UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

[M] 1998 RENEVIER, N.

ECOLE DES MINES DE NANCY

LABORATOIRE DE SCIENCE ET GENIE DES SURFACES (U.M.R. C.N.R.S 7570)

ETUDE D'UN REACTEUR DE NITRURATION A BASSE PRESSION ASSISTEE PAR UN PLASMA DE DECHARGE D'ARC. APPLICATION AU TRAITEMENT DE SURFACE DES ACIERS, DE L'ALUMINIUM ET DU TITANE

THESE

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

DOCTEUR I.N.P.L.

(Spécialité Science et Ingénierie des Matériaux)

par

Nathalie RENEVIER

Soutenue publiquement devant la commission d'examen le 9 janvier 1998.

Monsieur le Professeur	M. GANTOIS	Président
Monsieur	A. RICARD	Rapporteurs
Monsieur le Professeur	L. STALS	
Monsieur	T. CZERWIEC	Examinateurs
Monsieur	P. COLLIGNON	
Monsieur	H. MICHEL	
Monsieur	M. PEDDRAZINI	

1998

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy - Brabois

" Dieu sait que j'aime et vénère la Science, mais il faut bien le reconnaître, elle nous trompe plus souvent que l'instinct.

La science ne donne que des vérités pour ainsi dire provisoires, et la preuve c'est qu'elle fait toujours des progrès, c'est à dire qu'elle reconnaît comme fausses aujourd'hui les vérités d'hier, et qu'elle doit chercher pour demain des vérités plus sûres que celles d'aujourd'hui ...

L'instinct, au contraire, ne nous trompe jamais, à la condition, bien entendu, que nous sachions bien observer et interpréter ses manifestations."

Fernand Lagrange

Remerciements

Ce travail a été réalisé, avec la contribution du Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, au sein de la société Balzers Revêtements sous Vide, dans le cadre d'une subvention Cifre (A.N.R.T.).

_ Je remercie tout d'abord la société Balzers Revêtements sous Vide, et plus particulièrement Messieurs P. Collignon et N. Dingremont pour l'intérêt scientifique qu'ils ont manifesté tout au long de cette étude. Que Monsieur P. Collignon trouve l'expression de ma gratitude d'accepter d'être un de mes examinateurs.

_ Je tiens à remercier Monsieur Gantois, directeur du Laboratoire de Science et Génie des Surfaces d'accepter la présidence du jury de cette Thèse.

_ Je remercie vivement Monsieur L. Stals pour l'intérêt qu'il a porté à la réalisation de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude en acceptant d'être un des rapporteurs.

_ Que Monsieur Ricard, directeur de recherche au CNRS, soit remercié d'avoir accepté d'analyser ce travail en détail.

_ Monsieur H. Michel a assuré la direction de ma thèse. Je tiens à le remercier tout spécialement pour la confiance qu'il a su me témoigner.

_ Monsieur T. Czerwiec a assuré la codirection de ma thèse. Je tiens à le remercier tout spécialement pour ces précieux conseils, sa disponibilité et sa participation active à la réalisation de cette étude.

_ Je remercie tout particulièrement Monsieur Peddrazini d'avoir accepter de faire parti de ce jury. Qu'il sache que son aide lors de mon séjour au sein de la société Balzers A.G. m'a été grandement profitable.

_Que Monsieur E. Bergmann, Professeur à l'école des ingénieurs de Genève, soit remercié tout spécialement pour la qualité du sujet proposé et pour l'accueil qu'il a su me réserver au sein de la société Balzers A.G.

_ Que Madame M. C. Lehmann et Madame A. Gremault soient assurées de ma reconnaissance pour leur gentillesse et leur dévouement.

_ Je remercie également Mademoiselle S. Colinet et Madame M. Wyrwas pour leur assistance pratique.

_ C'est envers Messieurs J. P. Haeussler (Microsonde électronique de Castaings), C. Etienne (responsable du laboratoire de chimie), Redjamia (microscopie à transmission) que ma reconnaissance est la plus grande. Sans leur aide, leur dévouement, leur bonne humeur, cette étude n'aurait pu se faire dans de bonnes conditions.

_ Comment ne pas remercier Monsieur A. Billard de m'avoir enseigné les bases de la métallurgie (dislocations, diagrammes de phase, germination et croissance, ...). Qu'il sache que son expérience m'a été grandement utile en tout point.

_ Je tiens ici à décerner une médaille "militaire" à Monsieur J. F. Pierson pour avoir supporté aussi longtemps une nana dans son bureau (surtout les week-ends), qu'il en soit remercié.

_Mais n'oublions pas l'homme qui tourne et tourne, l'homme qui tue les pieuvres du niveau 4 sans utiliser le code d'accès, l'homme aux problèmes de voitures, J.M. Soro, la période de rédaction est difficile, le challenge est simple lequel des deux finira le premier .... Jmi a gagné.

_ Je remercie toute l'équipe de tribologie avec Monsieur J. Von Stebut à leur tête de m'avoir initié quelque peu à la mécanique des surfaces. Que Monsieur Von Stebut sache, si le hasard de la vie nous fait nous rencontrer à San Diego, que 3 dollars ne justifient pas tous les sacrifices du monde .....

_ En particulier, je souhaite exprimer ma reconnaissance envers toutes celles et ceux qui ont pris part directement ou indirectement à ce travail ; mes amis (Floriane, Christophe, Steeven, Stefan, Jochen, ...), mes collègues thésards du L.S.G.S. (Big Foot, Den's, JMI, Linda, Maude, Noelle, Patrick, Richard, ..).

_ Je tiens a remercier certains de mes collaborateurs extérieurs M. Wieland ETH (CH) pour l'aide qu'il m'a apporté sur l'aluminium, N. Randall CSEM (CH) pour les mesures en AFM et nanoindentation,

_ Je tiens a remercier l'ensemble du personnel de Balzers Sauheim (ALB, CH, EE, ER, FP, FR, ND, LN, PB, PH, SC, TJ, WD...) les personnels de production, de maintenance, du service commercial, ainsi que mes collaborateurs du centre de recherche. Je tiens également à associer les personnels de la SATT Pompey qui m'ont accueillis très chaleureusement.

_ Je n'oublie pas mes collègues de Balzers A.G. du centre de recherche qui ont supporté mon tempérament impulsif et directif (Etienne, Mauro (2), Bruno, Hans (2), Michael, Harald, Oli, Charly), des ateliers mécaniques qui ont du me réparer des pièces que je m'empressais de détruire aussitôt (Rene, Franz), du bureau de construction qui reprenaient mes schémas illisibles par le commun des mortels (A. Kunz) ainsi que les apprentis dont je garde un bon souvenir. Qu'ils sachent que j'ai passé un agréable séjour, et qu'ils m'ont énormément appris.

_ Excuses moi Nicholas de t'avoir autant fait souffrir (mail, téléphone, lettres), il t'en a fallu, Nicholas alias Mister Rock'n Roll on the Beach, de la patience, de la gentillesse pour calmer le fauve. Et tu as réussi a canaliser le trop plein d'énergie qui m'a permis d'écrire ce manuscrit me permettant peut être d'atteindre "la perfection" si chère à ton coeur. Merci Horny Doctor ...

_ Que mes soeurs Anne et Claire trouvent ici l'expression de mon attachement. Qu'elles me pardonnent mon manque d'attention durant ces trois dernières années.

_ Enfin, je dédie ce travail, ainsi que tout ce qui l'a précédé, eux qui m'ont donné le goût d'apprendre, et qui ont permis que je sois ici aujourd'hui.

à ma mère,
à mon père.

SOMMAIRE

Introduction générale 9

PARTIE A : DIAGNOSTICS 13

CHAPITRE I 15

Description de la décharge dans le réacteur BAI 730 N

I Généralités sur les procédés de nitruration basse pression 17
I - 1 Nitruration assistée par un plasma de décharge diode et par une post-décharge en écoulement 17
I - 2 Nitruration assistée par un plasma de décharge thermoionique triode à basse pression 19
I – 3 Nitruration par implantation ionique conventionnelle et par immersion dans un plasma 20
I – 4 Nitruration assistée par un plasma de décharge E.C.R. 21
II Rappels bibliographiques sur les décharges d'arc basse pression 23
II - 1 Exemples de décharges d'arcs basse pression 25
II - 1 - 1 Arcs assistés d'un filament thermoionique 25
II - 1 - 2 Arcs assistés d'une cathode creuse 26
II - 1 - 3 Arcs à cathode froide 27
II - 2 Quelques caractéristiques physiques des plasmas d'arc basse pression dans l'argon 28
III Dispositif expérimental 30
IV Etude préliminaire de la nitruration basse pression par décharge d'arc 34
V Préparation des échantillons et étapes du traitement 37
VI Conclusion 37
Références bibliographiques 38

CHAPITRE II 43

Etude des paramètres caractéristiques du plasma

I Rappels théoriques 45
II Dispositif expérimental 46
III Etude du plasma d'arc sous argon 47
III - 1 Etats excités de l'argon neutre (Ar I) 51
III - 1 - a Données physiques sur les états excités de l'argon neutre 51
III - 1 - b Mécanismes d'excitation des états excités radiatifs de l'argon neutre 52
III - 2 Etats excités de l'argon une fois ionisé (Ar II) 53
III - 2 - a Données physiques sur les états excités de l'argon une fois ionisé 53
III - 2 - b Mécanismes d'excitation des états excités radiatifs de l'argon une fois ionisé 54
III - 3 Influence des paramètres de la décharge d'arc 55
III - 3 - a Caractéristiques courant-tension et pression-tension de la décharge d'arc 55
III - 3 - b Evolution de l'intensité des raies d'argon neutre et d'argon ionisé avec le courant d'arc 57

III - 3 - c Influence des modes d'introduction du gaz sur les caractéristiques du plasma..... 59
III - 3 - d Influence du diamètre du diaphragme en sortie de chambre d'ionisation sur les paramètres caractéristiques du plasma..... 61
III - 3 - d Influence de la tension de polarisation des substrats..... 62
IV Etude du plasma d'arc dans les mélanges Argon - Azote 66
IV - 1 Etats excités de l'azote moléculaire..... 71
IV - 2 Etats excités de l'azote moléculaire ionisé 72
IV - 3 Etude des mécanismes de production d'azote atomique..... 72
IV - 4 Influence des paramètres de la décharge d'arc..... 75
IV - 4- a Caractéristiques courant-tension et pression-tension de la décharge d'arc à débit d'argon constant issu de la chambre d'ionisation..... 76
IV - 4 - b Evolution des raies d'argon neutre, d'argon ionisé et d'azote moléculaire ionisé avec le courant d'arc..... 77
IV - 4 - c Evolution de l'intensité des raies d'argon neutre, d'argon ionisé et d'azote moléculaire ionisé avec la pression partielle d'azote ajouté dans le réacteur..... 79
IV - 4 - d Influence de la polarisation des substrats..... 80
IV - 5 Corrélations avec les analyses effectuées sur le matériau 81
V Etude du plasma d'arc dans un mélange argon - hydrogène 83
V - 1 Les états excités de l'hydrogène atomique..... 83
V - 2 Influence du débit d'hydrogène sur les caractéristiques du plasma d'arc sous argon..... 84
VI Etude du plasma d'arc dans les mélanges argon - azote - hydrogène 87
VI - 1 Influence du débit d'hydrogène sur les caractéristiques du plasma d'arc sous Ar-N_2..... 87
VI - 2 Corrélations avec les analyses effectuées sur le matériau 89
VII Etude du plasma d'arc dans les mélanges argon - azote - méthane 92
VII - 1 Influence du débit de méthane sur les caractéristiques du plasma d'arc sous Ar-N_2..... 92
VII - 2 Corrélations avec les analyses effectuées sur le matériau 94
VIII Conclusion et perspectives 95
Références bibliographiques..... 97

PARTIE B : TRAITEMENT DU MATERIAU 101

CHAPITRE 3 103

Nitruration de l'acier inoxydable austénitique AISI 316L dans un plasma d'arc transféré à basse pression

