0	1
81.328	2	0	0	4
85.228	3	2	0	2
91.472	2	1	0	4
100.510	3	2	0	3
103.472	< 1	2	1	0
106.614	5	2	1	1
112.189	3	1	1	4
116.452	1	2	1	2
120.239	2	1	0	5
123.650	1	2	0	4
125.841	1	3	0	0
135.299	3	2	1	3
142.932	2	3	0	2

1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v.1.30.

WC :

Wavelength = 1.54056

2θ	Int	h	k	l
31.474	45	0	0	1
35.626	100	1	0	0
48.266	100	1	0	1
63.979	20	1	1	0
65.701	6	0	0	2
73.064	25	1	1	1
75.442	14	2	0	0
77.101	30	1	0	2
84.015	20	2	0	1
98.734	14	1	1	2
108.186	10	2	1	0
109.026	1	0	0	3
109.712	10	2	0	2
117.292	20	2	1	1

W:

Wavelength = 1.5405

2θ	Int	h	k	l
40.262	100	1	1	0
58.272	15	2	0	0
73.192	23	2	1	1
87.017	8	2	2	0
100.642	11	3	1	0
114.917	4	2	2	2
131.168	18	3	2	1
153.571	2	4	0	0

Fe $_{\alpha}$:

Wavelength = 1.54056

2θ	Int	h	k	l
44.673	100	1	1	0
65.023	20	2	0	0
82.333	30	2	1	1
98.945	10	2	2	0
116.385	12	3	1	0
137.136	6	2	2	2

Abstract

This work aims at studying the structural, morphological and mechanical properties of tungsten-carbide coatings formed with a tungsten thin layer deposited on a steel substrate according to PVD process by cathodic sputtering at 500°C during 30 min.

X-ray diffraction (XRD), optic microscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM) characterizations lead to the following principal results:

Analysis by XRD of (W+steel) samples for different annealing temperatures gives:

- _ At $T < 800$ °C no changes according to the non annealed state.
- _ At $T \geq 800$ °C the beginning of appearance of the carbon alloys inside the coating because of reaction start between the sample contents : tungsten, carbon and steel which leads to the formation of binary carbide W_2C , WC and ternary Fe_3W_3C .
- _ The micro-hardness enhancement is due to the presence of binary carbide.
- _ The Fe_3W_3C is the expected cause for not achieving the good microhardness.

Finally from the above results, we can improve the tungsten films deposited on a steel substrate by thermal treatment that the carbon moves from the substrate towards the layer, and by this indirect method we get hard tungsten-carbide.

Keywords: thin films, tungsten carbides.

Résumé

Dans ce travail on a étudié les propriétés structurales, morphologiques et mécaniques des revêtements en carbures de tungstène formés à partir d'une couche mince de tungstène déposée, par PVD à la température 500°C pendant 30 min, sur des substrats en acier (1%C en poids de carbone).

Les échantillons (couche mince W + substrat) ont subi des traitements thermiques sous vide secondaire à diverses températures (500-1000 °C) et pendant différentes durées.

A partir des caractérisations par DRX, MEB, microscopie optique, et les mesures de la micro-dureté par essais Vickers on a abouti aux principaux résultats :

- A $T < 800^{\circ}\text{C}$, aucun changement par rapport à l'état non recuit.
- A $T \geq 800^{\circ}\text{C}$, début de l'apparition du carbone dans le revêtement sous forme d'alliages à cause du déclenchement de la réaction entre les constituants des échantillons (tungstène, carbone et fer). Ce qui entraîne la formation des carbures binaires W_2C et WC , et ternaire $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$.
- Les carbures binaires sont la cause de l'amélioration de la micro-dureté.
- Le carbure ternaire est la cause probable de la dégradation des résultats de la micro-dureté.

En fin et d'après les résultats obtenus, nous pouvons améliorer les revêtements en tungstène qui consiste à revêtir un substrat en acier, par une couche de tungstène, en appliquant des traitements thermiques pour favoriser la diffusion du carbone vers le revêtement. Par cette méthode indirecte, on a abouti à la formation des carbures durs de tungstène.

Mots clés : couches minces, carbures de tungstène.