AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole des Mines de Nancy
Ecole Doctorale "Energie, Mécanique, MAtériaux" (ED409)
LABORATOIRE DE SCIENCE ET GENIE DES SURFACES – UMR 7570

Synthèse et caractérisations structurale, physicochimique et de résistance à l'oxydation à chaud de revêtements de nitrures de chrome enrichis en silicium obtenus par un procédé hybride arc-magnétron en condition réactive

THESE
présentée par

Vishnu RACHPECH

devant l'Institut National Polytechnique de Lorraine
pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'I.N.P.L.
Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux

Soutenue publiquement le 13 Septembre 2007 devant la commission d'examen :

Président :	**M. Jean Paul Rivière**	**Professeur de l'Université de Poitiers**
Rapporteurs :	**M. Abdou Djouadi**	**Professeur de l'Université de Nantes**
	M. Nicolas Martin	**Maître de Conférences-HDR de l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques de Besançon**
Examinateurs :	**M. Alain Billard**	**Professeur de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard**
	M. Jean-François Pierson	**Maître de Conférences à l'Institut National Polytechnique de Lorraine**
	M. Philippe Steyer	**Maître de Conférences-HDR de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon**
Invités :	**M. Frédéric Sanchette**	**Directeur du Laboratoire des Technologies et des Surfaces – CEA Grenoble**
	M. Jürgen von Stebut	**Directeur de recherche (en retraite) au Laboratoire de Science et Génie des Surface – U.M.R. CNRS 7570**
	M. Vincent Chapusot	**Gérant de PVDco**

Avant tout…

Ces travaux ont été réalisés au sein de Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (LSGS) de l'Ecole des Mines de Nancy. J'adresse d'abord mes plus vifs remerciements à Monsieur Henri Michel pour m'avoir accueilli dans le laboratoire qu'il dirigeait.

J'adresse tous mes remerciements et toute ma reconnaissance au professeur Alain Billard, notre chief. C'est lui qui m'a ouvert la porte du monde immense de la PVD. Je le remercie aussi d'avoir eu la patience de lire et de corriger tous mes rapports et mes articles

Je suis également reconnaissant à Monsieur le professeur Abdou Djouadi et à Monsieur Nicolas Martin d'avoir accepté de rapporter ce travail. Quant aux autres membres du jury, Monsieur le professeur Jean Paul Rivière et Messieurs Jean-François Pierson et Philippe Steyer, je les remercie d'avoir accepté d'apporter un jugement critique à ce travail. Ma gratitude s'adresse enfin à Messieurs Frédéric Sanchette, Vincent Chapusot et Jürgen von Stebut pour avoir accepté de participer à ce jury comme membres invités.

Bien qu'il soit arrivé au LSGS pour co-diriger ce travail de thèse dans ma 3ème année, Monsieur Jean-François Pierson, notre Jeff, a fait preuve d'une grande disponibilité et sa motivation pour participer à la correction de mes écrits ainsi que ses nombreux conseils me conduisent à lui adresser toute ma reconnaissance et ma sympathie.

Je ne serais pas arrivé jusqu'à ici non plus sans l'aide précieuse de Monsieur Jürgen von Stebut, maître en tribologie. Ces conseils avisés m'ont souvent permis de sortir de l'impasse dans la quelle je me trouvais. Ma gratitude s'adresse également à Monsieur Richard Kouitat, le nouveau responsable de la tribologie.

Même s'il est toujours « over-booké », Monsieur Christian Etienne, demi-maître (ou demi-mètre), a toujours trouvé le temps de me fournir le matériel de préparation dont j'avais besoin. Il a toujours eu des idées qui tuent et parfois, ça marchait. Et quand il nous explique quelque chose, IL FAUT L'E-COU- TER, hein ? En tous cas je lui dois beaucoup. Je voudrais aussi remercier Madame Marie Etienne, sa femme, de nous avoir accueillis pour de si délicieux repas chez eux et pour m'avoir permis de connaître un peu la campagne française et surtout l'incontournable eau de vie du demi-maître.

Je remercie également tous les techniciens et ingénieurs d'étude du LSGS : Monsieur Bérenger Boreux (général BB) pour les mesures NHT, Monsieur Jean-Pierre Arnould pour le scratch et la profilo, Madame Christine Gendarme, pour le MEB et Monsieur Christian Leroy pour la XRD. Que Monsieur Sylvain Weber, du LPM, trouve ici également toute ma reconnaissance pour ses analyses SNMS. Je ne vais surtout pas oublier Monsieur Tran Huu Loi, qui est toujours zen et sans problèmes, pour sa gentillesse et pour son aide pour l'utilisation de la XRD.

Que Messieurs Nicolas Martin et Jan Lintymer reçoivent également mes remerciements spéciaux pour leur accueil et les mesures de NHT qu'ils ont eu la gentillesse d'effectuer pour moi au sein de LMS à Besançon.

Ma reconnaissance s'adresse également à Mesdames Marie Claude Lehmann, Martine Schneider et Valérie Temburini ainsi qu'à Mademoiselle Sylvie Colinet pour toute la paperasse qu'elles me doivent. Mon cas a souvent été spécial pour elles et je les remercie pour leur efficacité.

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur et Madame Toll-Duchanoy pour leur aide sur la trempe et le revenu des substrats HSS 652.

Que les personnes suivantes soient aussi remerciées ici sincèrement : Monsieur André Mézin pour son aide sur les contraintes résiduelles, les personnes de l'atelier mécanique (Patrice Poirot, Henri Husson et Jacques Paties) pour les nombreux montages qu'ils m'ont réalisés avec professionnalisme (Là-bas, on m'appelait Mit-su-bi-shi) et Monsieur Francis Kosior pour la résolution de tous les soucis informatiques.

Si je me suis bien intégré au LSGS, c'est d'abord grâce à tous les membres de PVDco, Monsieur Vincent Chapusot (maître), Monsieur Frédéric Perry et Mesdemoiselles Laetitia (Miss) et Cindy (Miss II), mais également grâce aux membres de la PVD teams rockets, Pascal Briois (Squal), David Horwat (Dave), Eric Rolin (Erico III), Eric Aubry (le chaton), Elena Seminskaya, Réda Karoum (le champion), de la PVD du CEA, Benjamin Laforge et Caroline Chouquet, ainsi que Kessein Eric Tillous (Mon Général). Souvent, ils sont devenus mes profs de français. Mille fois merci les mecs ! Jamais je ne vous oublierai.

Les mots me manquent pour remercier les personnes que j'ai rencontrées et avec lesquelles j'ai passé un très bon séjour ; Randolfo Villegas et Maude, Mohammed Arab Pour Yazdi (il est pépère à Montbé maintenant), Noura Oumarou, Aurore Guise, Nicolas Barth, Laure Gigleux et les autres membres du LSGS. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements pour leur accueil très chaleureux.

Je dédie une mention spéciale de remerciements à Chaton et Nico pour l'attestation d'accueil. Grâce à eux, j'ai pu faire venir ma mère et mes frères pour visiter la France. Nous les en remercions mille fois.

J'ai toujours la larme à l'oeil quand je pense au soutien sans faille de mon père, de ma mère, de ma soeur, de mes frères et de tous mes parents. Même si je suis resté très loin d'eux, une telle distance ne m'empêche pas de les embrasser et de les remercier de tout mon cœur.

J'adresse également mes remerciements à Karnjapan Janthawornpong. C'est elle qui est ma joie d'être, ma supportrice du premier rang. Je tiens à remercier tous les Thaïlandais à Nancy (P'Pat, Zama, Tui, Kher, Shin, Waew, Am, P'Eddy, KhaeSri, Som (Paris), Tee et...) qui étaient aussi présents pour leur aide et leur amitié.

Enfin, je remercie le gouvernement Thaïlandais et le gouvernement Français pour la bourse qu'ils m'ont octroyée et qui m'a permis continuer mes études et d'arriver jusqu'ici. En particulier, mes remerciements s'adressent aux conseillères d'éducation de l'ambassade et aux secrétaires de Dong-Yang, de MnE-MaE, PSU pour leur aide administrative tout au long de mon séjour en France.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 7

CHAPITRE 1 : REVETEMENTS DURS ET NANOCOMPOSITES 9

I. INTRODUCTION 11

II. PROPRIETES OBJECTIVES DES REVETEMENTS DURS 12

A. DURETE 12
B. RESISTANCE A L'USURE 12
C. TENACITE 13
D. OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE 13
E. STABILITE THERMIQUE 13
F. ADHERENCE 14

III. REVETEMENTS DURS 15

A. REVETEMENTS DURS DE 1ERE GENERATION 15
B. 2EME GENERATION : NANOSTRUCTURES 16
1. Concepts de revêtements de nanomatériaux 17
2. Comment peut-on obtenir des cristaux nanométriques dans un revêtement ? 19
3. Multicouches et super réseaux 20
4. Nanocomposites 21
5. Revêtements multifonctionnels ou « caméléons » 26

IV. PERFORMANCES DES REVETEMENTS DURS NANOCOMPOSITES 26

A. DURETE 26
B. RESISTANCE A L'USURE 28
C. COMPORTEMENT A HAUTE TEMPERATURE 29
1. Oxydation à haute température 29
2. Stabilité à haute température 30

V. APPLICATIONS DU NANOCOMPOSITE 30

VI. CONCLUSIONS 32

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES – CHAPITRE 1 34

CHAPITRE 2 : MATERIELS, METHODES ET PARAMETRES D'ELABORATION 41

I. INTRODUCTION 43

II. DISPOSITIF HYBRIDE ARC-MAGNETRON PROCEDE D'ELABORATION DES REVETEMENTS 44

A. RAPPELS SUR LA PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON 44
B. RAPPELS SUR L'EVAPORATION PAR ARC CATHODIQUE 47
1. Caractéristiques d'arc cathodique 47
2. Mécanisme 48
3. Amorçage de l'arc cathodique 51
4. Spots 51
5. Gouttelettes 52
C. DESCRIPTION DU REACTEUR DE DEPOT ET DU PROTOCOLE D'ELABORATION DES REVETEMENTS 54

1. Description du réacteur de dépôt ... *54*
2. Nature et préparation des substrats ... *55*
3. Protocole d'élaboration des revêtements ... *56*

III. TECHNIQUES D'ANALYSE ... **56**

IV. ETUDES PRELIMINAIRES ... **60**

A. STABILITE DES SYSTEMES TI-N ET CR-N ... 60
B. ENRICHISSEMENT EN SILICIUM ... 61
C. CONTROLE DE L'EPAISSEUR ... 62
D. POTENTIALITES DES FILMS DE CR-SI-N PAR RAPPORT AUX FILMS DE TI-SI-N ... 62
1. Influence du débit d'argon (0-20 sccm) ... *62*
2. Dureté des revêtements ... *63*
3. Oxydation ... *65*

V. CONCLUSIONS ... **66**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES – CHAPITRE 2 ... **68**

CHAPITRE 3 : EFFETS DU SI DANS LES REVETEMENTS A BASE DE NITRURES DE CHROME 71

I. INTRODUCTION ... **73**

II. NITRURES DE CHROME ... **73**

1. Données cristallographiques ... *73*
2. Conditions de synthèse ... *74*
3. Synthèse de revêtements du système Cr-N ... *75*

III. REVETEMENTS CR-SI-N ... **77**

A. BRUT D'ELABORATION ... 77
1. Tension de polarisation de substrat ... *79*
2. Evolution structurale ... *81*
3. Etat de contraintes ... *86*
4. Dureté ... *89*
B. RECUITS ... 94
1. Evolution de la dureté après recuit à haute température ... *94*
2. Oxydation ... *107*

IV. CONCLUSIONS ... **112**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES – CHAPITRE 3 ... **115**

CONCLUSIONS GENERALES ... **119**

Introduction Générale

Les revêtements durs sont répandus dans le monde depuis quelques décennies. Les tendances actuelles visent l'exploitation des propriétés remarquables des matériaux nanostructurés. Ce concept se décline selon deux voies principales : nanocomposite et multicouches nanométriques (nanocouches). L'idée générale est de durcir la couche en empêchant la propagation des fissures par les joints de grains. Le nanocouche consiste à alterner des couches de nature chimique ou structurale différentes l'une sur l'autre. C'est un système 2D. La période est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Comme les propriétés dépendent impérativement de l'épaisseur de chaque couche, il nécessite un système adéquat de contrôle de l'épaisseur de chaque couche. En outre, le traitement d'une surface complexe complique la réalisation de tels revêtements. Quant au nanocomposite, il consiste à nanostructurer en 3D la couche, ceci est plus simple à réaliser à l'échelle industrielle notamment et quelle que soit la géométrie de la pièce à revêtir.

La dureté n'est pas un critère suffisant pour répondre aux exigences de certaines applications. L'usinage à grande vitesse, par exemple, requiert une bonne stabilité des propriétés mécaniques et une bonne résistance à l'oxydation à haute température. Le concept de système nanocomposite semble convenir à ces impératifs.

Depuis une vingtaine d'années, le modèle de Veprek et al. [24][25] portant sur les systèmes nc-MeN/a-Si_3N_4 a été proposé et exploité par plusieurs équipes de recherche [4][5][6][7][8][9][10][11]. Grâce à la stabilité de Si_3N_4 à haute température, ce type de revêtement est à la fois dur et présente une bonne résistance à l'oxydation à haute température. Le plus étudié de ce type de revêtement est nc-TiN/a-Si_3N_4 qui possède une dureté souvent supérieure à 40 GPa et demeure stable jusqu'à 900°C. Néanmoins, sa résistance à l'oxydation à haute température n'est pas suffisante pour répondre aux contraintes sévères de l'usinage à grande vitesse. La substitution de Ti par Cr dans un tel système est donc la voie que nous avons envisagée pour tenter de mettre au point un revêtement plus performant. En effet, CrN est bien connu pour sa résistance à l'oxydation. Sa nanostructuration par l'addition de silicium dans le cadre d'un système nanocomposite pourrait ainsi conduire le nitrure de chrome à concurrencer le nitrure de titane.

Dans le premier chapitre de ce travail, nous présentons une étude bibliographique portée sur les revêtements durs. Nous commençons par les propriétés requises pour des applications mécaniques sévères, puis les générations successives de couches dures sont présentées. Nous décrivons également la tendance des recherches en cours sur ce type de films minces et présentons enfin quelques applications courantes de ces revêtements.

Dans le chapitre suivant, nous présentons le procédé utilisé pour mener à bien ce travail et les différentes étapes d'élaboration et de caractérisation. Nous nous focalisons d'abord sur les principes de base de la pulvérisation cathodique magnétron et de l'arc cathodique qui sont les deux techniques combinées pour donner lieu au système hybride arc-magnétron. Nous présentons finalement une étude préliminaire portant sur les revêtements Ti-Si-N dont nous comparons les propriétés à celles de quelques revêtements de type Cr-Si-N.

Dans le dernier chapitre, nous étudions en détail les revêtements à base de nitrures de chrome. Nous montrons ainsi que deux variétés de nitrures de chrome peuvent être synthétisées : Cr_2N et CrN. Nous présentons alors l'effet de l'enrichissement en silicium sur les propriétés générales de ces deux variétés que nous comparons finalement. En particulier, l'effet d'un enrichissement en silicium sur la dureté et son maintien en température, sur la stabilité structurale et sur la résistance à l'oxydation à chaud sont discutés. Finalement, nous donnons quelques perspectives sur ce travail.

Chapitre 1 : Revêtements durs et nanocomposites

I. Introduction

La résistance à l'usure et à l'oxydation à chaud, ainsi qu'un faible coefficient de frottement sont les propriétés recherchées pour un revêtement visant une application tribologique. Un revêtement dur a pour but de protéger la pièce de sa dégradation mécanique. En dehors de la résistance à l'usure, dans certaines applications, le revêtement doit également conserver ses performances à haute température (1000–1200°C). Une bonne adhérence est également un paramètre important car elle permet d'exploiter pleinement les propriétés du revêtement.

Les revêtements par voie sèche sont essentiellement synthétisés par les voies CVD (Chemical Vapour Deposition) ou PVD (Physical Vapour Deposition). Pour une application mécanique, la technique PVD présente les avantages d'une faible température de dépôt à l'origine d'une morphologie dense et d'une fine microstructure conduisant à de bonnes propriétés mécaniques. Le plasma peut permettre de diminuer la température de travail pour les procédés CVD. Les procédés basse température, PVD ou PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition), permettent la synthèse de nouveaux matériaux, notamment métastables, qui n'étaient pas réalisables il y a quelques dizaines d'années. Cela ouvre de nouvelles portes aux matériaux présentant de nouvelles propriétés. La combinaison de plusieurs éléments au sein d'un même matériau, en profitant de l'avantage de chaque élément, permet d'obtenir des revêtements présentant des performances accrues.

Les revêtements nanostructurés, nanocomposites ou multicouches nanométriques, sont les moyens permettant l'obtention de performances qui demeurent intactes ou sont faiblement dégradées à haute température. En exploitant judicieusement les bonnes propriétés de chaque phase, il est possible de produire un tel revêtement. Par exemple, la bonne dureté de TiN (environ 30 GPa) associée à un bon comportement mécanique et physicochimique de Si_3N_4 à haute température, conduit à la formation d'un revêtement Ti-Si-N qui présente une dureté supérieure à 50 GPa et s'oxyde de façon significative aux alentours de 1000°C contre 500-600°C pour le simple TiN.

Dans ce chapitre, nous discutons d'abord des propriétés objectives des revêtements durs. Puis nous présentons les générations successives de revêtements durs. Nous détaillons ensuite les catégories de revêtements nanocouches et nanocomposites que nous relions à leurs performances. Enfin, nous présentons quelques applications de ces types de revêtements.

II. Propriétés objectives des revêtements durs

A. Dureté

Pour les géologues, la dureté d'un minéral est sa capacité à résister à l'abrasion ou à la rayure. Elle est caractérisée au moyen de l'échelle de Mohs, par comparaison avec les 10 minerais courants : 1-talc, 2-gypse, 3-calcite, 4- fluorite, 5-apatite, 6-feldspath, 7-quartz, 8-topaz, 9-corindon et 10-diamant. Le matériau de numéro supérieur est le plus dur, c'est-à-dire qu'il peut rayer les matériaux de numéro inférieur.

En métallurgie, la dureté est définie comme la résistance à la déformation plastique d'un corps. Les techniques normalisées sont différentes selon la forme de l'indenteur et la méthode de mesure. La dureté est déterminée à partir de la profondeur ou de la largeur de l'empreinte laissée par un indenteur, grandeurs caractéristiques de la surface de l'empreinte.

Pour les couches minces, l'essai de dureté se situe à l'échelle micrométrique, voire nanométrique. Le critère général de mesure de la dureté d'un revêtement pour que l'influence du substrat soit négligeable est que la profondeur de pénétration ne soit pas supérieure à 10% de l'épaisseur de la couche mince que l'on souhaite caractériser.

B. Résistance à l'usure

L'usure de matériaux dépend de nombreux paramètres ; module d'élasticité, résistance à la fissuration, géométrie de contact, environnement etc... Les plus importants sont la dureté et le coefficient de frottement du matériau. Typiquement, la rupture d'un revêtement est causée par la contrainte tangentielle qui est directement liée à la force normale par le coefficient de frottement. En règle générale, un revêtement à faible coefficient de frottement est privilégié car il réduit la perte due au frottement et conduit ainsi à une moindre usure. En outre, cela permet de travailler avec des charges plus élevées [1]. Dans une application comme l'usinage, la chaleur créée est dépendante du coefficient de frottement : elle est moins importante ou augmente plus lentement lorsque le coefficient de frottement est faible [2].

En règle générale, la résistance à l'usure d'un revêtement est déterminée par sa vitesse d'usure qui peut être mesurée par deux techniques courantes. La première consiste à mesurer la perte de masse d'un pion frottant sur une surface abrasive. La seconde consiste à mesurer le volume usé, par exemple par surfométrie de la trace suite à un essai de sclérométrie multipasses sous charge constante.

C. Ténacité

La ténacité est l'aptitude d'un matériau à absorber de l'énergie pendant sa déformation jusqu'à la rupture. La résistance à la fissuration est la capacité à résister à la croissance de fissures préexistantes. L'énergie pour créer et faire se propager une fissure est prise en compte pour la ténacité, mais seule l'énergie de propagation de la fissure est considérée dans la résistance à rupture. La mesure de la résistance à la fissuration est facilement accessible pour un matériau massif à partir de l'examen d'une fissure modèle de géométrie connue sous sollicitation. Elle est plus délicate pour une couche mince où sa détermination repose sur des mesures par indentation ou sclérométrie en absence de fissures préexistantes.

D. Oxydation à haute température

Pour une application d'usinage à grande vitesse et/ou sans lubrification, la température maximale de l'outil peut atteindre 1200°C. C'est pourquoi le revêtement doit présenter une bonne résistance à l'oxydation à haute température. Les études de résistance à l'oxydation à chaud correspondent généralement à un recuit à l'air associé à la prise de masse de l'échantillon. Le temps de maintien varie d'une publication à l'autre ; 15 minutes pour Musil et al. [3], 30 minutes pour Rebouta et al.[4], 60 minutes pour He et al.[5], 120 minutes pour Diserens et al. [6] ou 150 minutes K. H. Kim et al [7][8][9][10]. La mesure peut également être basée sur le suivi de l'intensité d'une raie de diffraction des rayons X de forte intensité [3]. Une dernière méthode repose sur la mesure de l'épaisseur des couches d'oxydes [11].

E. Stabilité thermique

Pour limiter le rôle de l'oxygène sur leur stabilité, les revêtements peuvent être recuits sous atmosphère adaptée à la composition du dépôt : pour un nitrure, un mélange de 90 % vol. N_2 et 10% vol. H_2 est utilisé [12]. Une atmosphère de gaz inerte, Ar par exemple, peut également être utilisée. Un recuit sous vide (10^{-4} Pa) peut causer la déstabilisation de nitrures peu stables [13]. Cette méthode ne convient donc pas nécessairement pour étudier la stabilité thermique de tels revêtements mais offre l'avantage d'éviter l'oxydation de la plupart des nitrures. La croissance de grains en fonction de la température est également un moyen de caractériser la stabilité thermique d'un revêtement. Dans un matériau massif, la croissance de grains par le phénomène d'Ostwald [14][15][16] a facilement lieu quand la taille de grain est nanométrique et conduit à une chute des propriétés mécaniques du nanomatériau à haute température.

F. Adhérence

Sans une bonne adhérence avec la pièce recouverte, la performance du revêtement n'est pas exploitable. L'adhérence caractérise la liaison entre le revêtement et son substrat. En PVD, elle est l'un des problèmes majeurs et est essentiellement influencée par les contraintes résiduelles. La différence de coefficients de dilatation du substrat et du revêtement entraîne une contrainte thermique lors de cycles thermiques. Les défauts dans les revêtements et le bombardement ionique pendant le dépôt conduisent également à des contraintes intrinsèques. Ces dernières, qui augmentent généralement avec l'épaisseur du dépôt, affaibliraient la résistance de l'interface : le revêtement atteint ainsi le point d'écaillage plus facilement lorsqu'il subit une sollicitation [2].

L'adhérence peut donc dépendre de l'état de contrainte du revêtement. Le choix du substrat peut alors limiter les contraintes thermiques dans le cas des applications à haute température. Les contraintes intrinsèques, fonctions des conditions de dépôt, s'ajoutent aux contraintes d'origine thermique. Dans tous les cas, la propreté de la surface à revêtir est le principal paramètre pour garantir l'adhérence du revêtement. Des couches intermédiaires sont souvent utilisées pour améliorer l'adhérence. En général, des couches métalliques sont utilisées pour améliorer l'adhérence sur des substrats métalliques, des oxydes pour des substrats en verre et des couches à caractère covalent, par exemple TiC, pour revêtir des substrats en WC [17]. En règle générale, des couches intermédiaires à gradient structural, chimique ou mécanique peuvent également être utilisées pour renforcer l'adhérence. Les plus courantes sont les couches à gradient mécanique. Elles présentent en général une dureté intermédiaire entre celle du revêtement et celle du substrat et visent à diminuer la contrainte localisée à l'interface substrat/revêtement.

Il est donc courant de commencer le traitement par une première couche métallique qui assure une bonne adhérence au substrat. Puis la composition chimique varie progressivement jusqu'à l'obtention de la composition du revêtement souhaité. A titre d'exemple, pour le traitement de substrats en carbure de tungstène par des revêtements nanocomposites TiN-Ni épais, Irie et al. [18] déposent des couches intermédiaires riches en Ni avec une teneur en TiN croissante. Le rôle de cette couche intermédiaire est de minimiser les contraintes thermiques localisées au niveau de la couche de TiN. Zhang et al. [19] font aussi varier graduellement la structure de dépôts DLC en augmentant la tension de polarisation du substrat de -20 à -150V. La structure sp^2 (graphite) du DLC qui favorise

l'adhérence évolue alors vers une structure sp^3 (diamant), ce qui favorise leurs performances tribologiques.

III. Revêtements durs

Le diamant est le matériau le plus dur connu. En se basant sur sa structure, plusieurs chercheurs essayaient de l'imiter pour créer des matériaux aussi durs ; β-C_3N_4 et BN cubique. Malheureusement, les dislocations, les fissures, des défauts microscopiques et les imperfections cristallines jouent un rôle prédominant et ainsi, la synthèse de ces matériaux sous forme de revêtement ne permet pas d'atteindre leur dureté théorique. Jusqu'à maintenant nul n'est jamais parvenu à atteindre la dureté du diamant.

Pour pouvoir établir des bases communes, Musil et al. [20][21] ont classé les revêtements selon leur dureté en différentes catégories :

- Revêtements durs : La dureté est inférieure à 40 GPa. Ces revêtements sont essentiellement monophasés : les oxydes tels que SiO_2 (12 GPa), Al_2O_3 (< 20 GPa) etc, les nitrures comme TiN (21GPa [22]), CrN (20-30 GPa, Si_3N_4 (15 GPa), ou les carbures des familles WC, TiC, β-C_3N_4 (30 GPa), les nanocouches comme TiN/MoN, Ti/NbN et TiN/TaN dont la dureté est aux alentours de 30 GPa [23].
- Revêtements superdurs : leur dureté est comprise entre 40 GPa et 80 GPa. Il s'agit de revêtement nanocomposites de type nc-MeN_x/a-Si_3N_4 (50 GPa de Veprek et al. [12][14][16][24][25][26][27]) où Me = Ti, W, V, Zr etc, ou de type nc-MeN/Me^* de Musil et al. [3][20][21][28] où Me = Ti, V, Zr et Me^* = Ni, Cu, Ag, Y etc, comme ZrN-Cu (54 GPa), WN-Ni (55 GPa), ZrN-Y (41 GPa) etc, mais également de revêtements de type Ti-Al-N (40-45 GPa), BN (48 GPa), CN_x (50-60 GPa), DLC (65 GPa), ou multicouches TiN/VN (50 GPa), TiN/NbN (50 GPa), TiN/CrN (40 GPa), TiN/AlN (40 GPa)
- Revêtements ultradurs : leur dureté est supérieure à 80 GPa. En dehors du diamant, ces niveaux de dureté sont difficilement atteints. Quelques exemples sont néanmoins mentionnés dans la littérature : nc-TiN/a-Si_3N_4/a-$TiSi_2$/nc-$TiSi_2$ (100 GPa) [16].

A. Revêtements durs de 1ère génération

Les revêtements binaires ont d'abord été étudiés au cours des années 80. La plupart sont des nitrures, des carbures et ou des oxydes de métaux de transition. Les revêtements de type TiN, TiC et CrN ont été les premiers à être développés [29]. Cette première génération a

été bien exploitée et commercialisée. D'autres nitrures (VN), carbures (WC), borures (TiB, BN), ou oxydes (SiO_2, Al_2O_3), ainsi que des revêtements de type DLC (diamond-like carbon) ont ensuite été mis au point. La dureté de tels revêtements dépasse rarement 30 GPa.

Parmi ces revêtements de première génération, le TiC et le TiN sont les premiers à avoir été commercialisés pour l'outillage [30]. La durée de vie de l'outil revêtu est alors augmentée très significativement.

Les oxydes présentent un faible coefficient de frottement et conduisent ainsi à un faible taux d'usure. Certains sont également de bonnes barrières de diffusion comme SiO_2, Al_2O_3 etc, mais l'atout principal des oxydes est leur résistance chimique (ZrO_2, Al_2O_3) [30].

Les DLC sont aussi connus pour leurs bonnes propriétés tribologiques. Le carbone sous forme graphite est un très bon lubrifiant solide du fait de son très faible coefficient de frottement et présente une bonne résistance à l'usure. Sa stabilité thermique est toutefois médiocre ; il s'oxyde vers 300-400°C.

Des couches multifonctionnelles peuvent également être adoptées, par exemple TiC/TiCN/TiN [17]. Dans ce multicouches, TiC (2 µm) assure l'adhérence avec le substrat en carbure, TiCN (3 µm) améliore l'adhérence entre TiC et TiN (5 µm) qui correspond à la couche active. Il est aussi possible d'ajouter Al_2O_3 (TiCN/Al_2O_3/TiN) pour améliorer la résistance chimique à haute température [30].

B. 2ème génération : nanostructurés

Même si les dépôts de TiN et TiC présentent des propriétés mécaniques intéressantes, leur dureté demeure inférieure à 30 GPa et leur coefficient de frottement est de l'ordre de 0,6-0,7 [3]. Actuellement, la demande d'application des revêtements est plus exigeante ; leur domaine de température d'utilisation est beaucoup plus élevé pour correspondre à une productivité également plus élevée, comme dans l'usinage à grande vitesse (UGV). Un autre point faible de ces revêtements dans de telles applications est la résistance à l'oxydation à haute température. Comme la stabilité à haute température de TiN ou TiC est médiocre, ces revêtements perdent leurs avantages dès 500°C [24]. Parmi les voies suivies pour améliorer les propriétés des revêtements TiN et TiC, l'ajout d'autres éléments a été envisagé. Même si parfois une couche d'Al_2O_3 est ajoutée en fin de traitement [30], les résultats obtenus ne sont pas encore satisfaisants. L'ajout d'éléments d'alliage permet également de bénéficier de l'effet de réduction de la taille de grains. Ceci a alors permis d'orienter les recherches vers les nanomatériaux qui semblent prometteurs pour répondre aux exigences de sollicitation sévère nécessitées par les applications modernes des revêtements en mécanique.

1. Concepts de revêtements de nanomatériaux

La relation de Hall-Petch ($\sigma_c = \sigma_0 + kd^{-1/2}$) indique que la résistance à la déformation d'un matériau augmente quand la taille de grains diminue. Cela provient de l'augmentation de la densité de joints de grains. Cette relation n'est toutefois valable que jusqu'à des tailles de grains de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Pour des tailles de grains inférieures, la résistance à la déformation diminue jusqu'à ce que le matériau devienne complètement amorphe (Figure 1). Pour un matériau massif, lorsque la taille de grain est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres ou inférieure, le volume des joints de grains devient comparable à celui des grains. Par conséquent, les propriétés d'un tel matériau sont contrôlées par les joints de grains. Le mécanisme de glissement aux joints de grains devient alors dominant car la formation de dislocations n'est plus possible à cette échelle. Ce phénomène favorise la ductilité et la plasticité du matériau. Plusieurs travaux montrent en effet que les matériaux superplastiques peuvent être obtenus grâce à la taille nanométrique des grains [32][33][34]. Il faut toutefois noter que la taille nanométrique de tels matériaux n'est pas stable à haute température. Les grains ont une tendance à croître suivant le phénomène de mûrissement d'Ostwald, ce qui dégrade les propriétés du nanomatériau de départ.

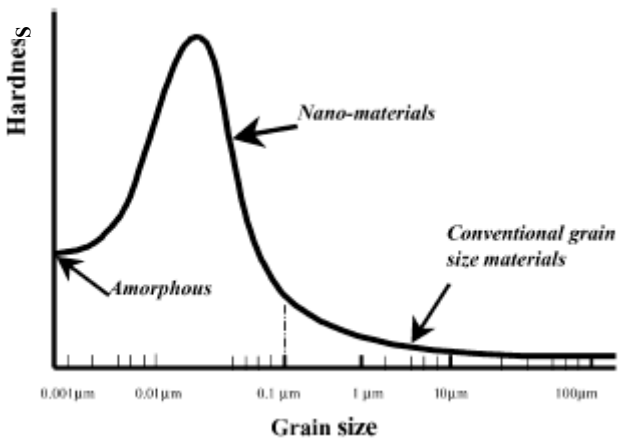


Figure 1Evolution de la dureté en fonction de la taille de grains [31]

Dans les matériaux en couches minces, une des premières études sur les nanomatériaux en multicouches (nanocouches) a été publiée par J. S. Koehler en 1970[35]. Il proposait des couches cristallines successives de A et B (Ni et Cu, Rh et Pd, Pt et Ir, W et Ta, MgO et LiF par exemple) croissant en épitaxie. Le choix des éléments A et B se fait en respectant les critères suivants :

- les paramètres de mailles sont proches pour minimiser les contraintes aux l'interfaces.
- les coefficients de dilatation thermique sont les plus proches possibles pour qu'une élévation de température ne cause pas des ruptures à l'interface.
- la différence des modules d'Young est la plus grand possible car les dislocations sont confinées dans les couches de constante élastique la plus faible. De plus, les

dislocations ont besoin d'une forte énergie pour traverser l'interface. Au contraire, Veovodin et al [36] remarquent que, en absence d'une bonne adhérence, la rupture du revêtement pourrait avoir lieu lorsque la différence de constante élastique et la nature chimique des deux couches adjacentes sont grandes du fait d'un changement brutal de contrainte au travers de l'interface.

- la liaison entre A et B devrait être forte pour avoir une interface forte.
- l'épaisseur de chaque monocouche est faible, notamment pour les couches de module d'élasticité faible, pour limiter ou éviter la génération de dislocations. La dimension critique supérieure à laquelle la source de dislocations Frank-Read peut exister est estimée par la relation :

$$D = \frac{Gb}{\tau} = \frac{E}{2(1+\upsilon)}.b.\frac{1}{\mu\sigma}$$

où E : module d'Young (Pa), υ : coefficient de Poisson, μ : coefficient de frottement, σ et τ : contraintes normale et de cission (Pa) et b : vecteur de Burgers (m)

Il est constaté que la taille critique est différente selon la valeur de constante élastique du matériau et la charge appliquée. Voevodin et al. [1] ont calculé les valeurs pour une charge de 10 GPa : 7 nm pour Cu, 14 nm pour Ni, 6 nm pour Au et 5,5 nm pour Ag. Il faut noter que dans ce cas, la charge est beaucoup plus élevée que dans une situation réelle. L'épaisseur critique des couches pourrait alors être plus grande. J.S. Koehler [35] a recommandé dans son travail que l'épaisseur des couches soit de l'ordre de 100 couches atomique (~30 nm).

Le revêtement de Koehler est un revêtement nanostructuré suivant une seule dimension ; seule l'épaisseur de chaque couche est nanométrique. Le renforcement des interfaces permet de réduire les effets du glissement aux joints de grains. Le revêtement devient plus solide. En même temps, l'association d'une couche molle permet de relaxer les contraintes et donc d'améliorer la ténacité du revêtement.

Veprek et al. [12][24][25] ont travaillé sur le concept de nanocomposite Ti-Si-N (§III.B.4) qui est un matériau nanostructuré selon trois dimensions. Dans ce cas, les grains ont une dimension de quelques nanomètres. Pour que la relation de Hall-Petch soit toujours valable, le renforcement des joints de grains doit être assuré par un matériau dur covalent qui empêche le glissement de joints de grains. Veprek ajoute également un critère d'optimisation des propriétés mécaniques des matériaux nanocomposites : la force motrice de ségrégation des phases dans un système ternaire comme Ti-Si-N. Cette force motrice indique la possibilité d'avoir une interface nette de ségrégation qui permet de pouvoir bénéficier des avantages de

l'interface. L'immiscibilité des deux phases est aussi citée par Veprek. Ce concept, en plus de conduire à de bonnes propriétés mécaniques, permet d'obtenir une bonne stabilité à haute température des matériaux. Si la force motrice est grande, la stabilité sera élevée. Puisque les nanograins coalescent très facilement à haute température, une interface forte et stable empêche la diffusion des atomes et prévient ainsi le phénomène de mûrissement d'Ostwald.

2. Comment peut-on obtenir des cristaux nanométriques dans un revêtement ?

Dans les couches minces, les grains nanométriques sont obtenus plus facilement et de façon plus homogènes que dans un matériau massif. Il existe deux techniques courantes pour favoriser une microstructure nanométrique, basées sur le contrôle de l'énergie des espèces incidentes ou sur l'enrichissement en éléments d'alliage.

a) Par bombardement avec des espèces d'énergie contrôlée

Les espèces dont on peut contrôler l'énergie sont essentiellement les ions de gaz neutralisé (Ar) réfléchis par la surface de la cible, les ions du plasma (Ar^+, M^+), des atomes neutres et des électrons. Dans la plupart des cas, l'énergie apportée est inférieure à 1 keV [20]. Les particules qui arrivent avec une énergie supérieure à environ 1 keV conduisent à une implantation. La croissance d'un revêtement peut donc être contrôlée par son bombardement et dépend de l'énergie délivrée par ces espèces incidentes. Il existe une énergie critique à partir de laquelle s'opère un changement d'une structure poreuse vers une structure dense. Les ions bombardant le dépôt en cours de croissance libèrent leur énergie qui se dissipe par diffusion superficielle des adatomes. La zone bombardée subit alors un refroidissement équivalent extrêmement rapide (10^{13} - 10^{14} Ks^{-1}) [20]. Si l'énergie des espèces incidentes est suffisante (1-10 eV), il résulte de leur impact une densification du film correspondant à la zone T du diagramme de Thornton (Figure 2). Si l'énergie du bombardement du film en cours de croissance augmente, par exemple sous l'effet d'une

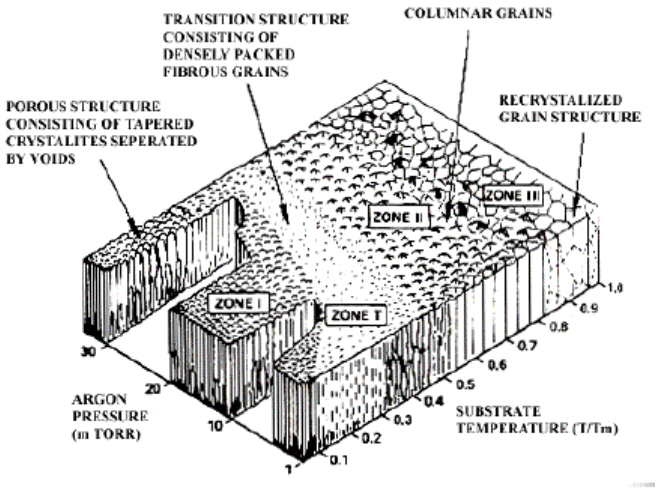


Figure 2 Diagramme de Thornton [20]

polarisation du substrat, la taille de grains diminue légèrement [16] surtout pour un dépôt réalisé à haute pression. Mais cela ne détruit pas l'apparence colonnaire du revêtement [37]. Le bombardement ionique intense des substrats favorise la formation de nanocristaux [20][21]. A. Billard [37] a montré que la température du substrat augmente lorsque la distance cible-substrat diminue, ce qui est dû à une plus grande densité du courant reçu par le substrat. En outre, l'orientation des cristaux peut également être contrôlée par l'énergie et le flux des espèces incidentes.

b) Par effet d'alliage avec un ou plusieurs éléments [21]

Favoriser la germination est un second moyen d'obtenir une fine microstructure. Ceci peut être réalisé par l'ajout d'éléments d'alliage dans un système binaire. La structure et l'orientation des cristaux dépendent de la teneur et du type d'éléments d'addition dans le matériau de base. Certaines phases stables à haute température peuvent également être formées à basse température grâce aux éléments d'addition. Des impuretés ou des additions freinent la croissance des grains et stimulent leur germination [20][21].