I Rappels bibliographiques..... 105
II Résultats et discussions..... 108
II - 1 Influence du mode de décapage sur les traitements de nitruration..... 109
II - 2 Influence de la polarisation des échantillons sur les traitements de nitruration..... 111
II - 3 Influence de la température et du temps sur les traitements de nitruration..... 116
II - 3 - 1 Influence de la température et du temps sur les cinétiques de nitruration..... 116
II - 3 - 2 Influence de la température des substrats sur la morphologie des couches nitrurées..... 119

II - 3 - 3 Influence du temps de traitement sur la morphologie des couches nitrurées 120
III Conclusions et perspectives 124
Références bibliographiques 125

CHAPITRE 4 131

Nitruration de l'aluminium dans un plasma d'arc transféré à basse pression

I Rappels bibliographiques 130
I - 1 Rappels bibliographiques sur la nitruration de l'aluminium 130
I - 2 Diagramme de phase du système binaire aluminium azote 130
I - 3 Diagramme de phase du système binaire aluminium oxygène 132
I - 4 Diagramme de phase du système ternaire aluminium azote oxygène 132
I - 5 Propriétés physiques, chimiques et mécaniques 133
II - Résultats expérimentaux 133
II - 1 Le décapage de l'aluminium 134
II - 1 - 1 Influence de la composition du mélange gazeux sur le décapage (BAK640) 136
II - 1 - 2 Influence de la composition du mélange gazeux sur le décapage (BAK640) 137
II - 1 - 3 Influence de la tension de polarisation des substrats sur le décapage 138
II - 1 - 4 Influence du temps sur le décapage 138
II - 1 - 5 Influence de la composition du mélange gazeux sur le décapage 139
II - 1 - 6 Conclusion sur le procédé de décapage 140
II - 2 La nitruration 141
II - 2 - 1 Influence du temps sur le traitement de nitruration 142
II - 2 - 2 Influence du température sur le traitement de nitruration 143
II - 2 - 3 Influence de la tension de polarisation des substrats sur le traitement de nitruration 144
II - 2 - 5 Conclusion sur le procédé de nitruration 146
III Etude structurale, morphologique et du comportement à l'endommagement d'un échantillon d'aluminium nitruré dans les conditions optimales de traitement 148
III - 1 Etude structurale et morphologique d'un échantillon en aluminium nitruré dans les conditions optimales de traitement 148
III - 1 - 1 Etude structurale 148
III – 1 – 2 Etude morphologique 150
III - 2 Etude de l'endommagement 152
III - 2 - 1 Etude de l'endommagement en indentation statique Vickers 152
III – 2 – 2 Test de rayure 153
III – 2 – 3 Frottement et usure en pion-disque 154
IV Conclusions et perspectives 156
Références bibliographiques 157

Conclusion générale 159

ANNEXES 165

Annexe 1 : Généralités sur les décharges..... 167

Annexe 2 : Optimisation du plasma et recherche de l'homogénéité thermique du réacteur de nitruration..... 171

Annexe 4 : Procédures de nitruration de l'aluminium 99,99%..... 183

Annexe 3 : Nitruration du titane α dans un plasma d'arc transféré à basse pression..... 189

Annexe 5 : Contribution de la microscopie électronique à transmission a la caractérisation de l'acier AISI 316l nitruré..... 205

Annexe 6 : Publications réalisées pendant la thèse..... 211

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Au cours d'un travail de mise au point de revêtements PVD sur des substrats prénitrurés N. Dingremont a découvert [**1**], que les plasmas utilisés pour l'activation de la vapeur métallique dans les procédés Balzers du type ARIP " Activated Reactive Ion Plating " se prêtaient favorablement à la nitruration des aciers. Ces essais préliminaires avaient été conduits dans une installation de dépôt PVD équipée d'un générateur de plasma d'arc et d'un canon à électrons pour la création de la vapeur métallique. Dans cette installation, la décharge d'arc est créée entre la chambre d'ionisation et une électrode de cuivre polarisée positivement dans l'enceinte de traitement ; les substrats à nitrurer sont polarisés négativement et sont disposés dans un plan tangentiel au faisceau.
Pour faire face à la demande (certaines pièces exigent des traitements de courte durée pour limiter les déformations), N. Dingremont [**1**] a mis au point des procédures de nitruration pour différentes nuances d'aciers dans les machines du type BAI 640R.
Il existe un autre type d'installation de dépôt ARIP ("Activated Reactive Ion Plating"), qui utilise une configuration économiquement plus favorable, les machines du type BAI 830, dans lesquelles les pièces sont disposées sur la génératrice d'un cylindre, entourant le faisceau de plasma. Ces installations souffrent de l'inconvénient de fortes hétérogénéité de températures.

Devant les problèmes rencontrés lors de l'exploitation directe de toutes ces machines dédiées à l'origine à la synthèse P.V.D. de revêtements durs, la société BALZERS a pris la décision de développer un réacteur mieux adapté aux exigences de la nitruration à basse pression.
Pour parvenir à ce premier objectif, nous avons utilisé et transformé en réacteur de nitruration (BAI730 N) un prototype d'une installation CVD (BAI 730 D), qui avait servi à l'élaboration de revêtements de diamant.

Nous avons été amenés à déterminer les paramètres électriques et physiques optimaux du procédé en effectuant un bilan énergétique du réacteur (**Annexe 1**). Nous avons constaté que ce procédé ne nécessitait pas l'utilisation d'hydrogène additionnel dans la décharge, ni même de polarisation des substrats pour obtenir une grande réactivité de la phase gazeuse (**Chapitre I**). La nitruration des pièces s'effectue au potentiel flottant assurant ainsi une faible modification de l'état de surface tout en conservant une grande réactivité. La nitruration de substrats en acier XC10 a servi de support expérimental à ces travaux qui ont été validés par la suite sur du fer Armco [**2**]. Un cahier des charges destiné à la construction d'un nouveau réacteur industriel de nitruration BALITRID a été établi à partir des résultats acquis. Le traitement de nitruration des aciers inoxydables austénitiques (**Chapitre III**) ainsi que celui du titane (**Annexe 2**) et de l'aluminium (**Chapitre IV**) à basse température a également été abordé, se révélant très prometteur.

Une étude par Spectroscopie d'Emission Optique (SEO) a permis de caractériser les plasmas d'argon seul, et des mélanges argon-azote, argon-azote-hydrogène et argon-azote-méthane ; ceci afin d'optimiser le traitement de nitruration sur le prototype BAI730N (**Chapitre II**). Les résultats obtenus par SEO ont permis de confirmer les études précédentes effectuées sur le matériau [**2**]. Nous avons réalisé la conception, le montage mécanique et électrique du four industriel de nitruration BALITRID en nous appuyant sur les résultats obtenus sur le prototype BAI730N.

Références bibliographiques

[1] N. Dingremont
Analyse de la compatibilité des traitements de nitruration par voie ionique avec les dépôts par plaquage ionique : application à l'acier de construction 35NCD16 et à l'acier d'outillage pour le travail à chaud Z38CDV5.
Thèse INPL, octobre 1996

[2] N. Renevier, Premier rapport d'état d'avancement des travaux 1995, contrat Cifre numéro 118/94.

PARTIE A

DIAGNOSTICS

CHAPITRE I

Description de la décharge dans le réacteur BAI 730 N

CHAPITRE II

Etude des paramètres caractéristiques du plasma

CHAPITRE 1

DESCRIPTION DE LA DECHARGE DANS LE REACTEUR BAI 730 N

I Généralités sur les procédés de nitruration basse pression 17

I - 1 Nitruration assistée par un plasma de décharge diode et par une post-décharge en écoulement 17

I - 2 Nitruration assistée par un plasma de décharge thermoionique triode à basse pression 19

I – 3 Nitruration par implantation ionique conventionnelle et par immersion dans un plasma 20

I – 4 Nitruration assistée par un plasma de décharge E.C.R. 21

II Rappels bibliographiques sur les décharges d'arc basse pression 23

II - 1 Exemples de décharges d'arcs basse pression 25

II - 1 - 1 Arcs assistés d'un filament thermoionique 25

II - 1 - 2 Arcs assistés d'une cathode creuse 26

II - 1 - 3 Arcs à cathode froide 27

II - 2 Quelques caractéristiques physiques des plasmas d'arc basse pression dans l'argon 28

III Dispositif expérimental 30

IV Etude préliminaire de la nitruration basse pression par décharge d'arc 34

V Préparation des échantillons et étapes du traitement 37

VI Conclusion 37

Références bibliographiques 38

CHAPITRE I

DESCRIPTION DE LA DECHARGE DANS LE REACTEUR BAI 730 N

La nitruration est un traitement thermochimique permettant d'obtenir par un enrichissement superficiel en azote, un accroissement de la dureté superficielle et une amélioration de la tenue en usure, en frottement et en fatigue. Ce traitement peut être effectué soit dans des bains de sel fondus à base de cyanates alcalins, soit en phase gazeuse dans l'ammoniac **[I.1]**, ou encore dans des décharges luminescentes **[I.2-3]**. Ce dernier procédé sera plus particulièrement étudié lors de ce travail. Les traitements de nitruration assistée par une méthode plasma, à la différence de ceux réalisés en bain de sels ou en phase gazeuse, permettent d'assurer l'indépendance des deux paramètres importants qui sont la température de la phase gazeuse et l'activité de l'azote.

Dans la première partie de ce travail, nous passerons en revue les principales techniques permettant de créer des plasmas pour la nitruration des matériaux. Partant de la décharge diode, nous présenterons la décharge triode puis l'implantation ionique par immersion et les décharges micro-ondes à la fréquence cyclotronique électronique.

Avant de présenter le nouveau procédé de nitruration employé lors de cette étude (**paragraphe III**) nous rappellerons quelques principes concernant les décharges d'arc à basse pression (**paragraphe II**). Enfin, les essais préliminaires concernant la nitruration réalisée à basse pression dans une décharge d'arc générée par un filament thermoémisif seront présentés dan la première partie de ce chapitre.

I Généralités sur les procédés de nitruration basse pression

I - 1 Nitruration assistée par un plasma de décharge diode et par une post-décharge en écoulement

La nitruration assistée par un plasma de décharge luminescente de type diode est généralement pratiquée sous une pression de 1 à 10 hPa, alors que la tension appliquée aux substrats est de l'ordre de 0,3 à 1 KV. La **Figure I.1** montre un réacteur fonctionnant en mode diode. La pièce à nitrurer constitue la cathode d'une décharge luminescente (voir **Annexe 1**), l'anode étant constituée par la paroi du réacteur. La puissance du générateur et la pression totale doivent être choisies de façon à maintenir la décharge luminescente en régime anormal, pour obtenir un traitement uniforme.

Afin d'augmenter la réactivité de l'azote de nouveaux réacteurs ont été développés. Dans l'objectif de séparer les espèces ioniques de celles des neutres vis à vis du processus de nitruration assistée par plasma, des réacteurs fonctionnant en régime de post-décharge ont été mis au point. Le principe d'un tel procédé est le suivant (**Figure I.2**) :

Le plasma est créé à l'extérieur de l'enceinte de traitement, par une décharge diode D.C., R.F., ou une excitation micro-onde, dans un flux gazeux. Les espèces non chargées (atomes, molécules excitées métastables) sont entraînées par le flux gazeux jusqu'à l'enceinte réactionnelle, où sont placées les pièces à traiter. Les pièces sont portées à la température de nitruration par l'intermédiaire d'un chauffage annexe.

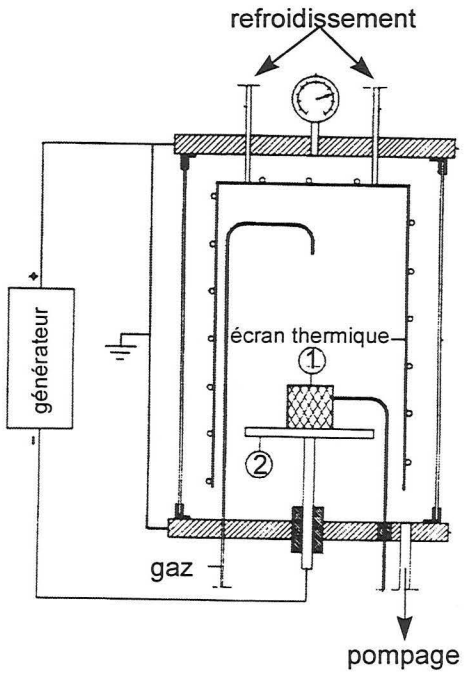


Figure I.1 : Schéma de principe d'un réacteur de nitruration assistée d'une décharge diode **[I.2]** (1) Substrat, (2) cathode.

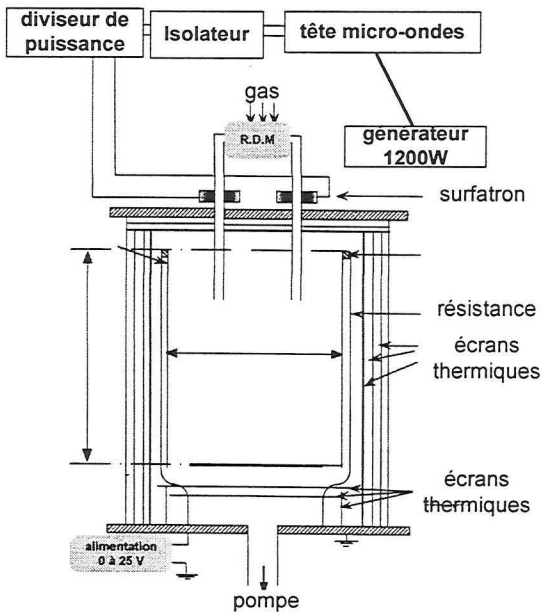


Figure I.2 : Schéma de principe d'un réacteur de nitruration en post-décharge micro-onde **[I.4]**.

I - 2 Nitruration assistée par un plasma de décharge thermoionique triode à basse pression

Ces dernières années ont vu le développement de nouveaux procédés de nitruration à basse pression issus des décharges diodes. Afin de réaliser un traitement de nitruration à basse pression (0,5 à 10 Pa), il est nécessaire d'augmenter le libre parcours moyen des électrons ou d'ajouter une source d'électrons supplémentaire. C'est pourquoi, des systèmes triodes ont été imaginés **[I.5]** (**Figure I.3**). Par rapport aux dispositifs diodes, le système de décharge triode en courant continu nécessite une électrode supplémentaire et un filament thermoémissif chauffé par effet joule pour produire des électrons. Le principal avantage de cette configuration consiste en une immersion totale des substrats dans un plasma dense. Une tension de polarisation éventuelle est alors fixée assurant ainsi un décapage plus ou moins fort des substrats ; il en résulte un meilleur contrôle de la nature et de l'énergie des espèces qui interagissent avec le substrat. De plus les tensions appliquées aux substrats sont plus faibles que celles nécessaires pour stabiliser une décharge diode, alors que les densités ioniques sont beaucoup plus élevées, ceci permet une augmentation du taux d'ionisation **[I.6]**.

Korkonen et al **[I.7-I.8]** ont montré, pour la première fois, qu'il était possible de réaliser des traitements de nitruration assistée par un plasma triode. Les travaux de Leyland et al. **[I.9-I.10]** sur l'acier rapide ASP 23 ont laissé entrevoir les excellentes performances sur les cinétiques de croissance des couches de cette technique de nitruration. On peut également citer les travaux de Meletis et al. sur les aciers inoxydables austénitiques **[I.11]**, sur l'aluminium **[I.12]** et le titane **[I.13]**, qui néanmoins sont actuellement controversés comme nous le verrons dans le **Chapitre III**.

Afin de limiter les dégâts induits par la polarisation, une configuration de décharge d'arc thermoionique peut être utilisée afin de constituer un procédé triode. Contrairement à la décharge luminescente, une forte intensité du courant (60-400 A) est appliquée, créant ainsi un plasma très dense ce qui rend l'utilisation d'un générateur de haute tension inutile **[I.14]**. Parmi les travaux récents réalisés dans ce domaine, on peut citer ceux de J. D'Haen et al **[I.15]** ou encore ceux de N. Dingremont et al **[I.16]**. Tous deux font état d'une grande réactivité et de cinétiques de croissance des couches supérieures à celles rencontrées dans les plasmas de décharge diode.

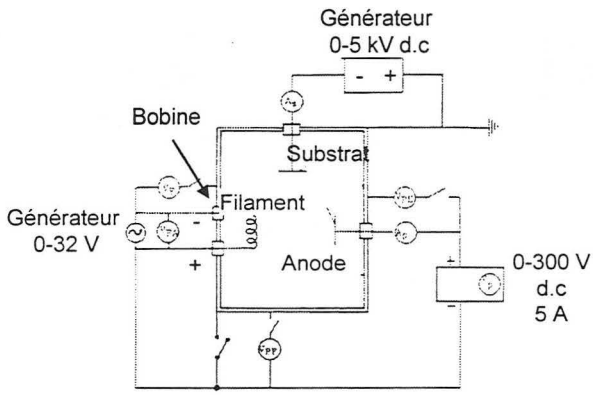


Figure I.3 : Schéma de principe d'un dispositif générant une décharge luminescente triode à basse pression **[I.6]**.

I - 3 Nitruration par implantation ionique conventionnelle et par immersion dans un plasma

La nitruration assistée d'un plasma de décharge diode et l'implantation d'azote sont deux procédés très différents. Le premier est un traitement thermochimique mettant en jeu la diffusion de l'azote à des températures de l'ordre de 400-900°C avec une assistance plasma (0,5-2 kV). Appliqué aux aciers, il conduit à la formation de couches de combinaison de 1-25 µm et de diffusion de quelques centaines de µm. L'implantation ionique quant à elle, entraîne une pénétration des ions accélérés sous haute tension (100 kV) sans aucune assistance thermique. Les profondeurs traitées ne font qu'environ 0,1 µm et les structures métallurgiques sont différentes de celles obtenues par nitruration ionique.

Le principe de fonctionnement d'un implanteur conventionnel est schématisé sur la **Figure I.4 [III.17]**. Les ions à implanter sont créés dans une chambre d'ionisation. Le faisceau d'ions est extrait de la source, focalisé puis accéléré à une énergie intermédiaire (10-40 eV), le faisceau passe ensuite dans l'entrefer d'un aimant qui assure un tri des ions suivant leur masse et permet ainsi de sélectionner l'espèce désirée qui subit l'accélération finale. L'accélération totale se situe entre 10 et 400 keV. Le faisceau balaye ensuite la surface du matériau à traiter soit électrostatiquement soit mécaniquement par déplacement du porte-substrat de manière à assurer un traitement uniforme.

Dans le cas de l'implantation d'ions N_2^+ sur les aciers inoxydables **[III.18]**, les densités de courant mises en œuvre sont typiquement de 1,5 mA cm^{-2}, pour des ions ayant une énergie comprise entre 10 et 80 keV, ou 5 mA cm^{-2} pour des ions ayant une énergie comprise entre 0,4 et 2 keV. Les pièces peuvent être refroidies, ce qui permet d'évacuer l'énergie thermique apportée par le faisceau. De part ses caractéristiques de procédé indépendant de la température, l'implantation présente certains avantages, comme la conservation des propriétés du substrat, le dépassement des limites de solubilité, l'épaisseur des couches ne dépendant pas des coefficients de diffusion, un état de surface faiblement modifié et une pression basse (10^{-4} Pa). Le principal inconvénient de cette technique est son caractère directif, le substrat doit être en vue du faisceau. De plus, les faibles épaisseurs traitées constituent également une limitation à cette technique.

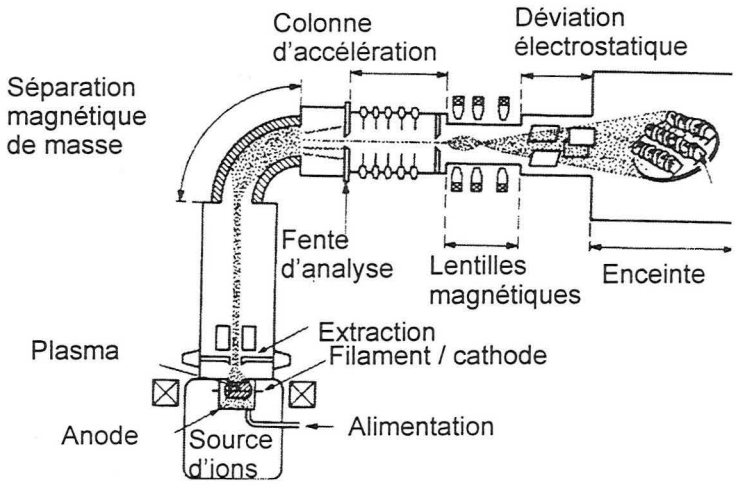


Figure I.4 : Schéma de principe d'un dispositif utilisé en implantation ionique **[I.17]**.

C'est pourquoi, un procédé issu de ce dernier a été imaginé, l'implantation d'ions par immersion dans un plasma (PI^3) où les substrats à nitrurer sont immergés dans un plasma crée en volume et sont polarisés à

l'aide d'une série de pulses de forte tension négative **[I.19-II.20]**. Le schéma de principe de ce procédé est représenté sur la **Figure I.5**. G.A. Collins et al **[I.19]** ont développé un procédé PI^3 permettant de nitrurer des substrats immergés dans un plasma très dense (n_e = 5 10^9 cm^{-3}) et où le substrat à nitrurer est polarisé indépendamment à l'aide de pulses négatifs de forte tension (-45 kV). La gaine qui se forme autours des substrats, permet d'obtenir un bombardement ionique uniforme des pièces à traiter. Les densités de courant sont typiquement de 10^{-4} mA cm^{-2} **[I.19]** et peuvent être ajustées pour obtenir des températures de traitement comprises entre 200 et 500°C (la fréquence de pulsation permet également de contrôler la température du substrat). L'implantation des ions s'accompagne alors d'une diffusion thermochimique et on peut ainsi parler de nitruration. Ces températures sont néanmoins inférieures à celles utilisées en nitruration assistée par une décharge diode.

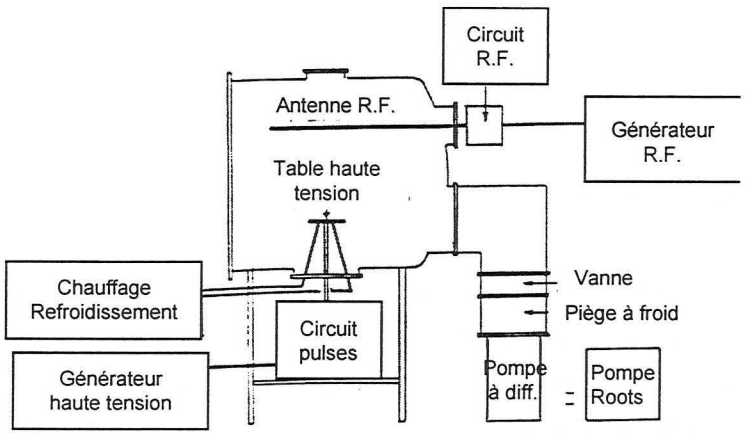


Figure I.5 : Schéma de principe d'un dispositif utilisé en implantation ionique par immersion **[I.19]**.

I - 4 Nitruration assistée par un plasma de décharge E.C.R.