3. Multicouches et super réseaux

Il s'agit de l'empilement périodique de couches constituées de phases de nature chimique différente (Figure 3). Il est préférable que l'interface entre ces couches soit nette pour avoir une discontinuité du réseau atomique. L'épaisseur des couches doit être inférieure à la dimension critique conduisant à l'apparition de sources de Frank-Read (§III.B.1). Ceci doit conduire à limiter la propagation des dislocations par les interfaces et à leur accumulation à l'interface de chaque couche. Les mécanismes permettant à un revêtement multicouches de résister à l'initiation et à la propagation des fissures sont 1) le dédoublement de fissures aux joints de grains, 2) la déviation de fissures à l'interface entre couches, 3) la réduction de la concentration de contraintes en pointe de fissure par des cavités

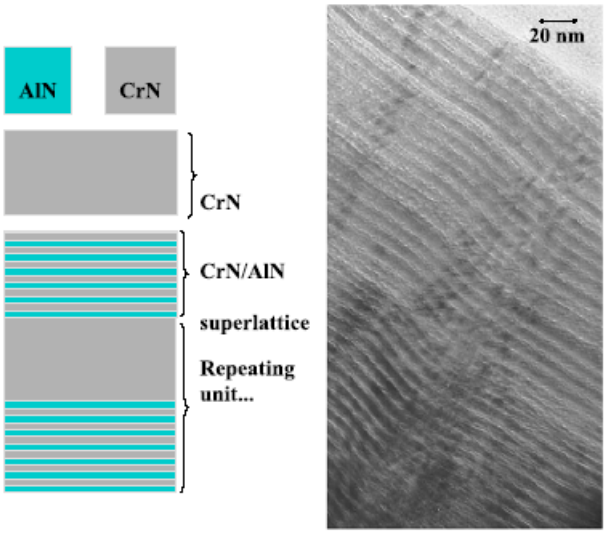


Figure 3 Revêtement multicouches CrN/AlN [38]

de l'interface, 4) la relaxation de contrainte et de l'énergie de propagation de la fissure par une déformation plastique à l'interface, également nommée « nanoplasticité » [36].

L'accumulation de dislocations à l'interface entre couches peut causer une surconcentration de contraintes qui peut également entraîner la rupture prématurée du revêtement. C'est pourquoi les multicouches se font souvent en couches alternatives d'un matériau dur et d'un matériau mou. La couche molle peut absorber l'énergie accumulée et réduit le risque de création et de propagation de fissures. Le choix des matériaux est également important. Un matériau covalent possède une dureté élevée et conserve une bonne résistance mécanique à haute température. Une liaison métallique améliore l'adhérence et la ténacité du film. Une liaison ionique améliore sa stabilité et son inertie chimique.

Plusieurs chercheurs ont effectué des travaux en suivant les concepts de Koehler et al. [1] en réalisant des revêtements avec différents matériaux. L'application importante de ce type de revêtement est l'usinage. H. Schulz et al. [39] ont réalisé des tests de forage à sec à partir de revêtements multicouches de TiAlN/oxydes (Al_2O_3, ZrO_2). Ils ont trouvé que la durée de vie des outils en carbure de tungstène avec TiC et TaC est améliorée d'un facteur voisin de 80-90. La température de l'outil diminue de moitié en présence d'un revêtement présentant un faible coefficient de frottement. Les autres exemples mentionnés dans la littérature sont TiN/VN [40], TiN/CrN [41], TiN/MoN, TiN/NbN et TiN/TaN [23], TiN/NbN [40], TiN/AlN(cubique) [42] etc.

La période des couches est un paramètre extrêmement important et doit être de l'ordre de 10 nm. Pour les multicouches TiN/VN et TiN/NbN, une dureté maximale de plus de 50 GPa est obtenue lorsque la périodicité est de l'ordre de 5 à 10 nm [40]. Au-delà, une chute dramatique des performances est observée. La relation étroite entre dureté et périodicité est un inconvénient majeur du système multicouche qui requiert un contrôle sophistiqué de la périodicité lors de son élaboration. Par ailleurs, même avec un système de contrôle précis, il est impossible d'obtenir une homogénéité d'épaisseur pour les surfaces ondulées et complexes. En outre, à haute température, la diffusion entre des couches voisines intervient, ce qui dégrade les propriétés mécaniques de tels revêtements.

4. Nanocomposites

A cause de certains inconvénients des revêtements multicouches, certains auteurs ont orienté leurs recherches vers un nanomatériau à trois dimensions à partir des concepts développés par Koehler [35]. Le concept de matériau nanocomposite fait appel à des cristaux de matériaux de module d'élasticité élevé dispersés au sein d'une matrice de module

d'élasticité plus faible (cristalline ou amorphe) (Figure 4). Il est préférable que cette dernière soit amorphe pour éviter les contraintes d'incohérence dues au désaccord des paramètres de maille entre les grains et la matrice. Comme nous l'avons déjà mentionné, les propriétés des nanocomposites sont contrôlées par les joints de grains. Dans ces matériaux, c'est la matrice qui joue le rôle de joint de grains. Autrement dit, les joints de grains sont renforcés si des matériaux durs, souvent covalents, sont adoptés. Au contraire, le nanocomposite devient ductile si les matériaux métalliques sont ajoutés. Les propriétés des nanocomposites dépendent fortement des propriétés et de la densité de joints de grains qui est liée à la taille des grains de la phase dure. La taille de grains est impérativement inférieure à la dimension critique de formation des sources de Frank-Read. Selon Voevodin [1], il ne faut pas que cette taille soit inférieure à environ 3 nm car le revêtement tendrait à devenir amorphe. Au contraire, Veprek et al. ont prévu que la dureté de diamant peut être atteinte lorsque la taille de grain est de l'ordre de quelques nanomètres pour un revêtement Ti-Si-N [14][25]. L'immiscibilité des deux phases qui influence la netteté de l'interface est un autre paramètre important qui contrôle la taille minimale des cristallites avant que le matériau ne devienne complètement amorphe.

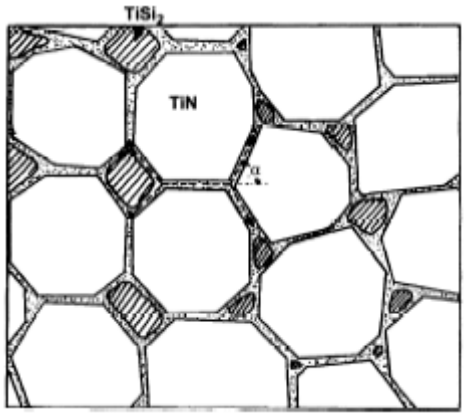


Figure 4 Revêtement nanocomposite nc-TiN/a-Si_3N_4/a- et nc- $TiSi_2$ [26]

a) Caractéristiques des revêtements nanocomposites

Un revêtement nanocomposite doit comporter au moins deux phases, souvent une phase dure cristalline de taille nanométrique et une phase amorphe. Les propriétés mécaniques, notamment la dureté du revêtement, ne suivent pas une loi de mélange. Par exemple, le nanocomposite TiN / Si_3N_4 (14% mol de Si_3N_4) possède une dureté de 50 GPa, alors que celle de TiN est de 25 GPa et celle de Si_3N_4 est de 15 GPa.

La dureté provient d'abord du fait que le revêtement possède une structure nanocomposite. La forte densité de joints de grains et l'absence de dislocations sont les deux paramètres principaux du durcissement. L'évolution de la dureté en fonction de la proportion de la deuxième phase présente une forme de cloche, avec un maximum correspondant au nanocomposite. Cette structure est atteinte seulement pour une quantité précise d'éléments d'addition. La limite de percolation est également un paramètre important ; selon Veprek et al. [24][12][25], si une monocouche de la phase amorphe recouvre les nanocristaux, cela

renforce les joints de grains de nanomatériau tout en limitant l'influence de cette phase, souvent moins dure, sur la dureté globale du revêtement.

La dureté peut également être fonction des contraintes résiduelles. Selon la relation $\boldsymbol{\sigma_{globale} = \sigma_0 - \sigma_{résiduelle}}$, la dureté d'un revêtement augmente avec l'intensité des contraintes compressives résiduelles. La contrainte résiduelle ($\sigma_{résiduelle}$) d'une couche mince se compose de trois composantes majeures selon la relation : $\boldsymbol{\sigma_{résiduelle} = \sigma_{the} + \sigma_{int} + \sigma_{ext}}$ (où σ_{the}, σ_{int} et σ_{ext} sont les contraintes thermiques, intrinsèques et extrinsèques).

Les contraintes thermiques sont dues à la différence de coefficients de dilatation thermique entre la couche mince (α_f) et le substrat (α_s). Elle dépend de la température atteinte pendant la phase de dépôt (T_s). En absence de déformation plastique pendant le dépôt, la contrainte thermique est directement liée à la loi de Hooke :

$\sigma_{th} = \left(\frac{E_f}{1-\upsilon_f}\right)(\alpha_s - \alpha_f)(T_r - T_s)$ où E_f et υ_f sont le module d'Young et le coefficient de Poisson du revêtement et Tr, la température à laquelle est mesurée la contrainte.

En général, la température de dépôt est plus élevée que la température à laquelle est mesurée la contrainte (température ambiante). Ainsi, les contraintes thermiques sont compressives si le coefficient d'expansion thermique du substrat est plus grand que celui du revêtement. Elles sont extensives dans le cas contraire.

Les contraintes intrinsèques sont dues à la formation de défauts cristallins pendant la croissance des couches. La densité de défauts créés par les procédés PVD est très importante, c'est pourquoi les contraintes peuvent atteindre quelques GPa. Elle est notamment favorisée par le bombardement ionique lorsque la polarisation du substrat est appliquée.

Les contraintes extrinsèques sont quant à elles dues à l'adsorption d'espèces extérieures comme l'eau ; l'interaction entres les espèces adsorbées dans des pores peut parfois influer sur l'état de contrainte mesuré.

Néanmoins, les contraintes extrinsèques sont souvent négligeables. Les deux composantes importantes des contraintes résiduelles proviennent des effets thermique et intrinsèque. J.A. Thornton [43] prévoyait la prédominance de chaque composante (σ_{th} et σ_i) selon la température du substrat pendant la phase de dépôt (T_s), rapportée à la température de fusion du revêtement (T_m). Ainsi, à température ambiante, les contraintes intrinsèques sont prédominantes dans les matériaux de T_m élevée ($T_s/T_m < 0{,}25$) mais les contraintes thermiques deviennent importantes pour les matériaux de faible T_m ($T_s/T_m > 0{,}25$).

La dureté provenant des seules contraintes intrinsèques n'est pas stable à haute température du fait de la disparition des défauts et la relaxation des contraintes. L'origine de

la dureté peut être identifiée par un recuit à une température de l'ordre 500-600°C. Si la dureté est conservée, elle est forcément due à la structure nanocomposite. Dans le cas contraire, elle est assujettie aux contraintes intrinsèques [44].

b) Catégories de nanocomposites

Les revêtements nanocomposites sont classés selon la nature du matériau de matrice. La matrice est souvent moins dure que la phase principale, mais est également souvent amorphe pour limiter les contraintes dues au désaccord de réseaux cristallins. Les propriétés mécaniques d'un revêtement viennent donc de la phase dure mais c'est la matrice qui contrôle les propriétés globales. Si la proportion de la phase amorphe est optimale, ce que Veprek et al. considèrent comme la limite de percolation, le revêtement possède les meilleures propriétés mécaniques. En ajoutant davantage de la deuxième phase, les propriétés évoluent vers celles de la matrice. La matrice contrôlant les propriétés des joints de grains, en ajoutant des phases dures comme SiN_x, AlN, BN, ZrN etc., le glissement de joints de grains est limité [12][24][25]. En revanche, si une phase métallique est ajoutée, souvent les métaux comme Cu, Ni, Ag, Au ou Y, la ténacité et la ductilité du revêtement augmentent [1][28][36][45].

Les propriétés tribologiques, notamment le coefficient de frottement, peuvent également être améliorées grâce à l'ajout d'éléments. Les métaux proposés par Musil et al. [21][46] en sont un bon exemple. Le carbone sous forme graphite dans les revêtements DLC/a-C : H permet également d'obtenir un coefficient de frottement de 0,2 [47]. Il est même de 0,16 pour CrN/a-C : H [48].

Nanocomposites durs (nc-MeN (phase dure) / phase dure (a-Si_3N_4 a-BN))

Cette idée est basée sur le renforcement des joints de grains par une phase dure, souvent un matériau présentant des liaisons covalentes, dont la constante élastique est élevée. Selon Veprek et al. [12][14][16][24][25][26][27], les joints de grains de TiN peuvent être renforcés par une phase comme Si_3N_4. Lorsque le revêtement nanocomposite ne contient qu'une monocouche de Si_3N_4, cela équivaut à environ 6-8 % at. Si. Pour les revêtements nc-TiN/a-BN, la structure nanocomposite optimale est obtenue pour des teneurs en bore de 3-7 % at. [22].

Nanocomposite tenace (nc-MeN (phase dure) / (phase molle) Cu, Ni, Y, Ag, Mo)

Un matériau nanocomposite très ductile, voire super-plastique, peut être obtenu grâce au phénomène de glissement des joints de grains. Le glissement des joints de grains est un

mécanisme primaire pour réaliser un revêtement nanocomposite superplastique [1][34]. La superplasticité peut être plus ou moins contrôlée en changeant le matériau de la matrice. Un revêtement nanocomposite à base de TiN est plus ductile lorsque sa matrice est un métal noble que lorsqu'il s'agit de Si_3N_4.

L'incorporation d'une phase ductile est souvent utilisée pour surmonter la fragilité d'un revêtement céramique. La relaxation du champ de contraintes à la pointe d'une fissure dans la phase ductile et le renforcement de la cohésion entre nanocristaux de phase dure sont deux mécanismes supposés rendre ce système plus tenace. Musil et al. ajoutent Ni ou Y à un revêtement de nitrure pour le rendre plus tenace [28][46].

Les concepts suivants sont proposés par Voevodin et al. [1][36][45] Pour obtenir un revêtement dur de type nanocomposite présentant une bonne ténacité:

- Assurer une très bonne adhérence du revêtement au substrat par l'intercalation de couches intermédiaires dont le but est de diminuer l'effet des contraintes à l'interface. Ces couches présentent en général une dureté intermédiaire entre celles du substrat et celle du revêtement nanocomposite.
- Combiner des matériaux de modules d'Young élevés pour avoir une dureté élevée.
- Maintenir une taille de grains d'environ 10-20 nm pour limiter l'existence de sources de dislocation, mais également pour fournir un volume de joints de grains suffisant pour permettre la ductilité grâce au mécanisme de glissement de joints de grains.
- Séparer les grains par une phase amorphe dont l'épaisseur est de l'ordre de 2-10 nm. Cela facilite le glissement des joints de grains et limite les sources de dislocations.
- Produire des nanocristaux de différentes orientations pour favoriser le glissement des joints de grains.

Pour obtenir un nanocomposite de type nc-MeN (phase dure) / (phase molle) à partir d'une atmosphère réactive Ar-N_2, le métal de la phase molle doit être inerte vis-à-vis du gaz réactif. Il est donc limité à quelques éléments comme Cu, Ni, Y et Ag. Ainsi, seul Me réagit avec N_2 pour former les nanocristaux de nitrure MeN [18].

Ce concept de nanocomposite est souvent critiqué par Veprek et al. [16], Prochazka et al. [49], Karvankova et al. [22] car après un recuit à 400-600°C, ces revêtements perdent leur dureté, ce que Karvankova et al. [22] attribuent à la relaxation des contraintes. L'effet

durcissant obtenu relèverait donc davantage d'un durcissement par contraintes que par un effet strictement nanocomposite.

5. Revêtements multifonctionnels ou « caméléons »

Il est possible de créer un revêtement multi-usage qui peut adapter ses propriétés à son environnement. Un revêtement dur, résistant à l'usure et à l'oxydation à haute température, peut être utilisé dans des environnements humide ou sec, corrosif ou neutre, à l'atmosphère ou dans l'espace.

Voevodin et al. [45] ont dénommé ce matériau « caméléon». Il peut adapter sa microstructure et sa chimie superficielle à son environnement (large gamme de température, sec ou humide, ambiant ou espace). Le système nanocomposite est une bonne base pour développer un tel matériau.

Il est possible de combiner un nanocomposite tenace (§ III.B.4.b) à un réservoir de lubrifiant solide pour obtenir un revêtement dur à faible coefficient de frottement. La structure cristalline de ces matériaux est souvent hexagonale grâce au glissement basal de plans (0 0 1). Les principaux lubrifiants solides sont le graphite dans un environnement ambiant, WS_2 et MoS_2 dans un environnement sous vide. Un exemple de revêtement caméléon est le système Au/nc-WC/a-DLC/nc-MoS_2 qui peut théoriquement être appliqué dans tous les environnements et à toutes les températures. Le WC assure la dureté et la résistance à l'usure du revêtement. La couche a-DLC assure un bon coefficient de frottement en milieu humide. Le nc-MoS_2 assure un bon coefficient de frottement dans les environnements sec, sous vide et à basse température. Une fine couche de MoS_2 cristallise sous une structure hexagonale et forme ainsi une couche de faible coefficient de frottement. A haute température, le métal (Au) diffuse et forme une couche lubrifiante à la surface. Plusieurs autres combinaisons sont possibles : des carbures, nitrures, borures et oxydes pour la phase dure nanocristalline. Le carbone est utilisé pour une lubrification en conditions ambiantes. MoS_2 et WS_2 conviennent pour lubrifier dans un environnement sec ou sous vide. Les métaux doux ou SiO_2 modifié sont efficaces pour une lubrification à haute température.

IV. Performances des revêtements durs nanocomposites

A. Dureté

L'équipe de S. Veprek est parvenue à créer une gamme de revêtements type nc-MeN/a-Si_3N_4 (où Me est le métal de transition) dont la dureté est souvent supérieure à 50

GPa. Le revêtement nc-TiN/a-Si_3N_4 est le plus exploité par plusieurs chercheurs à partir des procédés CVD et PVD. Le Tableau 1 résume la dureté maximale du revêtement Ti-Si-N de plusieurs équipes. Il est constaté que la dureté est du même l'ordre grandeur quel que soit le procédé adopté. Le revêtement de P.J. Martin et al. [50] montre une dureté particulièrement élevée qui coïncide avec l'existence de fortes contraintes compressives. Cela est dû au fait qu'ils réalisent le dépôt par arc cathodique, ce qui produit beaucoup d'ions. Avec la polarisation du substrat, le bombardement ionique intense permet d'obtenir un revêtement de bonne qualité mécanique et soumis à de fortes contraintes compressives. On note une légère différence de teneur en Si au point pour lequel la dureté est maximale. A partir du concept de Veprek et al. [14][24] sur la limite de percolation, il est possible que la taille et la forme des grains de TiN selon les procédés adoptés, soient à l'origine de la différence de quantité de nitrure de silicium nécessaire pour recouvrir les nanocristaux d'une monocouche.

Tableau 1 la dureté du revêtement Ti-Si-N obtenu par différentes équipes

Equipe	Procédé /température (°C)	Dureté (GPa)	Teneur en Si (% at. Si)	Substrat*	Référence
S. Veprek	rf et dc P-CVD /550	40-50	5-10	SS + Si	[25]
B.H. Park	PACVD /500	30-35	5-8	HSS	[7]
I. W. Park	PECVD /500	30-35	5-15	HSS + Si	[8]
L.Rebouta et F. Vaz	rf- magnétron /200-500	40-45	6-14	M2	[51][52]
F. Lévy et M. Diserens	dc –magnétron /<350	35-40	1-6	1.2436	[6]
S.H. Kim	dc – magnétron /200	35-40	10-15	SKD11	[9]
K.H. Kim	AIP+dc-pulvérisation /300	35-45	6-10	SKD11	[10]
M. Nose	Rf- magnétron /300	~37	5-8	SKH 51	[53]
P.J. Martin	Arc+ magnétron /350-400	50-70	6-10	Si (100)	[50]
W.J. Meng	ICP-magnétron /250	Pas de pointe maximale		Si (100)	[54]

* SS : acier inoxydable ; HSS : acier rapide qui est équivalent à M2 (AISI), 1.3343 (DIN) et SKH 51 (JIS) ; SKD11 est équivalent à D2 (AISI) ou 1.2379 (DIN) ; 1.2436 (DIN) est équivalent à D3 (AISI)

Ce type de dépôt (Ti-Si-N) peut avoir un module d'Young élevé et est souvent très dur. Mais le plus spectaculaire est le résultat obtenu par l'équipe de Veprek par voie CVD sur

quelques échantillons qui montrent que la dureté peut être supérieure à 80 GPa pour un revêtement dont la teneur en Si est de 5,4 % at. [15][26]. Le ternaire nc-TiN/a-Si_3N_4/a-$TiSi_2$ atteint 80 GPa et le quaternaire nc-TiN/a-Si_3N_4/a-$TiSi_2$/nc-$TiSi_2$ atteint 100 GPa avec une très faible teneur en oxygène (0,07 % at.) [16]. Notons toutefois que ces revêtements n'ont jamais été reproduits par d'autres chercheurs et que seule l'équipe de Veprek a effectué les mesures de dureté en précisant toutefois que les critères de nanoindentation sont respectés [27], en réponse aux inquiétudes de Musil et al. [55]. Selon eux, les conditions de travail suivantes doivent être réunies pour obtenir une telle dureté. D'abord la ségrégation doit être complète (500-600°C, grande activité d'azote). Puis le nc-$TiSi_2$ dans la matrice doit être présent [49]. La contamination par l'oxygène au-delà de 0,2 % at. diminue dramatiquement la dureté du revêtement [16]. Cela provient des liaisons Ti-O ou Si-O qui fragilisent l'interface de TiN/Si_3N_4. Un dégazage de longue durée est donc nécessaire pour que la contamination par l'oxygène soit inférieure à 0,2 % at. Ils indiquent également que la dureté de leurs dépôts diminue au cours de temps pour une contamination du chlore à partir de 0,5 % at. pendant le dépôt [25].

B. Résistance à l'usure

L'usure d'un revêtement est souvent caractérisée par la perte de masse en fonction du temps. Elle est influencée par le coefficient de frottement et par la dureté du revêtement. La formation de couches de lubrifiant solide est recherchée. Le DLC, dont le coefficient de frottement est de l'ordre de 0,05, peut être obtenu lorsqu'une fine couche de graphite (structure hexagonale) se forme sous faible charge [1][45]. C'est le même mécanisme pour WS_2, MoS_2 après avoir subi une faible contrainte de cisaillement [1][45]. Les couches d'oxyde peuvent également se former et réduire le coefficient de frottement. C'est notamment le cas des oxydes de cuivre ou de chrome [1][45]. Un faible coefficient de frottement permet d'augmenter la charge appliquée sans que le revêtement se fissure sous l'effet des contraintes de cisaillement.

Le nanocomposite Ti-Si-N présente la même usure et un coefficient de frottement identique à celui de TiN lorsque la mesure est effectuée dans l'air [6][11]. Mais lorsqu'il n'y a pas de contact direct entre le revêtement et son antagoniste, en présence de liquide par exemple, le coefficient de frottement et la résistance à l'usure sont largement améliorés pour Ti-Si-N. La même tendance a été observée lorsque l'humidité augmente de 5% à 85% en cours de test ; le coefficient de frottement diminue de 1,2 à 0,5 [9][56]. Cet effet est attribué à la formation de SiO_2 ou $Si(OH)_2$ qui sont des lubrifiants solides en présence d'eau. Ma et al.

[57] ont montré que le coefficient de frottement de revêtements Ti-Si-N est plus faible à haute température (550°C) grâce à la formation des couches lubrifiantes solides. Le coefficient de frottement le plus bas se trouve souvent dans un revêtement nanocomposite avec une matrice a-C ou a-C : H. Cela est attribué à la graphitisation superficielle de a-C:H sous faible cisaillement. Le graphite est un très bon lubrifiant solide. Les mêmes remarques peuvent être formulées pour le nanocomposite DLC/a-C [45]. Le coefficient de TiC diminue également d'un facteur 100 dans le revêtement nc-TiC / a-C : H [11].

C. Comportement à haute température

Un des rôles importants de l'élément d'addition est l'amélioration de la résistance à l'oxydation à chaud du revêtement. Pour TiN, elle est nettement améliorée lorsque du silicium ou de l'aluminium est ajouté.

1. Oxydation à haute température

L'oxydation d'un revêtement Ti-Si-N ou Ti-Al-N peut être séparée en 2 étapes selon la vitesse d'oxydation. Une première phase d'oxydation lente intervient d'abord lorsque Si_3N_4 ou AlN se transforme en SiO_2 ou en Al_2O_3 [4][5][12]. Ces oxydes sont de bonnes barrières de diffusion de l'oxygène atomique. Lorsqu'une température critique est atteinte, l'énergie d'activation de diffusion de l'oxygène est également atteinte. L'oxygène peut alors arriver jusqu'aux nanocristaux de TiN. L'oxydation de TiN en TiO_2 entraîne une augmentation volumique et provoque la fissuration des couches protectrices. A ce moment, puisque l'arrivée d'oxygène est favorisée, le revêtement s'oxyde à grande vitesse [11]. L'oxydation se poursuit ainsi vers les couches profondes. La résistance à l'oxydation à chaud dépend donc fortement de la quantité de couches protectrices, c'est-à-dire les éléments d'addition. Pour une composition optimale des revêtements Ti-Si-N (environ 6% at. Si), la vitesse d'oxydation est 20 fois plus faible que celle de TiN [11]. Ti-Al-N et Ti-Si-N s'oxydent vers 1100°C et 850°C respectivement alors que TiN s'oxyde vers 600°C. Al_2O_3 semble être une meilleure barrière de diffusion de l'oxygène que SiO_2.

Les travaux de Kacsich et al.[58] suggèrent qu'un pré-recuit sous vide de revêtements type Ti-Si-N diminue la vitesse d'oxydation à haute température. Cela est dû à la ségrégation plus complète de TiN dans la matrice Si_3N_4.

Rebouta et al. [4] montrent que la résistance à l'oxydation est aggravée lorsque Zr est ajouté aux environs de 2,5 % at. dans un revêtement (Ti,Al)N car il gêne à la croissance de la couche Al_2O_3.

2. Stabilité à haute température

Le maintien à haute température des propriétés mécaniques d'un revêtement nanocomposite est obtenu en évitant ou en limitant le phénomène de mûrissement d'Ostwald. Dans les nanomatériaux, la diffusion est contrôlée par la diffusion aux joints de grains. La coalescence, contrôlée par la diffusion, a donc lieu d'autant plus facilement que la taille de grains est faible. Le fait que les joints de grains soient de nature différente de celle des nanograins, le recouvrement des nanocristaux pourrait ralentir la diffusion. Ce mécanisme est encore amplifié lorsque ces joints de grains sont de bonnes barrières de diffusion.

Pour les revêtements Ti-Si-N, Si_3N_4 assure également le rôle de barrière de diffusion de l'azote et du titane atomique [11]. Cela limite la recristallisation et la croissance de grains à haute température. Ainsi, les propriétés du nanocomposite peuvent être conservées à température élevée (950°C pour un recuit de 1h et 1100°C pour un recuit de 30 minutes). Veprek et al. attribuent cette stabilité à la force motrice élevée de la ségrégation de TiN et Si_3N_4 qui fournit une interface très stable expliquant la résistance au mûrissement d'Ostwald [14].

Musil et al. [20] montrent que le système nc-MeN / phase molle fonctionne aussi bien que le système nc-MeN/phase dure lorsque le revêtement est nanocomposite (nc-ZrN/Cu avec d ~ 5 nm). Lorsque des métaux nobles sont ajoutés à la place des phases céramiques, Musil et al. indiquent que la stabilité thermique de nc-MeN/ métal pourrait être élevée et comparable à celle de nc-MeN/a-Si_3N_4 [3], contrairement à ce qu'affirment P. Karvankova et al [44] pour les revêtements ZrN-Ni et CrN-Ni dont la dureté diminue dramatiquement après un recuit à température supérieure à 500°C. Selon eux, la relaxation de contrainte compressive à l'origine du niveau de dureté initial est responsable de la réduction.

Niederhofer et al. [15] montrent que la stabilité thermique est meilleure lorsque la taille de grains est faible (850°C pour d > 5 nm et 1150°C pour d ~ 3 nm). Cela pourrait être dû à la grande force motrice de ségrégation de TiN et Si_3N_4 et au plus grand volume de joints de grains lorsque la taille de grains décroît [14][15][25].

V. Applications du nanocomposite

Usinage

D'abord, le dépôt doit augmenter la durée de vie de l'outil en jouant un rôle protecteur contre l'usure et l'oxydation. Pour pouvoir supporter les conditions extrêmes d'usinage à grande vitesse (UGV), le revêtement doit présenter une très bonne résistance à l'usure et à

l'oxydation à haute température. Il doit également présenter une adhérence parfaite avec l'outil, ainsi qu'une dureté et une ténacité élevées.

Actuellement, la question écologique impose des contraintes vis-à-vis des déchets correspondant aux fluides de lubrification. Les revêtements multicouches TiN/AlN sont les premiers à avoir été utilisés pour cette application. Les revêtements nanocomposites Ti-Si-N ou Ti-Al-N présentent un potentiel intéressant du fait de leur bonne dureté et de leur bonne résistance à l'oxydation à haute température. Récemment, le revêtement nanocomposite Al-Ti-N, sensiblement moins dur (33 GPa), a mis en évidence des bons résultats en fraisage UGV [59]. Les auteurs attribuent ceci à une bonne adhérence, une cristallinité ultrafine et une bonne résistance à l'oxydation du revêtement à haute température.

Moules et matrices [60]

Pour revêtir les moules et les matrices dont la surface est souvent très complexe, la technique plasma-CVD semble avantageuse par rapport aux procédés PVD. Le revêtement pour cette application doit d'abord posséder une très bonne résistance à l'usure pour la précision de forme des moules et des matrices. Une adhérence du revêtement est également importante, surtout lorsque la charge appliquée est élevée, comme dans l'emboutissage. Une très bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion à haute température sont aussi nécessaires, surtout pour les moules de fonderies de l'aluminium dont la température peut atteindre 800-1000°C. Certains liquides ou émissions gazeuses sont très corrosifs en plasturgie. Dans la mise en forme de feuilles métalliques, le revêtement doit avoir un coefficient de frottement faible pour limiter l'utilisation de lubrifiant. La rugosité et la mouillabilité avec du liquide sont une qualité requise de la surface du moule. Les revêtements comme Ti-B-N ou Ti-C-N sont deux exemples adaptés à cette application.

Applications biologiques

La propriété mécanique la plus importante de ce type de revêtement est le taux d'usure qui devrait être quasiment nul. Les débris d'usure pourraient causer d'autres maladies comme cancer, etc. Certaines prothèses, comme les prothèses dentaires, doivent posséder une bonne résistance à la corrosion en milieu acide. La biocompatibilité demeure néanmoins le premier critère pour le choix d'un matériau pour application biologique.

VI. Conclusions

Quelle que soit la technique de réalisation du revêtement, PVD ou plasma CVD ou autres, le critère le plus important vis-à-vis de l'applicabilité industrielle est le coût. C'est l'application qui détermine la technique de synthèse. Les revêtements durs, par exemple TiN ou CrN, ont pour but de protéger la pièce dans son environnement et selon la charge qui lui est appliquée. Une résistance à la corrosion, à l'usure et à l'oxydation sont les principaux besoins pour un revêtement selon leur application. Un revêtement de dureté élevée et de bonne ténacité est recherché pour une application mécanique. Mais il ne faut pas oublier qu'un tel revêtement n'est rien sans une bonne adhérence à la pièce à protéger. Cette adhérence dépend de la structure, de la composition et de l'épaisseur de la couche. Un minimum de 2,5 μm d'épaisseur est nécessaire pour la protection d'outil de coupe [2].

Les revêtements durs comme TiN, TiC ou DLC (diamond like carbon) ont tout d'abord été développés. Leur résistance médiocre à l'oxydation à haute température limite néanmoins leur champ d'application. Un revêtement composé de CrN, AlN ou Si_3N_4 permet de travailler à une température un peu plus élevée. Pour ces derniers, des couches passives jouant le rôle de barrière de diffusion de l'oxygène se forment à la surface et protègent le reste du revêtement de l'oxydation.

Le concept de nanomatériaux a été introduit récemment. Leur but est d'étendre la validité de la relation de Hall-Petch le plus loin possible (taille de grains plus petite possible). La réduction de la taille de grains entraîne une augmentation de la densité de joints de grains et peut être obtenue en apportant de l'énergie aux adatomes pendant la phase de dépôt. Ceci peut être réalisé par le bombardement ionique ou en favorisant la germination des nanograins en ajoutant des éléments d'alliage. La création d'une grande quantité de joints de grains donne les propriétés nouvelles de matériaux. Avec une teneur optimale, les éléments d'alliage peuvent améliorer les propriétés de matériaux nanostructurés en stabilisant leurs joints de grains, contribuant ainsi à conserver les propriétés exceptionnelles des nanomatériaux à haute température ; la résistance à l'oxydation à haute température, la ductilité, la stabilité des propriétés mécaniques à haute température.

La tendance actuelle vise l'étude des revêtements nanostructurés et multiphasés qui sont de plus en plus prometteurs. En combinant la dureté de TiN et la bonne résistance à haute température de Si_3N_4 ou AlN, un nouveau système de revêtement est né. Même si l'origine de leur dureté n'est pas encore clairement définie, les propriétés exceptionnelles de ces revêtements « nanocomposites », consistant en une matrice amorphe encapsulant les

nanocristaux du matériau dur, a été largement éprouvée. L'encapsulation de TiN par AlN ou Si_3N_4 est la clé de l'amélioration de la résistance à l'oxydation à haute température. Les couches passives préviennent d'une part la diffusion de l'oxygène vers le cristal et d'autre part, elles empêchent le mûrissement d'Ostwald d'avoir lieu. Le revêtement peut donc garder sa structure nanocomposite à haute température.

Un revêtement nanocomposite est superdur si les joints de grains sont renforcés par un matériau dur. S'il s'agit d'un matériau mou, c'est la ténacité qui est améliorée et la couche peut présenter des propriétés superplastiques. La maîtrise des mécanismes se déroulant aux joints de grains ou aux interfaces est le point prépondérant quant aux performances des revêtements nanocomposites. La combinaison avec un autre matériau, une phase lubrifiante solide par exemple, pourrait étendre encore les domaines d'applications des revêtements nanocomposites.

Références bibliographiques – Chapitre 1

[1] Voevodin (A.A.) and Zabinski (J.S.). *Supertough wear-resistant coatings with 'chameleon' surface adaptation*. Thin Solid Films, vol. 370, p. 223-231, (2000).

[2] Krug (T.G.), Doerwald (D.) and Tietema (R.). *Amélioration de la durée de vie des outils avec les revêtements PVD*. Traitement thermique, Mai vol. 371, p.38-40, (2006).

[3] Musil (J.) and Vlcek (J.). *Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties*. Surface and Coatings Technology, vol.142-144, p. 557-566, (2001).

[4] Rebouta (L.), Vaz (F.), Andritschky (M.) and da Silva (M.F.). *Oxidation resistance of (Ti, Al, Zr, Si)N coatings in air*. Surface and Coatings Technology, vol. 76-77, p. 70-74, (1995).

[5] He (J.W.), Bai (C.D.), Xu (K.W.) and Hu (N.S.). *Improving the anticorrosion and mechanical behaviour of PACVD TiN*. Surface and Coatings Technology, vol. 74-75, p. 387-393, (1995).

[6] Diserens (M.), Patscheider (J.) and Lévy (F.). *Mechanical properties and oxidation resistance of nanocomposite TiN-SiN_x physical-vapor-deposited thin films*. Surface and Coatings Technology, vol. 120-121, p. 158-165, (1999).

[7] Park (B.H.), Kim (Y.I.) and Kim (K.H.). *Effect of silicon addition on microstructure and mechanical property of titanium nitride film prepared by plasma-assisted chemical vapour deposition*. Thin Solid Films, vol. 348, p. 210-214, (1999).

[8] Park (I.W.) and Kim (K.H.). *Coating materials of TiN, Ti-Al-N and Ti-Si-N by plasma-enhanced chemical vapour deposition for mechanical applications*. Journal of Materials Processing Technology, vol. 130-131, p. 254-259, (2002).

[9] Kim (S.H.), Jang (J.W.), Kang (S.S.) and Kim (K.H.). *Synthesis and mechanical evaluation of nanocomposite coating layer of nc-TiN/a-Si_3N_4 on SKD 11 steel by sputtering*. Journal of Materials Processing Technology, vol. 130-131, p. 283-288, (2002).

[10] Kim (K.H.), Choi (S.R.) and Yoon (S.Y.). *Superhard Ti-Si-N coatings by hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques*. Surface and Coatings Technology, vol. 298, p. 243-248, (2002).

[11] Patscheider (J.), Zehnder (T.) and Diserens (M.). *Structure-performance relations in nanocomposite coatings*. Surface and Coatings Technology, vol. 146-147, p. 201-208, (2001).

[12] Veprek (S.), Haussmann (M.), Reiprich (S.), Shizhi (L.) and Dian (J.). *Novel thermodynamically stable and oxidation resistant superhard coating materials*. Surface and Coatings Technology, vol. 86-87, p. 394-410, (1996).

[13] Chatbi (H.), Vergnat (M.), Bobo (J.F.) and Hennet (L.). *Nitrogen stability measurements in sputtered iron nitride thin films by thermal deposition spectrometry*. Solid State Communications, vol. 102, No. 9, p.677-679 (1997).

[14] Veprek (S.), Nesladek (P.), Niederhofer (A.), Glatz, Jilek (M.) and Sima (M.). *Recent progress in the superhard nanocomposites: towards their industrialization and understanding of the origin of the superhardness*. Surface and Coatings Technology, vol. 108-109, p. 138-147, (1998).