La première source E.C.R. (Electron Cyclotron Resonance) a été utilisée par Geller et al. **[I.21]** afin de générer un faisceau d'ions à charges multiples. Les développements suivants ont vu la multiplication des sources E.C.R. caractérisées par des ions à charges multiples pour des applications en physique nucléaire **[I.22]** et des sources E.C.R. composées d'ions plus faiblement ionisés **[I.23]** pour la réalisation de dépôts ou de traitements thermochimiques. La **Figure I.6** montre le principe de fonctionnement d'une source ECR. Une onde de surface est produite au moyen d'un excitateur localisé, externe à la colonne de plasma et alimenté par un générateur fonctionnant dans le domaine des micro-ondes (f=2,45 GHz, n_c=7,4 10^{10} cm^3 dans le cas de la référence **[I.24]**, la fréquence de l'onde déterminant la dimension de la cavité résonnante et la densité de plasma critique). L'onde excitée se propage en utilisant comme seule structure de soutient une colonne de plasma et l'enceinte diélectrique qui l'entoure. Sous l'effet d'un champ magnétique statique B_0 (crée par des aimants permanents dans le cas **[I.24]**), les électrons qui possèdent une composante de vitesse perpendiculaire à ce champ adoptent un mouvement circulaire périodique autour des lignes de champ. Ce mouvement s'effectue à la fréquence cyclotronique ν_c ($\nu_C = \frac{\varpi_C}{2\pi} = \frac{e\,B_0}{2\pi\,m_e}$, où m_e est la masse de l'électron). Si le plasma est soumis à une onde de fréquence égale à ν_c et si le champ électrique de cette onde possède une composante perpendiculaire à B_0, alors les électrons voient un champ magnétique constant par lequel ils vont être accélérés de façon continue **[I.25]**. Le gain en énergie est limité par les collisions entre particules et avec les parois. Ce mécanisme

d'absorption résonnante d'énergie l'emporte sur l'absorption collisionnelle pour des pressions suffisamment faibles **[I.25]**. Il est possible de créer un plasma micro-onde à basse pression (10^{-4}-10^{-6} Pa). Malgré les progrès réalisés ces dernières années sur ce type de plasma, la zone ECR constitue une petite part du plasma total. Ce type de plasma n'a donc pas encore atteint ses limites **[I.26]**.

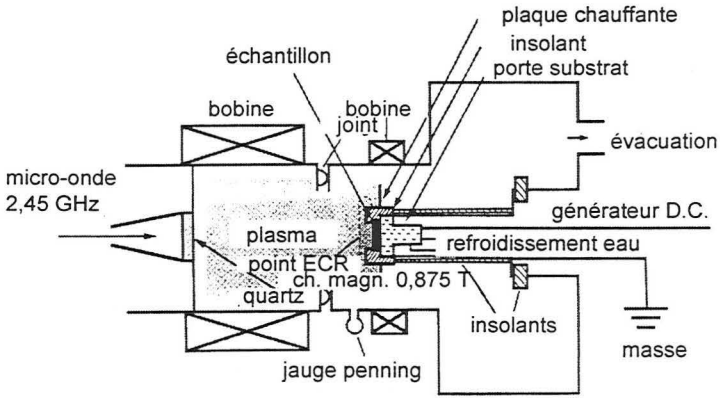


Figure I.6 : Schéma de principe d'un dispositif générant un plasma ECR **[I.24]**.

Très récemment, des procédés de nitruration basés sur des plasmas ECR générés dans l'azote ont été développés pour nitrurer des aciers **[I.27]**, de l'aluminium ou du zirconium **[I.28]** ou de l'alumine **[I.29]**. Ces procédés reposent sur le principe d'une séparation entre la zone de création du plasma ECR et la zone de traitement, seront désignés par la suite sous le terme de plasma E.C.R. transféré (**Figure I.7**). Lei et al. **[I.17]** ont développé un dispositif expérimental utilisant un plasma E.C.R. transféré qui permet de nitrurer les substrats en volume. Le principal avantage de cette configuration consiste en une immersion totale du substrat dans un plasma très dense (n_e compris entre 5 10^{11} et 1,5 10^{12} cm^{-3}) où le substrat à nitrurer est polarisé indépendamment à l'aide de pulses négatifs de moyenne tension de -3 à -0,4 kV. Il en résulte un meilleur contrôle de la nature et de l'énergie des espèces qui interagissent avec le substrat. Les pièces sont maintenues à une température comprise entre 150 et 550°C par l'intermédiaire d'un chauffage annexe, ce qui permet à l'azote de diffuser. Ce procédé n'est encore qu'un prototype de laboratoire, mais devrait connaître ces prochaines années un développement industriel.

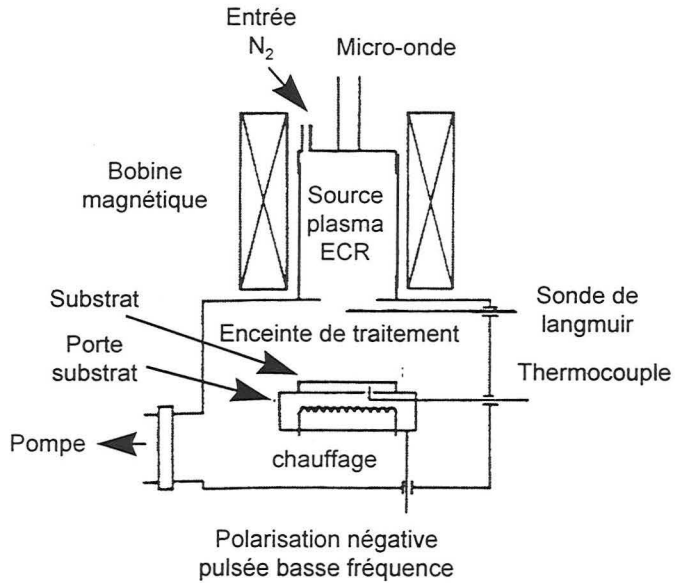


Figure I.7 : Schéma de principe d'un dispositif générant un plasma ECR transféré **[I.27]**.

II Rappels bibliographiques sur les décharges d'arc basse pression

Les décharges d'arcs présentent en général une faible chute de potentiel cathodique (un ordre de grandeur de 10 eV est obtenu à partir du potentiel d'excitation et d'ionisation des atomes mis en jeux). La distinction entre décharge d'arc et décharge luminescente résulte de mécanismes d'émission d'électrons par la cathode différents dans les deux cas. Dans les décharges d'arc, les cathodes émettent des électrons par effets thermoélectriques et / ou de champ **[I.30]**, alors que dans les décharges luminescentes l'émission électronique est de type secondaire. La décharge d'arc est caractérisée par de forts courants $I_{Arc} \sim 1\text{-}10^5$ A. Contrairement aux décharges luminescentes, la cathode d'un arc n'émet que sur une surface très réduite appelée spot ; la densité de courant y est très élevée, pouvant parfois dépasser $10^{13} A.m^{-2}$. Le spot se déplace à la surface de la cathode. Enfin, avec des électrodes en tungstène, on observe un déplacement lent de la tache cathodique autour d'une position moyenne. La nature du processus d'émission des électrons est étroitement liée au comportement du spot cathodique. D'une manière générale, on peut admettre que, si l'émission est de nature thermoélectronique, le spot tend à rester fixe ; si, au contraire, l'émission est due à l'effet de champ, le spot possède une grande mobilité.

Il existe de nombreuses variétés d'arc que l'on peut tenter de classer à partir de trois critères **[I.30-I.32]**.

_ processus cathodiques

_ milieu gazeux (gaz porteur ou vapeur issue de la cathode)

_ Etat du plasma dans la colonne positive

Ainsi, on distingue :

☞ **Les arcs à cathode chaude**

Dans ce type de décharge d'arc, l'émission d'électrons par la cathode est assurée par un chauffage externe ou interne à la décharge de cathodes en matériaux réfractaires qui se vaporisent difficilement. Ce type d'arc fonctionne généralement dans un gaz porteur à diverses gammes de pression. On peut également ranger la décharge d'arc à cathode creuse dans cette catégorie, qui sera traitée plus en détail dans le paragraphe suivant.

☞ **Les arcs à cathode froide**

Dans ce type d'arc, le courant se propage au travers de spots qui exécutent un mouvement permanent et aléatoire. La densité de courant très élevée à l'endroit où le spot se localise sur la cathode provoque l'évaporation du matériau cathodique. Ce type d'arc fonctionne sous vide dans les premiers instants puis dans la vapeur du matériau évaporé.

Dans le fonctionnement de l'arc électrique, l'anode ne joue pas un rôle aussi essentiel que celui de la cathode. Cependant, divers phénomènes peuvent se produire suivant les valeurs de la distance entre les électrodes et celles du courant d'arc (**Figure I.8**).

La **Figure I.9** montre la transition entre le régime d'arc diffus caractérisé par une faible densité de courant, une faible élévation de température et une érosion pratiquement nulle et le régime de spot anodique qui s'accompagne d'une vaporisation de l'anode.

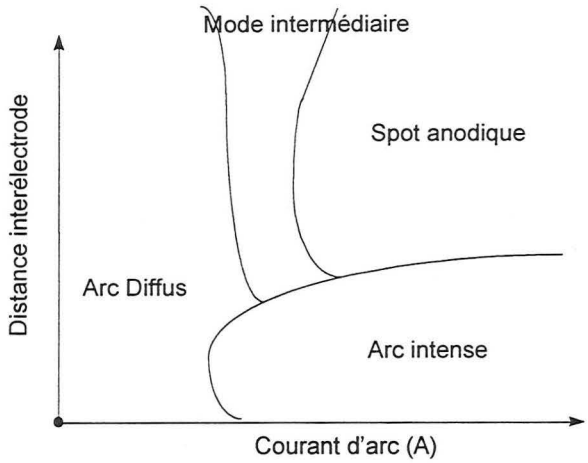


Figure I.8 : Les différents processus anodiques classés à partir de la distance interélectrode et du courant d'arc **[I.31]**.

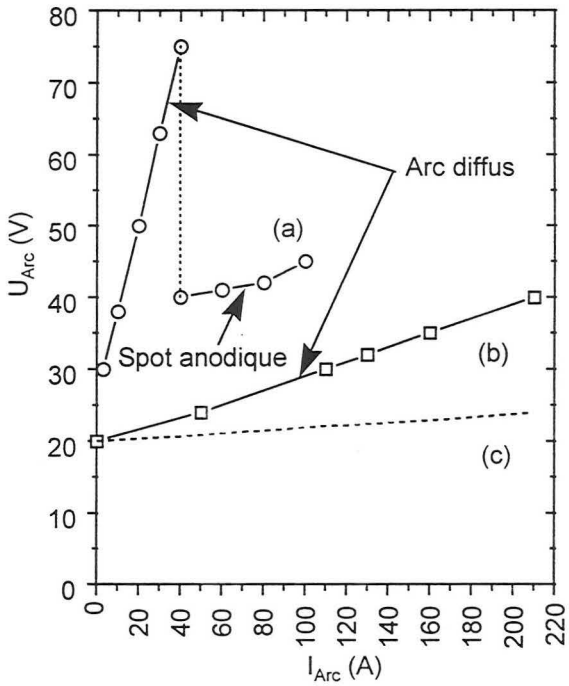


Figure I.9 : Caractéristiques courant-tension d'un arc avec des électrodes en cuivre dans le vide **[I.30]**.
Pour une distance interélectrode de 5 mm et un diamètre de l'anode égal à 12,5 mm (a) et 50 mm (b).
(c) mesure de la chute cathodique.
La tache anodique est formée uniquement dans la deuxième partie de (a).

Un spot anodique est susceptible d'être formé lorsque la densité de courant augmente. Pour les applications industrielles, les phénomènes anodiques les plus importants sont la pulvérisation et la vaporisation de métal qui conduisent à une érosion de celui-ci. La quantité de métal évaporée est une fonction croissante de la température, l'érosion de l'anode augmente avec la puissance injectée dans

l'arc. Ce phénomène est utilisé lors de la réalisation de dépôts physique en phase vapeur (PVD) par évaporation de métal.

II - 1 Exemples de décharges d'arcs basse pression

Nous allons présenter dans ce qui suit des procédés, essentiellement utilisés en PVD (Physique en Phase Vapeur), qui sont assez proches du notre du point de vue des paramètres expérimentaux.

II - 1 - 1 Arcs assistés d'un filament thermoionique

La cathode de ce type de décharge est constituée d'un filament (situé dans ou en dehors du réacteur de traitement, comme le montre la **Figure I.10**) chauffé à une température supérieure à 3000°C. La forte intensité d'arc résulte alors d'une émission thermoionique intense.

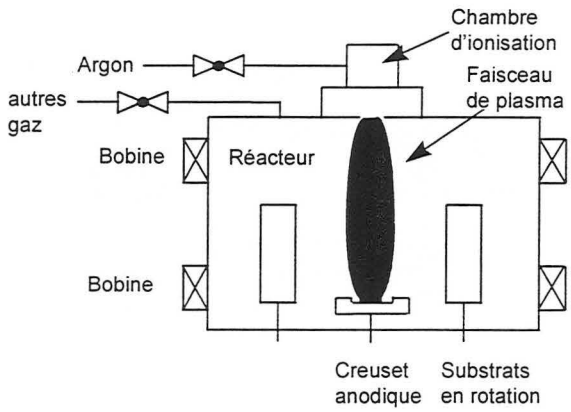


Figure I.10 : Installation à arc thermoionique commercialisée par Balzers **[I.33]**.

Le principe de fonctionnement d'une installation Balzers utilisée pour l'élaboration de dépôts PVD par évaporation est le suivant **[I.34-I.35]**. La cathode est constituée d'un filament chauffé par effet joule, situé dans une chambre d'ionisation séparée de l'enceinte de traitement, sous une pression relativement élevée d'argon (**Figure I.10**). Le plasma d'arc, confiné d'une part grâce à un diaphragme situé entre la chambre d'ionisation et l'enceinte de traitement et d'autre part grâce à un champs magnétique crée par deux bobines, est transféré dans l'enceinte vers différentes anodes. Une pression de 0,1 Pa est maintenue dans l'installation afin de minimiser les pertes en énergie des électrons susceptibles d'entrer en collision avec les atomes neutres entre la chambre d'ionisation et l'anode. Un champ magnétique extérieur est utilisé afin de confiner un faisceau de plasma sur un creuset anodique. Lorsque la densité de courant est suffisante, le métal constituant le creuset anodique est évaporé et la vapeur métallique peut venir se condenser sur les substrats polarisés négativement.

Dans les configurations usuelles de fonctionnement, la chambre d'ionisation est située sur la platine supérieure de l'installation **[I.35]**. Ce système peut également fonctionner dans une configuration asymétrique **[I.33, I.36]** (par exemple lorsque la chambre d'ionisation est disposée sur le côté de l'installation ou lorsque l'on n'utilise pas de champ magnétique).

II - 1 - 2 Arcs assistés d'une cathode creuse

Deux procédés à cathode creuse existent, ceux à cathode froide et ceux à cathode chaude. Les décharges assistées d'une cathode creuse froide fonctionnant à forte tension et faible courant ne permettent pas de générer une forte densité de vapeur métallique, au contraire des décharges générées par cathode creuse chaude. Comme pour les procédés par arcs thermoioniques, l'arc s'accroche sur l'anode.

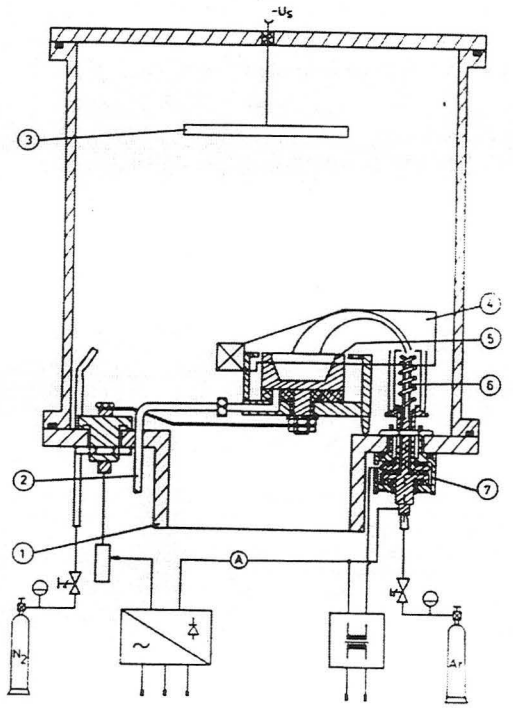


Figure I.11 : Installation à cathode creuse **[I.37]**.

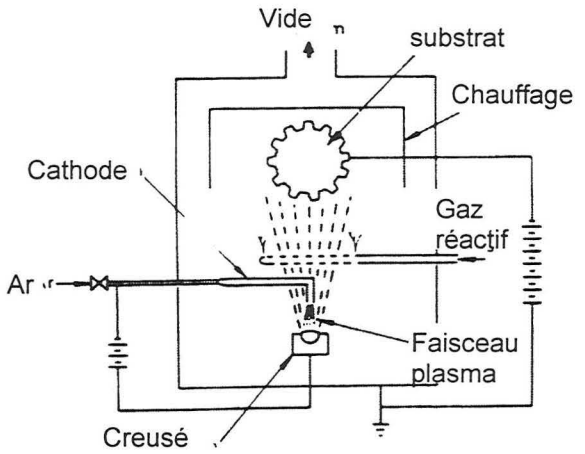


Figure I.12 : Installation à cathode creuse commercialisée par ULVAC **[I.39]**.

De plus, les décharges d'arc générées par une cathode creuse sont auto-entretenues, car la cathode creuse, une fois amorcée par une décharge R.F., est chauffée (également pulvérisée) par impact ionique **[I.37-I.38]** (**Figure I.11**). Le principe d'une installation commerciale à cathode creuse utilisée pour l'évaporation est schématisé sur la **Figure I.12 [I.39]**. On remarque qu'il n'y a pas de confinement ni de

guide dans ce procédé. L'argon est introduit à l'intérieur du tube cathodique, et une tubulure permet l'introduction du gaz réactif. Une tension continue est appliquée sur le porte-substrat.

II - 1 - 3 Arcs à cathode froide

Le fonctionnement d'un arc cathodique à basse pression est caractérisé par la présence d'un spot cathodique unique. Quand on augmente le courant appliqué à la cathode, une décomposition du spot cathodique se produit qui conduit à la formation de deux puis de plusieurs spots caractérisés par un comportement dynamique **[I.34]**. Ceux ci se séparent, s'éteignent et se réamorcent rapidement et aléatoirement sur la cathode. Pour les applications dans le domaine des revêtements, la cathode est refroidie par une circulation d'eau. Les arcs cathodiques discrets peuvent être classés en fonction de leur tension. Les décharges dont les caractéristiques font le plus défaut dans la littérature sont les arcs à forte tension. Les arcs cathodiques discrets sont utilisés en mode continu ou pulsé. Le mode pulsé présente l'avantage de limiter l'échauffement de la cathode et la possibilité de produire des ions d'une grande variété **[I.40, I.41]**. Ces arcs sont les plus répandus dans l'industrie, on peut citer le procédé Barco de Balzers, Blosch de B.C.I. et Multi-arc de Multi-arc **[I.34]** (**Figures I.13-I.14**).

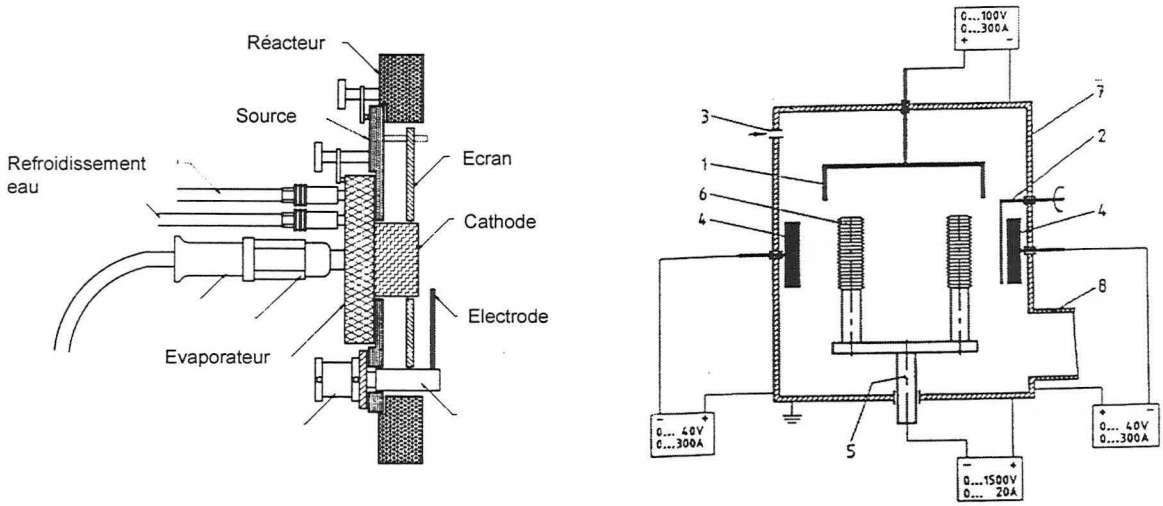


Figure I.13 : Installation à cathode froide commercialisée par Multi-Arc **[I.42-I.43]**.

II - 2 Quelques caractéristiques physiques des plasmas d'arc basse pression dans l'argon

Afin de mieux comprendre les processus physiques régissant notre procédé, nous avons collecté les quelques données de la littérature concernant le diagnostic des plasmas d'arc fonctionnant dans des conditions expérimentales proches de celles utilisées dans cette étude (tension et courant d'arc, pression totale et surtout mélange Ar-N_2 autant que possible). Ces résultats ont été obtenus par sonde électrostatique et sont reportés dans le **Tableau I.1**. Il convient de noter que l'exploitation de ces données s'appuie sur l'hypothèse d'une fonction de distribution en énergie des électrons (F.D.E.E.) maxwellienne. Dans ce cas, il est possible d'obtenir une température des électrons (T_e) ainsi qu'une densité électronique (n_e) grâce à cette hypothèse **[I.35-I.36, I.44-I.46]**. Cependant, des mesures de la dérivée seconde de la caractéristique de sonde permettent d'obtenir la forme de la F.D.E.E. et ainsi de vérifier la

validité de l'hypothèse maxwellienne. Lunk **[I.47]** a réalisé de telles mesures dans un arc avec une cathode creuse (150 A < Id < 400 A, 18 < Vd < 50 v, argon-vapeur de titane)et montré l'existence d'un faisceau d'électrons à la sortie de la cathode (70 cm). Dans ce cas, l'énergie moyenne du faisceau d'électrons est de 19 eV (proche de l'énergie d'ionisation de l'argon) et la population cette composante anisotrope en énergie peut être plus élevée que la population de la composante isotrope obtenue en considérant une F.D.E.E. maxwellienne.

Dans le **Tableau I.1**, on trouve deux machines Balzers dont la description est faite au **paragraphe II – 1 – 1** , un procédé basé sur une cathode creuse (**paragraphe II – 1 – 2**) et deux réacteurs de type arc cathodique sous vide (**Figure I.13** du **paragraphe II – 1 –3**). Les données concernant les paramètres électroniques (T_e et n_e) sont relativement homogènes et on constate que $2 < T_e < 8$ eV et $n_e \sim 10^{10}$ cm^{-3} (si on exclut les données sur n_e de la référence **[I.35]** qui semblent faibles).

Ainsi, les plasmas dans ces arcs sont relativement énergétiques, de par les valeurs de T_e, et ont un degré d'ionisation assez élevé (typiquement 0,1 %). On peut également noter que l'addition d'azote dans l'argon a tendance à diminuer T_e alors que l'addition d'hydrogène fait baisser la densité électronique. D'autre part, les variations de densité électronique ont une amplitude plus élevée que les variations de température électronique lorsque le courant de décharge d'arc est modifié **[I.35]**.