[15] Neiderhofer (A.), Nesladek (P.), Mannling (H.-D.), Moto (K.), Veprek (S.) and Jilek (M.). *Structural properties, internal stress and thermal stability of nc-TiN/a-Si_3N_4, nc-TiN/$TiSi_x$ and nc-($Ti_{1-y}AlSi_x$)N superhard nanocomposite coatings reaching the hardness of diamond*. Surface and Coatings Technology, vol.120-121, p.173-178, (1999).

[16] Veprek (S.), Veprek-Heijman (M.G.J.) Karvankova (P.) and Prochazka (J.). *Different approaches to superhard coatings and nanocomposites*. Thin Solid Films, vol. 476, p. 1-29, (2005)

[17] Mills (B.*). Recent development in cutting tool materials*. Journal of Materials Processing Technology, vol. 56, p. 16-23, (1996).

[18] Irie (M.), Ohara (H.), Nakayama (A.), Kitagawa (N.) and Nomura (T.). *Deposition of Ni-TiN nano-composite films by cathodic arc ion-plating*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, vol. 121, p. 133-136, (1997).

[19] Zhang (S.), Sun (D.), Fu (Y.Q.) and Du (H.J.). *Toughening of hard nanostructural thin films: a critical review*. Surface and Coating Technology, vol. 198, p. 2-8, (2005).

[20] Musil (J.) and Vlcek (J.). *Mangnetron sputtering of films with controlled texture and grain size*. Materials Chemistry and Physics, vol. 54, p. 116-122, (1998).

[21] Musil (J.). *Hard and superhard nanocomposite coatings*. Surface and Coatings Technology, vol.125, p. 322-330, (2000).

[22] Karvankova (P.), Veprek-Heijman (M.G.J.), Zindulka (O.), Bergmaier (A.) and Veprek (S.). *Superhard nc-TiN/a-BN and nc-TiN/a-TiB_x/a-BN coatings prepared by plasma CVD and PVD: a comparative study of their properties*. Surface and Coatings Technology, vol. 163-164, p. 149-156, (2003).

[23] Nordin (M.), Larsson (M.) and Hogmark (S.). *Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN on cemented carbide*. Surface and Coatings Technology, vol. 106, p. 234-241 (1998)

[24] Veprek (S.) and Reiprich (S.). *A concept for the design of novel superhard coating*. Thin Solid Films, vol. 268, p. 64-71, (1995).

[25] Veprek (S.). *New development in superhard coating: the superhard nanocrystalline-amorphous composites*. Thin Solid Films, vol. 317, p. 449-454, (1998).

[26] Veprek (S.), Niederhofer (A.), Moto (K.), Nesladek (P.), Mannling (H.) and Bolom (T.). *Nanocomposites nc-TiN/a-Si_3N_4/a- and nc- $TiSi_2$ with hardness exceeding 100 GPa and high fracture toughness*. Materials Research Society Symposium Proceedings, vol 581, p. 321-325, (2000).

[27] Veprek (S.), Mukherjee (S.), Mannling (H.-D.) and He (J.L.). *On the reliability of the measurements of mechanical properties of superhard coatings*. Materials Science and Engineering A, vol. 340, p. 292-297, (2003).

[28] Musil (J.) and Polakova (H.). *Hard nanocomposite Zr-Y-N coatings, correlation between hardness and structure*. Surface and Coatings Technology, vol. 127, p.99-106, (2000).

[29] Jehn (H.). *Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological applications*. Surface and Coatings Technology, vol. 131, p. 433-440, (2000).

[30] Soderberg (S.), Sjostrand (M.) and Ljungberg (B.). *Advances in coating technology for metal cutting tools*. Special feature, MPR, April 2001, p.24-30.

[31] Zhang (S.), Sun (D.), Fu (Y.Q.) and Du (H.J.). *Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review*. Surface and Coatings Technology, vol. 167, p. 113-119, (2003).

[32] Karch (J.), Birringer (R.) and Gleiter (H.). *Ceramics ductile at low temperature*. Nature, vol. 330, p. 556-558, (1987).

[33] Langdon (T.G.). *The role of grains boundaries in high temperature deformation*. Materials Science and Engineering, vol. A166, p. 67-79, (1993).

[34] Schiotz (J.), Tolla (F.D.D.) and Jacobsen (K.W.). *Softening of nonocrystalline metals at very small grain sizes*. Nature, vol; 391, p.561-563, (1998).

[35] Koehler (J.S.). *Attempt to design a strong solid*. Physical review B, vol. 2 no. 2, p.547-551, (1970).

[36] Voevodin (A.A.), Zabinski (J.S.) and Muratore (C.). *Recent advances in hard, tough and low friction nanocomposite coatings*. Tsinghua Science and Technology, vol. 10, no. 6, p. 665-679, (2005).

[37] Billard (A.). *Etude de la pulvérisation cathodique magnétron des aciers inoxydables austénitiques dans des plasmas réactifs Ar-CH4, N2 ou O2. Caractérisation chimique et structurale des dépôts réalisés. Propriétés des revêtements enrichis en carbone*. Thèse de l'INPL, soutenue le 28 Février 1991.

[38] Gannon (P.E.) Tripp (C.T.), Knospe (A.K.), Ramana (C.V.), Deibert (M.), Smith (R.J.), Gorokhovsky (V.I.), Shutthanandan (V.) and Gelles (D.). *High-temperature oxidation resistance and surface electrical conductivity of stainless steels with filtered arc Cr–Al–N multilayer and/orsuperlattice coatings*. Surface and Coating Technology, vol. 188-189, p. 55-61, (2004)

[39] Schulz (H.), Dorr (J.), Rass (I.J.), Schulze (M.), Leyendecker (T.) and Erkens (G.). *Performance of oxide PVD-coatings in dry cutting operation*. Surface and Coatings Technology, vol. 146-147, p. 480-485, (2001).

[40] Tjong (S.C) and Chen (H.). *Nanocrystalline materials and coatings*. Materials Science and Engineering, vol. R 54, p. 1-88, (2004).

[41] Barshilia (H.C.), Jain (A.) and Rajam (K.S.).*Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings*. Vacuum, vol. 72, p.241-248 (2004)

[42] Yao (S.H.), Su (Y.L.), Kao (W.H.) and Liu (T.H.). *Tribology and oxidation behaviour of TiN/AlN nano-multilayer films*. Tribology International, vol. 39, p. 332-341 (2006).

[43] Thornton (J.A.). *Stress-related effects in thin films*. Thin Solid Films, vol. 171, p. 5-31, (1989).

[44] Karvankova (P.), Mannling (H.-D.), Eggs (C.) and Veprek (S.). *Thermal stability of ZrN-Ni and CrN-Ni superhard nanocomposite coatings*. Surface and Coatings Technology, vol. 146-147, p. 280-285, (2001).

[45] Voevodin (A.A.) et Zabinski (J.Z.). *Smart nanocomposite coatings with chameleon surface adaptation in tribological applications*. Nanostructured Thin films and nanodispersion Strengthened Coatings (editors: Voevodin (A.A.), Shtansky (D.V.), Levashov (E.A.) and Moore (J.J.)), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (2003).

[46] Suna (J.), Musil (J.), Ondok (V.) and Han (J.G.). *Enhanced hardness in sputtered Zr-Ni-N films*. Surface and Coatings Technology, vol. 200, p. 6293-6297, (2006)

[47] Fukui (H.), Irie (M.), Utsumi (Y.), Oda (K.) and Ohara (H.). *An investigation of the wear track on DLC (a-C:H) film by time-of-flight secondary ion mass spectroscopy*. Surface and Coatings Technology, vol. 146 –147, p. 378-383, (2001).

[48] Gassner (G.), Mayrhofer (P.H.), Mitterer (C.) and Kiefer (J.). *Structure–property relations in Cr–C/a-C:H coatings deposited by reactive magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, vol. 200, p. 1147 – 1150, (2005).

[49] Prochazka (J.), Karvankova (P.), Veprek-Heijman (M.G.J.) and Veprek (S.). *Conditions required for achieving superhardness of ≥45 GPa in nc-TiN/a-Si_3N_4 nanocomposites*. Materials Science and Engineering, vol. A384, p. 102-116, (2004).

[50] Martin (P.J.) and Bendavid (A.). *Properties of $Ti_{1-x}Si_xN_y$ films deposited by concurrent cathodic arc evaporation and magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, vol. 163-164, p. 245-250, (2003).

[51] Rebouta (L.), Tavares (C.J.), Aimo (R.), Wang (Z.), Pischow (K.), Alves (E.), Rojas (T.C.) and Odriozola (J.A.). *Hard nanocomposite Ti-Si-N coatings prepared by DC reactive magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, vol. 133-134, p. 234-239, (2000).

[52] Vaz (F.), Rebouta (L.), Goudeau (P.), Pacaud (J.), Garem (H.), Rivière (J.P.), Cavaleiro (A.) and Alves (E.). *Characterisation of $Ti_{1-x}Si_xN_y$ nanocomposite films*. Surface and Coatings Technology, vol. 133-134, p. 307-313, (2000).

[53] Nose (M.), Deguchi (Y.), Mae (T.), Honbo (E.), Nagae (T.) and Nogi (K.). *Influence of sputtering conditions on the structure and properties of Ti-Si-N thin films prepared by r.f.-reactive sputtering*. Surface and Coatings Technology, vol. 174-175, p. 261-265, (2003).

[54] Meng (W.J.), Zhang (X.D.), Shi (B.), Jiang (J.C.), Rehn (L.E.), Baldo (P.M.) and Tittsworth (R.C.). *Srtucture and mechanical properties of Ti-Si-N ceramic nanocomposite coatings*. Surface and Coatings Technology, vol. 163-163, p. 251-259, (2003).

[55] Musil (J.), Zeman (Z.), Kunc (F.) and Vlcek (J.). *Measurement of hardness of superhard films by microindentation*. Materials Science and Engineering A, vol. 340, p. 281-285, (2003).

[56] Park (O.M.), Park (J.H.), Yoon (S.Y.), Lee (M.H.) and Kim (K.H.). *Tribological behaviour of Ti-Si-N coating layers prepared by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques*. Surface and Coatings Technology, vol. 179, p. 83-88, (2004).

[57] Ma (S.), Prochazka (J.), Karvankova (P.), Ma (Q.), Niu (X.), Wang (X.), Ma (D.), Xu (K.) and Veprek (S.). *Comparative study of the tribological behaviour of superhard*

nanocomposite coatings nc-TiN/a-Si_3N_4 with TiN. Surface and Coatings Technology, vol. 194, p. 143-148, (2005)

[58] Kacsich (T.), Gasser (S.M.), Garland (C.) and Nicolet (M.-A.). *Wet oxidation of $Ti_{34}Si_{23}N_{43}$ thin films with and without pre-annealing*. Surface and Coatings Technology vol. 124, p.162-168 (2000).

[59] Arndt (M.) and Kacsich (T.). *Performance of new AlTiN coatings in dry and high speed cutting*. Surface and Coatings Technology, vol. 163-164, p.674-680, (2003).

[60] Mitterer (C.), Holler (F.), Reitberger (D.), Badisch (E.), Stoiber (M.), Lugmair (C.), Nobauer (R.), Miller (T.) and Kullmer (R.). *Industrial applications of PACVD hard coatings*. Surface and Coatings Technology, vol. 163-164, p. 716-722, (2003).

[61] Pauleau (Y.). *Generation and evolution of residual stresses in physical vapour-deposited thin films*. Vacuum, vol. 61, p. 175-181, (2001).

[62] Patscheider (J.). *Nanocomposite hard coatings for wear protection*. MRS bulletin, March, p.180-183, (2003).

Chapitre 2 : Matériels, méthodes et paramètres d'élaboration

I. Introduction

Les revêtements nanocomposites présentent beaucoup d'avantages par rapport aux revêtements binaires durs comme CrN par exemple. Grâce au troisième élément ajouté, les propriétés peuvent être améliorées. Dans le cas des films de Cr-Si-N, le silicium peut être incorporé dans le revêtement soit en utilisant une nouvelle cible (Si), soit en pulvérisant une cible composite de composition prédéfinie (Cr-Si). Le principal inconvénient de cette seconde option correspond à l'impossibilité de faire varier la composition du revêtement pour une composition donnée de cible. Il est donc nécessaire d'employer des cibles de compositions variables. En revanche, la solution qui consiste à utiliser deux sources distinctes de Cr et de Si permet de faire varier à volonté la composition du revêtement en fonction de l'intensité appliquée à chacune des cibles. Si les techniques de formation de la vapeur métallique sont différentes pour les deux cibles, le système est nommé « hybride ».

Ce chapitre est divisé en trois parties distinctes.

La première partie de ce chapitre présente le procédé d'élaboration employé au cours de cette étude ainsi que le protocole opératoire utilisé pour la synthèse des revêtements. Dans cette étude, un système hybride arc-magnétron a été développé en utilisant l'évaporation par arc cathodique pour le métal (Cr ou Ti) et la pulvérisation cathodique magnétron pour le Si. L'arc cathodique présente plusieurs avantages, notamment une vitesse de dépôt et un taux d'ionisation de la vapeur métallique élevés, permettant d'obtenir une bonne qualité de dépôt en polarisant le substrat. Le magnétron nous permet de travailler avec une cible non-métallique qui est à la fois fragile et peu conductrice de l'électricité.

La deuxième partie de ce chapitre décrit brièvement les techniques de caractérisation des matériaux employées. Nous présentons successivement les techniques de caractérisation physico-chimiques et structurales comme : MEB, EDX, DRX et SNMS. Dans un second temps, nous présentons les techniques de caractérisation des propriétés mécaniques : la nanoindentation pour estimer la dureté et le module d'Young des revêtements ainsi que la sclérométrie pour estimer les propriétés tribologiques des films. L'état de contraintes est déterminé par la méthode de flèche en utilisant la formule de Stoney.

Afin de pouvoir comparer nos revêtements Cr-Si-N avec les revêtements classiquement présentés dans la littérature, nous avons réalisé des films de Ti-Si-N. Les principaux résultats obtenus sont brièvement exposés dans la dernière partie de ce chapitre.

II. Dispositif hybride arc-magnétron Procédé d'élaboration des revêtements

A. Rappels sur la pulvérisation cathodique magnétron

Dans une enceinte sous vide, le gaz inerte est ajouté et son volume est contrôlé par un débitmètre. Sans la décharge le gaz est évacué directement par un système de pompage. En appliquant une tension négative à la cathode de l'ordre de -1000 V et en travaillant sous une pression inférieure à 10 Pa, une partie du gaz est ionisée grâce à la différence de potentiel entre la paroi reliée à la masse et la cathode, conduisant ainsi à la formation d'un plasma. Comme la cible est fixée sur la cathode et que la cathode est polarisée négativement, les ions argon du plasma viennent donc bombarder, pulvériser et éjecter des atomes ou des ions du matériau cible. Ceci est appelé la « pulvérisation cathodique ». Les espèces éjectées vont se condenser sur toutes les surfaces situées en regard de la cible : parois du réacteur et substrats. En mettant un aimant circulaire et un aimant cylindrique de polarités opposées sous la cible (Figure 5), la pression de travail et la tension de la cathode peuvent être réduites à 0,1 Pa et -500 V respectivement. Ces aimants vont créer des lignes de champ magnétique quasiment parallèles à la surface qui vont augmenter la possibilité de collisions ioniques. Le plasma est donc intense sous la zone où les lignes de champs sont parallèles à la surface. Ceci est maintenant appelé « pulvérisation cathodique magnétron ». L'inconvénient est l'échauffement de la cathode et l'érosion préférentielle dans la zone de plasma dense. Ceci nécessite donc un système de refroidissement. Lorsque le revêtement à déposer est constitué d'un métal et d'un non-métal, de l'oxygène ou/et de l'azote ou/et du méthane ou/et… sont ajoutés simultanément, le procédé est appelé « réactif ».

Lors du bombardement ionique de la cible, il se déroule d'autres phénomènes que la pulvérisation. Certains ions viennent percuter la cible et rebondissent élastiquement sans perdre de l'énergie, c'est la réflexion élastique. Les ions qui sont très énergétique viennent et s'implantent dans la cible, c'est l'implantation ionique. Lorsque l'énergie des ions incidents est optimale il y a alors éjection d'atomes superficiels, c'est la pulvérisation. Lors de ces collisions, il est possible que les atomes de la cible émettent des électrons secondaires qui vont ensuite permettre l'entretien de la décharge (Figure 6).

Les atomes ou ions pulvérisés vont réagir avec le gaz réactif pour constituer sur les substrats le revêtement désiré. Le taux de pulvérisation est désigné par le rapport entre le nombre d'atomes pulvérisés et celui des atomes incidents. Ce taux dépend inévitablement de

l'énergie et de la masse des ions incidents, de l'énergie de cohésion du matériau de cible. Le taux de pulvérisation d'une cible métallique est en général beaucoup plus élevé que celui d'une cible céramique.

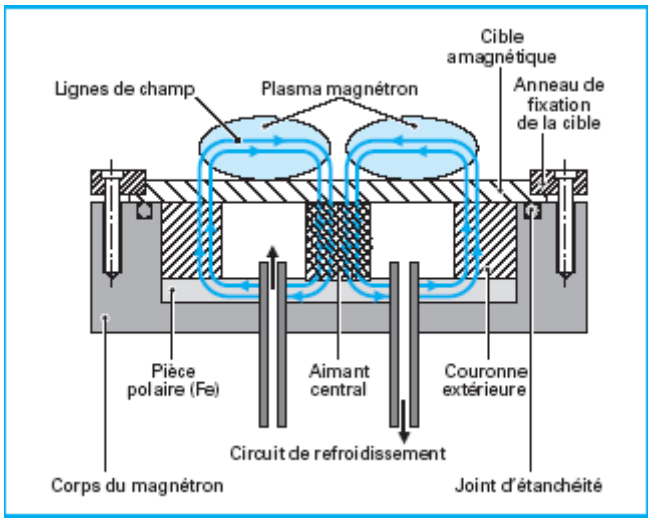


Figure 5 Schéma du dispositif magnétron [1]

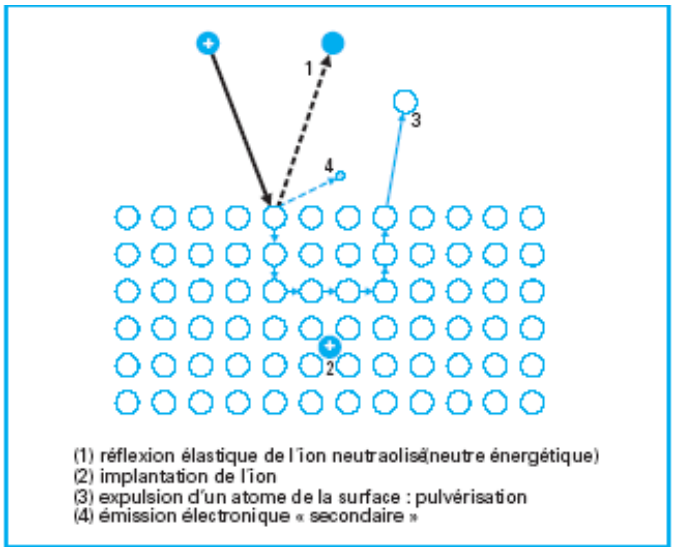


Figure 6 Bombardements ioniques [1]

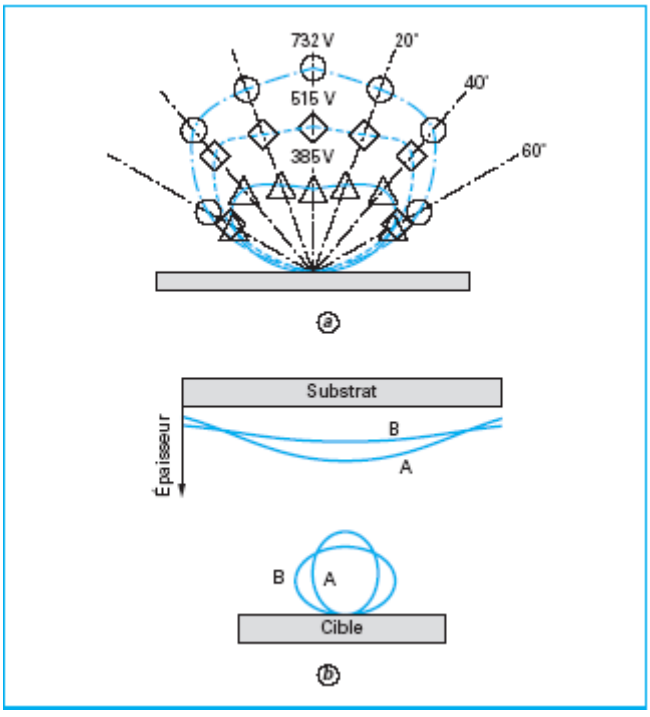


Figure 7 Loi d'émission (a) différente tension (b) deux éléments [1]

La répartition de l'émission des atomes pulvérisés peut être simplifiée par une forme elliptique plus ou moins déformée (Figure 7a). Chaque élément a sa propre loi d'émission. Lorsque la tension de la cathode augmente, l'ellipse devient de plus en plus pointue dans la

direction perpendiculaire de la surface de la cible. La distance cible-substrat joue un rôle prépondérant sur l'homogénéité de l'épaisseur du dépôt. Plus la distance est importante, plus l'épaisseur du dépôt est homogène. Mais ceci induit en contrepartie une diminution de la vitesse de dépôt. Lorsque la cible comprend plusieurs éléments dont la loi d'émission est différente, le revêtement présente un gradient de composition. Pour une distance cible-substrat donnée, la composition chimique du dépôt est identique à celle de la cible à une distance de l'axe de la cible précise (Figure 7b).

Lorsque les atomes ou les ions arrivent sur une surface, plusieurs phénomènes doivent être pris en compte : la diffusion de surface, l'adsorption, la repulvérisation ou la combinaison avec un autre atome. Ces différents phénomènes concourent à la formation de germes qui vont croître, coalescer et donner ensuite le revêtement.

Lorsque les gaz réactifs (O_2, N_2, CH_4) sont ajoutés pour réaliser un revêtement céramique, seule une partie du gaz va réagir avec les atomes présents en surface de la cible pour y former une fine couche céramique. Ce phénomène s'accompagne en général d'une diminution du taux de pulvérisation, c'est pourquoi il est fréquemment appelé « empoisonnement » de la cible.

Lorsqu'une cible métallique est utilisée, la courbe de pression en fonction de débit du gaz réactif introduit montre une droite lorsqu'il n'y a pas de décharge. La pression augmente avec le débit et l'aller est identique au retour. Du fait de la consommation de gaz réactif par les atomes pulvérisés en présence d'une décharge, la pression est plus basse que lorsqu'il n'y a pas de décharge. Pour certains systèmes, comme Ti - N, le retour ne passe pas par le même chemin qu'à l'aller. Il présente ainsi une hystérésis indiquant l'instabilité du système. Au départ, la pression n'augmente quasiment pas avec le débit. C'est-à-dire que la vapeur métallique pulvérisée consomme quasiment la totalité du gaz réactif introduit. Ce phénomène est rencontré jusqu'à un point de basculement, où la pression augmente soudainement. On passe alors du régime de pulvérisation élémentaire (RPE) au régime de pulvérisation du composée (RPC). A ce point, le phénomène de pulvérisation ne produit pas assez de vapeur métallique et la surface de la cible est donc totalement recouverte de céramique. A partir de ce point, lorsque le débit du gaz continue à augmenter, la pression augmente et suit la droite parallèle à la droite sans décharge. Dans le RPC, les espèces pulvérisées résultent du composé présent en surface de la cible car la vitesse de pulvérisation est moins importante que la vitesse de contamination de la cible. Lorsque le débit est réduit progressivement, la pression diminue en suivant cette droite jusqu'à un autre point de basculement qui se trouve à un débit plus faible que le débit de basculement observé lors de l'augmentation du débit. Cette

différence dans les valeurs de débit de basculement met en évidence un phénomène d'hystérésis caractéristique de la pulvérisation en condition réactive. Schématiquement, la taille du domaine d'hystérésis dépend de la réactivité de l'élément métallique vis-à-vis à du gaz introduit. En outre, l'hystérésis peut disparaître en travaillant avec une vitesse de pompage élevée, en travaillant à haute pression (ceci dégrade la qualité du dépôt) ou encore en contrôlant en boucle fermée le débit de gaz réactif (voir le détail dans [2]).

B. Rappels sur l'évaporation par arc cathodique

1. Caractéristiques d'arc cathodique

Les caractéristiques importantes de l'arc cathodique sont les suivantes :

- Le plasma est obtenu par un ou plusieurs spots qui se déplacent très rapidement et aléatoirement sur la surface de la cible,
- Le plasma est obtenu à la cathode,
- Le taux d'ionisation de la vapeur métallique est très élevé (plusieurs dizaines de pourcents),
- Ces ions peuvent présenter plusieurs degrés d'ionisation,
- L'énergie de ces ions est grande, de l'ordre de 10 à 100 eV,
- L'éjection de gouttelettes du matériau fondu de la cathode se produit pour des angles majoritairement aux alentours de 30°,

Ces propriétés du procédé d'évaporation par arc cathodique permettent d'obtenir les caractéristiques suivantes :

- Possibilité de contrôler la morphologie du revêtement par une simple polarisation du substrat en profitant de l'énergie des ions incidents,
- La température des substrats est faible ; elle dépend de l'énergie et du flux de particules incidentes. Habituellement, la température est comprise entre 100 et 400 °C, mais elle peut augmenter jusqu'à 1000 °C si la tension de polarisation du substrat est élevée,
- Les revêtements sont denses car le bombardement ionique élimine les porosités ou les cavités durant la croissance du revêtement,
- Les revêtements présentent une bonne adhérence grâce au décapage ionique in situ précédant immédiatement la phase de dépôt,

- L'homogénéité des revêtements est beaucoup plus élevée qu'en pulvérisation magnétron. Le verso du substrat peut présenter la même composition et éventuellement la même épaisseur de revêtement que le côté en regard de la cible à condition que la pression de travail soit suffisamment élevée et que la distance cible-substrat soit assez faible,
- La vitesse de dépôt est assez élevée par rapport aux autres techniques de PVD,
- Possibilité de synthétiser des composés stables à haute température compte tenu du caractère fortement hors équilibre du procédé,
- Possibilité de conserver la stoechiométrie de la cible au niveau des revêtements (à condition que les éléments constituant la cible possèdent des masses atomiques voisines),

2. Mécanisme

La différence principale entre l'évaporation par arc cathodique et la pulvérisation cathodique est schématisée dans la Figure 8. Au lieu de travailler dans la zone A-B, c'est-à-dire haute tension basse intensité, le procédé d'évaporation par arc cathodique travaille dans la zone C de basse tension et de haute intensité. Ceci permet d'avoir un taux d'évaporation élevé et donc une vitesse de dépôt importante. En outre, ce procédé permet d'avoir un grand nombre d'espèces ionisées dont l'énergie est élevée. La qualité du revêtement pourrait donc être contrôlée par la polarisation du substrat. La projection des microgouttelettes, ou macro particules, est le seul inconvénient de ce procédé. Le nombre de ces particules pourrait être limité en appliquant notamment un filtre magnétique entre la cible et le substrat.

Il existe deux modèles principaux qui expliquent le mécanisme de l'arc cathodique : processus stationnaire ou quasi-stationnaire et processus explosif.

a) Processus stationnaire ou quasi-stationnaire

Plusieurs zones sur une petite surface fondue sont montrées dans la Figure 9a. D'abord un petit volume à la surface de cathode est fondu sous l'effet d'un spot de taille micrométrique. Ceci s'ensuit par des évaporations vigoureuses et des émissions électroniques. Puis le nuage des espèces évaporées se trouve au dessus de la zone fondue. La zone d'ionisation où les atomes évaporés du métal sont ionisés par collision avec ces électrons se trouve à une distance proche du libre parcours moyen des électrons. La zone appelée « zone d'accélération » se trouve entre les deux, elle permet d'accélérer les électrons émis par le champ électrique. La vapeur métallique est davantage ionisée. Le plasma dense et entièrement

ionisé est produit dans cette zone avec une pression de l'ordre de 2 à 10 10^5 Pa. A cause de forts gradients de concentration, il y a donc diffusions d'ions et d'électrons à partir de cette zone. Comme les électrons sont plus mobiles, ils laissent derrière eux des ions. Le champ électrique ainsi généré accélère les ions. Cet écoulement est appelé « ambipolaire ». Il pourrait être responsable en partie de l'énergie élevée des ions. Le modèle magnétohydrodynamique (MHD), attribue cet effet à la conversion de l'énergie thermique pendant l'expansion du plasma dans la zone d'ionisation à la zone moins dense.

Un phénomène parallèle est la diffusion des ions vers la cathode par le biais du champ électrique qui accélère les électrons vers la zone d'ionisation. La pression assez élevée de plasma ionique exercée sur la surface fondue provoque ainsi l'éjection des gouttelettes (Figure 9b). Une partie de ces ions vont créer un nouveau site du spot. La décharge est donc ainsi auto-entretenue.

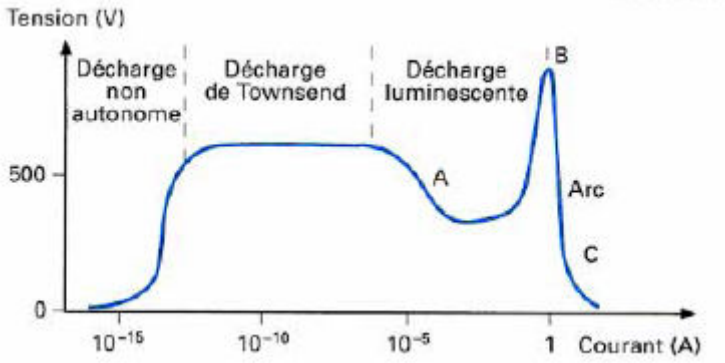


Figure 8 Caractéristique courant-tension des décharges électriques [3]

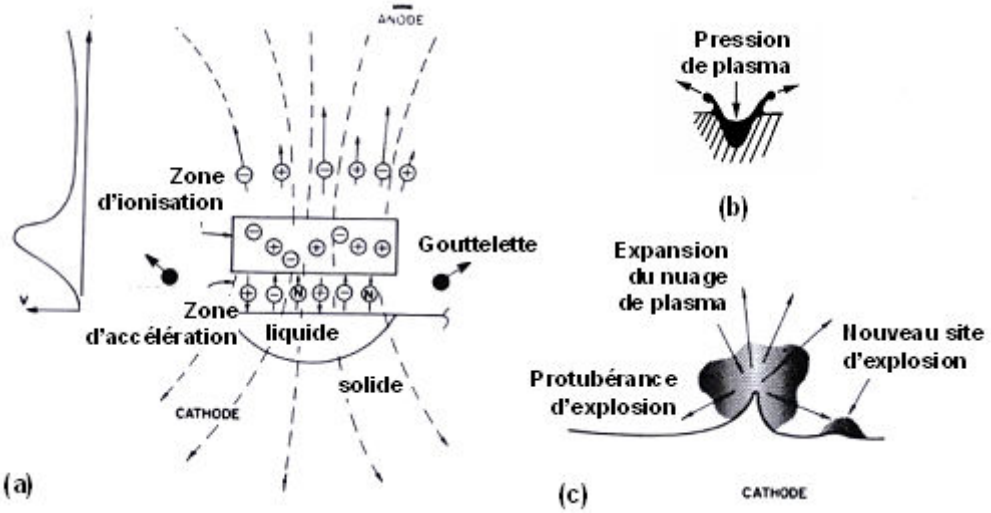


Figure 9 Schéma de (a) Processus stationnaire (b) Ejection de gouttelettes (c) Processus explosif [4]

b) Processus explosif (Figure 9c)

Pour ce modèle, l'émission électronique se concentre aux nombreuses limites des petites protubérances qui se trouvent normalement à la surface de la cathode. Ces protubérances sont chauffées rapidement, ce qui favorise l'émission d'un courant. Peu de temps après, ces sites explosent, créant le plasma avec la pression de pic de l'ordre de 2 10^{10} Pa. La partie centrale du site qui est fondue, mais qui ne peut pas être complètement vaporisée, produit des gouttelettes ou macroparticules. L'impact sur la surface de la cathode des explosions produit des nouveaux sites de protubérances qui peuvent ensuite devenir des sites d'explosion.

Le taux d'ionisation est différent pour chaque métal. En règle générale il est proportionnel à la température de fusion [5] : plus la température de fusion du matériau de cathode est élevée, plus le degré d'ionisation est grand. Le Tableau 2 montre le pourcentage d'ionisation du Cu, Ti et Mo et la différence de degré d'ionisation de chaque élément.

Tableau 2 Pourcentage d'ions dans le plasma de différents métaux [5]

Cible	% d'ions	% ions selon l'état chargé				
		+1	+2	+3	+4	+5
Cu	30-40	26-38	54-55	11-19	-	-
Ti	~80	27	67	6	-	-
Mo	80-90	3-16	33-69	13-45	2-19	1-3

L'anode auxiliaire (trigger) qui est au tout début au contact de la surface de la cible, s'en éloigne progressivement et automatiquement lorsque le courant est appliqué. Grâce à l'irrégularité des surfaces, le courant du circuit passe par une très petite surface peu avant la séparation complète. Il se forme alors un spot entre les deux surfaces. Le spot étant de taille micrométrique, la densité de courant très élevée fait évaporer très localement du matériau de cible (empreinte de taille de plusieurs dizaines de micromètres). En général, les espèces émises sont des atomes, une grande partie des électrons et des ions et, malheureusement, des macroparticules. Le nuage ionique se forme alors avec l'aide du gaz porteur (de l'argon, de l'azote etc). Ce nuage, en plus d'augmenter le taux d'ionisation des espèces, aide à créer le nouveau spot avec un autre nouveau site d'aspérité de la cathode.

3. Amorçage de l'arc cathodique

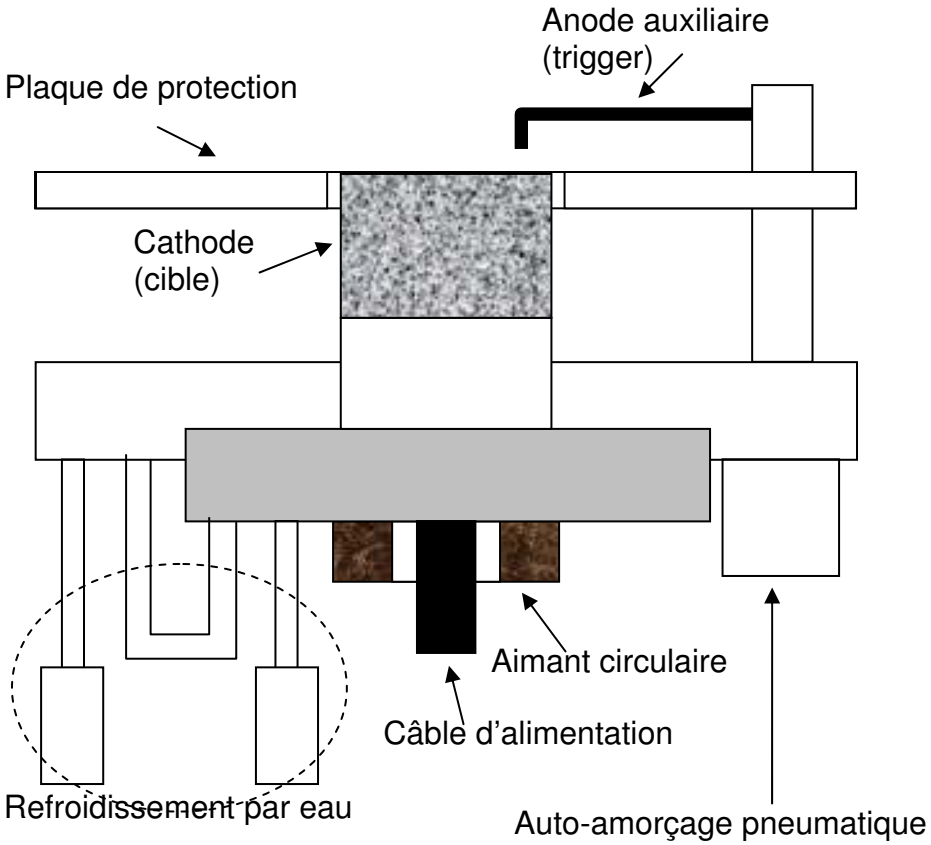


Figure 10 Dispositif arc cathodique

4. Spots

Le diamètre du spot est compris entre 0,01 et 100 µm, correspondant à une densité de courant de l'ordre de 10^6 à 10^{12} $A.m^{-2}$. Le nombre de spots dépend du courant appliqué et du matériau de la cathode. Ce nombre est plus élevé pour un matériau dont la température de fusion est basse que pour un matériau plus réfractaire. Le spot se déplace rapidement (100 ms^{-1}) [5][6] et s'éteint au bout de plusieurs dizaines de nanoseconde [6]. Grâce à la combinaison du champ électrique, de la température de cathode et de l'empreinte des spots précédents (sites au bord des empreintes), un nouveau spot est créé. C'est avec une fréquence de l'ordre du MHz que les spots continuent à exister l'un après l'autre.

Un spot dans un champ magnétique perpendiculaire à un champ électrique se déplace dans la direction opposée de la force de Lorentz (- J x B). L'effet des forces de Biot et Savart (champs magnétique induit par le courant) est utilisé pour confiner des spots sur la surface de cathode (anneau de BN, métallique ou écran de fer doux).

5. Gouttelettes

Un inconvénient de l'arc réside dans l'éjection des gouttelettes. Ceci réduit la qualité du dépôt dans certains domaines. La taille des gouttelettes est comprise entre quelques micromètres et une centaine de micromètres [7][8]. C'est pourquoi le terme de « microgouttelettes » est souvent utilisé dans la littérature. Selon les deux mécanismes d'arc cathodique, les gouttelettes proviennent de la cathode fondue. Elles sont en métal fondu au départ de la cathode. Les gouttelettes sont éjectées massivement dans une direction effectuant un angle étroit (< 30°) par rapport à la surface de la cible [7][8]. Les plus petites gouttelettes partent en direction de l'angle plus grand et les plus grandes partent presque parallèlement à la surface de cathode. Parfois les gouttelettes sont négativement chargées. Il existe deux voies possibles pour réduire ou éliminer des gouttelettes dans un revêtement : réduire leur génération et séparer ou éliminer les gouttelettes présentes dans la vapeur métallique.

a) Réduire la génération

La quantité de gouttelettes dépend du courant, du type de cathode, de l'atmosphère et des conditions du travail. Pour réduire la taille ou la densité de gouttelettes, il faut soit réduire la température de la cathode, soit augmenter sa température de fusion.

Réduction de la température de la cathode

Pour réduire la température de la cathode, il est possible d'agir sur différents paramètres extérieurs comme :

- La densité du courant appliqué : plus il est bas, plus le nombre de gouttelettes diminue,
- La vitesse des spots. L'augmentation de ce paramètre permet de réduire le temps de l'échauffement local. Ceci est souvent obtenu par l'application d'un champ magnétique extérieur,
- Le refroidissement de la cathode par un circuit d'eau,

Augmentation de la température de fusion de la cathode en travaillant en conditions réactives. La création d'une couche céramique en surface de la cible permet en général d'augmenter de manière importante la température de fusion en surface de la cible et limite d'autant l'éjection de macroparticules.

b) Séparation des gouttelettes dans le plasma

Les gouttelettes sont physiquement différentes des ions. Elles sont métalliques et chargées légèrement négativement. La masse des gouttelettes est largement plus grande que

celle des ions. Les gouttelettes partent suivant une direction effectuant un angle étroit alors que les ions partent souvent perpendiculairement à la surface de la cathode. En utilisant ces différences physiques, les ions et les gouttelettes peuvent être séparés. Deux groupes de filtres peuvent être classés selon les principes de séparations.

Filtre Mécanique ou électrostatique

Le principe est d'arrêter des gouttelettes par une barrière qui peut être polarisée légèrement positivement. Souvent la barrière est composée de lames comme des pare-éclats. Les ions chargés positivement et plus mobiles peuvent être déviés et passer cette barrière jusqu'au substrat. Le principal inconvénient de cette technique est dû au fait que certains ions vont se déposer sur la barrière, ce qui réduit ainsi la vitesse de dépôt des films.

Une autre configuration qui peut aider à réduire des gouttelettes est de placer le substrat en vis-à-vis de la cathode et d'interposer entre les deux une barrière laissant passer en son centre les ions du plasma. Cette configuration permet de supprimer efficacement les grosses gouttelettes.

Les gouttelettes sont parfois éliminées par la force centrifuge. Cette fois-ci la cathode est en rotation pour que les gouttelettes partent parallèlement à sa surface. Dans cette méthode la vitesse de dépôt n'est pas réduite significativement. Inévitablement, les gouttelettes, elles aussi, peuvent dévier cet obstacle par des collisions avec la paroi du réacteur.

Filtre magnétique

Ce filtre est basé sur le principe du mouvement hélicoïdal des particules chargées dans un champ magnétique et exploite le fait que les ions suivent les lignes de champ. Le rayon de ce mouvement hélicoïdal est proportionnel au champ magnétique et au rapport charge sur masse et est inversement proportionnel à la vitesse des particules. Leur trajectoire peut donc être contrôlée. Une corne dont l'angle est droit ou obtus est bobinée par un fil conducteur. Ce dispositif permet d'éviter la projection directe de gouttelettes depuis la cible vers le substrat. En revanche, les particules chargées (ions et électrons) sont confinées et guidées par le champ magnétique jusqu'au substrat. Toutefois, une faible quantité de gouttelettes peut quand même arriver jusqu'au substrat par des déflections avec la paroi de la corne. Pour minimiser ce phénomène, plusieurs lames métalliques sont mises sur les parois du filtre. Un inconvénient de cette méthode est que les ions d'éléments de transition présentant plusieurs degrés d'ionisation, seule une espèce (en général, l'espèce majoritaire) pourra être guidée vers le substrat, ce qui limite sensiblement la vitesse de dépôt.

c) Re-pulvérisation préférentielle des gouttelettes au substrat

L'application d'une tension de polarisation sur les films en cours de croissance permet de repulvériser partiellement les gouttelettes métalliques. Compte tenu de leur nature métallique, leur rendement de pulvérisation par un ion incident donné est en général nettement supérieur à celui du composé céramique déposé. Cette technique peut éliminer seulement les plus petites gouttelettes. Comme le temps n'est pas assez long pour repulvériser toutes les gouttelettes, le composé céramique se dépose en surface de celles-ci, ce qui réduit ainsi l'efficacité du phénomène de repulvérisation.

C. Description du réacteur de dépôt et du protocole d'élaboration des revêtements

1. Description du réacteur de dépôt

Le réacteur se décompose en 5 parties principales : un système de pompage, un dispositif d'arc cathodique, un dispositif de pulvérisation cathodique magnétron, une entrée de gaz et un porte substrat.

1. Le dispositif de pulvérisation cathodique magnétron est constitué d'une cathode et d'une cible (50 ou 100 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur) reliée à un générateur DC pulsé (Pinacle Plus)
2. Le dispositif d'arc cathodique est constitué par une cible cylindrique (60 mm de diamètre et 30 mm d'épaisseur) et de son système de refroidissement
3. Le système de pompage est composé d'une pompe primaire en combinaison avec une pompe secondaire. Pendant le cours de la thèse, 3 combinaisons des pompes ont été utilisées : la combinaison Leybold D40B-pompe secondaire à diffusion de l'huile durant la période d'Octobre 2003 à Juin 2005, la combinaison D40B avec une pompe turbomoléculaire Alcatel ATP400 de Juillet 2005 à Novembre 2005 et finalement la combinaison Leybold D65B-Alcatel ATP400 depuis Novembre 2005. En combinaison avec la pompe secondaire à diffusion, la vitesse de pompage est contrôlée par un système de laminage. Quant aux combinaisons avec la pompe turbomoléculaire, la vitesse de pompage peut être réglée par la vitesse de rotation de la pompe. Toutefois, le vide limite ainsi assuré est inférieur à 0.01 Pa (10^{-4} mbar).
4. L'entrée des gaz est reliée à un débitmètre pour contrôler leur débit. La précision est de 0,1 sccm (standard cubic centimetre per minute)

5. Le porte substrat peut être rotatif (double rotation) et polarisable et est relié à un générateur DC pulsé.

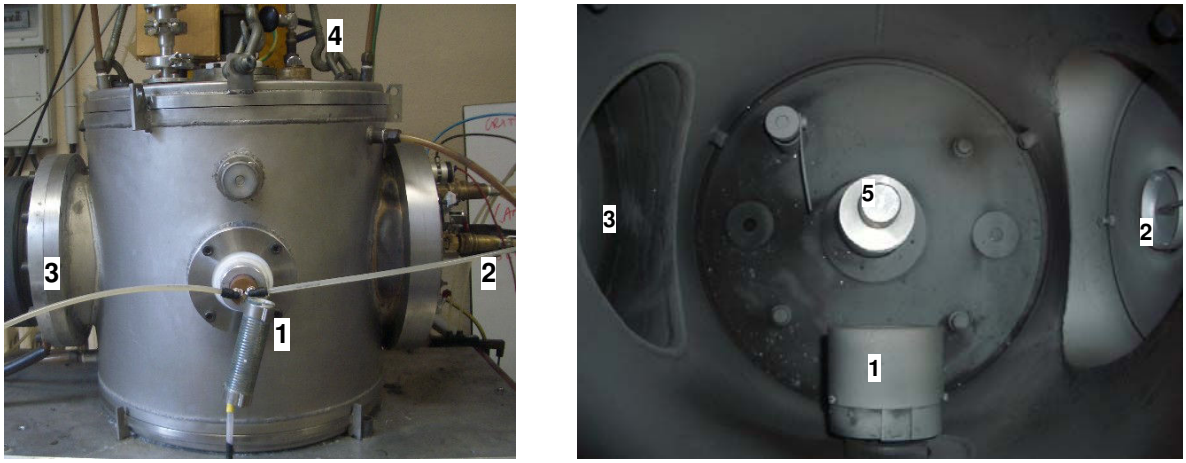


Figure 11 Dispositif hybride arc-magnétron 1.) dispositif de pulvérisation cathodique magnétron 2.) dispositif arc cathodique 3.) sortie gaz reliée au système de pompage 4.) entrée des gaz 5.) porte-substrat

2. Nature et préparation des substrats

En fonction de la technique d'analyse des revêtements, nous avons utilisé cinq types de substrats différents :

- Acier inoxydable ferritique (Nuance AISI 430) de dimension : 30 mm x 20 mm x 3 mm pour les caractérisations à haute température et pour l'observation MEB de la tranche du revêtement après rupture fragile
- Acier rapide HSS 652 trempé et revenu dont la dureté est environs 800 Hv pour les caractérisations mécaniques (dureté, sclérométrie, ..).
- Plaquette triangulaire de SANDVICK (TCMW 16 T3 04 H13A). Ces substrats ont été employés pour des tests d'usinage.
- Acier inoxydable austénitique (Nuance AISI 304L) pour observer l'éventuelle transformation martensitique à l'interface due à la contrainte dans le revêtement.
- Clinquant en acier contenant < 0,25 % pds. de carbone (RS 680-145) de 4 mm x 45 mm x 150 µm pour mesurer les contraintes internes par la méthode de la courbure selon l'équation de Stoney.

En dehors des clinquants, tous les substrats ont été polis mécaniquement au papier abrasif jusqu'à la granulométrie 1200 puis au feutre diamanté jusqu'à la granulométrie 3 µm. Les clinquants ont été détendus dans un four sous vide primaire à 550°C pendant une heure.

Ils ont ensuite été décapés par voie électrochimique (solution : 5 % vol. d'acide perchlorique + 95 % vol. du butoxy éthanol) pour enlever les couches superficielles d'oxydes.

Avant leur introduction dans le réacteur de dépôt, tous les types de substrats ont été dégraissés sous ultrasons dans du dichlorométhane porté à ébullition. Quelle que soit la nature des substrats, la distance cible-substrat est systématiquement ajustée afin de garantir la reproductibilité des revêtements d'un substrat à l'autre.

3. Protocole d'élaboration des revêtements

Un vide limite de 0,01 Pa (10^{-4} mbar) est assuré avant dépôt afin de limiter la contamination des revêtements par d'autres éléments comme l'oxygène. Notre protocole d'élaboration est identique à celui présenté dans la thèse de V. Chapusot [9]. Ce protocole peut être décrit en 4 étapes selon la tension de polarisation du substrat.

Etape 1. *Décapage « in situ »* : Un décapage in situ est assuré par le bombardement des ions de chrome et d'argon grâce à la polarisation négative les substrats de -750 V à -800 V pendant 5-15 minutes. L'avantage principal de cette étape est d'améliorer l'adhérence du revêtement sur les substrats.

Etape 2. *Transitoire* : la tension négative est réduite à -200 V. Les paramètres de dépôt sont réglés dans cette phase (débits de gaz, puissance appliquée à la cible magnétron). Cette étape dure quelques instants.

Etape 3. *Dépôt* : La tension négative de polarisation cette fois ci est réduite à -100 V pour diminuer l'énergie des ions arrivant au substrat. Mais elle est suffisante pour obtenir un revêtement dense et adhérent. Le temps de dépôt est ajusté pour obtenir l'épaisseur souhaitée (en général 3 μm).

Etape 4. *Nettoyage* : cette étape à pour but d'éliminer les gouttelettes en surface des échantillons. Pour cela, la tension de polarisation des substrats est fixée à -500 V pendant 30 s en fin de dépôt.

III. Techniques d'analyse

Les techniques d'analyse suivantes ont été utilisées pour caractériser les revêtements :

- Diffraction des rayons X en conditions rasantes avec un angle de 4°. Le diffractomètre utilisé est de marque INEL et utilise une anti-cathode au cobalt (λ = 0,178897 nm). L'intensité du rayon diffracté est enregistrée en fonction de l'angle de déviation 2θ.

L'identification des phases et leur structure cristalline se fait en indexant le diffractogramme obtenu grâce à une base de données MaintPDF. Comme l'anti-cathode utilisée est le cobalt, l'effet de fluorescence dû aux atomes de chrome augmente le bruit de fond du diffractogramme. Il a donc été nécessaire d'utiliser un filtre en Ni pour augmenter le rapport signal sur bruit de fond. Ceci entraîne un temps d'acquisition plus long. Pour limiter des erreurs des positions de certains échantillons, nous utilisons de la poudre de Si comme marqueur. Le diffractogramme est déplacé de façon à ce que tous les pics de Si correspondent aux positions théoriques,

- Microscopie électronique à balayage (MEB) : Philipps XL30. Cette technique est utilisée pour l'imagerie (surface, coupe transversale, fracture fragile) et la détermination de la composition chimique par l'analyse EDAX intégrée au MEB dont la tension d'accélération est de 25 kV,
- Spectrométrie de masse de neutres secondaires (SNMS) : Pour obtenir des profils de concentration en fonction de l'épaisseur des revêtements,
- Mesure des contraintes résiduelles par la technique de la flèche. Le rayon de courbure est mesuré optiquement. Les contraintes résiduelles sont calculées suivant la formule de Stoney,
- Sclérométrie pour estimer l'adhérence des revêtements,
- Nanoindentation. La dureté de revêtements est mesurée par le NHT (Nano Hardness Test, CSEM). L'appareil est constitué de trois éléments distincts [10] :
    - Un dispositif d'indentation (une tête de mesure, un microscope, une table de déplacement X et Y et une table anti-vibration),
    - Une centrale de commande qui sert de relais entre le dispositif d'indentation et l'ordinateur,
    - Un système de pilotage informatique (un ordinateur, un logiciel). Les mesures peuvent être automatisées. La courbe charge-déplacement est traitée grâce à ce logiciel,

Cet indenteur utilise un système électromagnétique pour appliquer la force. Cette force est proportionnelle au courant qui circule dans la bobine. Le déplacement est mesuré par un capteur capacitif lié à l'indenteur et à une bague de référence qui se positionne sur la surface de l'échantillon au début de l'essai. La courbe charge-déplacement est ainsi tracée (Figure

12.a). Après avoir déterminé le point de contact de la courbe, la nanodureté est calculée par le logiciel grâce à la formule

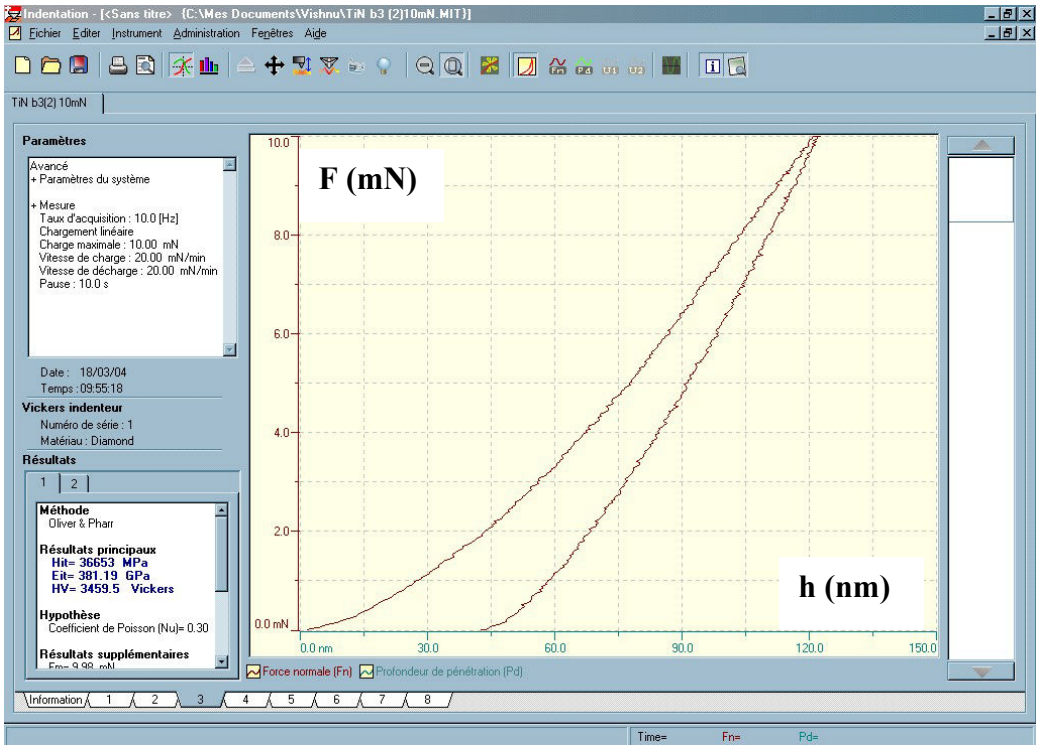
$$H_v = \frac{F_{max}}{c_1 h_c^2 + c_2 h_c + c_3 h_c^{1/2} + ... + c_8 h_c^{1/128}}$$

où F_{max} est la charge maximale appliquée à l'échantillon (N). En l'occurrence, la charge maximale est choisie en respectant la règle de Bückle qui stipule que la profondeur maximale ne doit pas être supérieure à 10% de l'épaisseur du revêtement. $C_1 - C_8$ sont des constantes dépendant de l'appareil et de l'indenteur. h_c est la profondeur de charge appliquée obtenue par l'intersection de la tangente à la courbe à la décharge avec l'axe des abscisses.

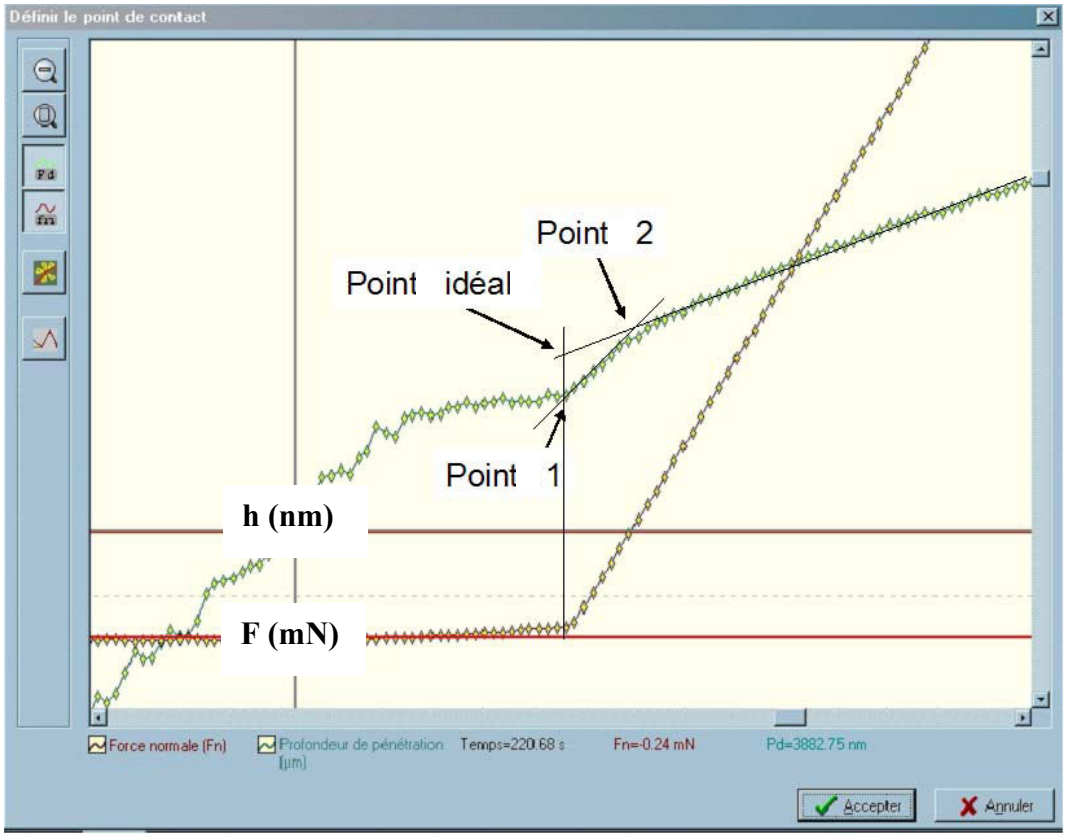
La valeur de la dureté des revêtements est régie par le choix du point de contact. Il existe deux discontinuités distinctes au départ de la courbe de pénétration de l'indenteur en fonction du temps. Entre les deux points, la différence de pénétration de l'indenteur est d'environ 10 nanomètres. La différence de dureté correspondant est de l'ordre de 600 Hv (Tableau 3). Comme les points 1 et 2 s'écartent de la position idéale du point de contact (Figure 12b), nous avons choisi de réaliser toutes nos mesures en utilisant le point 1. Le choix de ce point de contact est justifié également par l'étalonnage en utilisant un échantillon massif de silicium comme témoin.

L'autre paramètre important pour mesurer la dureté est le choix de la profondeur de pénétration de l'indenteur par rapport à l'épaisseur totale du revêtement. D'après plusieurs chercheurs, ce choix dépend du couple substrat/revêtement [11][12][13][14]. Mais en général, la loi de Bückle est valable. C'est-à-dire que la profondeur de pénétration doit être inférieure à 10% de l'épaisseur totale du revêtement.

Note : Dans tout ce mémoire, les mesures de dureté et d'épaisseur des revêtements sont données avec une incertitude inférieure à 10 %.



a)



b)

Figure 12 a) Exemple d'une courbe d'essai de nanodureté b) choix du point de contact

Tableau 3 Dureté d'un revêtement de TiN mesurée sous une charge de 10 mN en fonction de la position du point de contact

Essai n°	Point 1		Point 2	
	Dureté (Hv)	Module d'Young (GPa)	Dureté (Hv)	Module d'Young (GPa)
1	3639	492	4297	561
2	3713	500	4724	609
3	3281	485	3998	564
4	3617	502	4071	552
5	3521	492	3981	541
6	3316	460	3864	519
7	3477	489	4133	558
8	3796	520	4431	588
Moyenne	**3545**	**492**	**4187**	**562**
Ecart type	**182**	**17**	**282**	**27**

IV. Etudes préliminaires

A. Stabilité des systèmes Ti-N et Cr-N

Dans un premier temps, les courbes caractéristiques de l'évolution de pression en fonction du débit d'azote des systèmes Ti-N et Cr-N ont été tracées. Le système Ti-N se caractérise par une hystérésis classique (Figure 13) qui signifie l'instabilité du système. Quant au système Cr-N, la pression augmente de manière monotone avec le débit d'azote (Figure 13), ce qui traduit l'absence d'instabilité. La différence de pression entre les courbes sans décharge et avec décharge correspond à la quantité d'azote consommé par la pulvérisation d'une cible totalement empoisonnée. L'instabilité du système dépend de l'activité ou la sensibilité de chaque matériau avec le gaz réactif, en l'occurrence Ti, Cr et l'azote. L'instabilité de Ti est due à la contamination superficielle de la cible par le TiN et à la forte affinité chimique entre la vapeur de titane et l'azote lors de la condensation (Effet Getter). Au point de basculement du régime de pulvérisation élémentaire au régime de pulvérisation de composé, 55 sccm dans ce cas, la vitesse d'évaporation est inférieure à la vitesse de nitruration de la cible. Au retour, le point de basculement se trouve à un débit plus faible,

environ 27 sccm. Quant à la stabilité du système Cr-N (les chemins aller et retour se superposent parfaitement), elle est essentiellement attribuée à une moindre réactivité de l'azote et de la vapeur de chrome.

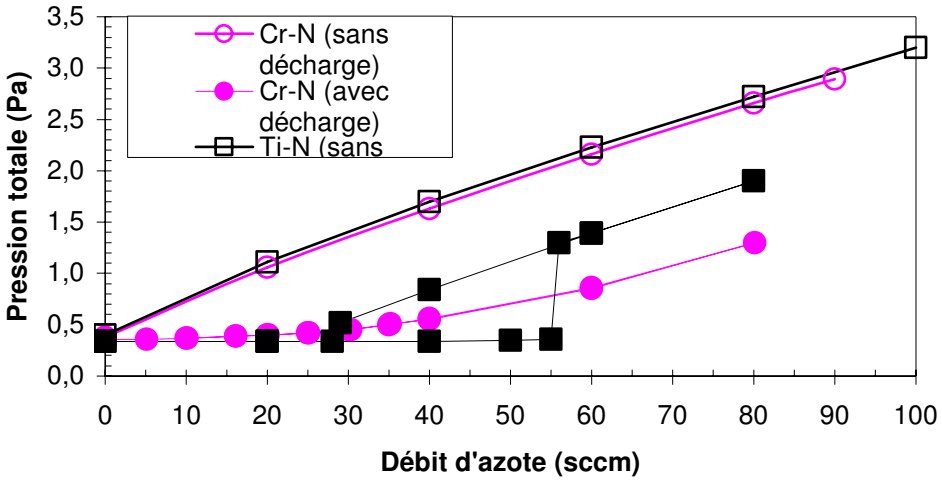


Figure 13 Courbes caractéristiques des systèmes Ti-N et Cr-N

B. Enrichissement en silicium

La source de silicium de nos revêtements correspond au dispositif magnétron auquel la cible de silicium est fixée. La teneur en silicium est simplement contrôlée par la puissance appliquée à la cible. L'enrichissement en Si se fait plus facilement à basse pression d'azote car d'une part le taux d'empoisonnement de la cible influence sa vitesse de pulvérisation : plus ce taux est faible, plus la vitesse de pulvérisation est élevée. D'autre part, à haute pression, le nombre de collisions entre atomes en phase gazeuse est élevé. Comme le Si est plus léger que le chrome, la dispersion du Si entraîne des pertes plus importantes par collisions successives avec les atomes de l'atmosphère d'argon-(azote). Parfois, il est quand même nécessaire de réaliser des dépôts à haute pression (comme pour la synthèse de CrN). Dans ce cas, une grille est placée devant la cible de chrome pour diminuer le flux incident de chrome d'un facteur deux environ. Par conséquent, il devient possible d'enrichir les films jusqu'à 10 at. % en silicium.

La distance entre la cible et le substrat est un paramètre clé. La teneur en Si dans le revêtement peut augmenter en approchant la cible du substrat. Néanmoins, l'homogénéité de la composition se limite à une surface traitée plus faible. Il existe donc un compromis à trouver au niveau de la distance cible-substrat.

C. Contrôle de l'épaisseur

L'épaisseur du revêtement est mesurée au MEB sur une coupe transversale après rupture fragile. L'épaisseur du revêtement augmente linéairement avec le temps de dépôt et avec la teneur en Si. Puisque l'épaisseur ne peut pas être contrôlée in situ en temps réel, il faut donc d'abord étalonner la vitesse de dépôt. Le temps de dépôt est ensuite estimé en fonction de la teneur en Si pour avoir les épaisseurs les plus proches possible de chaque échantillon, en l'occurrence 3 µm. Par exemple, un revêtement de CrN de 3 µm d'épaisseur nécessite 2h50 contre 1h55 pour un revêtement Cr-Si-N à 7% at. de Si.

D. Potentialités des films de Cr-Si-N par rapport aux films de Ti-Si-N

1. Influence du débit d'argon (0-20 sccm)

Dans un premier temps, nous avons cherché à optimiser le débit d'argon à introduire dans le réacteur pour un débit d'azote donné (50 sccm). Le débit d'argon variait par pas de 5 sccm de 0 à 20 sccm. La Figure 14 présente l'évolution de la position du pic de diffraction (200) de TiN en fonction du débit d'argon et pour une intensité dissipée sur la cible en Si constante (0,4 A). Plus ce débit augmente, plus la position du pic se déplace vers les grands angles pour tendre vers sa position théorique. Cette évolution traduit soit une évolution du paramètre de maille des grains de TiN, qui peut être provoquée par une variation de la teneur en azote ou de la teneure en silicium, soit une modification des contraintes internes des films. Le point le plus intéressant dans l'effet du débit d'argon réside dans la modification de la composition des films. La teneur en silicium passe de 4,1 à 7,7 at. % lorsque le débit d'argon varie de 0 à 20 sccm (Tableau 4). Ce point peut s'expliquer en considérant une augmentation du rendement de pulvérisation de la cible de silicium en utilisant l'argon. L'augmentation de la teneur en silicium des films induit une diminution de la concentration en titane. En revanche, la concentration en azote ne semble pas être influencée par la variation du débit d'argon.

Pour un débit d'argon donné, l'augmentation de la tension de polarisation induit un déplacement du pic de diffraction de TiN vers les petits angles. Comme la composition des revêtements ne semble pas évoluer de façon significative, ce déplacement du pic de diffraction résulte probablement d'une variation des contraintes de compression.

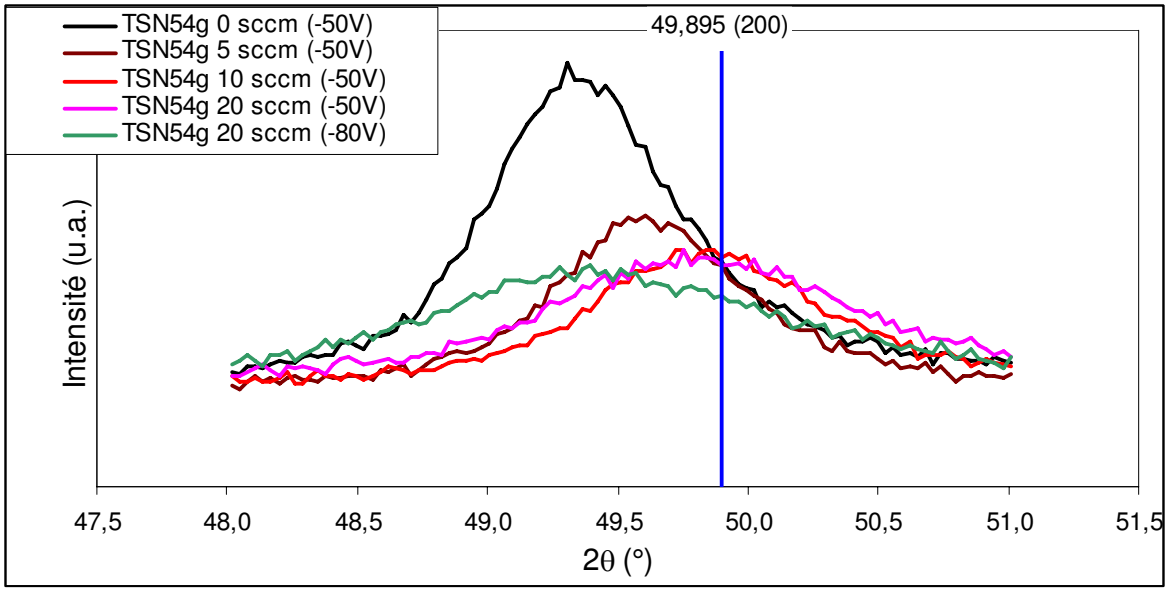


Figure 14 Déplacement du pic de diffraction (200) de TiN en fonction du débit d'argon et de la tension de polarisation du substrat

Tableau 4 Evolution de la composition chimique des films en fonction du débit d'argon et la tension de polarisation du substrat

Echantillons	D_{Argon}	D_{N2}	Pression	$V_{polarisation}$	I	N	Si	Ti
	sccm	Sccm	Pa	V	A	% at.	% at.	% at.
TSN54g	**0**	50	**0,7**	-50	0,40	62,7	4,1	33,2
TSN54g5Ar	**5**	50	**1,1**	-50	0,40	62,0	5,4	32,6
TSN54g10Ar	**10**	50	**1,5**	-50	0,40	63,2	6,4	30,4
TSN54g15Ar	**15**	50	**1,7**	-50	0,40	63,0	6,9	30,1
TSN54g20Ar	**20**	50	**2,0**	**-50**	0,40	63,5	7,7	28,7
TSN54g20Ar	20	50	2,0	**-80**	0,40	63,1	7,6	29,2

2. Dureté des revêtements

Dans un premier temps, des revêtements de TiN ont été élaborés à différentes tensions de polarisation. Leur dureté augmente de 30 GPa à 35 GPa lorsque la tension varie de -50 V à -100 V. Les contraintes résiduelles induites par le bombardement ionique pourraient être responsables de cet effet. Quant à M. Nose et al.[15], ils ne trouvent aucune modification de la dureté de TiN en fonction de la tension de polarisation de 0 à -80 V en travaillant avec RF magnétron. Martin et al. [16] trouvent une dureté de 25 GPa pour un dépôt fait à -150 V de

TiN par arc cathodique. La dureté de TiN des autres auteurs sont 25 GPa [17], 26 GPa [18], 27 GPa [19], 28 GPa [20], 30 GPa [15], 33 GPa [21].

Tableau 5 Paramètre d'élaboration des revêtements Ti-Si-N et Cr-Si-N

Paramètres	Ti-Si-N	Cr-Si-N
Arc cathodique (Cible en Cr)	100 A/18-20 V	100 A/18-20 V
Débit d'argon	0 sccm	20 sccm
Débit d'azote	50 sccm	80 sccm
Tension de polarisation	-50 V	-50 V
Pression de travail	0,7 Pa	2,2 Pa
Magnétron (cible en Si)	DC pulsé, 50 kHz	DC pulsé, 50 kHz
Temps de dépôt	1 h	1 h

L'ajout d'environ 3 at. % de Si, augmente la dureté des revêtements de nitrure de titane jusqu'à 44 GPa. Il faut noter qu'ici la tension de polarisation est nulle. Ceci implique donc que l'augmentation de dureté résulte essentiellement de l'ajout de silicium et non d'une augmentation des contraintes. Ce point crucial conforte l'hypothèse du durcissement dû à la structure nanocomposite des films. Ce comportement semble donc être prépondérant par rapport à celui induit par les contraintes.

Des revêtements de Ti-Si-N et de Cr-Si-N à différentes teneurs en silicium ont ensuite été élaborés à partir des paramètres décrits dans le tableau 4. L'objectif de cette mini-étude est de comparer les propriétés des revêtements tout en comparant nos revêtements à ceux de la littérature.

Pour étudier l'effet du Si sur TiN et CrN, le Si est ajouté jusqu'à 10 at. %, voire davantage lorsque la pression de travail est basse (§IV.B). D'abord, la dureté des deux revêtements augmente avec la teneur en Si et atteint son maximum aux alentours de 5 at. % de Si dans les deux types de revêtements (40 GPa pour Cr-Si-N et 50 GPa pour Ti-Si-N, Figure 15). Les valeurs maximales de dureté pour les autres auteurs sont entre 18 et 35 GPa pour 1-9 at.% Si pour Cr-Si-N (voir le Tableau 8 du chapitre 3) et entre 35 et 70 GPa pour 5-10 at.% Si pour Ti-Si-N (voir le Tableau 1 du chapitre 1). Elles sont comparables à celles que nous avons obtenues. Le Ti-Si-N est significativement plus dur quelle que soit la teneur en silicium. Au-delà du maximum, les deux revêtements sont amorphes et leur dureté diminue. Quant au revêtement de Cr-Si-N réalisé avec 30 sccm d'azote, la dureté est plus faible. D'une part, avec

ce débit d'azote, le revêtement est composé de Cr_2N qui est moins dur que CrN et d'autre part, ce revêtement est complètement amorphe. Il n'y a donc plus l'effet du nanocomposite.

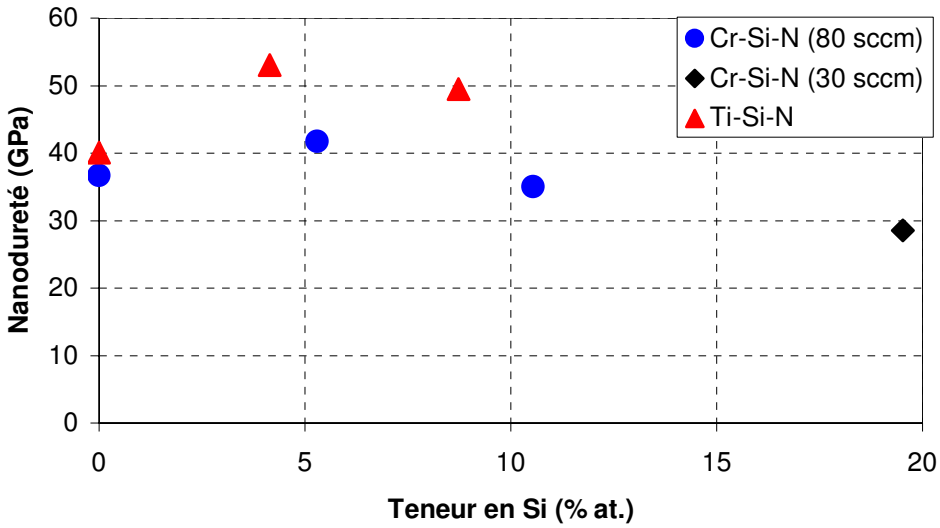


Figure 15 Evolution de la dureté en fonction de la teneur en Si de revêtements Ti-Si-N et Cr-Si-N

3. Oxydation

La Figure 16 présente l'influence de la composition des films sur leur faciès de rupture après un traitement d'oxydation à l'air pendant une heure à 900 °C. Après un tel traitement, le film de TiN est complètement oxydé. L'ajout du Si réduit considérablement l'épaisseur de couches oxydées, c'est-à-dire qu'il augmente la résistance à l'oxydation du nitrure de titane. Sans silicium, CrN se comporte déjà nettement mieux que TiN. L'épaisseur des couches oxydées est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. De plus, le film de CrN présente une épaisseur de couche d'oxyde comparable à celle obtenue avec le film de Ti-Si-N contenant 9 at.% de Si. L'ajout d'une quantité supérieure de Si dans le revêtement CrN améliore encore sa résistance à l'oxydation à chaud.