	Type d'arcs	BAI730 Champ magnétique de focalisation du faisceau **[I.35]**		BAI640 Chambre d'ionisation sur le côté **[I.36]**	Arc à cathode creuse **[I.46]**
Paramètres de l'arc	U_{Arc} (V)	50	75-84	40	32
	I_{Arc} (A)	80	140	150	170
	Pression (Pa) gaz	0,13 (Ar)		0,15 (Ar)	0,223 (Ar-10%N_2) + vapeur de Ti
Paramètres des sondes électrostatiques	Type de sonde	cylindrique		cylindrique	?
	$\phi_{diamètre}$ (mm) $L_{longueur}$ (mm)	0,5 16		0,5 10	?
	Distance entre la sonde et la cathode (mm)	300 Hors du faisceau $D_{radiale}$ =130		500 300 au dessus de cible, sonde // au faisceau	200 milieu du réacteur
Résultats obtenus par les sondes électrostatiques	$U_{flottant}$ (V)	30	40	?	?
	U_{plasma} (V)	?		15	20-26
	k T_e (eV)	4,3 - 6,7		3	3-4
	n_e (cm^{-3})	8-15 10^8	2 10^9	10^{11} taux d'ionisation. 0,1%	2-9 10^{10} $n_e=\alpha . W_{puiss}$

	Type d'arcs	Multi-arc avec évaporation de titane **[I.44]**	AEGD (Arc ehanced glow discharge **[I.45]**
Paramètres de l'arc	U_{Arc} (V)	?	50
	I_{Arc} (A)	75	90
	Pression (Pa)	0-4	0,1
	gaz	(N_2-Ti)	(Ar+vap. Métal.), Ar-H_2
Paramètres des sondes électrostatiques	Type de sonde	plane	cylindrique
	$\phi_{diamètre}$ (mm)	45	0,3
	$L_{longueur}$ (mm)		4
	Distance entre la sonde et la cathode (mm)	225 Face à la cathode Derrière une anode percée	120 (2 sources)
Résultats obtenus par les sondes électrostatiques	$U_{flottant}$ (V)	-2,4 à -2,2	?
	U_{plasma} (V)	6-22 $U_{plasma} \downarrow P_{N2} \uparrow$	50
	k T_e (eV)	2-8 ($kT_e \downarrow P_{H2} \uparrow$)	5-8 (faible variation entre Ar et Ar-H_2)
	n_e (cm^{-3})	$\approx 2\ 10^{10}$	$2 - 8\ 10^{10}$ n_e divisé par 4 entre Ar et Ar-H_2)

Tableau I.2 : Caractéristiques électroniques de quelques procédés d'arc basse pression relevées dans la littérature.

III Dispositif expérimental

Le réacteur de traitement de nitruration BAI730N, cylindrique de diamètre et de hauteur 730 mm, est présenté sur les **Figures I.14-I.16**. Le réacteur se compose d'une chambre d'ionisation (**1** sur la **Figure I.14**), qui est disposée au-dessus de la platine supérieure de l'enceinte. La chambre d'ionisation est constituée de deux filaments en tungstène, chauffés par effet joule, émettant des électrons, refroidis par un flux d'argon. Les parois de la chambre d'ionisation sont refroidies à l'eau. On notera que plus l'intensité du courant appliqué aux filaments est importante plus l'émission électronique est grande. Une décharge thermoionique est initiée à partir d'électrons suffisamment énergétiques pour ioniser les atomes du gaz porteur (argon). Une partie des ions créés au sein de la chambre d'ionisation se recombine avec les électrons, une gaine est ainsi créée au voisinage de la cathode. La chambre d'ionisation est reliée au réacteur de traitement par un diaphragme de diamètre variable selon le traitement préconisé (6 à 20 mm de diamètre). Sur la platine inférieure du réacteur sont montées une anode circulaire (**3** sur la **Figure I.14**) en acier inoxydable AISI 304 de diamètre 400 mm et une anode cylindrique (**4** sur la **Figure I.14**) également en acier inoxydable AISI 304 de diamètre 600 mm et de hauteur 450 mm, l'ensemble constituant une anode segmentée. L'anode segmentée est isolée du châssis du réacteur qui est maintenu à la masse (**Figure I.15**). Les filaments thermoémissifs sont placés au potentiel cathodique par rapport à ces anodes ce qui permet de générer une décharge d'arc dans le réacteur. Les intensités des courants d'arc sur les deux anodes peuvent être choisies de manière totalement indépendante, les filaments (**1** et **2** sur la **Figure I.15**) étant connectés respectivement à l'une des deux anodes, chaque arc électrique est initié indépendamment de l'autre. L'ignition de l'arc se produit pour une intensité du courant de 40 A et à une tension d'environ 16 V qui correspond à la tension d'extraction des électrons de la chambre d'ionisation. L'anode cylindrique permet l'obtention d'un plasma en volume. Néanmoins un arc résiduel subsiste, qui confère au plasma une grande réactivité, ce phénomène est expliqué en **Annexe 2**. Contrairement aux procédés PVD et CVD, aucun champs magnétique extérieur n'est appliqué, de telle sorte qu'il n'y a pas de direction privilégiée des ions argon en sortie de chambre d'ionisation.

L'installation est équipée d'un système de régulation et de contrôle des paramètres de décharge géré par un automate programmable (SEAL). Elle peut être utilisée en mode entièrement automatique ou en mode manuel. Un système d'acquisition permet d'enregistrer 11 points de mesures de température par l'intermédiaire de thermocouples disposés sur des éprouvettes.

La charge peut être disposée sur 3 étages de grilles portes-substrats (**2** sur la **Figure I.14**) dans une configuration dite "pleine" avec 50 kg de charge répartie de manière totalement asymétrique ou sur un plateau chauffant en laiton de diamètre 400 mm recouvert d'un dépôt de 15 µm de nickel chimique, ou encore sur une grille située à 200 mm de l'anode circulaire. Les trois configurations sont présentées sur les **Figures I.14-I.16**.

L'installation est équipée de deux groupes de pompages:

- Un groupe de pompage primaire à deux étages constitué d'une pompe ROOTS (WKP 2000) et d'une pompe à palettes (UNO 120 A) (**6** et **7** sur la **Figure I.16**). Il permet d'atteindre un vide de 0,1 Pa et assure un débit de 4 N l/min. à 100 Pa.
- Un groupe de pompage secondaire constitué par une pompe à diffusion d'huile, (DIF 320) (**5** sur la **Figure I.16**) qui est associée soit à une pompe ROOTS (**6** sur **Figure I.16**) qui permet de travailler

dans le domaine du Pascal avec fort débit de gaz, soit à une petite pompe primaire (DUO 050) (**7** sur **Figure I.16**) pour le travail à faible débit.

Le pompage primaire est relié au centre de la platine inférieure, alors que le pompage secondaire se fait latéralement.

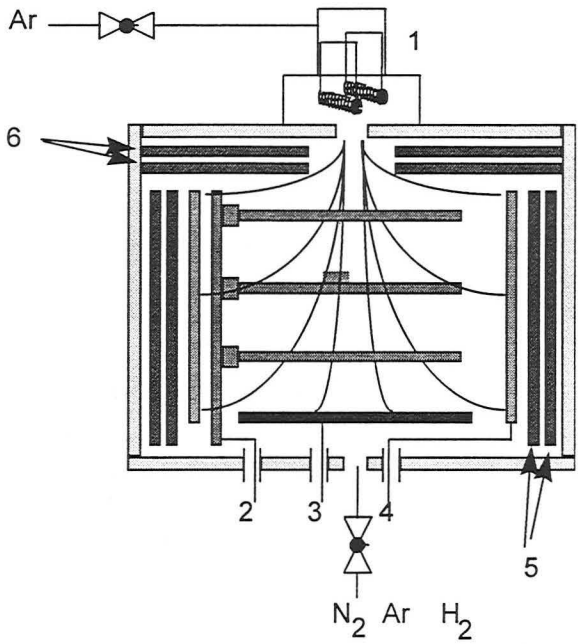


Figure I.14 : Schéma de principe du prototype BAI730N utilisé pour les traitements de nitruration à basse pression assistée par une décharge d'arc : Chambre d'ionisation (1), porte substrat sur lequel repose 3 grilles (2), anode circulaire située sur la platine inférieure et reposant sur des isolateurs (3), anode cylindrique (4), écrans thermiques cylindriques (5), écrans thermiques circulaires (6).

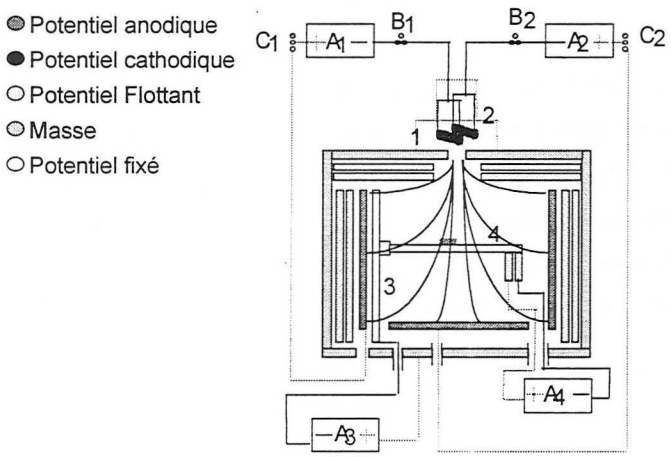


Figure I.15 : Schéma électrique du prototype BAI730N utilisé pour les traitements de nitruration à basse pression assistée par une décharge d'arc. Légende : (1) Filament en tungstène initiant l'arc avec l'anode circulaire. (2) Filament en tungstène initiant l'arc avec l'anode cylindrique. (A_1 et A_2) Générateur de courant Arc. (B_1, B_2 et C_1, C_2) Contacteurs. (A_3) Générateur de polarisation des substrats. (A_4) Générateur alimentant la résistance chauffante.

L'alimentation en gaz est constituée d'un ensemble de 4 débitmètres massiques UNIT (**1** sur la **Figure I.16**) dont les débits maxima sont successivement :

500 N cm^3 min^{-1} pour N_2

100 N cm^3 min^{-1} pour H_2

200 N cm^3 min^{-1} pour Ar

Nous avons vu que l'argon est introduit directement dans la chambre d'ionisation, alors que les autres gaz sont injectés indépendamment sur différents piquages dans le réacteur. Dans une configuration permettant la réalisation de traitements à haute pression sous flux laminaire, l'entrée des gaz est faite par un piquage situé sur la platine supérieure proche de la chambre d'ionisation. A basse pression, l'introduction de ces gaz se fait au niveau de la platine inférieure.

La **Figure I.17** présente le prototype BAI730N qui a servi à mettre au point le procédé de nitruration à basse pression et le four industriel Balitrid qui a permit de valider les résultats obtenus.

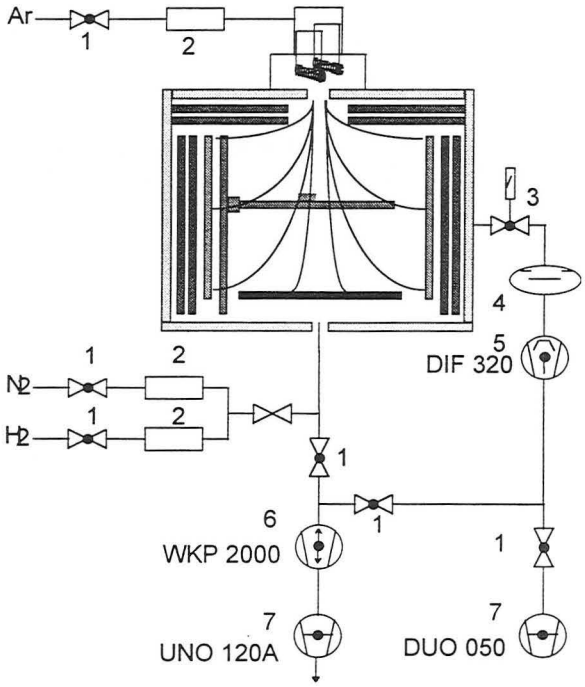


Figure I.16 : Schéma de l'alimentation en gaz et des dispositifs de pompage du prototype BAI730N utilisé pour les traitements de nitruration à basse pression assistée par une décharge d'arc.