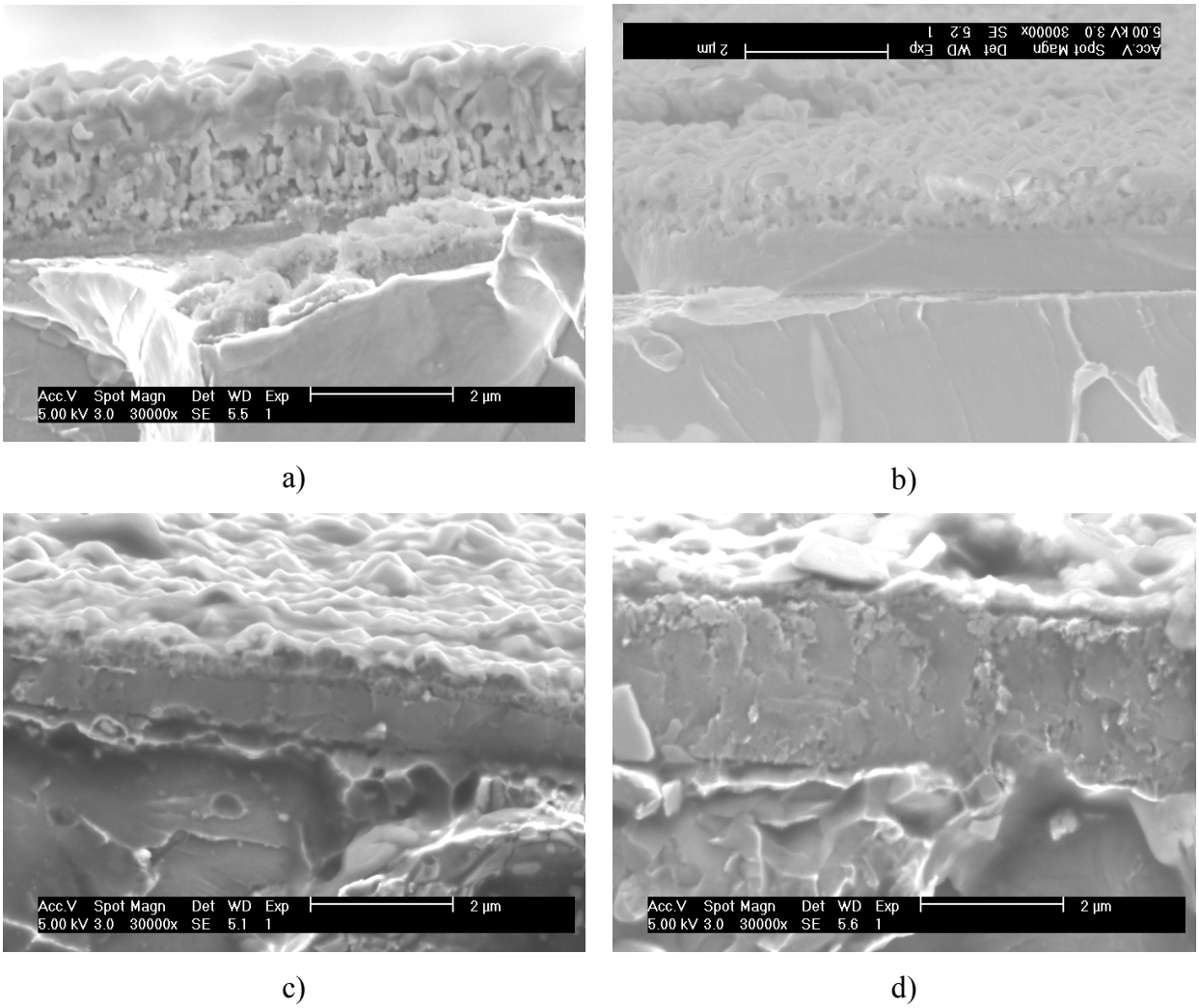


Figure 16 ruptures fragiles des revêtements recuits à 900°C, sous air pendant 1h a) TiN b) TiN+ 9%at de Si c) CrN et d) CrN + 10%at de Si

V. Conclusions

Des revêtements de Ti-Si-N et de Cr-Si-N ont été réalisés par le procédé hybride arc-magnétron. Ce procédé hybride combine la technique d'arc cathodique et la pulvérisation cathodique magnétron. La source de chrome est assurée par l'arc cathodique et la source de silicium par le dispositif de pulvérisation cathodique magnétron. Le protocole de dépôt comprend 4 étapes : décapage in situ, transitoire, dépôt et nettoyage. Les paramètres et les conditions de travail ont été choisis pour assurer de bonnes qualités de revêtements. Les caractérisations des revêtements sont assurées par les techniques de base : MEB, SNMS, EDAX, diffraction des rayons X, sclérométrie et nanoindentation.

Dans un premier temps, nous avons élaboré des films de Ti-Si-N afin de positionner nos revêtements par rapport à ceux reportés dans la littérature. Nos films de Ti-Si-N

présentent une dureté proche de 5000 Hv pour une teneur en silicium voisine de 5 at. %. Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux classiquement trouvés dans la littérature.

Des films de Cr-Si-N ont ensuite été élaborés. Ceux-ci présentent des duretés inférieures à celles obtenues sur des films de Ti-Si-N. Néanmoins le principal avantage de Cr-Si-N par rapport à Ti-Si-N réside dans sa plus grande résistance à l'oxydation à haute température. Ainsi, les films à base de CrN présentent de plus grandes potentialités d'applications que ceux à base de TiN. Nous présentons dans le chapitre suivant une étude détaillée de la structure et des propriétés des revêtements de Cr-Si-N.

Références bibliographiques – chapitre 2

[1] Billard (A.) et Perry (F.). *Pulvérisation cathodique magnétron*. Techniques de l'Ingénieur M1654

[2] Lapostolle (F.). Caractérisation *de revêtements TiOx (0x2) elaborés sur métal ou sur verre par pulverisation cathodique magnetron en condition reactive.* Thèse de l'INPL, soutenue le 7 Septembre 2001.

[3] Vacquié (S.). *Arc électrique*. Technique de l'Ingénieur : D 2870

[4] Boxman (R.L.) and Goldsmith (S.). *Macroparticle contamination in cathodic arc coatings:generation, transport and contro*l. Surface and Coatings Technology, vol. 5, p.39-50, (1992).

[5] Lindfors (P.A.), Mularie (W.M.) and Wehner (G.K.). *Cathodic arc deposition technology*. Surface and coatings Technology, vol. 29, p. 275-290, (1986).

[6] Boxman (R.L.) and Goldsmith (S.). *Cathode-spot arc coatings: Physics, deposition and heating rates, and some examples.*. Surface and Coatings Technology, vol. 33, p.153-167, (1987).

[7] Miernik (K.), Walkowicz (J.) and Bujak (J.). *Design and performance of the microdroplet filtering system used in cathodic arc coating deposition*. Plasmas & Ions, vol. 3, pp 41–51, (2000).

[8] Disanik (G.), Boxman (R.L.) and Goldsmith (S.). *Characteristics of macroparticle emission from a high-current-density multi-cathode spot vacuum arc*. IEEE Transactions on plasma science, vol. PS-15, No.5, p. 520-523, (1987).

[9] Chapusot (V.). *Synthèse et caractérisation de revêtements nanostructurés à base de nitrure de titane et de zirconium obtenus par évaporation par arc électrique sous basse pression*. Thèse de l'INPL, soutenue le 10 Mars 2003.

[10] Soro (J.-M.). *Etude du vieillissement et de la fragilisation d'aciers inoxydables austénoferritiques. Mise en œuvre de l'essai de microindentation instrumentée*. Thèse de l'INPL, soutenue le 29 Octobre1997.

[11] Cai (X.) and Bangert (H.). *Hardness measurements of thin films-determining the critical ratio of depth to thickness using FEM*. Thin Solid Films, vol. 264, p.59-71, (1995).

[12] Wittling (M.), Bendavid (A.), Martin (P.J.) and Swain (M.V.). *Influence of thickness and substrate on the hardness and deformation of TiN films*. Thin Solid Films, vol. 270, p. 283-288, (1995).

[13] Chechenin (N.G.), Bottiger (J.) and Krog (J.P.). *Nanoindention of amorphous aluminium oxide films I. The influence of the substrate on the plastic properties*. Thin Solid Films, vol. 261, p.219-227, (1995).

[14] Chechenin (N.G.), Bottiger (J.) and Krog (J.P.). *Nanoindention of amorphous aluminium oxide films III. The influence of the substrate on the elastic properties*. Thin Solid Films, vol. 304, p.70-77, (1997).

[15] Nose (M.), Deguchi (Y.), Mae (T.), Honbo (E.), Nagae (T.) and Nogi (K.). *Influence of sputtering conditions on the structure and properties of Ti-Si-N thin films prepared by r.f.-reactive sputtering*. Surface and Coatings Technology, vol. 174-175, p. 261-265, (2003).

[16] Martin (P.J.) and Bendavid (A.). *Properties of $Ti_{1-x}Si_xN_y$ films deposited by concurrent cathodic arc evaporation and magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, vol. 163-164, p. 245-250, (2003).

[17] Kim (K.H.), Choi (S.R.) and Yoon (S.Y.). *Superhard Ti-Si-N coatings by hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques*. Surface and Coatings Technology, vol. 298, p. 243-248, (2002).

[18] Veprek (S.). *New development in superhard coating: the superhard nanocrystalline-amorphous composites*. Thin Solid Films, vol. 317, p. 449-454, (1998).

[19] Diserens (M.), Patscheider (J.) and Lévy (F.). *Mechanical properties and oxidation resistance of nanocomposite TiN-SiN_x physical-vapor-deposited thin films*. Surface and Coatings Technology, vol. 120-121, p. 158-165, (1999).

[20] Vaz (F.), Rebouta (L.), Goudeau (P.), Pacaud (J.), Garem (H.), Rivière (J.P.), Cavaleiro (A.) and Alves (E.). *Characterisation of $Ti_{1-x}Si_xN_y$ nanocomposite films*. Surface and Coatings Technology, vol. 133-134, p. 307-313, (2000).

[21] Rebouta (L.), Tavares (C.J.), Aimo (R.), Wang (Z.), Pischow (K.), Alves (E.), Rojas (T.C.) and Odriozola (J.A.). *Hard nanocomposite Ti-Si-N coatings prepared by DC reactive magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, vol. 133-134, p. 234-239, (2000).

[22] Siemroth (P.), Schultrich (B.) and Schtilke (T.). *Fundamental processes in vacuum arc deposition*. Surface and Coatings Technology, vol. 74-75, p. 92-96, (1995).

[23] Richardt (A.) et Durant (A-.M.). *Le Vide : les couches minces, les couches dures*. Edition In Fine, Paris (1994).

[24] Anders (A.). *Approaches to rid cathodic arc plasmas of macro and nanoparticles : a review*. Surface and Coatings Technology, vol. 120-121, p. 319-330, (1999).

[25] Thornton (J.A.) and Hofman (D.W.). Stress-related effects in thin films. Thin Solid Films, vol. 171, p.3-13, (1989).

[26] Perry (A.J.), Sue (J.A.) and Martin (P.J.). *Practical measurement of the residual stress in coatings*. Surface and Coatings Technology, vol. 81, p. 17-28, (1996).

[27] Pauleau (Y.). *Generation of residual stresses in physical vapour-deposited thin films*. Vacuum, vol.61, p.175-181, (2001).

Chapitre 3 : Effets du Si dans les revêtements à base de nitrures de chrome

I. Introduction

Nous avons montré dans le second chapitre que les revêtements Ti-Si-N qui possèdent de bonnes propriétés mécaniques, présentent toutefois une résistance à l'oxydation à chaud médiocre et seulement comparable à celle d'un simple revêtement CrN. Par contre l'inconvénient de CrN est sa dureté qui n'est pas suffisamment élevée. L'ajout de silicium est supposé améliorer les propriétés mécaniques des revêtements du système Cr-N tout en améliorant leur résistance à l'oxydation à haute température.

Dans ce chapitre, nous étudions tout d'abord les conditions d'obtention des deux nitrures du système Cr-N par le procédé d'arc cathodique sous basse pression. Nous décrivons ensuite les conditions de leur enrichissement en silicium à partir d'une cible magnétron.

Une fois les bases de l'étude posées, nous nous attachons alors à présenter les principales caractéristiques structurales et microstructurales des couches formées à base des nitrures CrN et Cr_2N en fonction de leur teneur en silicium, que nous relions aux propriétés mécaniques – dureté et contraintes internes.

Nous décrivons enfin la stabilité thermique, tant des structures que des propriétés mécaniques, des couches à partir de recuits à différentes températures. Enfin, nous concluons sur la résistance à l'oxydation à chaud des revêtements et discutons le caractère nanocomposite.

II. Nitrures de chrome

1. Données cristallographiques

Selon le diagramme de phases du système Cr-N (Figure 17), il existe deux nitrures de chrome : β-Cr_2N, dont la composition varie entre environ 30 et 33 % at. N, et CrN à 50 % at. N à température ambiante. Le β-Cr_2N est de structure hexagonale (P-31m). Ses paramètres de maille sont a = 0,481 nm et c = 0,484 nm [JCPDS n° 00-035-0803]. La teneur en azote au sein de β-Cr_2N diminue légèrement à haute température. Le β-Cr_2N à 20 % at. N reste stable jusqu'à environ 1740 °C. Quant à CrN, il est de structure cubique à faces centrées (Fm-3m)

avec un paramètre de maille de 0,4149 nm [JCPDS n° 03-065-2899]. A l'équilibre thermodynamique, cette phase reste stable jusque 1050°C, température à laquelle elle se décompose en β-Cr_2N et en azote.

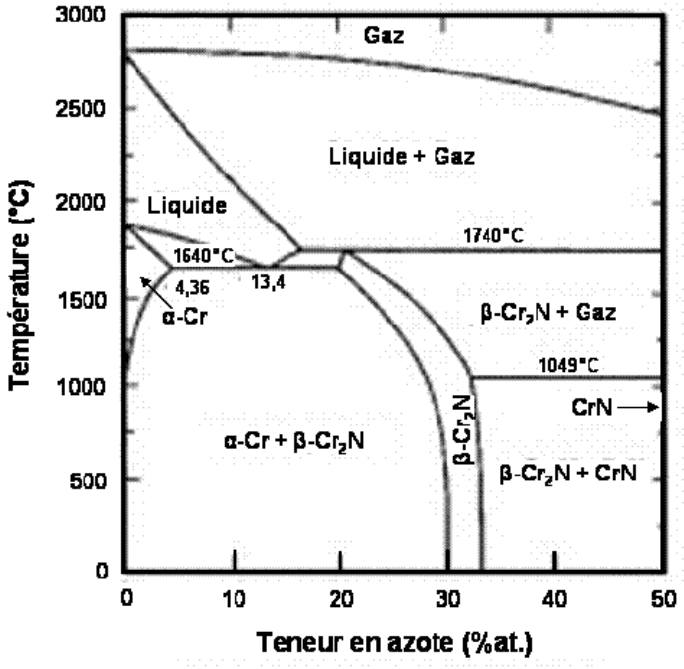


Figure 17 Diagramme de phases du système Cr-N [1]

2. Conditions de synthèse

Dans le cadre de cette étude, le réacteur a subi de nombreuses évolutions, notamment en ce qui concerne le type et la capacité des éléments du groupe de pompage. Ainsi, trois pompes primaires de différentes capacités, à palettes ou sèche, ont été utilisées en conjonction avec une pompe à diffusion d'huile ou une pompe turbomoléculaire (voir Chapitre 2). Les différents travaux ont donc été réalisés par séries plus ou moins complètes, chacune d'elle ayant nécessité un réétalonnage des conditions de dépôt.

Nous nous limiterons à exploiter les résultats obtenus suivant quatre configurations du groupe de pompage rapportées dans les tableaux 6 et 7.

3. Synthèse de revêtements du système Cr-N

Contrairement au système Ti-N qui se traduit par une instabilité du régime d'évaporation (voir chapitre 2, figure 9), le système Cr-N est parfaitement stable. La figure 9 réalisée dans les conditions n°1 en variant le débit d'azote indique que le point de consigne peut être stabilisé quel que soit le débit d'azote injecté. Ce point est confirmé par l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit d'azote (Figure 18).

L'analyse chimique par EDS de revêtements synthétisés avec différents débits d'azote laisse apparaître une chute brutale du rapport Cr/N entre 5 et 10 sccm N_2, puis un plateau entre 10 et 20 sccm N_2 laissant penser à la synthèse de revêtements de type Cr_2N (Figure 19). Le rapport Cr/N continue de diminuer jusque 50 sccm N_2, débit au-delà duquel il est supposé que le revêtement est un mononitrure de chrome CrN. Ces résultats d'analyse chimique sont confortés par les analyses radiocristallographiques présentées Figure 20, indiquant que Cr_2N est synthétisé aux alentours de 10 sccm N_2 tandis que la synthèse de CrN monophasé requiert un débit d'au moins 50 sccm N_2.

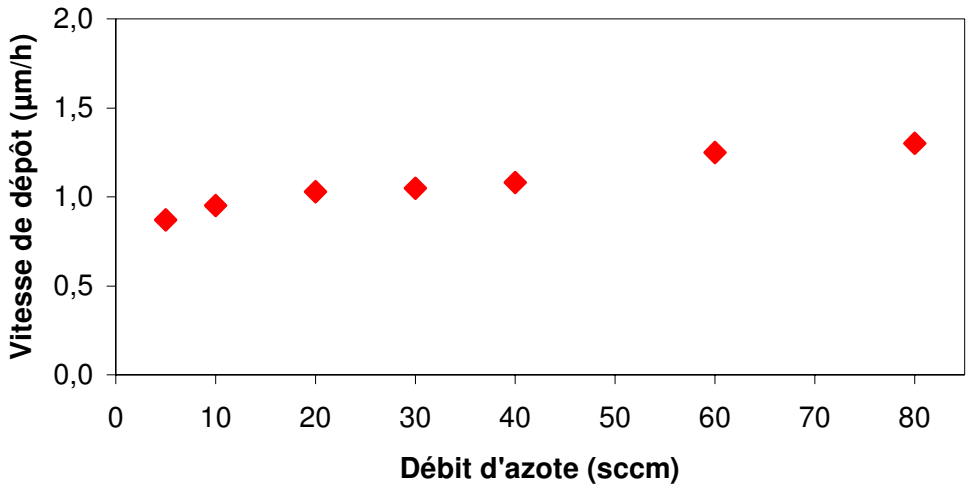


Figure 18 Vitesse de dépôt en fonction du débit d'azote (DAr = 20 sccm, Vs = -50 V)

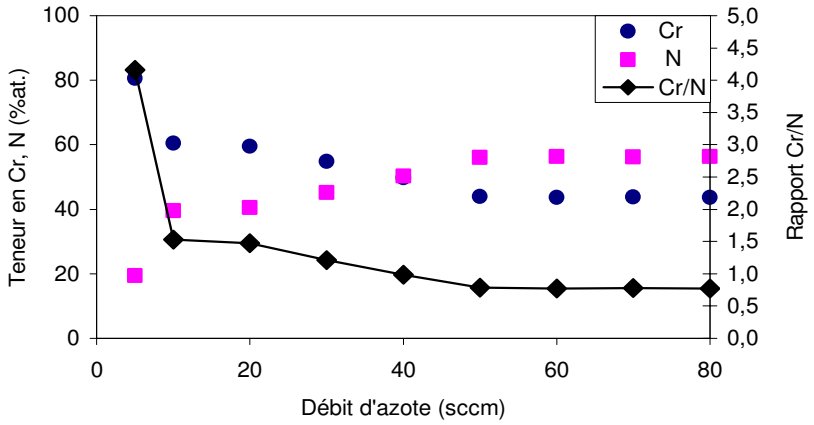


Figure 19 Composition chimique de revêtements synthétisés à différents débits d'azote (DAr = 20 sccm, Vs = -50 V)

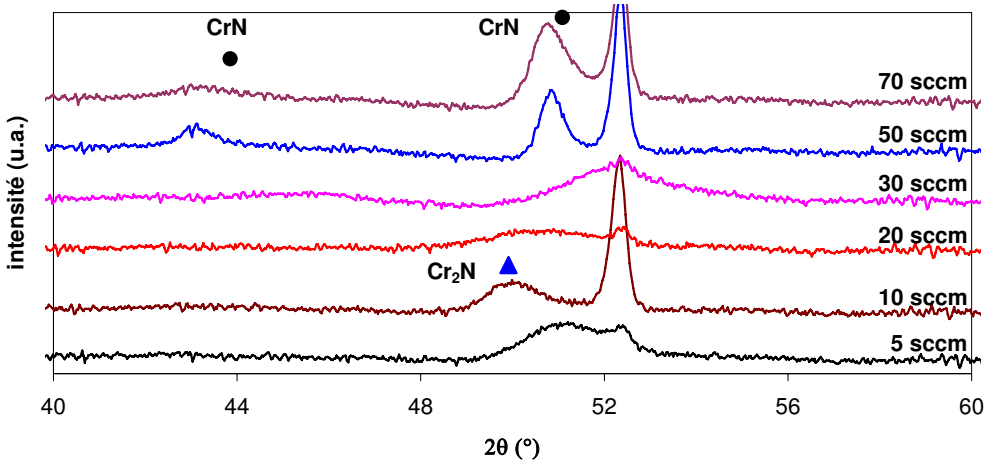


Figure 20 Changement de phase de Cr-N en fonction du débit d'azote introduit (DAr = 20 sccm, Vs = -50 V)

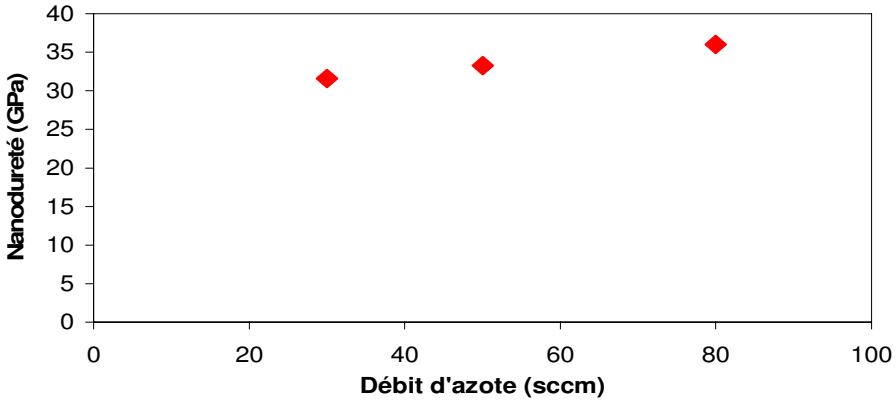


Figure 21 Evolution de la dureté en fonction du débit d'azote de revêtements Cr-N (DAr = 20 sccm, Vs = -50 V)

Notons l'existence de phases amorphes pour des compositions comprises entre celles de Cr et de Cr_2N, ainsi qu'entre celles de Cr_2N et CrN. Nonobstant, les deux nitrures du diagramme d'équilibre peuvent être synthétisés par le procédé d'arc cathodique sous basse pression en ajustant le débit d'azote injecté au sein du réacteur.

En outre, la dureté des revêtements croît graduellement avec le débit d'azote. Elle évolue de 32 GPa à 36 GPa, lorsque le débit d'azote augmente de 30 sccm à 80 sccm (Figure 21), ce qui tendrait à indiquer que β-Cr_2N serait sensiblement moins dur que CrN. Notons toutefois que le revêtement réalisé avec un débit d'azote de 30 sccm contient un faible excès d'azote par rapport à Cr_2N, ce qui, au regard de sa faible évolution, est supposé ne pas modifier de façon significative la dureté.

III. Revêtements Cr-Si-N

A. Brut d'élaboration

Comme nous l'avons mentionné préalablement, différentes configurations du groupe de pompage ont été utilisées dans le cadre de ce travail. Ainsi, les revêtements enrichis en silicium, soit à partir du nitrure CrN, soit à partir du nitrure Cr_2N, ont été élaborés par séries suivant les conditions rapportées dans le Tableau 6 et le Tableau 7. La principale différence à noter pour les conditions de synthèse de chaque type de nitrure concerne essentiellement le débit d'azote, ainsi que la pression totale de travail qui est en relation directe avec ce paramètre.

Tableau 6 Conditions de travail pour la synthèse de revêtements Cr-Si-N à base de CrN

	Conditions 1	**Conditions 2**
Pompe primaire	D80B	ACP28
Pompe secondaire	Pompe à diffusion à l'huile	Turbomoléculaire (ATP400)
Décapage substrat	-750 V, 7 min, 20 sccm Ar	-800 V, 5 min, 23 sccm Ar
Tension de polarisation	-50 V	-100 V
Pression limite	< 0,01 Pa (10^{-4} mbar)	< 0,01 Pa (10^{-4} mbar)
Pression de travail	2,2 Pa	2,2 Pa
Débit Ar	20 sccm	23 sccm
Débit N_2	60 sccm	68 sccm
Décapage	-500 V, 30 s	-500 V, 30 s

Tableau 7 Conditions de travail pour la synthèse de revêtements Cr-Si-N à base de Cr_2N

	Conditions 3	Conditions 4
Pompe primaire	D40B	ACP28
Pompe secondaire	Pompe à diffusion à l'huile	Turbomoléculaire (ATP400)
Décapage substrat	-750 V, 7 min, 20 sccm Ar	-800 V, 5 min, 20 sccm Ar
Tension de polarisation	-50 V	-100 V
Pression limite	< 0,01 Pa (10^{-4} mbar)	< 0,01 Pa (10^{-4} mbar)
Pression de travail	1,2 Pa	0,8 Pa
Débit Ar	20 sccm	20 sccm
Débit N_2	10 sccm	30 sccm
Décapage	-500 V, 30 s	-500 V, 30 s

Dans tous les cas, l'enrichissement en silicium est assuré à l'aide de la cible équipée d'un magnétron et sa teneur est directement liée à l'intensité dissipée sur la cible, entre 0 et 1 A.

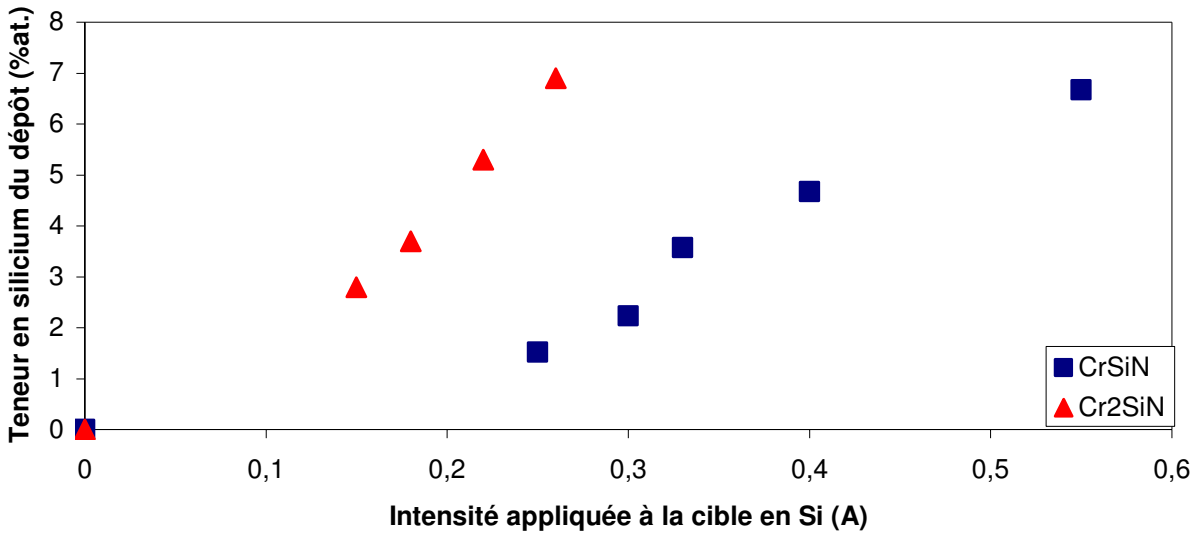


Figure 22 Teneur en silicium de revêtement à base de Cr_2N ou CrN en fonction de l'intensité appliquée à la cible en silicium (synthétisés selon les conditions n° 1 et 3)

La Figure 22 met clairement en évidence l'enrichissement plus aisé en silicium du nitrure Cr_2N que celui du nitrure CrN. En absence d'une variation significative de la vitesse de dépôt des nitrures CrN et Cr_2N (Figure 18), ce phénomène est attribué à une moindre

diffusion du silicium par la phase gazeuse lors de la synthèse des revêtements à base du nitrure Cr_2N, du fait d'une pression de dépôt inférieure (2,2 Pa pour CrN contre 1,2 Pa pour Cr_2N).

1. Tension de polarisation de substrat

L'étude de l'effet de la tension de polarisation des substrats sur la composition et l'aspect des couches a été réalisée à partir de revêtements du nitrure Cr_2N enrichi en silicium dans le cadre d'un projet proposé à des étudiants de MST de Métallurgie. Dans cette étude, les revêtements sont déposés à partir des conditions n°3 (Tableau 7). Le courant appliqué à la cible de silicium est fixé à 0,22 A. La tension négative de polarisation du substrat varie de 0 à -100 V.

L'évolution de la vitesse de dépôt avec la tension de polarisation du substrat est représentée dans la Figure 23. Elle augmente légèrement avec la valeur absolue de la tension de polarisation et passe par un maximum de 1,3 $\mu m.h^{-1}$ pour une tension de -50 V. Elle diminue ensuite lorsque la valeur absolue de la tension continue de croître. La tension appliquée au substrat augmente la vitesse des ions attirés par le champ électrique généré et donc leur énergie. A basse tension c'est l'effet attractif du champ électrique appliqué au substrat vis-à-vis des ions qui prédomine. C'est pourquoi la vitesse de dépôt augmente entre 0 et -50 V. Plus la valeur absolue de la tension augmente, plus les ions acquièrent de l'énergie. Le bombardement ionique énergétique qui en résulte entraîne la pulvérisation de la couche en formation, conduisant ainsi à la diminution de la vitesse de dépôt à mesure que l'énergie conférée aux ions croît.

Cet effet de bombardement ionique des substrats se traduit également par une évolution de la composition chimique des couches (Figure 24). Sur la teneur en azote, l'effet est relativement limité. On note tout de même une légère diminution de la composition en azote des dépôts avec la polarisation des substrats. La teneur en chrome augmente de façon sensiblement plus significative, de 61 %at. à 65 %at. lorsque la polarisation évolue de 0 à -100 V. L'évolution relative la plus significative correspond à celle du silicium qui diminue de 6,4 %at. à 4,9 %at. (Figure 24). Ce comportement suggère une pulvérisation préférentielle des éléments les plus légers à mesure que la polarisation croît.

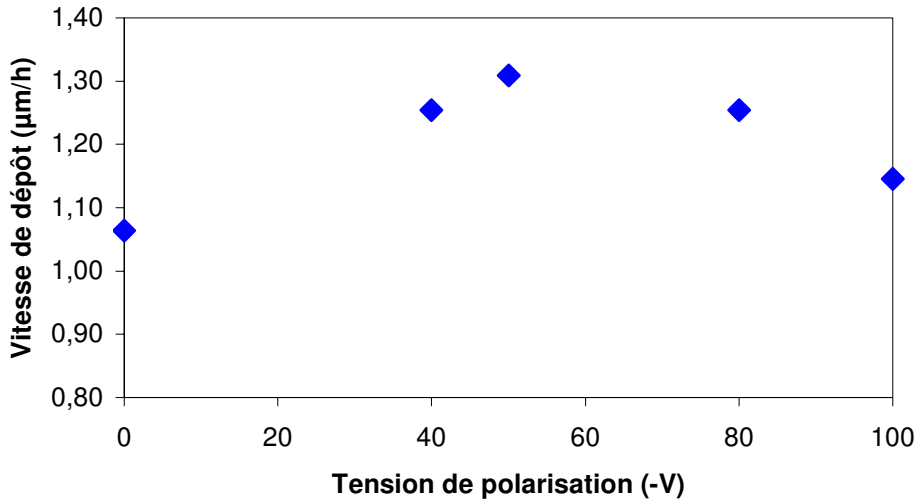


Figure 23 Evolution de la vitesse de dépôt du revêtement Cr_2N/SiN_x en fonction de la tension de polarisation

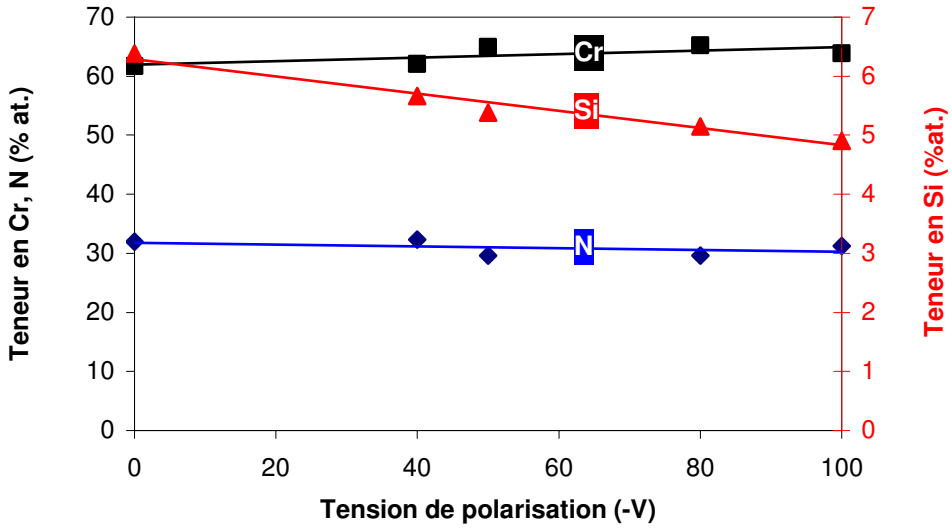


Figure 24 Evolution de la composition chimique du revêtement Cr_2N/SiN_y en fonction de la tension de polarisation

L'effet le plus notable de la polarisation des substrats dans cette étude correspond à celui de l'évolution de l'état de surface des couches (Figure 25). Alors qu'en absence de polarisation, les couches présentent une forte densité de macroparticules, la polarisation des substrats tend à diminuer cette densité et ainsi à améliorer significativement la qualité de la surface revêtue. Une polarisation de -100 V conduit à un bon compromis entre vitesse de dépôt et pollution par les macroparticules. En outre, la diminution de la densité résiduelle des microgouttelettes ne remet pas en cause la phase de nettoyage, au cours de 30 dernières

secondes du traitement, décrite au chapitre 2 (paragraphe C.3). M. Odén et al.[2] montrent que les contraintes compressives de revêtements CrN réalisés par un procédé d'arc cathodique augmentent de 3 GPa pour une polarisation de -20 V à 9 GPa pour une polarisation de -100 V.

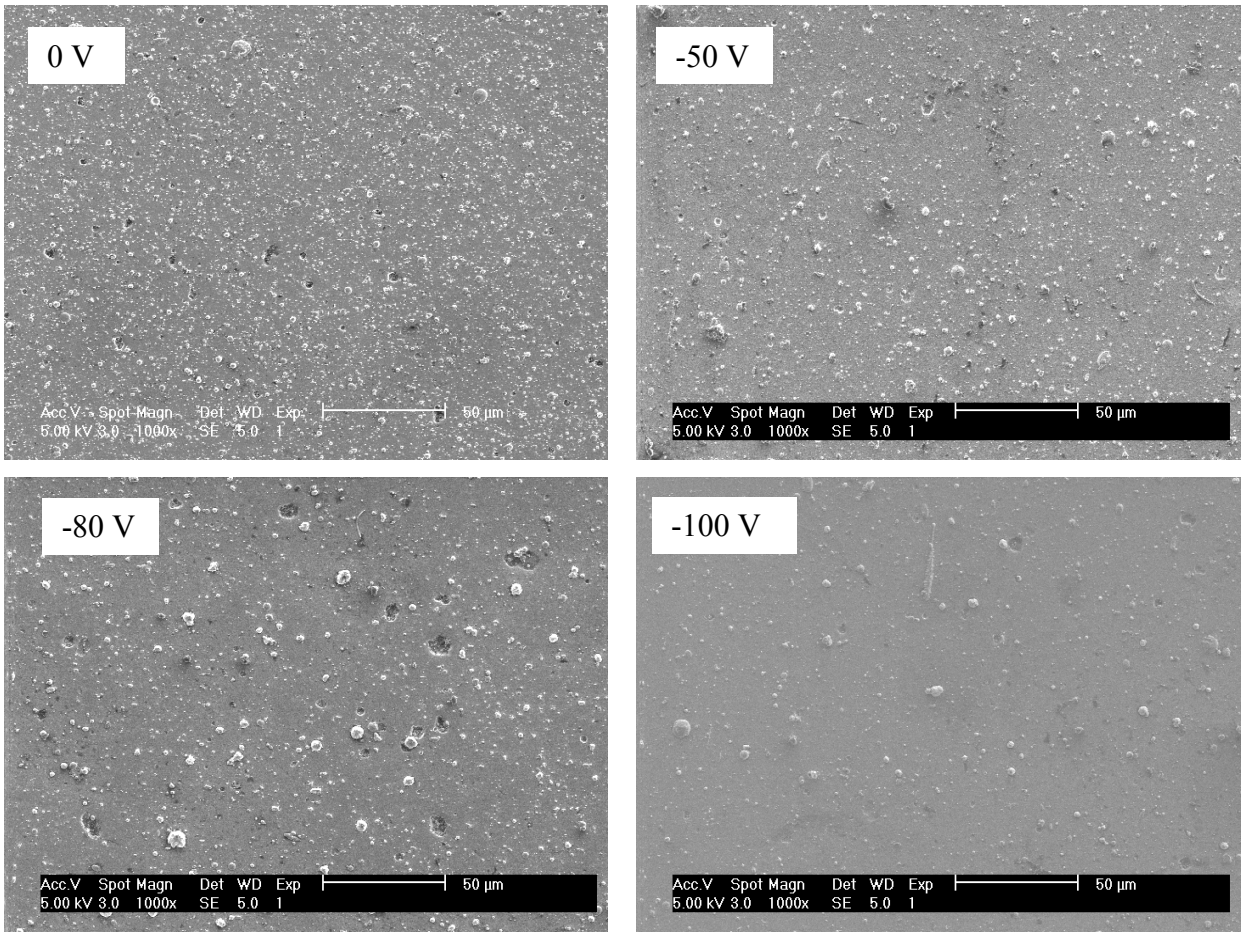


Figure 25 Influence de la tension de polarisation du substrat sur l'état de surface du revêtement à base de Cr_2N

2. Evolution structurale

La Figure 26 montre les diffractogrammes des rayons X réalisés à partir de revêtements Cr-Si-N à base de CrN synthétisés sur substrats AISI M2 selon les conditions n°1, avec une polarisation des substrats de -50 V. Il apparaît clairement que l'enrichissement en silicium des couches au-delà de 6%at. tend à diminuer l'intensité diffractée de la raie $(200)_{CrN}$ mais entraîne également son déplacement sensible vers les plus faibles angles de diffraction. Ceci indique une diminution de la taille de grains ainsi qu'une augmentation du paramètre de maille sous-tendant une substitution de l'azote par le silicium au sein des sites

interstitiels. Ce comportement est en contradiction avec celui rapporté par de nombreux auteurs qui mentionnent que le silicium se substituerait au chrome [3][4][5][6][7]. Aux alentours de 10 %at. Si, le revêtement tend à devenir amorphe.

Erreur ! Liaison incorrecte.

Figure 26 diffractogrammes des rayons X de revêtements Cr-Si-N à base de CrN synthétisés sur substrats AISI M2 selon les conditions n°1

Le cas du revêtement titrant 6 %at. Si est particulier. Il possède une taille de grains plus élevée que celle des revêtements de teneur proche et son paramètre de maille est sensiblement plus faible. D'ailleurs, un examen minutieux du diffractogramme relatif à l'échantillon titrant 10 %at. Si semble indiquer, outre la tendance à l'amorphisation, un déplacement de la raie $(200)_{CrN}$ vers les grands angles. Ce phénomène pourrait s'expliquer de la façon suivante : jusqu'à des teneurs d'environ 5 %at. Si, le silicium se substituerait à l'azote au sein du nitrure. Au-delà de cette valeur, il se substituerait au chrome, ce qui deviendrait conforme à la littérature. Néanmoins, les mécanismes entraînant cette variation de comportement mériteraient d'être clarifiés.

En outre, le comportement particulier au plan microstructural du revêtement titrant 6 %at. Si est sujet à caution : la Figure 27 présente les diffractogrammes réalisés à partir du même revêtement déposé simultanément sur substrats AISI M2 et AISI 430.

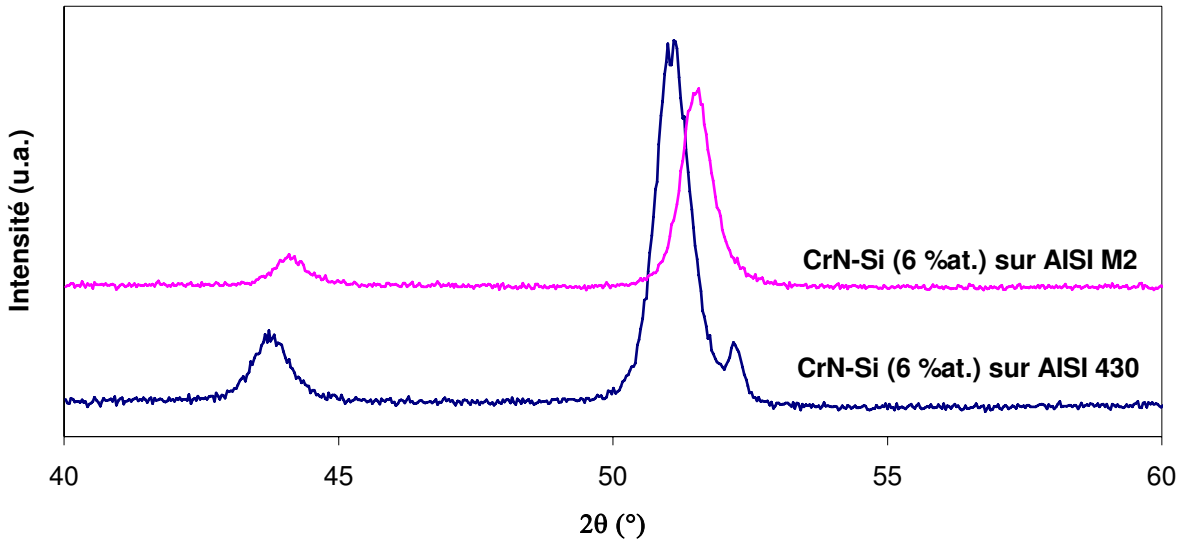
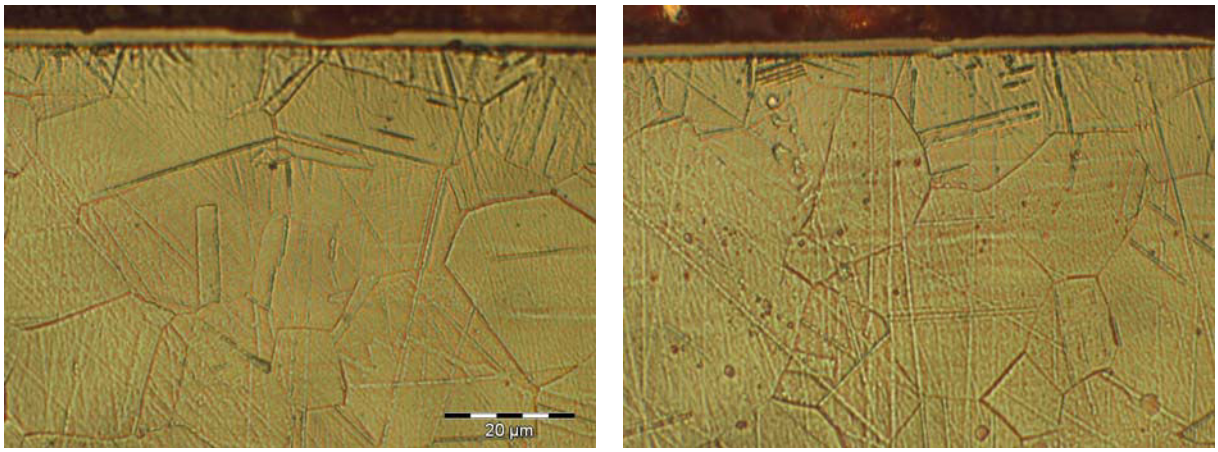


Figure 27 Diffractogrammes d'un même revêtement à base de CrN titrant 6 %at. de Si sur substrats AISI 430 et AISI (condition n°1)

Il apparaît clairement que la position des raies de diffraction est fortement dépendante de la nature du substrat. En outre, la largeur à mi hauteur de la raie $(200)_{CrN}$ mesurée à partir de la couche déposée sur acier inoxydable ($2\theta = 0{,}703°$) est bien supérieure à celle mesurée à partir de la couche déposée sur le substrat en acier à outil ($2\theta = 0{,}576°$). Pour tous les autres revêtements, la position et la largeur à mi-hauteur des raies $(200)_{CrN}$ étaient identiques pour les revêtements déposés sur les deux types de substrats. En outre, le revêtement titrant 6 %at. Si possède également une dureté supérieure à celle des autres revêtements sur substrat AISI M2 tandis qu'elle est sensiblement identique lorsque la couche est déposée sur acier AISI 430 (Figure 33). Nous avons tout d'abord attribué ce comportement à un effet de relaxation de contraintes pour le revêtement déposé sur acier inoxydable. Afin de valider cette hypothèse, une série d'essais a été réalisée sur substrats AISI 316. Il possède la particularité de présenter une transformation martensitique sous contraintes. Il a déjà été utilisé pour mettre en évidence le champ de contraintes induites par des essais de scléro métrie multipasses [8]. Malheureusement, l'examen micrographique en sens transversal des couches n'a pas permis de mettre en évidence de zone sous jacente transformée en martensite Figure 28.



CrN côté revêtement | CrN + 6,3%at. Si côté revêtement

Figure 28 coupes transversales polies et attaquées au réactif de Marble de revêtements de CrN et titrant 6,3%at. Si déposés sur acier AISI 316

La différence de comportement observée en fonction de la nature du substrat est donc attribuée à un artefact de dépôt : sous l'effet d'un bombardement ionique énergétique, le substrat en acier à outil n'aurait pas été plaqué parfaitement sur son support et aurait, de ce fait, chauffé sensiblement davantage, ce qui expliquerait tout au moins une microstructure plus grossière.

Afin de vérifier la reproductibilité des propriétés structurales surprenantes du revêtement titrant 6 %at., une nouvelle série de couches a été réalisée spécifiquement aux alentours de cette composition (Figure 29) selon les conditions n°2 (polarisation de -100 V). La tendance observée confirme l'augmentation du paramètre de maille et un léger affinement de la microstructure des couches avec la teneur en silicium jusqu'à une valeur de l'ordre de 8 %at. Si. Au-delà, le paramètre de maille n'évolue plus, ce qui tendrait à montrer que la teneur de silicium en insertion dans la maille CrN a atteint une limite de solubilité, et nous observons une tendance à l'amorphisation de la couche. Ce comportement est conforme à celui attendu pour des couches nanocomposites dans la mesure où le silicium présent au-delà de 8 %at. n'entrant plus en insertion dans la maille du CrN, il est supposé ségréger aux joints de grains sous une forme SiN_x, probablement amorphe.

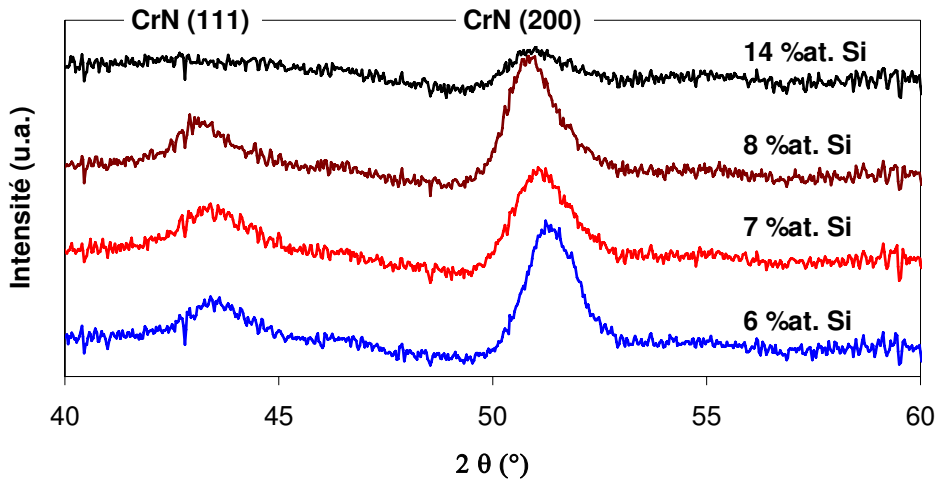


Figure 29 Diffractogrammes de revêtements contenant aux alentours de 6%at. Si réalisés selon les conditions n°2

Notons toutefois que la tension de polarisation, et donc l'intensité des contraintes de compression régnant au sein des couches, joue un rôle sur leur microstructure : alors que le revêtement titrant 10 %at. Si est quasiment amorphe lorsque la polarisation est de -50 V, une polarisation de -100 V permet de maintenir son caractère nanocristallin jusqu'à une teneur en silicium d'au moins 14 %at.

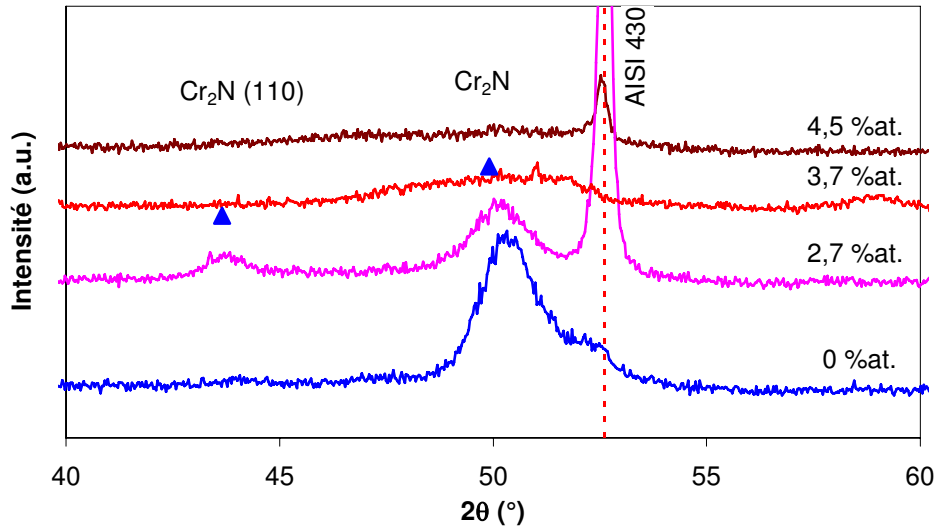


Figure 30 Diffractogrammes de revêtements Cr-Si-N à base de Cr_2N déposés sur l'acier inoxydable (AISI 430) selon les conditions n°4

Une série de revêtements similaires a été réalisée selon les conditions n°4 à partir du nitrure Cr_2N déposé sur acier AISI 430. Les mêmes conclusions résultent de l'examen des

diffractogrammes des rayons X représentés dans la Figure 30. L'enrichissement en silicium conduit à une diminution de la taille de grains qui se traduit par une amorphisation totale de la couche au-delà d'environ 3 %at. Si. Pour les plus faibles teneurs en silicium, le déplacement de la raie $(111)_{Cr2N}$ vers les petits angles traduit une augmentation du paramètre de maille. Il pourrait résulter d'une mise en solution partielle de Si en substitution de l'azote au sein des sites interstitiels. Mais, nous préférons l'attribuer à un sur enrichissement en azote du nitrure Cr_2N. En effet, le procédé d'arc cathodique sous basse pression est particulièrement instable et conduit à des évolutions relativement drastiques de la pression de dépôt tout au long d'un traitement à 0,3 Pa. Cette évolution est aléatoire et dépend essentiellement du rapport du flux instantané de métal évaporé sous l'effet d'un spot à celui éjecté sous forme de macroparticules. Ainsi, s'il est possible de garantir une bonne reproductibilité dans la synthèse des revêtements de nitrure de chrome CrN en assurant la saturation des sites d'insertion de l'azote, la synthèse des revêtements de nitrures Cr_2N avec une teneur en azote constante est plus sujette à caution. En outre, notons que l'usure de la cible joue un rôle sur le débit d'azote nécessaire à la synthèse d'un revêtement de composition en azote inférieure à celle du nitrure le plus riche : CrN. A titre d'exemple, la réalisation d'un revêtement Cr_2N à l'aide d'une cible neuve dans les conditions de dépôt n°4 nécessite un débit d'azote d'environ 40 sccm N_2, tandis qu'il évolue aux alentours de 20 sccm N_2 pour une cible usagée. Ceci provient notamment de l'usure particulière des cibles de Cr conduisant à ne pas évaporer ses parois (Figure 31) qui deviennent ainsi de plus en plus hautes par rapport à la surface de la cible. Une partie importante des microgouttelettes ainsi que de la vapeur métallique se condense dons sur ces parois, ce qui limite d'autant le piégeage de l'azote sur les parois du réacteur [9][10][11], et donc la quantité d'azote nécessaire pour la réalisation du nitrure Cr_2N.

3. Etat de contraintes

Les mesures de contraintes ont été réalisées dans le cadre de synthèses spécifiques. Les substrats utilisés sont des clinquants en acier inoxydable de 150 µm d'épaisseur. Les conditions de travail adoptées correspondent aux cas n° 2 du Tableau 6 pour les revêtements à base de CrN et n°4 du Tableau 7 pour ceux à base de Cr_2N, soit, dans tous les cas, avec une polarisation des substrats de -100 V.

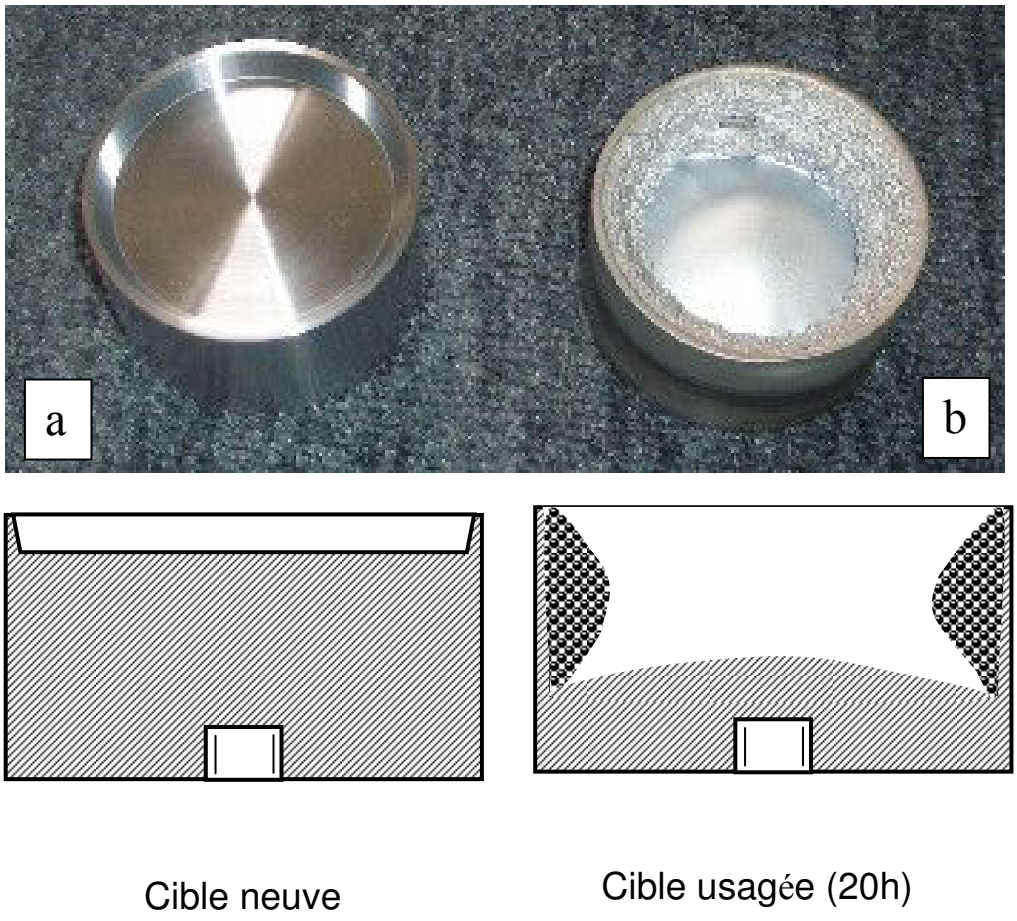


Figure 31 Photographies (haut) et profils schématiques (bas) d'une cible de chrome neuve (a) et après 20h d'évaporation (b)

Notons qu'il est très difficile de mesurer les contraintes résiduelles de revêtements obtenus par arc cathodique par la méthode de Stoney. En effet, la polarisation du substrat entraîne l'attraction d'ions qui se déposent ainsi sur l'ensemble de la surface du clinquant, y compris à son dos qui devrait rester vierge pour une mesure fiable. Afin de limiter ce phénomène, les clinquants sont systématiquement plaqués sur une plaque massive en acier inoxydable. Néanmoins, la courbure du clinquant en cours de dépôt permet à une faible proportion de la vapeur ionisée de recouvrir la face arrière, ce qui peut altérer sensiblement la valeur mesurée.

Quelles que soient la nature du nitrure de base, CrN ou Cr_2N, et la teneur en silicium de la couche, les contraintes mesurées sont compressives et voisines de 3 GPa (Figure 32). Ces résultats indiquent que le principal paramètre gouvernant l'état de contraintes des couches est la polarisation négative du substrat, maintenue à -100 V pour l'ensemble de ces revêtements. En effet, le procédé par arc cathodique génère une forte proportion d'ions

métalliques positifs qui, sous l'effet de la polarisation négative du substrat, conduisent à un microgrenaillage énergétique et intense de la couche en construction, entraînant ainsi un état de contrainte fortement compressif. Dans un procédé magnétron [12], le paramètre pression joue un rôle prépondérant du fait de la faible ionisation de l'atmosphère de dépôt au voisinage des substrats et la polarisation des substrats ne se fait ressentir que pour des pressions faibles de l'ordre de quelques dixièmes de Pascal. En outre, l'incidence de la vapeur métallique joue également un rôle non négligeable dans l'état de contraintes résiduelles d'une couche. De ce point de vue, le procédé d'arc cathodique présente l'avantage d'un paramètre unique de gestion de l'état de contrainte des couches du fait de sa construction essentiellement à partir d'espèces métalliques chargées. Cette affirmation est confortée par l'examen du point noté « sans grille » qui correspond à un flux de chrome incident d'environ le double de celui correspondant aux autres revêtements. Nonobstant, la polarisation des substrats présente une limitation dans la mesure où de plus fortes polarisations entraînent un phénomène de repulvérisation de la couche en formation (voir Figure 25) ainsi qu'un échauffement des substrats qui peut induire une composante thermique dans la contrainte résiduelle régnant au sein des films.

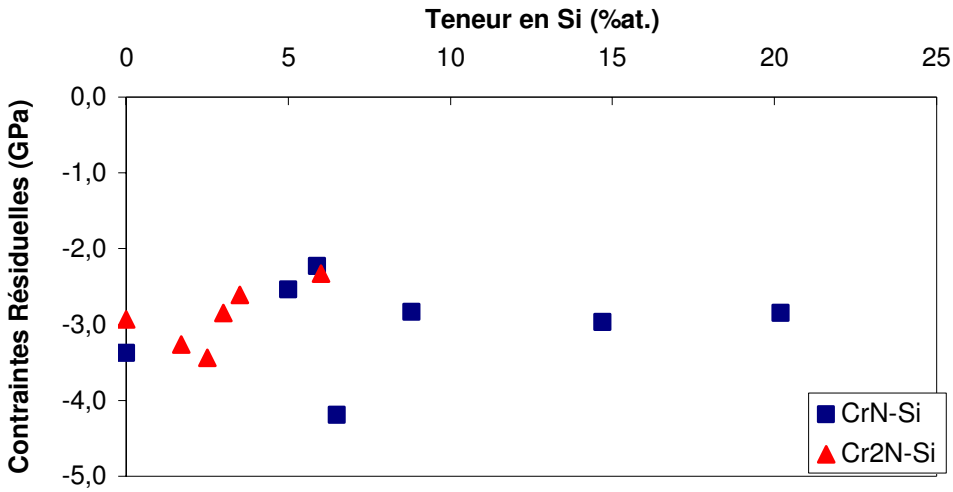


Figure 32 Contraintes résiduelles des revêtements à base de CrN et de Cr_2N à différentes teneurs en Si réalisés selon les conditions n°2 et n°4 respectivement.

En dernier lieu, les résultats relatifs aux revêtements à base de nitrures CrN et Cr_2N indiquent également que la structure du revêtement ne joue qu'un rôle mineur dans son état de contrainte. En effet, la variation observée au-delà de 3 %at. Si et 15 %at.Si, ce qui correspond

sensiblement aux limites d'amorphisation respectives des couches Cr_2N et CrN , n'est pas jugée significative.

4. Dureté

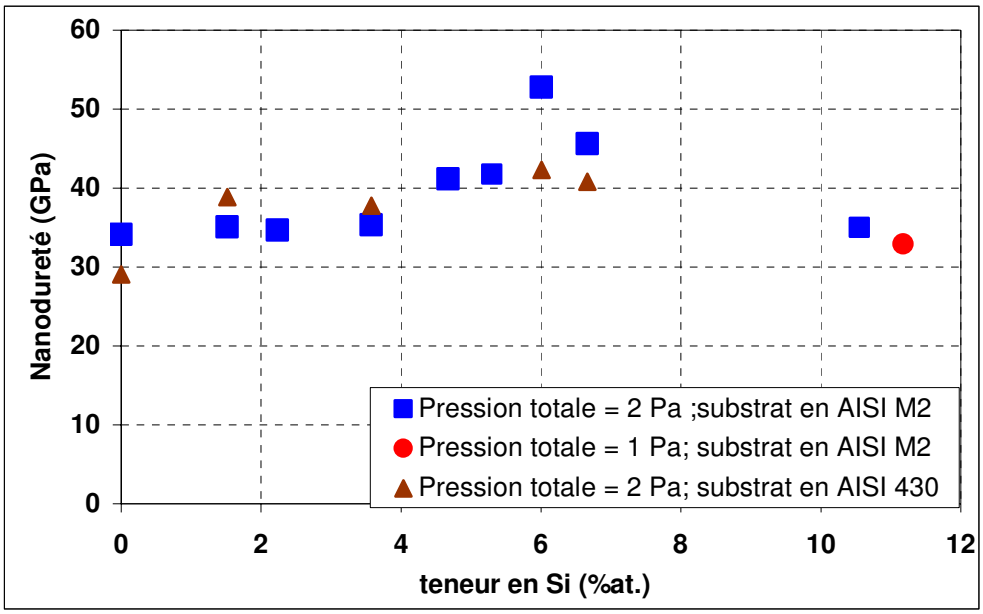


Figure 33 Evaluation de la dureté de revêtements bruts d'élaboration de CrN/SiN_x déposés sur acier AISI M2 (carrés bleus, losanges rouges) ou AISI 430 (triangles bruns) en fonction de la teneur en silicium et pour deux tensions de polarisation (carrés bleus : -100 V, losanges rouges : - 50 V)

L'évolution de la dureté des revêtements Cr-Si-N en fonction de la teneur en silicium est conforme à ce que l'on peut attendre de couches nanocomposites. Elle se divise en trois parties plus prononcées sur les substrats AISI M2 (Figure 33). Pour les revêtements synthétisés à partir des conditions n°1 (-50 V) :

1. De 0 à 3,5 %at. Si, la dureté ne varie que très peu. Elle conserve une valeur d'environ 35 GPa.
2. De 3,5 à 6 % at. Si, la dureté augmente graduellement de 35 GPa à 52 GPa pour une faible variation de la teneur en silicium.
3. A partir de 6 % at. Si, la dureté diminue jusqu'à 33 GPa pour une teneur de 11 %at. Si. Selon plusieurs auteurs, la dureté tend vers celle de Si_3N_4.

Il est néanmoins surprenant de constater que, malgré le respect de la règle de Bückle, la dureté des couches semble tributaire de la nature du substrat au voisinage du domaine de

compositions en silicium conduisant à une dureté optimale (6 %at. Si). Nous avons déjà discuté ce point dans le paragraphe III.A2 relatif à l'évolution structurale des couches.

Pour les revêtements réalisés selon les conditions n°2 (-100 V), on observe schématiquement la même évolution, avec toutefois une dureté sensiblement supérieure quelle que soit la teneur en silicium des revêtements et un maximum de dureté déplacé vers des teneurs en silicium légèrement supérieures, d'environ 8 %at. Si contre 6 %at. Si lorsque la polarisation est de -50 V.

Dans ce travail, la dureté de CrN (34 GPa pour Vs = -50 V et 39 GPa pour Vs = -100 V) est nettement plus élevée que ce que rapporte la littérature et qui peut être rassemblé en trois groupes :

- 20-25 GPa [1], 23 GPa [3][4][13][14][15] pour les revêtements élaborés par le procédé d'arc,
- 12-18 GPa [1][5][6][7][16][17] et 38 GPa [18] pour les revêtements élaborés par pulvérisation cathodique magnétron sous bombardement ionique de faible énergie,
- 22 GPa [19], 26 GPa [20], 28 GPa [21], 29 ou 32 GPa pour les revêtements élaborés par pulvérisation cathodique magnétron sous bombardement ionique de forte énergie.

A titre de comparaison, une dureté de 11 GPa pour le CrN massif est rapportée par Wei et al. [1]. Ces résultats confortent l'idée que les revêtements réalisés dans le cadre de la présente étude doivent leur niveau de dureté élevé à un bombardement ionique intense et de forte énergie, en relation d'ailleurs avec l'état de contrainte fortement compressif des couches (environ 3,5 GPa).

Le système Cr-Si-N à base du nitrure CrN enrichi en silicium présente une courbe dureté-teneur en silicium caractéristique d'un système nanocomposite. En effet, on observe un maximum de dureté localisé dans un domaine restreint de composition en silicium, caractéristique de ce type de revêtement. Dans notre cas, ce maximum de dureté correspond à une teneur en silicium d'environ 6 %at. (-50 V) ou 8 %at. Si (-100 V) et conduit à une augmentation de la dureté de plus 40 % (-50 V) ou 50 % (-100 V) par rapport à celle du seul nitrure CrN réalisé dans les mêmes conditions.

L'analyse de ces résultas et leur confrontation à ceux de la littérature mettent clairement en exergue le rôle prépondérant du niveau des contraintes de compression sur la dureté des couches réalisées : des contraintes fortement compressives entraînent un durcissement significatif des couches. Un point singulier persiste toutefois dans la série de revêtements réalisés dans les conditions de dépôt n°2 (-100 V), aux alentours de 6 %at. Si.

Afin de nous affranchir des problèmes pouvant résulter d'erreurs expérimentales relatives à la difficulté de mesurer des duretés par NHT (l'appareil a subi une jouvence entre les séries n°1 et n°2), nous avons effectué des mesures sur quelques échantillons tests (en rond noir dans la Figure 33). Celles-ci correspondent parfaitement et éliminent de ce fait toute objection quant à la validité de nos résultats.

Dans la littérature, les différents auteurs trouvent ce maximum de dureté entre 1,5 à 10 %at. Si. Le Tableau 8 rassemble les données extraites de la littérature concernant la dureté et la teneur optimale en silicium. Certains auteurs mentionnent également la morphologie et la taille des grains mais aucun ne mentionne l'état de contrainte des films obtenus.

La différence des teneurs en silicium au point optimal selon les auteurs considérés serait due à la taille et à la morphologie des nanocristaux de CrN. En suivant l'hypothèse de limite de percolation de S. Veprek et al. (§ chapitre 1), il est probable que plus la taille de CrN est petite, plus la quantité de SiN_x pour atteindre cette limite est grande. J. Musil et al. suggèrent également que la dureté maximale est obtenue au point de transformation cristallin-amorphe. Amorphiser du CrN nécessiterait alors des teneurs en silicium différentes selon la morphologie des (nano)grains de CrN (equiaxes ou allongés). Il semble toutefois délicat d'affirmer que le seul paramètre « morphologie des grains » explique une variation de presque un ordre de grandeur de la teneur en silicium au point de dureté maximale.

Comme nous l'avons mentionné préalablement, selon de nombreux auteurs, l'enrichissement en silicium conduit d'abord à une substitution au chrome [3][4][5][7][6] au sein de la maille de nitrure de chrome (CrN). Dans ce cas, en complète contradiction avec nos propres résultats expérimentaux, on observe systématiquement un déplacement du pic $(200)_{CrN}$ vers les grands angles du fait d'un rayon atomique du silicium inférieur à celui du chrome. La dureté augmente alors légèrement par rapport à celle de CrN en ajoutant progressivement du silicium. Lorsque la limite de solubilité du silicium dans le nitrure de

chrome est atteinte, la ségrégation du nitrure de silicium peut avoir lieu et former ainsi la structure nanocomposite. Chaque cristallite de CrN est alors encapsulée dans une gangue de nitrure de silicium SiN_x. La dureté augmente alors brusquement grâce au durcissement par effet nanocomposite grâce auquel les joints de grains des nanocristaux de CrN sont renforcés. La relation de Hall-Petch continuerait alors à être valable jusqu'à ce que les revêtements deviennent amorphes. Certains auteurs [4][5][6] mentionnent également un durcissement par effet de solution solide comme responsable pour une part de la grande dureté à ce point.

Tableau 8 Comparaison de la dureté optimale des revêtements du système Cr-Si-N relevées dans la littérature

CrN		**Cr-Si-N (Point optimal)**			**Techniques de synthèse**	**Réf.**
Dureté (GPa)	Taille de grains (nm)	Dureté (GPa)	%at. de Si	Taille de grains (nm)		
22	n.a.; colonnaire	34	9,3	n.a.; composite	AIP-magnétron	[3]
18	colonnaire	22	3	Colonnaire	Co-pulvérisation	[22]
14,5	17, colonnaire	18	10	5, colonnaire	Co-pulvérisation	[17]
23	n.a.	32	6	n.a.	Co-pulvérisation	[5]
26	n.a.	30	1,5	5-15	Pulvérisation	[20]

Lorsque la teneur en silicium continue à augmenter, la taille des grains de CrN diminue et, en même temps, la fraction volumique de la matrice en nitrure de silicium augmente. L'influence de cette phase devient prépondérante jusqu'à l'amorphisation du film. La dureté chute alors et se stabilise vers celle de Si_3N_4. Cette conclusion est adoptée unanimement par tous les auteurs.

La dureté des revêtements à base de Cr_2N, mesurée à l'aide d'indenteurs Vickers ou Berkovich selon la disponibilité des appareillages, semble légèrement diminuer avec l'augmentation de la teneur en silicium (Figure 34). La dureté de Cr_2N sans silicium dans ces études se situe à environ 35 GPa et est comparable à celle de CrN, ce qui apporte aux données controversées de la littérature. P. Hones et al. montrent qu'un revêtement Cr_2N est sensiblement plus dur que CrN (2950 Hv (31 GPa) contre 1800 Hv (19GPa))[16], tout comme G. Wei (18 GPa contre 12 GPa) [23]. A l'inverse, P.H. Mayrhofer et al. trouvent que CrN est

plus dur que Cr_2N (34-38 GPa contre 32 GPa) [18]. Quant à Z.H. Han et al., ils trouvent que les deux nitrures possèdent une même dureté de l'ordre de 27 GPa [24].

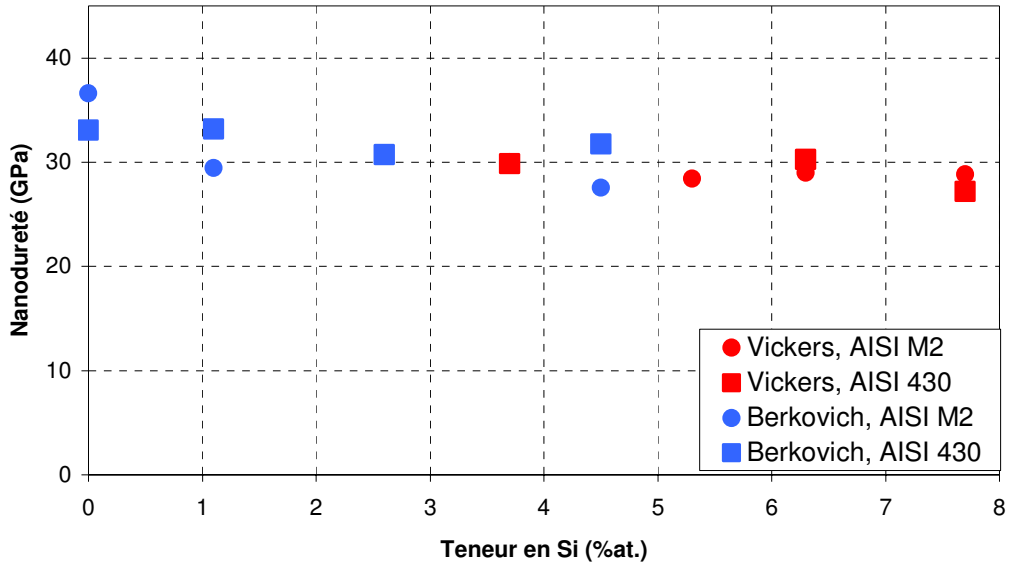


Figure 34 Evolution de la nanodureté de revêtements à base de Cr_2N déposés sur acier rapide AISI M2 (ronds) ou acier inoxydable AISI 430 (carrées) en fonction de la teneur en silicium. Mesures réalisées à l'aide d'un indenteur Vickers (rouge) avec une charge de 10 mN ou à l'aide d'un indenteur Berkovich par la méthode sinus (bleu)

Les duretés présentées dans la Figure 34 rassemblent deux types de mesures réalisées sur deux types de substrats. Les points rouges correspondent à des duretés mesurées à l'aide d'un indenteur Vickers, tandis que les points bleus correspondent à des duretés déterminées à partir d'un indenteur Berkovich. Nonobstant les deux séries de mesures sont parfaitement cohérentes et confirment que, contrairement au cas des revêtements à base de CrN, ni la teneur en silicium, ni la nature du substrat n'influe de façon significative sur la dureté du revêtement. En effet, la dureté des revêtements à base de Cr_2N évolue très peu et sensiblement linéairement, de 35 GPa vers une valeur de 30 GPa, lorsque la teneur en silicium croît de 0 à 8 %at. Si. Aucun maximum de dureté n'est observé comme nous avons pu le constater pour les revêtements Cr-Si-N à base de CrN. Ceci pourrait être dû au fait que les différentes couches à base de Cr_2N obtenues sont mal cristallisées, y compris en absence de silicium. Les revêtements deviennent en effet amorphes dès une teneur en silicium d'environ 3 %at. Si (Figure 30). Ajouter davantage du silicium ne fait qu'augmenter la fraction volumique de la phase amorphe, SiN_x et Cr_2N. C'est pourquoi la dureté du revêtement a tendance à se

stabiliser vers 30 GPa, ce qui correspond approximativement à la dureté des revêtements amorphes à base de CrN fortement enrichis en silicium. Malheureusement il n'existe à notre connaissance aucune étude spécifique à la synthèse de revêtements Cr-Si-N à base de Cr_2N dans les littératures avec laquelle nous aurions pu comparer nos résultats.

B. Recuits

Du fait d'une oxydation trop importante à haute température des substrats en acier rapide (AISI M2), l'étude de la stabilité en température des revêtements Cr-Si-N est réalisée exclusivement à partir de revêtements déposés sur les substrats en acier inoxydable (AISI 430). Ces revêtements ont été réalisés simultanément sur inoxydable et sur acier à outil, ce qui permet de rapporter ces résultats aux paragraphes précédents. Les recuits sont réalisés à l'air dans un four (Stuart, BIBBY) dont la vitesse de montée en température est de 6,5 °$Cmin^{-1}$. Dans tous les cas, le temps de maintien à la température souhaitée est fixé à une heure. Le refroidissement est alors effectué au sein du four avec une vitesse de refroidissement lente d'environ 1°$Cmin^{-1}$.

1. Evolution de la dureté après recuit à haute température

Avant chaque mesure de dureté, la couche oxydée est enlevée par polissage à la pâte diamantée de granulométrie 3 µm. Ceci permet en outre d'éliminer le mauvais état de surface dû au recuit qui rendrait les mesures par NHT inexploitables. Cette ablation de la couche oxydée de l'ordre de la centaine de nanomètres ne modifie pas de façon significative l'épaisseur des couches, de l'ordre de 3 µm, ce qui permet également d'utiliser des conditions de pénétration de l'indenteur identiques avant et après recuit tout en maintenant valide la condition de Bückle.

Les mesures de duretés des revêtements à base de CrN enrichis en silicium sont représentées en fonction de la teneur en silicium après recuits à différentes températures dans la Figure 35. Le revêtement exempt de silicium présente une chute considérable de dureté, de 30 à 12 GPa après recuit à 700°C. Après recuit à 800°C, sa dureté décroît encore aux alentours de 9 GPa. L'examen des diffractogrammes de la Figure 36a apporte des éléments

d'explication quant à l'origine de la dégradation des propriétés mécaniques de la couche CrN. En effet, un recuit à 700°C conduit à une déstabilisation partielle de CrN en son sous nitrure Cr_2N. La chute de dureté modérée observée après recuit à 800°C est alors imputable à l'effet simultané de grossissement de la microstructure et de déstabilisation presque totale du nitrure CrN en Cr_2N.

Pour ce qui concerne les revêtements enrichis en silicium, le recuit à 700°C ne semble pas avoir d'effet significatif sur l'évolution de la dureté. Néanmoins, aux erreurs expérimentales près, il semble que plus la teneur en silicium est élevée, plus le maintien des propriétés mécaniques après recuit est important. En effet, le revêtement titrant 1,5 %at. Si présente une légère chute de performance tandis que celui titrant 6,7 %at. Si voit sa dureté augmenter sensiblement.

Les diffractogrammes de la Figure 36 confirment la relation entre dureté et structure des revêtements. En effet, après recuit à 700°C, tous les revêtements enrichis en silicium conservent une structure CrN, bien qu'un dédoublement de la raie de diffraction $(200)_{CrN}$ préfigure un début de déstabilisation pour le revêtement titrant 3,5 %at. Si (Figure 36b). Ce dédoublement, non observable sur la raie $(111)_{CrN}$ pourrait être interprété de la façon suivante en s'appuyant sur les profils SNMS présentés (Figure 38). La composante se déplaçant vers les plus grands angles (diminution du paramètre de maille) traduirait une perte d'azote du nitrure CrN ainsi qu'une diminution de la teneur en silicium interstitiel par diffusion vers le substrat, conduisant à un appauvrissement de la seule zone interfaciale. C'est ce phénomène qui est détectable sur la raie $(111)_{CrN}$ quelle que soit la teneur en silicium du film. Quant à la composante se déplaçant vers les faibles angles (augmentation du paramètre de maille), elle serait la conséquence d'une accumulation du silicium en surface du revêtement. La présence d'une teneur en fer par diffusion à partir du substrat, également plus importante au voisinage de la surface du dépôt pourrait également contribuer à l'augmentation du paramètre de maille de cette zone superficielle (voir Figure 38).