Légende :

(1)	Vanne pressurisée	(5)	Pompe à diffusion
(2)	Contrôleur de débit massique	(6)	Pompe ROOTS à débit modulable
(3)	Vanne avec commande électromagnétique	(7)	Pompe à vide à palettes
(4)	Baffle avec réservoir d'eau refroidie		

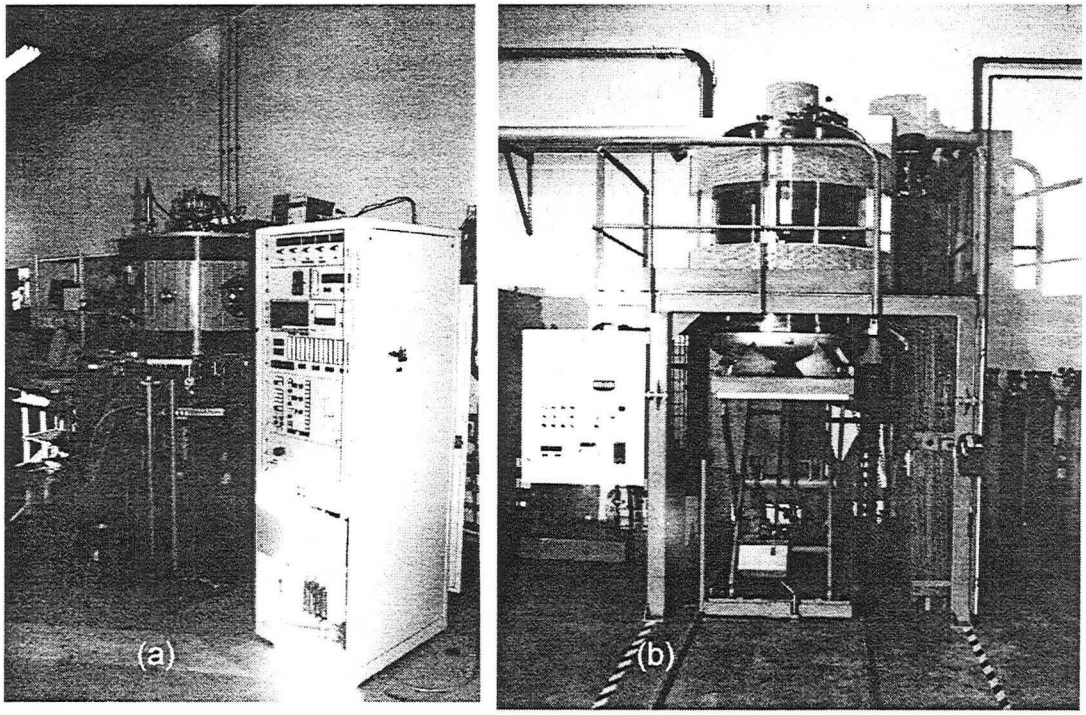


Figure I.17 : Photographie de l'installation prototype BAI730N (a) et du réacteur industriel BALITRID (b).

IV Etude préliminaire de la nitruration basse pression par décharge d'arc

Le système fer-azote présente l'avantage d'être bien connu du point de vu des transformations de phases qui le caractérisent, à la fois dans un large domaine de température et de composition en azote. C'est également un système modèle sur lequel sont basées toutes les études relatives à la nitruration des alliages ferreux. Dans cette partie de l'étude, l'acier XC10 sera utilisé comme témoin de la réactivité de la décharge afin de tester les différents paramètres existants.

Deux types de configurations ont été retenues ; elles consistent à placer les substrats soit au potentiel flottant, soit à les polariser négativement. Le pouvoir de nitruration est relié à la densité d'espèces nitrurantes contenues dans la décharge, il est fonction des paramètres électriques de la décharge d'arc, de la fraction volumique d'azote contenue dans l'enceinte et de la pression totale. Le pouvoir de nitruration est important car il conditionne l'utilisation d'un chauffage auxiliaire pendant le traitement de nitruration proprement dit mais également la puissance nécessaire pour ce chauffage. Cette étude a permis également de déterminer l'existence de phénomènes d'écrantage du plasma qui ont des effets négatifs sur l'homogénéité du traitement. Elle aboutit aussi au choix de la pression totale de travail et par la même occasion à la définition du groupe de pompage.

Nous avons travaillé avec une installation "pleine" avec des éprouvettes en acier XC10 de diamètre 7 mm et de longueur 95 mm polies aux deux extrémités. Ces échantillons ont été placés verticalement et horizontalement, et 11 thermocouples permettent de suivre l'évolution de la température des éprouvettes. Un chargement type est montré sur la **Figure I.18** où les éprouvettes sont disposées sur les 3 niveaux de manière aléatoire.

La durée des expériences de nitruration a été arbitrairement fixée à 4h30 et différentes pressions (0,8, 3 et 30 Pa) ont été utilisées. L'azote et l'hydrogène sont introduits par la platine inférieure à 0,8 Pa et par la platine supérieure au niveau de la chambre d'ionisation à 3 et 30 Pa.

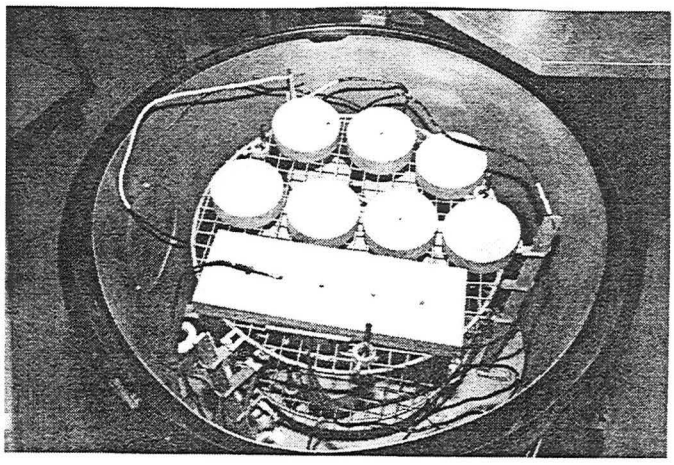


Figure I.18 : Chargement des pièces et éprouvettes en configuration pleine.

Nous avons utilisé trois indicateurs de réactivité du plasma :

_ La concentration superficielle en azote (mesurée par microsonde électronique de Castaing)

_ Les différentes phases constituant l'ensemble de la couche de diffusion.

_ Les épaisseurs relatives des couches constituées par ces différentes phases pour une même température en un même temps de traitement.

Les expériences à haute pression (3 et 30 Pa) n'ont pas été concluantes, car le plasma y est instable et conduit à la formation de nombreux arcs secondaires. Le procédé n'est pas adapté à cette gamme de pression.

Influence de la polarisation des substrats

La polarisation des substrats induit, en l'absence d'hydrogène une hétérogénéité de concentration en azote à la surface des échantillons dans le volume du réacteur. La concentration en azote atomique est plus importante sur le niveau supérieur (22-30 at.%) que sur le niveau inférieur des grilles du réacteur. La présence d'hydrogène couplée à une polarisation des substrats de –100 V a tendance à établir une homogénéité en concentration superficielle en azote atomique sur les différents niveaux, celle-ci est de l'ordre de 24 at.%.

Influence de la composition et de la zone d'introduction des mélanges gazeux

L'introduction de 5 à 10 N cm^3 min^{-1} d'hydrogène dans le mélange gazeux donne des résultats similaires à ceux obtenus sans hydrogène, par contre l'utilisation de débit d'hydrogène plus élevés (débits supérieurs à 100 N cm^3 min^{-1}) entraîne une diminution de la concentration superficielle en azote. Les différents essais réalisés en faisant varier la composition des gaz ont montré qu'un mélange Ar-50%N_2 donne une concentration superficielle en azote maximale sur les échantillons. De même, l'introduction d'argon a été optimisée dans une configuration où l'argon passe en totalité par la chambre d'ionisation.

Importance des anodes circulaire et cylindrique

Au lieu de répartir l'intensité du courant sur les deux anodes, nous avons mis la totalité de l'intensité sur l'anode cylindrique. Nous avons remarqué que le plasma reste confiné sur la platine supérieure, ce qui est confirmé par l'analyse des échantillons. Afin d'obtenir une meilleure répartition, nous devons utiliser une anode circulaire. Lorsque la totalité de l'intensité est répartie sur l'anode circulaire, le plasma est tronqué (**Annexe 2**).

Influence de la durée du traitement

Un traitement de nitruration de 4h30 à 475°C dans un mélange Ar-50%N_2 (pression totale 0,8 Pa), 120 A sur chaque anode, donne des épaisseurs de couche de combinaison de l'ordre de 1 à 7 µm. Lorsque le temps de traitement passe de 4h30 à 9h, l'épaisseur de ces couches nitrurées atteint 3 à 12 µm. L'observation de la structure au microscope optique a été précédée d'une attaque de quelques secondes dans le réactif Nital (**Figure I.19b**). L'analyse radiocristallographie permet de mettre en évidence les phases cristallines en présence (**Figure I.19a** et **Tableau I.2**).

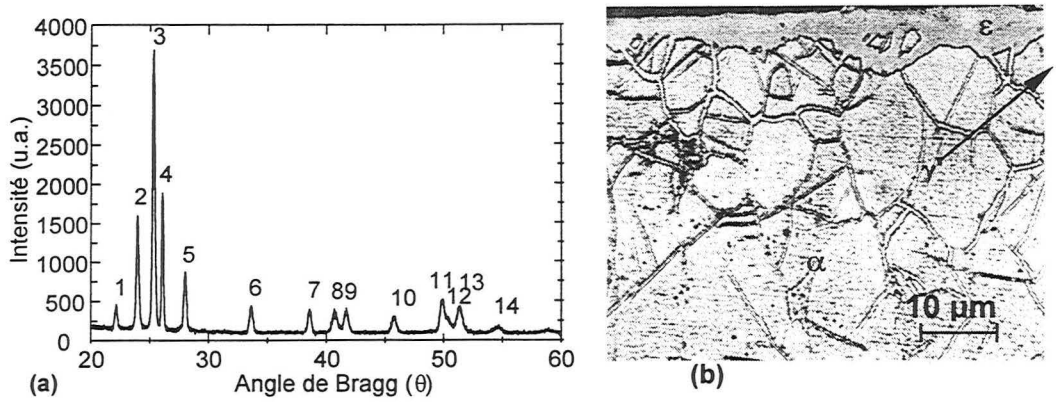


Figure I.19 : Analyse d'un échantillon en acier XC10 nitruré à 475°C pendant 4h30. (a) Cliché de diffraction des rayons X obtenu à partir de la raie K_α du Cobalt (λ = 0,17902 nm). (b) Coupe métallographique.

Données radiocristallographiques de l'échantillon nitruré à 475°C									
pic n°	2 θ	D	I relative	hkl	pic n°	2 Thêta	D	I relative	hkl
1	44,33	2,37	7,74	ε(100)	**8**	81,45	1,37	3,22	ε(110)
2	47,95	2,20	44,54	γ'(111) + ε(002)	**9**	83,38	1,35	4,24	γ'(220)
3	50,64	2,09	100,00	ε(101)	**10**	91,70	1,25	2,396	ε(200)
4	52,22	2,03	55,91	α(110)	**11**	99,61	1,18	5,66	α(211)
5	56,04	1,90	21,21	γ'(200)	**12**	101,96	1,15	2,38	ε(121)
6	67,22	1,62	7,08	ε(102)	**13**	102,68	1,15	3,81	γ'(311)
7	77,19	1,43	5,73	α(200)	**14**	109,38	1,10	0,29	γ'(222)

Tableau I.2 : Données radiocristallographiques associées à la **Figure I.20**.

θ : Angle de Bragg

D : distance interéticulaire

V Préparation des échantillons et étapes du traitement

Le procédé de nitruration se décompose en six étapes distinctes

_ Montage des échantillons dans l'enceinte du réacteur.

_ Mise sous vide de l'enceinte du réacteur à l'aide du dispositif de pompage

_ Mise en température des échantillons

_ Décapage des échantillons

_ Nitruration des échantillons

_ Refroidissement des échantillons

Les échantillons en fer Armco, en acier XC10 et en aciers inoxydables austénitiques ont été nitrurés au sein d'une enceinte pleine (50 kg de charge répartie de manière asymétrique), alors que les échantillons en titane et en aluminium ont été nitrurés après avoir été fixés sur une résistante chauffante de 30 kg. Les **Figures 1** à **5** de l'**Annexe 3** montrent une procédure expérimentale typique d'un traitement de nitruration de l'aluminium.