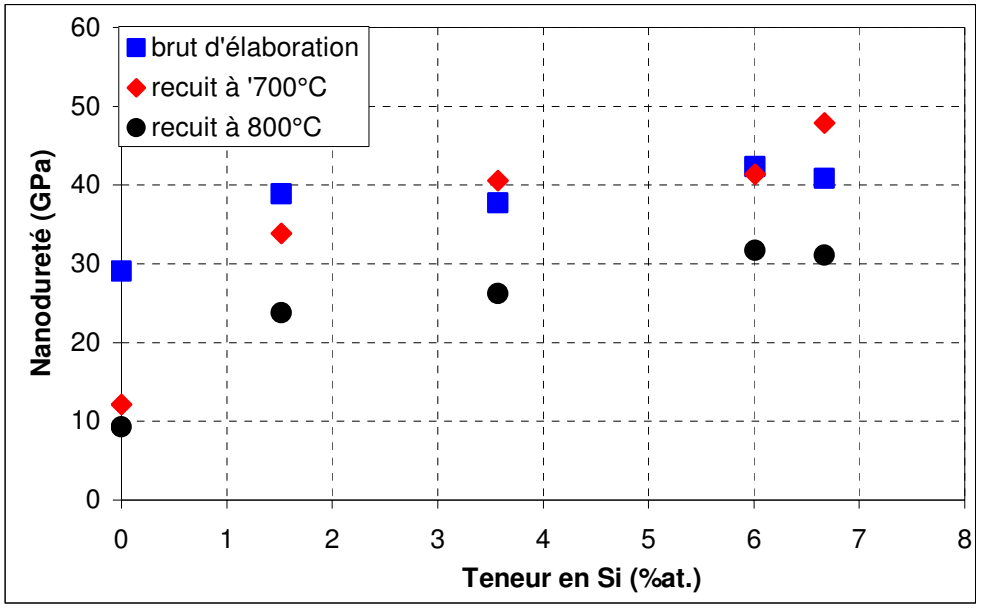


Figure 35 Dureté de revêtements Cr-Si-N à base de CrN déposés sur AISI 430 selon les conditions n°1, bruts d'élaboration (carrés bleus) et recuits à 700°C (losanges rouges) et à 800°C (ronds noirs)

Quoiqu'il en soit, la présence de silicium semble retarder l'oxydation du revêtement : alors que le revêtement de CrN présente des raies caractéristiques de l'oxyde Cr_2O_3 dès le recuit à 700°C, aucune trace n'est décelable pour le revêtement titrant 6 %at. après un recuit à la même température.

Après recuit à 800°C, la dureté de tous les revêtements chute de façon significative quelle que soit leur composition. Cette dégradation est d'autant moins importante que la teneur en silicium est élevée. Là encore, la chute de dureté des revêtements est clairement liée à la déstabilisation de CrN en Cr_2N, déstabilisation qui intervient à d'autant plus haute température que la teneur en silicium croît. Un second phénomène déjà mentionné pourrait être responsable de la chute de la dureté après recuit à 800°C En effet, la Figure 38b qui présente des profils SNMS de différents revêtements montre clairement une interdiffusion du silicium vers le substrat en acier et du fer au sein de la couche déstabilisée. La diffusion du fer au sein de la couche permet d'atteindre une composition de l'ordre de 10-15 %at. Fe dans la totalité de l'épaisseur du revêtement et semble être favorisée par la présence de silicium. En effet, l'examen de la Figure 37c correspondant au profil SNMS de la couche exempte de silicium recuite dans les mêmes conditions (800°C) ne permet pas de mettre en évidence de diffusion significative du fer au sein de la couche, malgré sa déstabilisation en Cr_2N dès 700°C.

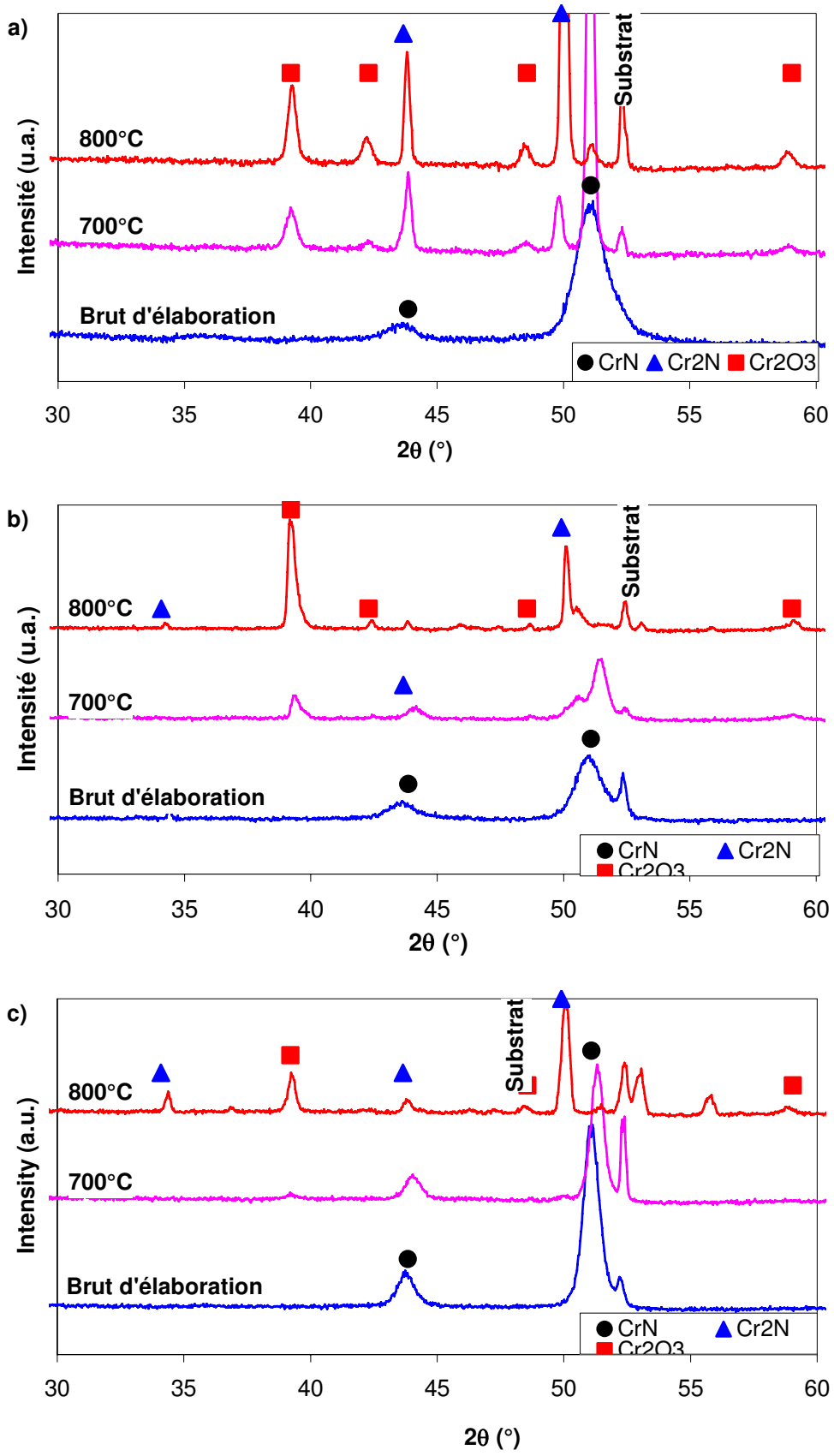


Figure 36 Diffractogrammes des rayons X de revêtements Cr-Si-N à base de CrN déposés sur AISI 430 selon les conditions n°1 en fonction de la température de recuit a) 0 %at. b) 3,5 %at. c) 6 %at.

En outre, le mécanisme conduisant à l'appauvrissement en azote des revêtements semble dépendre de la présence ou non de silicium : pour le revêtement de CrN exempt de silicium, on note clairement un appauvrissement de la zone interfaciale associée à une diffusion de l'azote vers le substrat. Après recuit à 800°C, le substrat titre de l'ordre de 6-7 %at.N à presque 1 μm de l'interface initiale. Pour le revêtement contenant initialement 6 %at. Si, le profil de concentration en azote après recuit semble plutôt indiquer une migration de l'azote vers l'extrême surface. En outre, la teneur en azote au sein du substrat au voisinage de la zone interfaciale est sensiblement identique à celle mesurée avant recuit.

Cette différence de comportement serait alors essentiellement imputable à la présence du silicium qui, en permettant une interdiffusion du silicium et du fer, limiterait la migration de l'azote vers le substrat.

Dans la littérature, la température de transformation de CrN varie selon l'atmosphère de recuit. Selon P.H. Mayrhofer et al. [26], il n'existe pas de transformation notable en deçà de 825°C lorsque le recuit est réalisé au sein d'une atmosphère Ar/O_2. Lors de recuits à l'air Chen et al. [27] indiquent une transformation à partir de 850°C. Elle intervient à 830°C lors d'un recuit sous vide à 10^{-3} Pa [21] et vers 500-700°C ou 1100°C (air sec ; N_2 ; N_2+H_2) selon F.H. Lu et al. [28].

En tout état de cause, les profils SNMS montrent la bonne résistance à l'oxydation à chaud des revêtements, qu'ils soient enrichis ou non en silicium. Après recuit à 800°C, l'épaisseur de la couche d'oxyde de chrome demeure sensiblement supérieure et inférieure à environ 300 nm, respectivement pour la couche exempte de silicium et celle titrant 6 %at. Si.

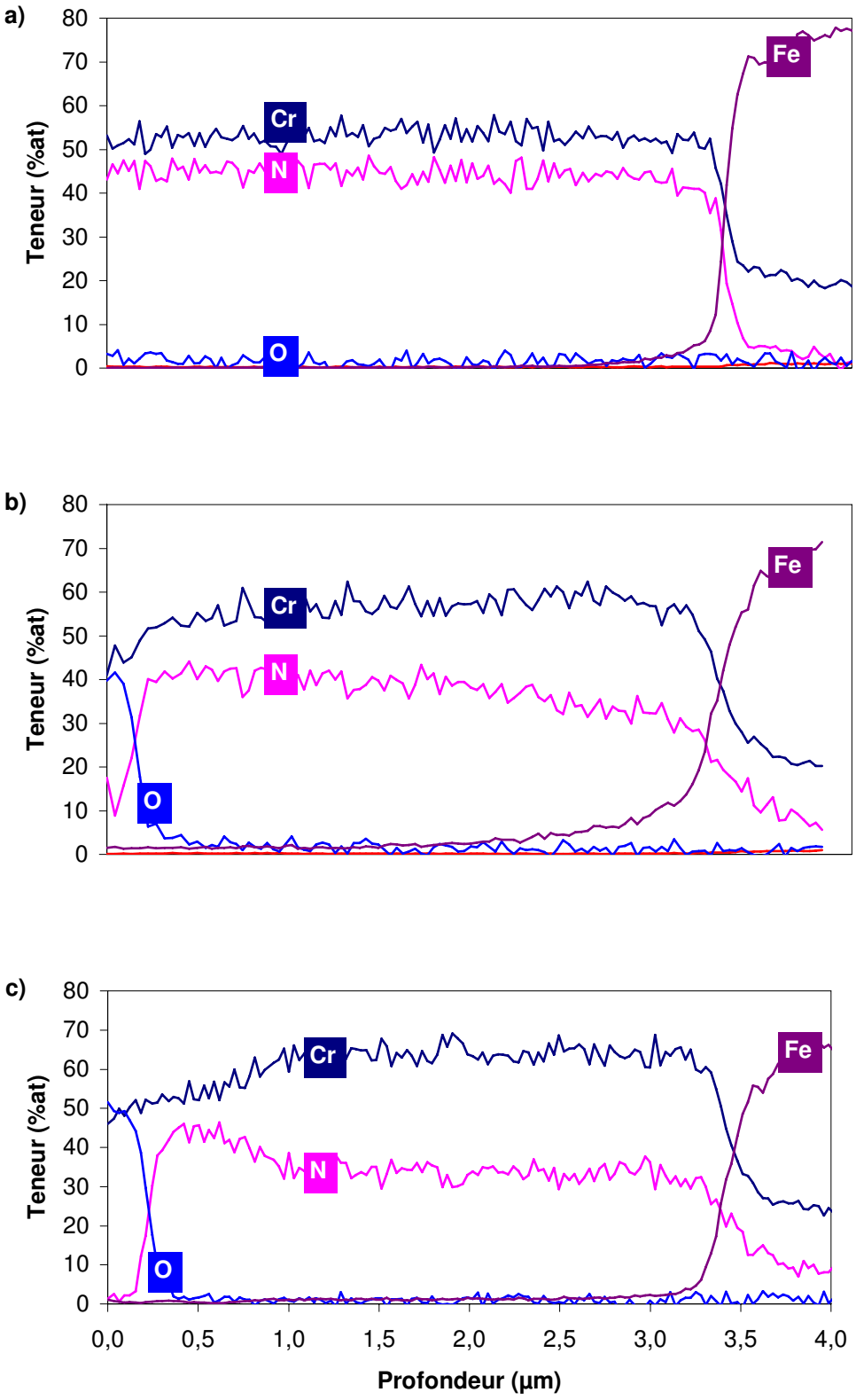


Figure 37 Profils d'analyse SNMS d'un revêtement CrN (condition n°1) déposé sur acier inoxydable AISI 430 a) brut d'élaboration b) recuit à 700°C 1h sous air c) recuit à 800°C 1h, sous air

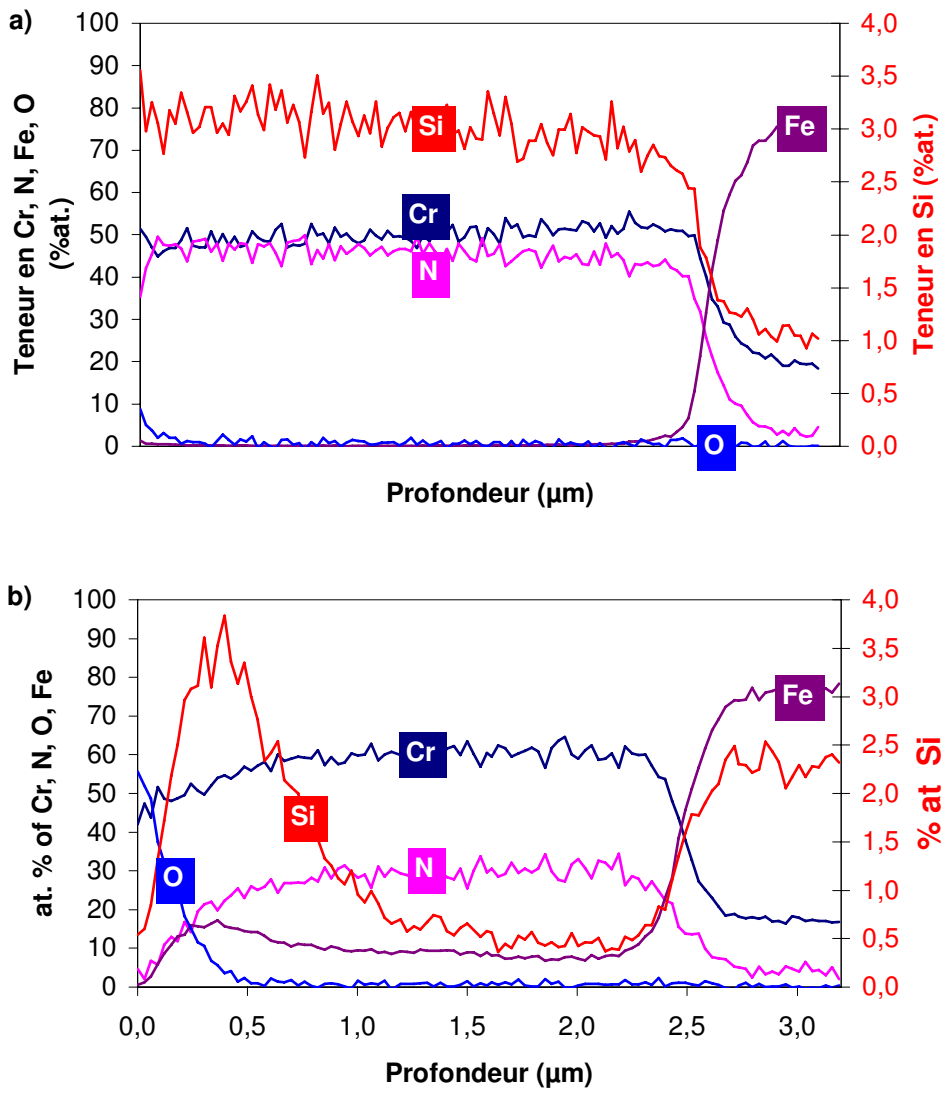


Figure 38 Profils d'analyse SNMS d'un revêtement Cr-Si-N titrant 6 %at. Si (condition n°1) déposé sur acier inoxydable AISI 430 a) brut d'élaboration b) recuit 800°C 1h sous air

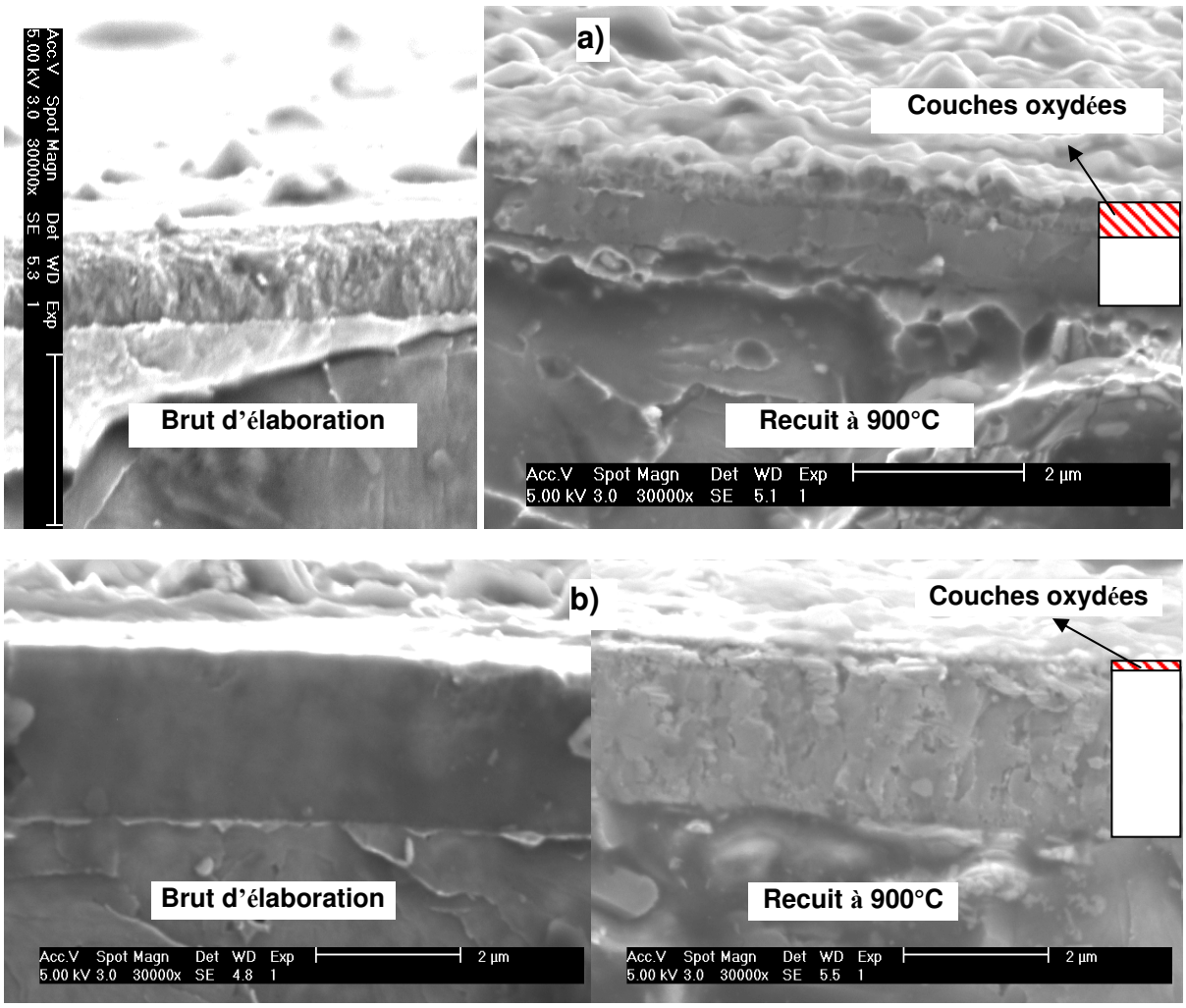


Figure 39 Fractographie de revêtements Cr-Si-N à base de CrN (condition n°1) a) 0 %at Si et b) 10%at. Si bruts d'élaboration et recuits à 900°C, 1h, sous air/ mise en évidence de pores apparus après recuit pour le revêtement contenant du silicium

La Figure 39 qui présente des fractographies avant et après recuit à 900°C des revêtements de CrN et de CrN-Si titrant 6 %at. Si montre clairement l'effet bénéfique de la présence de silicium quant à la résistance à l'oxydation à chaud du revêtement. Après des recuits à 800°C, l'épaisseur de la couche d'oxyde est à peine plus importante pour le revêtement exempt de silicium. Un recuit à 900°C conduit à une augmentation significative de l'oxydation du revêtement exempt de silicium. Ce comportement est imputable à la déstabilisation du nitrure CrN en Cr_2N qui présenterait une moindre résistance à l'oxydation à chaud [26]. Si la présence de silicium au sein des couches renforce sensiblement la stabilité thermique de la phase CrN et la résistance à l'oxydation à chaud, on note toutefois sur la Figure 39 l'apparition de pores au sein de la couche enrichie en silicium, qui ne sont pas observables pour le revêtement exempt de silicium. Cette formation de porosité peut être

clairement liée au phénomène d'interdiffusion du fer et du silicium mis en exergue par les profils SNMS (Figure 38) et traduit un effet Kirkendall qui ne peut exister pour les couches de CrN exemptes de silicium pour lesquelles aucun phénomène d'interdiffusion n'a pu être noté.

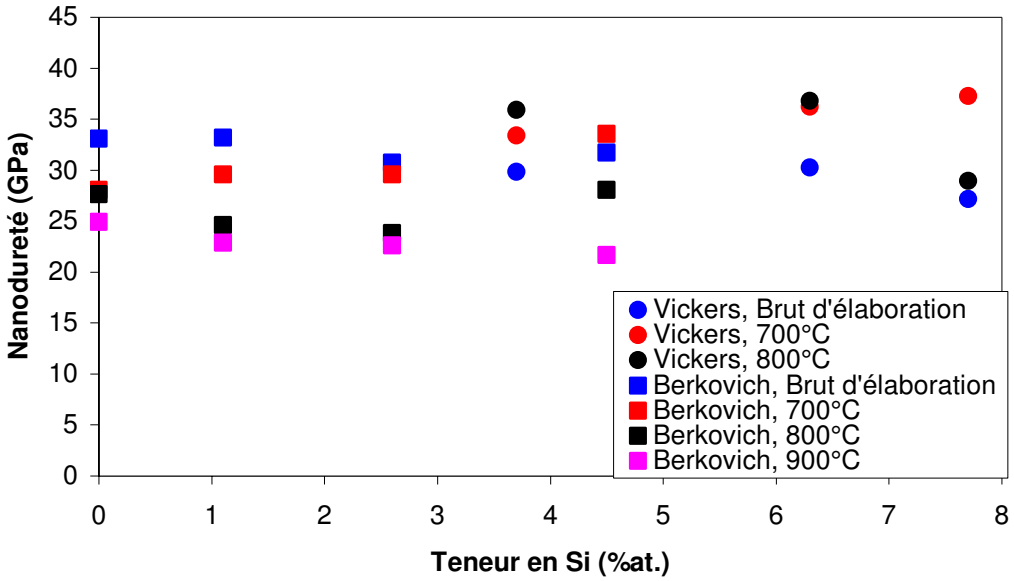


Figure 40 Evaluation de la dureté de revêtements Cr_2N de différentes teneurs en Si en fonction de la température de recuit, pendant 1h sous air. Tous les revêtements sont déposés sur acier inoxydable AISI 430 selon les conditions n°3 et n°4

Pour les revêtements à base de Cr_2N, la dureté des échantillons a été mesurée par NHT à l'aide d'indenteurs Vickers ou Berkovich, selon la disponibilité des appareillages (Figure 40). Quel que soit le type d'indenteur utilisé, le recuit à 700°C entraîne une faible évolution de la dureté des couches. Pour les couches les moins riches en silicium, jusqu'à environ 3-4 %at. Si, la dureté après recuit est sensiblement inférieure à celle du revêtement brut d'élaboration. En revanche, pour des teneurs en silicium supérieures, la dureté croît de façon significative, et ce d'autant que la teneur en silicium est importante : pour la couche titrant 7,8 %at. Si, le recuit à 700°C conduit à une augmentation de la dureté de la couche de 27 GPa à 37 GPa.

Le même type de comportement est observé après recuit à 800°C selon la teneur en silicium des revêtements avec, toutefois, une diminution sensible de l'ordre de 7-8 GPa et quasi systématique par rapport aux duretés mesurées après recuit à 700°C.

Enfin, des recuits à 900°C ont été réalisés à partir des revêtements de teneur en silicium inférieure à 5 %at. Si. Pour l'ensemble de ces revêtements, le niveau de dureté après recuit décroît très faiblement avec l'augmentation de la teneur en silicium, de 25 GPa pour le revêtement exempt de silicium à environ 22 GPa pour celui titrant 4,5 %at. Si.

L'augmentation de la dureté de revêtements Cr_2N lors de recuit sous vide entre 530 et 830°C a déjà été mentionnée par C. Héau et al. [21] qui attribuent ce phénomène à une cristallisation de Cr métallique au sein de la couche.

Les diffractogrammes de rayons X réalisés en fonction de la température de recuit pour des revêtements de différentes teneurs en silicium (Figure 41) indiquent que le phénomène mentionné par C. Héau et al. ne peut pas être appliqué à notre cas. La présence de chrome métallique n'est jamais détectée. En revanche, le comportement mécanique des revêtements après recuit peut clairement être relié à l'évolution de leur structure et de leur microstructure. A l'état brut d'élaboration, le revêtement exempt de silicium est très finement cristallisé tandis que tous les autres présentent une structure amorphe.

Après recuit à 700°C, le revêtement exempt de silicium présente une microstructure grossière qui pourrait expliquer la chute de dureté observée. De plus, l'apparition de raies de diffraction intenses, caractéristiques de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 met en évidence une oxydation de la couche dès cette température. L'augmentation de la température de recuit conduit à une diminution de l'intensité relative des raies caractéristiques du nitrure de chrome au profit de celles représentatives de son oxyde.

Pour les revêtements titrant 2,7 et 4,5 %at. Si, le recuit à 700°C induit une cristallisation fine du nitrure de chrome expliquant le maintien, voire l'augmentation, du niveau de dureté de la couche. En outre, il apparaît clairement qu'une teneur en silicium croissante prévient l'oxydation de la couche après recuit à 700°C. Augmenter la température de recuit conduit à rendre sensiblement plus grossière la microstructure des films, ce qui corrobore la diminution de leur dureté, et favorise leur oxydation superficielle.

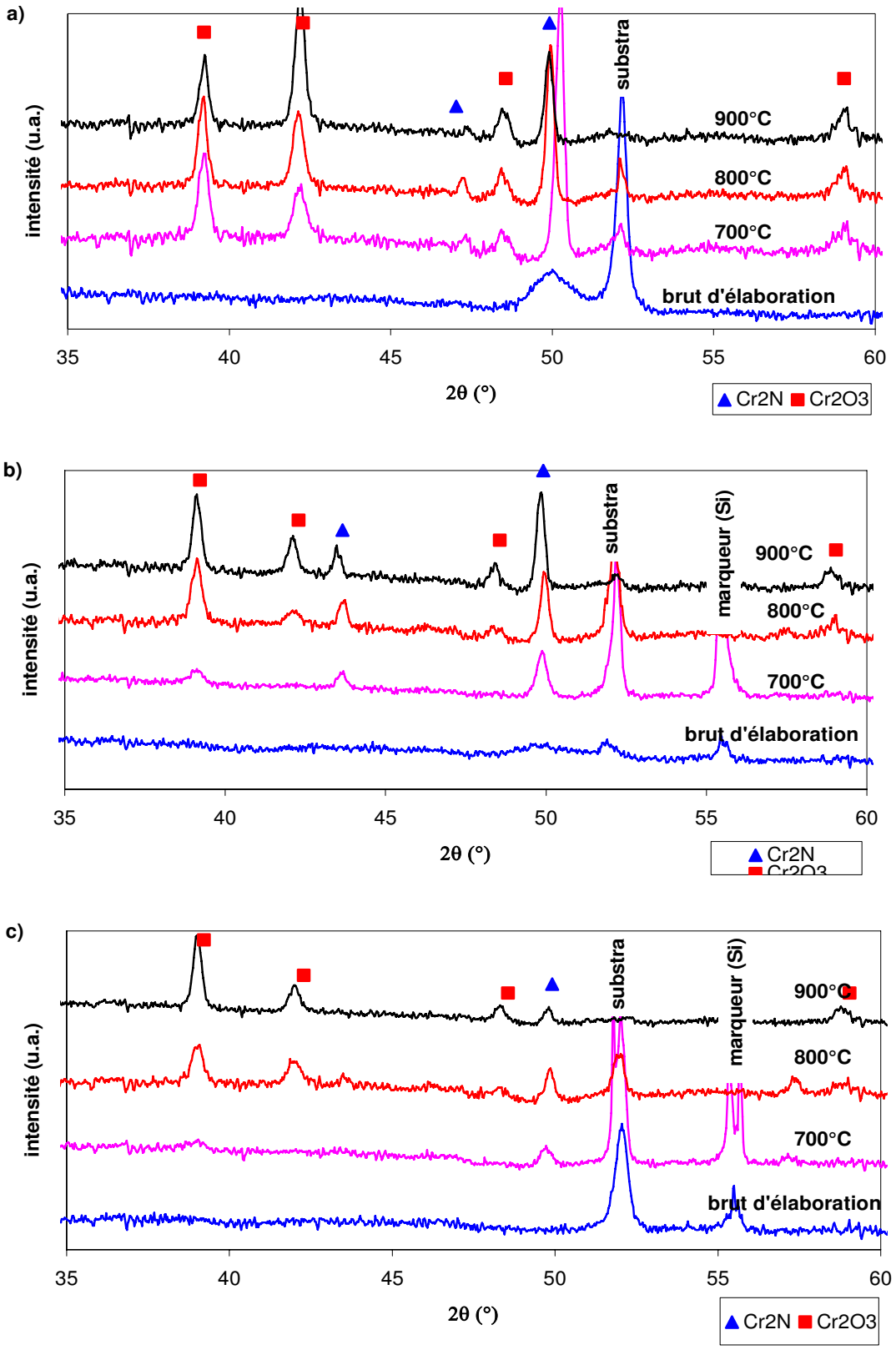


Figure 41 Diffractogrammes des rayons X de revêtements à base de Cr_2N déposés sur acier inoxydable AISI 430 bruts d'élaboration et recuits 1h sous air à différentes températures. a) 0%at. Si b) 2,7%at. Si et c) 4,5%at. Si

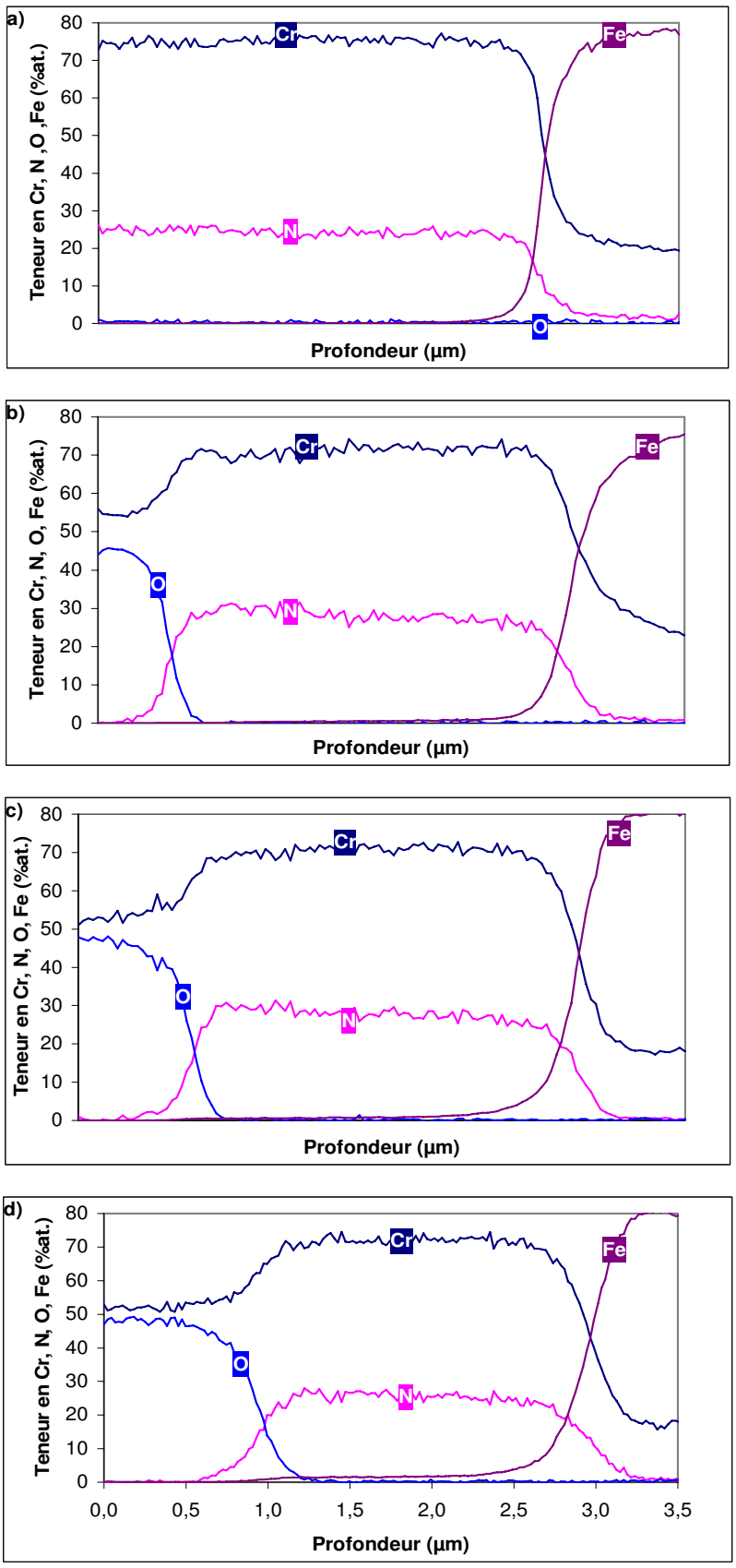


Figure 42 Profils d'analyse SNMS d'un revêtement Cr_2N a) brut d'élaboration b) recuit à 700°C c) recuits à 800°C et d) recuits à 900°C pendant 1h sous air

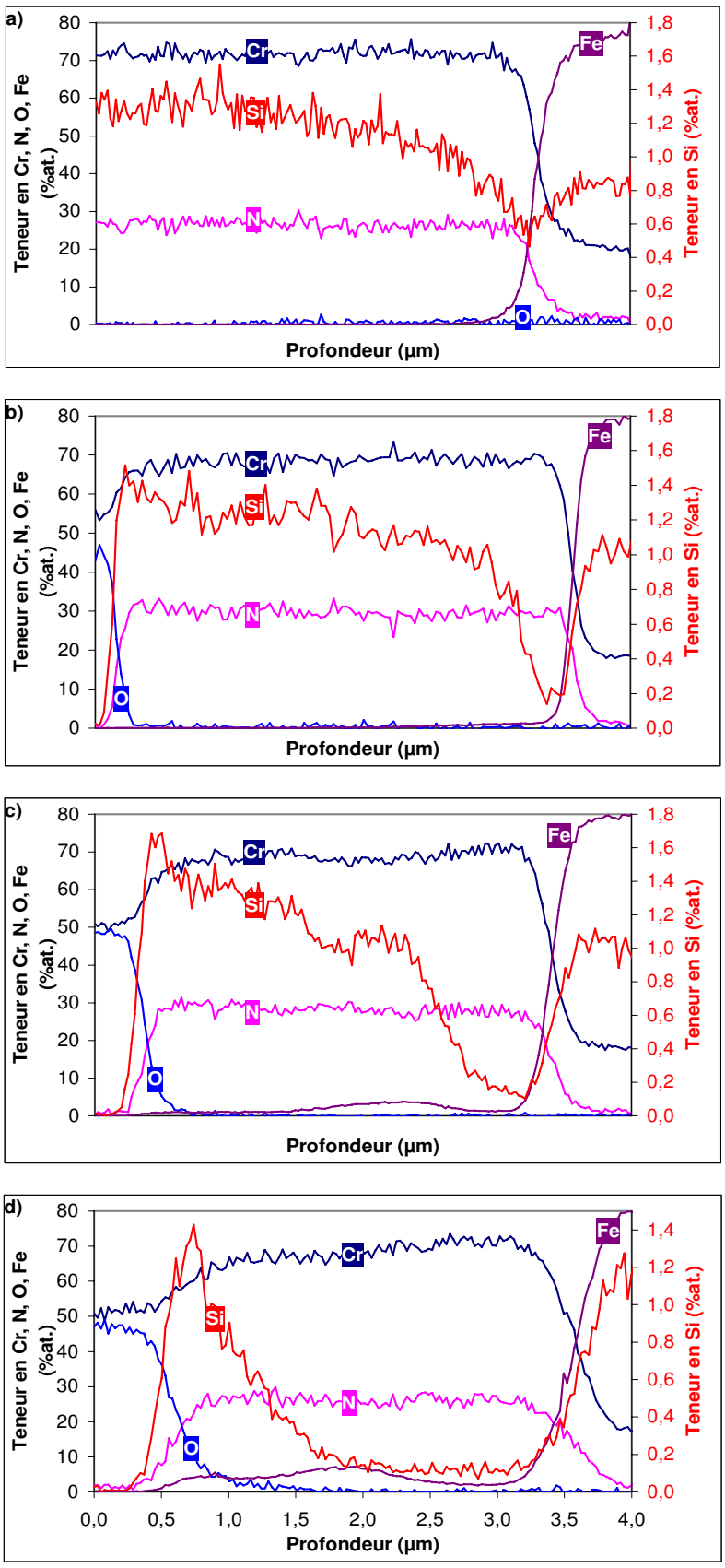


Figure 43 Profils d'analyse SNMS d'un revêtement Cr_2N/SiN_x contenant 2,8%at. Si a) brut d'élaboration, b) recuit à 700°C, c) recuit à 800°C, d) recuit à 900°C pendant 1h sous air

Les profils SNMS réalisés en fonction de la température de recuit sur des couches de Cr_2N (Figure 42) et de Cr_2N-Si titrant 2,8 %at. Si (Figure 43) confortent les analyses structurales qui indiquent que la structure Cr_2N est conservée jusqu'à des températures de recuit de 900°C. Comme pour les revêtements à base de CrN, la présence de silicium au sein des couches permet de limiter leur oxydation et favorise une interdiffusion du fer et du silicium, conduisant à un appauvrissement en silicium à l'interface dépôt-substrat.

En outre, l'examen des faciès de rupture des revêtements de CrN et de Cr_2N exempts ou non de silicium (Figure 44et Figure 45) confirme l'effet bénéfique d'une structure CrN et de la présence de silicium sur la cinétique d'oxydation des couches. Toutefois, comme nous l'avons mentionné préalablement, la présence de silicium au sein des couches brutes d'élaboration conduit à la formation, après recuit, de pores issus de l'interdiffusion du silicium et du fer. Si ce phénomène est visible dès 800°C pour la couche CrN-Si, le fait qu'il ne soit détectable clairement qu'à partir de 900°C pour la couche Cr_2N-Si provient probablement d'une plus faible teneur initiale en silicium (2,7 %at. pour Cr_2N-Sicontre 6 %at. pour CrN-Si).

2. Oxydation

Les revêtements à base de nitrure de chrome sont réputés pour leur bonne résistance à l'oxydation à chaud [16][27][28]. Pour l'ensemble des revêtements réalisés dans le cadre de ce travail, le seul oxyde détecté est l'oxyde de chrome Cr_2O_3. Aucune autre variété n'est observable, pas plus que la présence de silice cristallisée n'a pu être mise en évidence quelle que soit la température de recuit.

Selon plusieurs auteurs [18][20][26][29], dans une structure nanocomposite nitrure de métal de transition-nitrure de silicium, le nitrure de silicium (théoriquement Si_3N_4) encapsule les nanocristallites du nitrure de métal de transition, CrN dans le cas qui nous intéresse. L'oxydation du nitrure de silicium conduit à la formation de silice, passive, qui joue un rôle de barrière de diffusion de l'oxygène. En outre, l'oxyde de chrome est également connu pour jouer ce rôle de barrière de diffusion de l'oxygène [18][26][28].

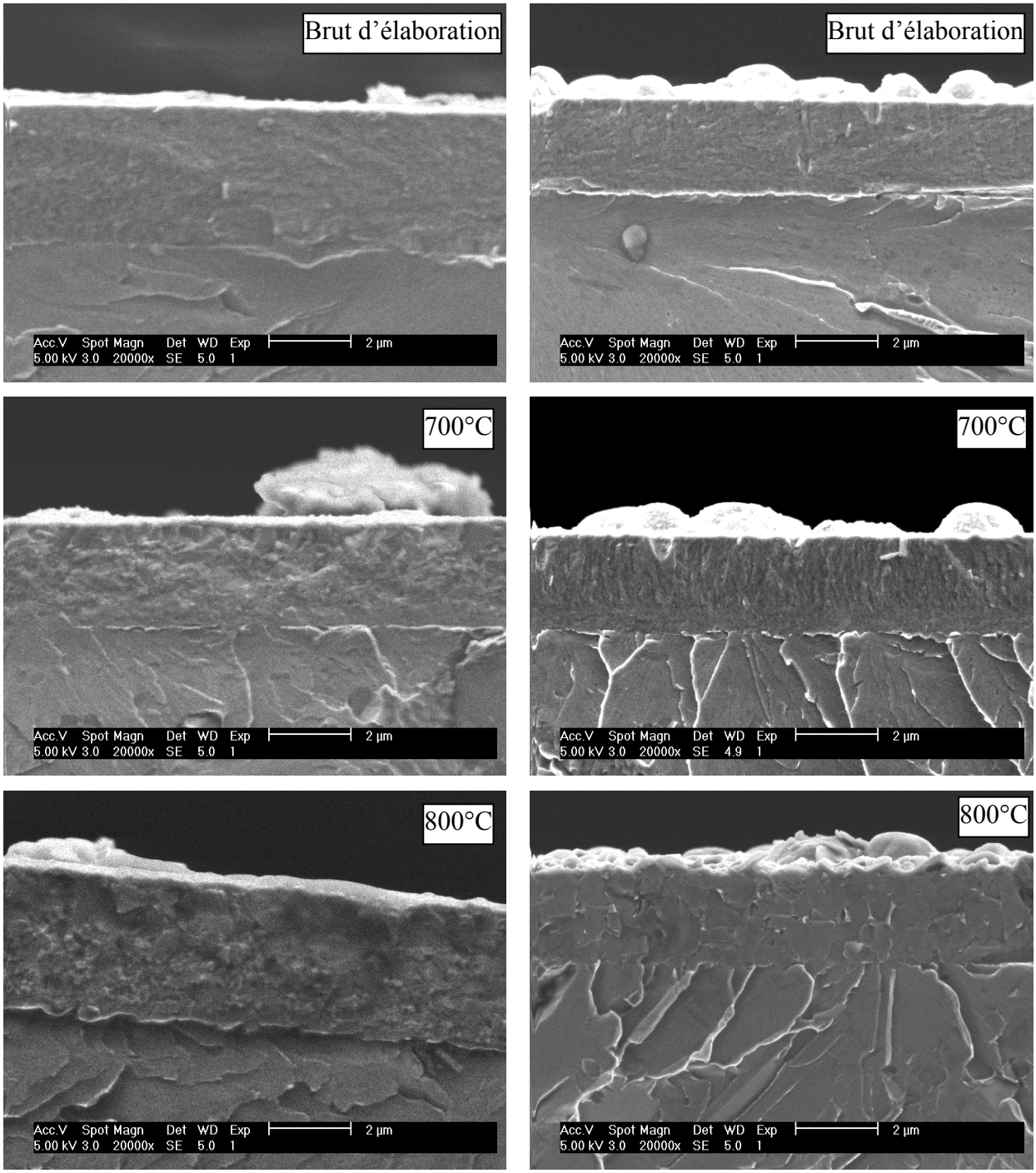


Figure 44 Fractographies de couches de CrN (gauche) et de Cr-Si-N titrant 6%at. Si (droite), bruts d'élaboration et recuits à 700°C et à 800°C.

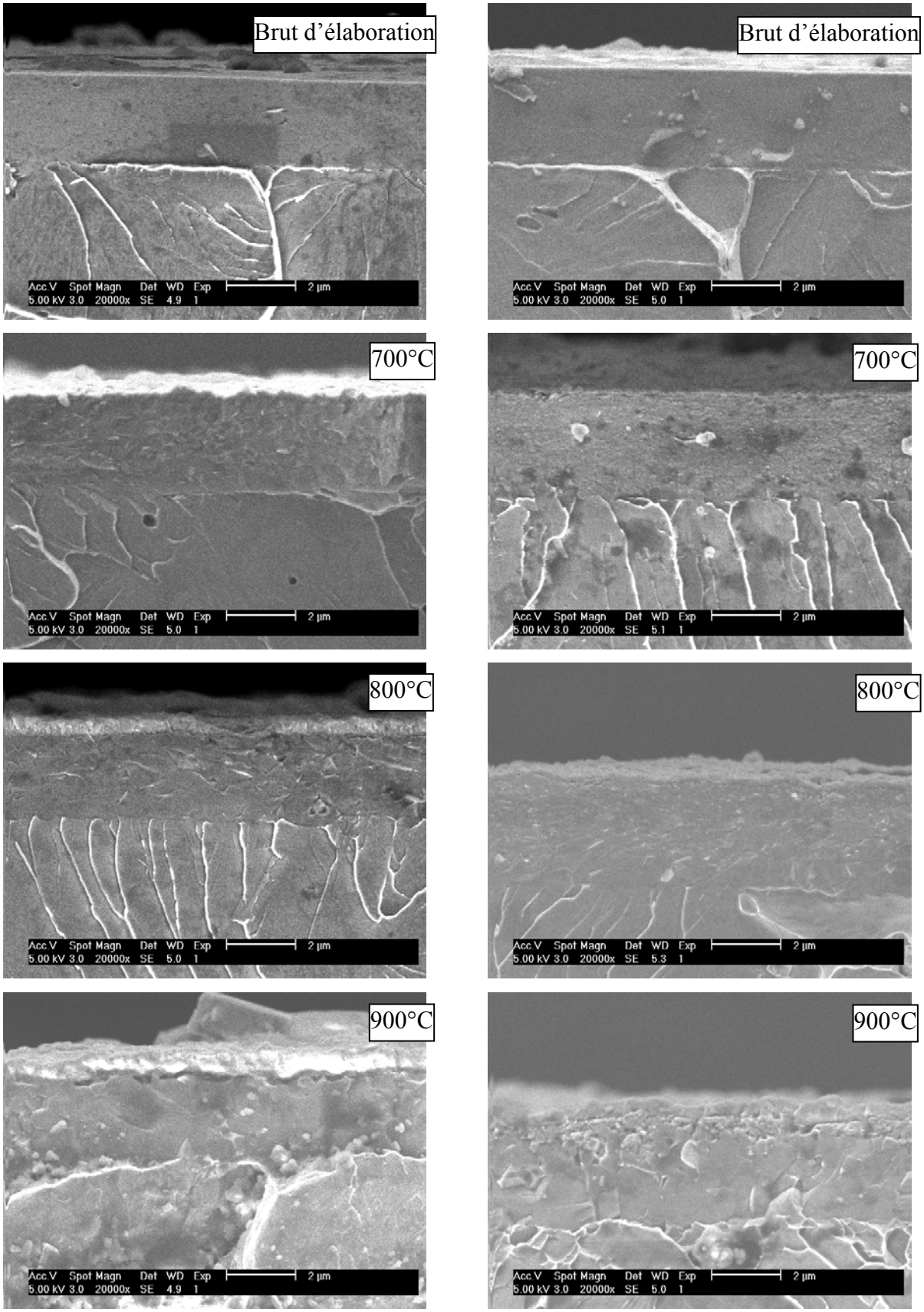


Figure 45 Fractographies de revêtements de Cr_2N (gauche) et de Cr_2N-Si titrant 2,7 %at. Si (droite)

Dans l'hypothèse d'une structure nanocomposite, l'oxydation du revêtement Cr-Si-N (CrN encapsulé par SiN_x) se ferait selon les étapes suivantes :

- Oxydation de SiN_x pour former SiO_2. La vitesse d'oxydation est faible du fait des propriétés de SiO_2 comme barrière de diffusion de l'oxygène.
- Oxydation de CrN dès que la couche SiN_y est entièrement oxydée et autorise l'oxygène à atteindre le CrN. Selon P.H. Mayrhofer et al. [26], la cinétique d'oxydation du CrN suit une loi parabolique à cause de couches passives de Cr_2O_3.
- Il est également possible d'observer un éclatement de la matrice de silice due à l'augmentation de volume du Cr_2O_3 par rapport au CrN (masses volumiques de Cr_2O_3 = 5,2 $g.cm^{-3}$, de CrN = 6,1 $g.cm^{-3}$ et de Cr_2N = 6,5 $g.cm^{-3}$). Ceci atténuerait le rôle de barrière de diffusion de SiO_2, accélérant ainsi la cinétique globale d'oxydation de la couche.

Ce type de nanocomposite (MTN_y/SiN_x) s'oxyde donc selon une cinétique parabolique, contrôlée par la diffusion de l'oxygène [30][31]. Dans notre cas, les couches oxydées devraient être composées de deux principaux oxydes : Cr_2O_3 et SiO_2. D'après ce modèle, l'amélioration de la résistance à l'oxydation du CrN/SiN_x par rapport au CrN dépendrait de l'épaisseur de la couche SiN_x, c'est-à-dire de la teneur en silicium dans le revêtement.

Dans le revêtement de Cr_2N, l'épaisseur des couches oxydées augmente avec la température de recuit et atteint près de 1 µm après un recuit à 900°C. La phase Cr_2N est toujours présente à 900°C. Nous ne pouvons remarquer aucune apparition de CrN à cette température. P.H. Mayrhofer et al. [26] rapportent la transformation de Cr_2N en CrN lors de l'oxydation de Cr_2N. Ils attribuent cet effet à l'azote dégagé lors de l'oxydation des couches superficielles qui serait alors en excès au sein de la couche et réagirait avec Cr_2N. Néanmoins, un examen minutieux des diffractogrammes des rayons X présentés dans leur publication met clairement en évidence un excès d'azote dans les revêtements Cr_2N ($CrN_{0,65}$) bruts d'élaboration qui pourrait selon nous expliquer la présence de CrN après recuit à 700°C.

La Figure 46 qui représente l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la température de recuit de revêtements CrN et Cr_2N, exempts ou non de silicium, met clairement en évidence une moindre résistance à l'oxydation à chaud de la structure Cr_2N et

l'effet bénéfique de la présence de silicium quelle que soit la structure du revêtement. Par ailleurs, l'accélération de la cinétique d'oxydation du revêtement de CrN aux températures les plus élevées est à associer à sa déstabilisation en Cr_2N qui conduit ainsi à réduire sa résistance à l'oxydation à chaud. Quant au rôle du silicium, il demeure effectif tant que sa teneur reste suffisante.

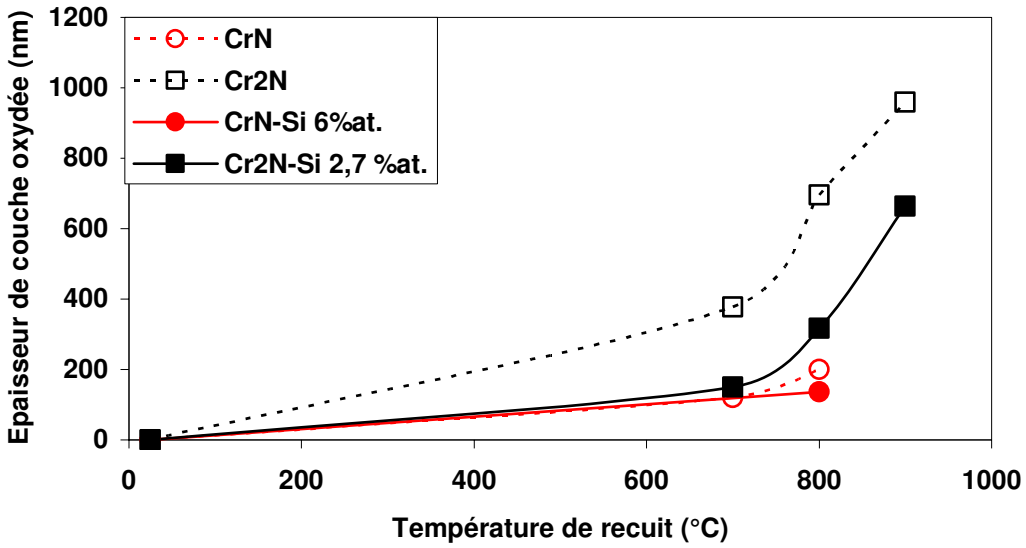


Figure 46 Epaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la température de recuit (erreur de mesure estimée à 20%) à l'air pendant 1h

Le problème de l'évolution de la teneur en silicium au sein des couches lors des recuits pose d'ailleurs quelques interrogations. Sa diffusion vers le substrat limite tout d'abord le maintien des propriétés structurales, mécaniques et de résistance à l'oxydation à chaud des couches, de CrN notamment. En outre, tous les profils SNMS indiquent que la couche d'oxyde est constituée du seul oxyde de chrome, identifié comme Cr_2O_3 d'après les analyses radiocristallographiques. La croissance de la couche de Cr_2O_3 serait alors effectuée en rejetant le silicium au niveau du front d'oxydation. Un tel comportement est peu compatible avec celui d'une structure nanocomposite et pourrait être lié au caractère interstitiel du silicium au sein des structures CrN et Cr_2N.

Certains auteurs rapportent également la formation de SiO volatile dès 700°C selon le schéma $2Si(s) + O_2 \rightarrow 2SiO(g)$ ou $SiO_2(s) + Si(s) \rightarrow 2SiO(g)$ [32] lors de l'oxydation du silicium en présence d'une atmosphère pauvre en oxygène (10^{-3} Pa). Si un tel mécanisme pouvait expliquer partiellement l'absence de silicium au sein des couches oxydées, il ne

semble pas être applicable à notre cas. En effet, la désaturation en silicium de la couche oxydée intervient dès les plus basses températures et l'ensemble des recuits ont été réalisés à l'air, soit en présence d'une atmosphère riche en oxygène. En outre, l'accumulation de silicium au niveau du front d'oxydation est nette et ne correspond pas au mécanisme proposé par Stardub et al. [32].

IV. Conclusions

Le procédé d'arc cathodique sous basse pression en condition réactive permet la synthèse des deux nitrures du système Cr-N avec, toutefois, une meilleure reproductibilité pour les revêtements de type CrN. L'enrichissement en silicium des différentes couches est assuré par une source annexe de silicium de type magnétron. Du fait d'une pression de dépôt inférieure pour la synthèse du nitrure Cr_2N, l'enrichissement en silicium est favorisé du fait de sa moindre diffusion par l'atmosphère réactive. En outre, il est tributaire de la tension de polarisation des revêtements qui conduit à sa pulvérisation préférentielle de la couche en construction.

Quelle que soit la nature du nitrure synthétisé, CrN ou Cr_2N, l'enrichissement en silicium des couches conduit à une augmentation du paramètre de maille qui peut être interprétée comme sa substitution aux atomes d'azote interstitiels. Ce comportement, en contradiction avec la littérature qui stipule que le silicium se substituerait au chrome, pourrait être relié à l'état de contrainte fortement compressif des couches, aux alentours de -3,4 GPa quelle que soit la nature du nitrure et sa teneur en silicium. Nonobstant, l'enrichissement en silicium conduit systématiquement à l'affinement de la microstructure des revêtements qui tendent à devenir amorphes, et ce d'autant plus facilement que la tension de polarisation appliquée aux substrats est faible.

L'enrichissement en silicium des couches à base de CrN conduit à un maximum de dureté de 50-60 GPa pour des teneurs de l'ordre de 6-8 %at. Si qui pourrait correspondre à un effet « nanocomposite ». Nonobstant, le niveau de dureté semble également lié à l'état de contrainte des films, favorisé par le caractère fortement énergétique du procédé d'arc cathodique sous basse pression. Par rapport aux données de la littérature, les revêtements de CrN réalisés dans le cadre de cette étude présentent un niveau de dureté élevé croissant

lorsque la polarisation des substrats augmente. De même, une plus forte polarisation des couches conduit à une dureté plus élevée du revêtement CrN-Si le plus dur qui contient également davantage de silicium.

Quant aux revêtements à base de Cr_2N, l'ajout de silicium entraîne une légère décroissance, sensiblement linéaire, de la dureté.

Le recuit de revêtements à base de CrN entraîne une diminution importante de la dureté qui peut être clairement reliée à la déstabilisation du nitrure CrN en nitrure Cr_2N. La présence de silicium au sein des couches retarde cette déstabilisation et maintient d'autant le niveau de dureté des couches les plus riches en silicium après un recuit à 700°C. Pour des températures de recuit supérieures, la déstabilisation de CrN est totale quelle que soit la teneur en silicium des couches et le niveau de dureté chute de 10 à 20 GPa.

Les revêtements à base de Cr_2N quant à eux voient leur dureté maintenue, voire accrue après un recuit à 700°C. Ceci provient de leur structure initialement amorphe qui, sous l'effet du recuit, conduit à une microstructure nanocristallisée. Des recuits à des températures supérieures conduisent néanmoins à une diminution de la dureté. En tout état de cause, la structure Cr_2N est maintenue jusqu'à des températures de 900°C.

Le comportement mécanique des revêtements est tributaire de leur stabilité structurale, favorisée par la présence de silicium, mais l'examen de profils de concentrations met clairement en évidence l'influence néfaste du silicium quant à leur intégrité chimique. Alors que les revêtements exempts de silicium demeurent constitués, à l'exception de leur surface oxydée, de chrome et d'azote après recuit, la présence de silicium dans les couches brutes d'élaboration conduit à une interdiffusion du silicium et du fer qui entraîne également la formation de pores au sein des couches, pouvant également contribuer à la dégradation de leurs propriétés mécaniques.

Enfin, l'examen de profils de concentrations et des fractographies des couches ayant subi un recuit, confronté aux observations structurales obtenues par radiocristallographie, indique que la résistance à l'oxydation à chaud du nitrure CrN est supérieure à celle de Cr_2N et que la présence de silicium améliore encore la performance des couches.

Il n'existe aucun doute quant aux revêtements à base de Cr_2N qui ne répondent clairement pas aux critères des systèmes nanocomposites. Pour les revêtements à base de CrN enrichi en silicium, l'influence du niveau de contraintes compressives joue assurément un rôle dans leur niveau de dureté élevée. Si, de plus, l'évolution des paramètres de maille ainsi que la faible stabilité structurale et chimique de ces revêtements laissent planer un doute sur leur caractère nanocomposite, des éléments viennent néanmoins renforcer notre hypothèse de départ. L'évolution significative et caractéristique de la dureté des couches qui atteignent environ 50-60 GPa pour une teneur de 6-8 %at. Si ainsi que la présence résiduelle de silicium au sein des couches oxydées. En outre, des travaux en cours menés en collaboration avec l'INSA de Lyon tendent à montrer que l'énergie d'activation de l'oxydation en température des couches CrN-Si est considérablement accrue par rapport à celle d'un simple revêtement de CrN et se rapproche de celle du nitrure de silicium, ce qui conforte l'idée que ces revêtements comportent une phase SiN_x et seraient donc nanocomposites.

Références bibliographiques – Chapitre 3

[1] Wei (G.), Rar (A.) and Barnard (J.A.). *Composition, structure, and nanomechanical properties of DC-sputtered CrN_x ($0 \leq x \leq 1$) thin films*. Thin Solid Films, vol. 398-399, p. 460-464, (2001).

[2] Odén (M.), Ericsson (C.), Hakansson (G.) and Ljungcrantz (H.). *Microstructure and mechanical behaviour of arc-evaporated Cr-N coating*. Surface and Coatings Technology, vol. 114, p. 39-51, (1999).

[3] Park (J.H.), Chung (W.S.), Cho (Y.R.) and Kim (K.H.). *Synthesis and mechanical properties of Cr-Si-N coatings deposited by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques*. Surface and Coatings Technology, vol. 188-189, p. 425-430, (2004).

[4] Park (I.W.), Kang (D.S.), Moore (J.J.), Kwon (S.C.), Rha (J.J.) and Kim (K.H.). *Microstructures, mechanical properties, and tribological behaviours of Cr–Al–N, Cr–Si–N, and Cr–Al–Si–N coatings by a hybrid coating system*. Surface and Coatings Technology, vol. 201, p. 5223-5227, (2007).

[5] Lee (H.Y.), Jung (W.S.), Han (J.G.), Seo (S.M.), Kim (J.H.) and Bae (Y.H.). *The synthesis of CrSiN film deposited using magnetron sputtering system*. Surface and Coatings Technology, vol.200, p. 1026-1030, (2005).

[6] Sandu (C.S.), Sanjinés (R.), Benkahoul (M.), Medjani (F.) and Lévy (F.). *Formation of composite ternary nitride thin films by magnetron sputtering co-deposition*. Surface and Coatings Technology, vol. 201, p. 4083-4089, (2006).

[7] Martinez (E.), Sanjinés (R.), Karimi (A.), Esteve (J.) and Lévy (F.). *Mechanical properties of nanocomposite and multilayered Cr-Si-N sputtered thin films*. Surface and Coatings Technology, vol. 180-181, p. 570-574, (2004).

[8] Gutier (P.). *Pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive et propriétés mécaniques de revêtements duplex d'acier inoxydable enrichi en azote, carbone et oxygène.* Thèse de l'INPL, soutenue le 31 Mai 2000, Nancy

[9] Billard (A.) et Perry (F.). *Pulvérisation cathodique magnétron*. Technique de l'Ingénieur M1654

[10] Billard (A.) and Frantz (C.). *Attempted modelling of thickness and chemical heterogeneity in coatings prepared by dc reactive magnetron sputtering.* Surface and Coatings Technology, vol. 59 p. 41 (1993)

[11] Lapostolle (F.), Tran Huu Loi, Billard (A.) and Frantz (C.). *Enhanced deposition rate of DC reactively sputtered TiO_2 films by means of low-frequency modulation of the discharge current.* Surface and Coatings Technology, vol. 97, p. 574 (1997)

[12] Billard (A.). *Etude de la pulvérisation cathodique magnétron des aciers inoxydables austénitiques dans des plasmas réactifs Ar-CH_4, N_2 ou O_2. Caractérisation chimique et structurale des dépôts réalisés. Propriétés des revêtements enrichis en carbone*. Thèse de l'INPL, soutenue le 28 Février 1991.

[13] Lee (J.W.), Duh (J.G.) and Wang (J.H.). *Mechanical property evaluation of cathodic arc plasma-deposited CrN thin films on Fe-Mn-Al-C alloys*. Surface and Coatings Technology, vol. 168, p. 223-230, (2003).

[14] Kondo (A.), Oogami (T.), Sato (K.) and Tanaka (Y.). *Structure of cathodic arc ion plated CrN coatings for copper machining cutting tools*. Surface and Coating Technology, vol. 177-178, p.238-244, (2004).

[15] Jeon (J.H.), Jang (C.S.), Yoon (S.Y.), Shin (B.C.) and Kim (K.H.). *Effects of Si addition on the characteristic evolution and syntheses of nanocomposite Cr-Si-C-N coatings prepared by a hybrid coating system*. Surface and Coatings Technology, vol. 200, p. 1635-1639, (2005).

[16] Hones (P.), Sanjines (R.) and Lévy (F.). *Characterization of sputter-deposited chromium nitride thin films for hard coatings*. Surface and Coatings Technology, vol. 94-95, p. 398-402, (1997).

[17] Yamamoto (K.), Sato (T.) and Takeda (M.). *Structural analysis of $(Cr_{1-x}Si_x)N$ coatings and tribological property in water environment*. Surface and Coatings Technology, vol. 193, p. 167-172, (2005).

[18] Mayrhofer (P.H.), Tischler (G.) and Mitterer (C.). *Microstructure and mechanical/thermal properties of Cr-N coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering*. Surface and coatings technology vol. 142-144, p. 78-84, (2001).

[19] Mercs (D.), Bonasso (N.), Naamane (S.), Bordes (J.M.) and Coddet (C.). *Mechanical and tribological properties of Cr-N and Cr-Si-N coatings reactively sputter deposited*. Surface and Coatings Technology, vol. 200, p. 403-407, (2005).

[20] Mercs (D.), Bonasso-Allain (N.), Lamy (S.), Coddet (C.) and Demange (V.). *Synthèse de revêtements nanocomposites à base de Cr-Si-N : applications à des outillages de mise en forme*. Traitement thermique, vol. 371, p.19-22, (2006).

[21] Héau (C.), Fillit (R.Y.), Vaux (F.) and Pascaretti (F.). *Study of thermal stability of some hard nitride coatings deposited by reactive magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, vol. 120-121, p. 200-205, (1999).

[22] Martinez (E.), Sanjinés (R.), Banakh (O.) and Lévy (F.). Electrical, option and mechanical properties of sputtered CrNy and Cr1-xSixN1.02 thin films. Thin Solid Films vol. 447-448, p.332-336, (2004).

[23] Wei (G.), Rar (A.) and Barnard (J.A.). *Composition, structure and mechanical properties of DC- sputtered CrNx (0≤x≤1) thin films*. Thin Solid Films vol. 398-399, p. 460-464, (2001).

[24] Han (Z.H.), Tian (J.W.), Lai (Q.X.), Yu (X.J.) and Li (G.Y.). *Effect of N_2 partial pressure on the microhardness and mechanical properties of magnetron sputtered CrNx films*. Surface and Coatings Technology vol. 162, p. 189-193, (2003).

[25] Rezakhanlou (R.), von Stebut (J.). Mechanics of Coatings, Dowson (D.), Taylor (C.M.), Godet (M.) (Eds.) Tribology Series 17, Elsevier, Amsterdam, 1992, p. 183

[26] Mayrhofer (P.H.), Willmann (H.) and Mitterer (C.). *Oxidation kinetics of sputtered Cr-N hard coatings.* Surface and Coatings Technology, vol. 146-147, p. 222-228, (2001).

[27] Chen (H.Y.) and Lu (F.H.). *Oxidation behaviour of chromium nitride films*. Thin Solid Films, vol. 515, p. 2179-2184, (2006).

[28] Lu (H.F.) and Chen (H.Y.). *Phase changes of CrN films annealed at high temperature under controlled atmosphrere*. Thin Solid Films, vol. 398-399, p.368-373, (2001).

[29] Park (I.W.), Kang (D.S.), Moore (J.J.), Kwon (S.C.), Rah (J.J.) and Kim (K.H.). *Microstructures, mechanical properties, and tribological behaviors of Cr-Al-N, Cr-Si-N, and Cr-Al-Si-N coatings by a hybrid coatings system*. Surface and Coatings Technology, vol 201, p.5223-5227 (2007)

[30] Steyer (P.), Pilloud (D.), Pierson (J.F.), Millet (J.-P.), Charnay (M.), Stauder (B.) and Jacquot (P.). *Oxidation resistance improvement of arc-evaporated TiN hard coatings by silicon addition*. Surface and Coatings Technology, vol.201, p. 4158-4162, (2006).

[31] Cavaleiro (A.) et Louro (C.). *Thermal behaviour of hard nanocomposite coatings within the W-Si-N system in oxidant and protective atmospheres*. Surface and Coatings Technology, vol 201, p.6154-6160 (2007)

[32] Starodub (D.), Gusev (E.P.), Garfunkel (E.) and Gunstafsson (T.). *Silicon oxide decomposition and desorption during the thermal oxidation of silicon*. Surface Review and Letters, vol. 6, p. 45-52, (1999).

[33] Koehler (J.S.). *Attempt to design a strong solid*. Physical review B, vol. 2 no. 2, p.547-551, (1970).

[34] Musil (J.) and Vlcek (J.). *Magnetron sputtering of films with controlled texture and grain size*. Materials Chemistry and Physics, vol. 54, p. 116-122, (1998).

[35] Musil (J.). *Hard and superhard nanocomposite coatings*. Surface and Coatings Technology, vol.125, p. 322-330, (2000).

[36] Chudoba (TH.). Measurement of hardness and Young's modulus by nanoindentation. Nanostructured Coating (edited by Cavaleiro (A.) and De Hosson (J.Th.M.)). Springer, New York, USA (2006).

[37] Documentation de cours de DEA 2002/2003, SIM: *Surfaces des solides: Aspect physico-chimiques réactionels et mécaniques; Cinétique et Mécanismes des réactions superficielles gaz/solide* (SP3 + ET2) par M. B. Weber.

Conclusions Générales

Ces dernières années ont vu des développements considérables dans la compréhension des mécanismes à l'origine du durcissement et du maintien en température des propriétés mécaniques de revêtements dédiés à des applications mécaniques et à leur synthèse par des techniques de dépôt sous vide, par dépôt physique (PVD) et chimique (CVD) notamment.

Le premier chapitre de ce travail est dédié à un état de l'art en matière de revêtements durs. Après une description des principales propriétés mécaniques de ces revêtements, nous avons présenté les différentes générations de revêtements durs et leur classification pour nous attarder sur le cas des revêtements nanocomposites et des concepts qui les régissent. Après avoir discuté les points d'accord et de divergence de la littérature concernant ces systèmes, composés de cristallites nanométriques dispersées au sein d'une matrice souvent amorphe, nous nous sommes attachés à rapporter les performances mécaniques des revêtements entrant dans cette catégorie de matériaux ainsi que quelques applications d'ores et déjà identifiées.

Dans le second chapitre, consacré aux matériels et méthodes, nous avons tout d'abord effectué un rappel sur les procédés d'évaporation par arc cathodique sous basse pression et de pulvérisation cathodique ainsi que sur leur comportement en condition réactive. Nous nous sommes ensuite attardés à la description détaillée du réacteur hybride couplant ces deux procédés, mis au point spécifiquement dans le cadre de cette étude. Cette description comporte également les protocoles adoptés pour la synthèse des couches. Nous avons enfin effectué un récapitulatif des différentes techniques de caractérisation mises en œuvre dans ce travail et nous sommes particulièrement focalisés sur le problème de la nano indentation instrumentée, technique indispensable pour la mesure de dureté des couches dures mais nécessitant un certain nombre de précautions pour l'obtention de données fiables. Enfin, nous avons rapporté les résultats d'une étude préliminaire dédiée à la comparaison des conditions de synthèse de revêtements à base de CrN et de TiN enrichis en silicium, ce dernier système correspondant au standard en matière de revêtements nanocomposites ultra durs. Cette étude comparative et de faisabilité a ainsi permis de montrer la possibilité de réaliser des revêtements ultra durs à partir du procédé hybride arc-magnétron mis en œuvre et a conforté l'idée de développement d'un système Cr-Si-N pour la réalisation de revêtements durs et présentant une résistance à l'oxydation accrue par rapport au standard Ti-Si-N.

Le troisième chapitre de ce manuscrit correspond au cœur de ce travail de thèse qui vise la synthèse de revêtements Cr-Si-N synthétisés par un procédé hybride arc magnétron. Dans ce procédé, le chrome est évaporé par arc sous basse pression et le silicium provient de la pulvérisation simultanée d'une cible équipée d'un magnétron, l'ensemble se déroulant au sein d'une atmosphère réactive argon-azote. L'étude de l'évaporation du chrome en présence d'une atmosphère réactive a permis de mettre en évidence la possibilité de synthétiser les deux nitrures du système Cr-N : Cr_2N et CrN. Du fait des conditions de synthèse, notamment la pression de dépôt variant d'un facteur d'environ 2 selon la nature du nitrure visé, l'enrichissement en silicium des couches Cr_2N est plus aisé que celui des couches CrN.

En dehors de l'affinement de la microstructure des couches avec l'augmentation de leur teneur en silicium, l'étude structurale des revêtements à base des deux nitrures du système Cr-N en fonction de leur teneur en silicium met clairement en évidence un mécanisme d'enrichissement en silicium en contradiction avec la littérature. Alors que plusieurs auteurs stipulent une diminution du paramètre de maille consécutif à une substitution du chrome par le silicium, l'enrichissement en silicium de nos propres revêtements entraîne une augmentation du paramètre de maille qui ne peut être expliquée que par une mise en insertion du silicium qui se substituerait ainsi à l'azote. Bien que l'origine de cette différence de comportement indubitable ne soit pas clairement identifiée, elle pourrait résulter du niveau de contraintes compressives somme toute élevé des revêtements élaborés par évaporation par arc cathodique sous basse pression.

Du point de vue de leurs propriétés mécaniques, les deux systèmes Cr-Si-N à base de CrN et à base de Cr_2N présentent un comportement différent. Le niveau de contrainte, de l'ordre de 3 GPa pour toutes les couches polarisées à -100V, ne semble tributaire que de la tension de polarisation des substrats. Néanmoins, tandis que la dureté des couches à base de Cr_2N décroît de façon perceptible avec leur enrichissement en silicium, celle des revêtements à base de CrN présente une évolution en cloche caractéristique des systèmes nanocomposites, avec un maximum de dureté de 50-60 GPa pour des teneurs de 6-8 %at. Si. La dureté maximale et la teneur en silicium correspondant étant sensiblement accrue par une polarisation plus intense des substrats. Toutefois, il n'existe pas de relation claire entre les propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements. Les couches à base de CrN présentent une charge critique de fissuration d'environ 30 N qui reste stable avec

l'enrichissement en silicium jusqu'à environ 3-4 %at. Si puis diminue sensiblement au-delà. Quant aux revêtements à base de Cr_2N, leur charge critique de fissuration d'environ 25 N chute brutalement aux alentours de 13-15 GPa en présence d'une faible teneur en silicium et demeure stable pour de plus fortes teneurs.

Des recuits à l'air à différentes températures laissent apparaître les traits principaux suivants : les revêtements CrN et Cr_2N présentent une chute notable de dureté dès des recuits aux alentours de 700°C. Dans le cas des couches de CrN, cette chute de dureté est accentuée par un phénomène de déstabilisation en Cr_2N. Pour les deux systèmes, l'enrichissement en silicium améliore le maintien de la dureté après recuit. Les revêtements à base de Cr_2N les plus riches en silicium voient même leur dureté augmenter après recuit à 700°C et la chute de dureté n'est effective qu'après des recuits à 900°C. Pour les revêtements à base de CrN, la relation entre stabilité thermique de la structure et des propriétés mécaniques est clairement établie. Plus les revêtements sont riches en silicium, plus difficile est leur déstabilisation en Cr_2N et plus le maintien de la dureté est effectif après traitement thermique. Pour les deux nitrures, des profils de concentrations indiquent que la présence de silicium au sein des couches est à l'origine d'un phénomène d'interdiffusion. Le silicium migre vers le substrat tandis que les couches s'enrichissent en fer jusqu'à tes teneurs pouvant atteindre 10-15 %at. Fe. Ce phénomène, plus marqué pour les revêtements à base de CrN, également plus riches en silicium, pourraient également contribuer à l'adoucissement des propriétés mécaniques de ces couches après recuit.

Ces mêmes profils de concentrations montrent que la résistance à l'oxydation à chaud des revêtements de Cr_2N est très inférieure à celle des revêtements de CrN. L'enrichissement en silicium des deux types de couches conduit à une amélioration significative de leur résistance à l'oxydation à chaud qui demeure toujours supérieure pour les couches à base de CrN, même si une tendance à la dégradation est observée suite à leur déstabilisation en Cr_2N.

Enfin, si la faible stabilité chimique et structurale des couches à base de CrN laisse planer un doute sur leur caractère nanocomposite, l'évolution caractéristique de leur dureté avec leur teneur en silicium ainsi que le niveau de dureté élevé atteint et la présence résiduelle de silicium au sein des couches oxydées après recuit à haute température sont autant d'éléments qui nous laissent penser que ces revêtements sont effectivement nanocomposites. Cette assertion semble d'ailleurs confirmée par des travaux en cours menés en collaboration

avec l'INSA de Lyon, montrant que la présence de silicium accroît de façon significative l'énergie d'activation de l'oxydation des revêtements de CrN qui se rapproche de celle de Si_3N_4.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Abdou DJOUADI, Professeur, Institut des Matériaux de Nantes, Nantes

Monsieur Nicolas MARTIN, Maître de Conférences, ENSMM, LMS, Besançon

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur RACHPECH Vishnu

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Synthèse et caractérisations structurale, physicochimique et de résistance à l'oxydation à chaud de revêtements de nitrures de chrome enrichis en silicium obtenus par un procédé hybride arc-magnétron en condition réactive"

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Science et ingénierie des matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 30 août 2007
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE - NANCY

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55