VI Conclusion et perspectives

La diversité des procédés de nitruration permet de résoudre beaucoup de problèmes posés lors de l'utilisation de pièces mécaniques. De plus en plus, l'environnement économique et social impose une diminution des coûts de production et une augmentation de la qualité. Ces exigences imposent un accroissement de la réactivité permettant ainsi une diminution des temps de traitement.

A travers différents exemples présentés dans ce chapitre, nous avons cherché à mettre en évidence les principales caractéristiques des décharges d'arcs basse pression qui sont utilisées actuellement pratiquement exclusivement utilisées pour la réalisation de dépôts PVD. Ces dispositifs ont vu un grand développement ces dernières années, car ils permettent de créer des espèces très énergétiques, c'est pourquoi il a été envisagé la conception d'une installation de nitruration fonctionnant dans une configuration assistée d'un arc.

D'autres procédés très énergétiques ont vu des développements similaires ces dernières années, comme par exemple l'implantation ionique et les plasmas issues de sources E.C.R. ; ils permettent désormais de réaliser des traitements de nitruration très performants. Notre procédé de nitruration assisté d'un plasma d'arc transféré s'inscrit dans la liste des procédés très réactifs qui vont être développés dans le futur.

L'objectif fondamental de cette étude est de caractériser les paramètres électriques et physiques de notre procédé de nitruration assistée d'un plasma d'arc transféré (**Chapitre II**).

Une étude préliminaire de nitruration réalisée sur des échantillons en acier XC10, nous a permis de dégager certains paramètres fondamentaux qui ont permis de définir le cahier des charges du prototype industriel BALITRID. Nous allons valider les résultats obtenus sur l'acier XC10 sur d'autres matériaux (**chapitre III et IV et Annexe 4**).

Références bibliographiques

[I.1] L. Torchane, P. Bilger, J. Dulcy, M. Gantois, Control of iron nitride layers growth kinetics in the binary Fe-N system, Metal.Mat. Trans. A, 27A (1996) 1823.

[I.2] C. Leroy, Etude des transformations de phases associées à la nitruration ionique des aciers alliés au chrome, Thèse Nancy I (1983)

[I.3] H. Michel, M. Gantois, La nitruration des alliages ferreux. Evolution des procédés de traitement, Traitement Thermique, 276 (1994) 56.

[I.4] S. Bockel, Etude d'un procédé de nitruration assistée par une post-décharge micro-ondes Ar-N_2-H_2 en écoulement. Diagnostics de la phase gazeuse et modélisation du réacteur, Thèse INPL (1997).

[I.5] A. Matthews, D.G. Teer, Caracteristics of a thermoionically assisted triode ion plating system, Thin Solid Film, 80 (1981) 41.

[I.6] A. Matthews, Development in ionization assisted processes, J. Vac. Sci. Technol. A, 3 (6) (1985) 2354-2363.

[I.7] A.S. Korhonen, E.H. Sirvio, A new low pressure plasma nitriding method, Thin Solid Films, 96 (1982) 103.

[I.8] A.S. Korhonen, E.H. Sirvio, M.S. Sulonen, Plasma nitriding and ion plating with an intensified glow discharge, Thin Solid Films, 107 (1983) 387.

[I.9] A. Leyland, K.S. Fancey , A.S. James, A. Matthews, Enhanced plasma nitriding at low pressures : a comparative study of d.c. and r.f. techniques, Surf. Coat. technol. 41 (1990) 295.

[I.10] A. Leyland, K.S. Fancey , A. Matthews, Plasma nitriding in a low pressure triode discharge to provide improvements in adhesion and load support for wear resistant coatings, Surf. Eng., 7 (1991) 207.

[I.11] E.I. Meletis, S. Yan, Low pressure ion nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel with an intensified glow discharge, J. vac. Sci. Technol. A 11 (1993) 25.

[I.12] E.I. Meletis, S. Yan, formation of aluminium nitride by intensified plasma ion nitriding, J. vac. Sci. Technol. A 9 (1992) 2279.

[I.13] T.M. Muraleedharan, E.I. Meletis, Surface modification of pure titanium and Ti-6Al-4V by intensified plasma ion nitriding, Thin Solid Films, 221 (1992) 104.

[I.14] N. Renevier, P. Collignon, H. Michel, T. Czerwiec, New trends on nitriding in low pressure arc discharges studied by optical emission spectroscopy, Surf. Coat. Techn., 86/1-3 (1996) 285.

[I.15] J. D'Haen, C. Quaeyhaegens, B. Knuyt, L. De Shepper, M. van Stappen, L. Stals, An interface study of different PVD TiN coatings on plasma nitrided austenitic stainless steel AISI 3104, PSE'92, Garmisch-Partenkirchen.

[I.16] N. Dingremont, A Pianelli, H. Michel, E. Bergmann, , Surf. Coat. Technol., 54 (1993) 187.

[I.17] C. Chabrol, Implantation ionique, Technique de l'Ingénieur, M 1219, 1-6.

[I.18] D. L. Williamson, O. Ozturk, R. Wei, P.J. Wilbur, Metastables phase formation and enhanced diffusion interface alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies, Surf. Coat. Technol., 65 (1994) 15.

[I.19] G.A. Collins, R. Hutching, Tendys, X. Li, Plasma immersion ion implantation - The role of diffusion, Surf. Coat. Technol., 59 (1993) 267.

[I.20] Y. Chen, Y. Shi, H. Xie, Z. Wu, X. Jiang, T. Bell, H. Dong, Surface engineering of steels by plasma immersion ion implantation and related innovative techniques, Surf. Eng., 12 (1996) 137-141.

[I.21] R. Geller, B. Jacquot, C. Jacquot, Plasma Phys. Controlled Nucl. Fusion Res., Proc. Int. Conf., 4th, Madison, Wis., CN-28 (1971) G6

[I.22] C.M. Lyneis, T.A. Antaya, Rev. Sci. Instrum. 61 (1990) 221.

[I.23] T. Taylor, Rev. Sci. Instrum., 63 (1992) 2507.

[I.24] T. Ebisawa, R. Saikudo, Formation of aluminium nitride on aluminium surfaces by ECR nitrogen plasmas, Surf. Coat. Technol., 86-87 (1996) 622.

[I.25] J.Margot, M. Moisan, Les ondes de surface électromagnétiques pour une nouvelle approche de l'étude des plasmas produits à la résonnance cyclotronique électronique (RCE), J. Phys. D, 24 (1991) 1765.

[I.26] G.D. Alton, D. N. Smithe, Design studies for an advanced ECR ion source, Rev. Sci. Instrum. 65 (1994) 775.

[I.27] M.K. Lei, Z.L. Zang, Plasma source ion nitriding : a new low temperature, low pressure nitriding approach, J. Vac. Sci. Technol. A 13 (1996) 2986.

[I.28] T. Hino, I Fujita, M. Nishikawa, Nitriding of zirconium and aluminium by using ECR nitrogen plasma, Plasma sources Sci. Tecnol. 5 (1996) 424.

[I.29] P. O'Keeffe, H. Muthoh, S. Den, Y. Hayashi, S. Komuro, T. Morikawa, energie selective electron cyclotron resonance plasma for controlled surface reaction processes, Thin Solid Films 281-282 (1996) 102.

[I.30] Y.P. Raizer, Gas discharge physics, Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1991).

[I.31] H.G. Miller, a review of anode phenomena in vacuum arcs, Contrib. Plasma Phys. 29 (1989) 223.

[I.32] C.W. Kimblin, A review of arcing phenomena in vacuum and in the transition to atmosphere pressure arcs, IEEE Trans. Plasma. Sci. PS.10 (1982) 322.

[I.33] N. Dingremont, Analyse de la compatibilité des traitements de nitruration par voie ionique avec les dépôts par plaquage ionique : application à l'acier de construction 35NCD16 et à l'acier d'outillage pour travail à chaud Z38CDV5, Thèse INPL (1996).

[I.34] E. Moll, E. Bergman, Hard coatings by plasma-assisted PVD technologies : industrial practice, Surf. Coat. Technol., 37 (1989) 483.

[I.35] M. Elmiger, E. Bergmann, Some metal vapour ionization measurements in plasma beam evaporation systems, surf. Coat. Technol. 61 (1993) 300.

[I.36] M. Nesladek, C. Quaeyhaegens, S. Wouters, L.M. Stals, E. Bergmann, G. Rettinghaus, Study of the ion energy distribution during physival vapour deposition of TiN, Surf. Coat. Techn. 68/69 (1994) 339.

[I.37] V.A. Saenko, A.I. Vladimirov, G.N. Veremeichenko, V.A. Kravatskii, Hollow cathode evaporators, Instrum. Exp. Tech. (USSR), 28 (1985) 234.

[I.38] C. Schalansky, Z.A. Munir, D.L. Walmsley, An investigation on the bonding of hot hollow cathode deposited silver layers to type 304 stainless steel, J. Mat. Sci., vol 22 (1987) 745.

[I.39] S. Komiya, K. Tsuruoka, Production and measurement of dense metal ions for PVD by hollow cathode discharge, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 2, 1 (1974) 415.

[I.40] A.S. Gilmour, L. Lockwood, Pulsed metallic-plasma generators, Proc. IEEE, vol. 60, no.8 (1972) 977.

[I.41] I.G. Brown, J.E.Galvin, B.F. Gavin, R.A. MacGill, Metal vapor vacuum arc ion source, Rev. Sci. Instrum., vol. 57, no. 6 (1986) 1069-1084.

[I.42] J. Vetter, W. Burgmer, A.J. Perry, Arc enhanced glow discharge in vacuum arc machines, Surf. Coat. Technol. 59 (1993) 152.

[I.43] J. Vetter, A.J. Perry, Advances in cathodic arc technology using electrons extracted from the vacuum arc, Surf. Coat. Technol. 61 (1993) 305.

[I.44] C Bergman, Ion flux characteristics in arc vapor deposition of TiN, Surf. Coat. Technol. 36 (1988) 243-255.

[I.45] J. Vetter, T. Wallendorf, Plasma diagnostics of arc-enhanced glow discharge, Surf. Coat. Technol. 76-77 (1995) 322-327.

[I.46] A. Lunk, R. Basner, Langmuir probe plasma diagnostics during TiN deposition, Mat. Sci. Eng. A139 (1991) 41-44.

[I.47] A. Lunk, Plasma actived physical vapour deposition (PAPVD) by hollow cathode arc (H.C.A), Vacuum, 41 (1990) 1965-1967.

CHAPITRE II

ETUDE DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DU PLASMA

I Rappels théoriques 45

II Dispositif expérimental 46

III Etude du plasma d'arc sous argon 47

III - 1 Etats excités de l'argon neutre (Ar I) 51

III - 1 - a Données physiques sur les états excités de l'argon neutre 51

III - 1 - b Mécanismes d'excitation des états excités radiatifs de l'argon neutre 52

III - 2 Etats excités de l'argon une fois ionisé (Ar II) 53

III - 2 - a Données physiques sur les états excités de l'argon une fois ionisé 53

III - 2 - b Mécanismes d'excitation des états excités radiatifs de l'argon une fois ionisé 54

III - 3 Influence des paramètres de la décharge d'arc 55

III - 3 - a Caractéristiques courant-tension et pression-tension de la décharge d'arc 55

III - 3 - b Evolution de l'intensité des raies d'argon neutre et d'argon ionisé avec le courant d'arc 57

III - 3 - c Influence des modes d'introduction du gaz sur les caractéristiques du plasma 59

III - 3 - d Influence du diamètre du diaphragme en sortie de chambre d'ionisation sur les paramètres. caractéristiques du plasma 61

III - 3 - d Influence de la tension de polarisation des substrats 62

IV Etude du plasma d'arc dans les mélanges Argon - Azote 66

IV - 1 Etats excités de l'azote moléculaire 71

IV - 2 Etats excités de l'azote moléculaire ionisé 72

IV - 3 Etude des mécanismes de production d'azote atomique 72

IV - 4 Influence des paramètres de la décharge d'arc 75

IV - 4- a Caractéristiques courant-tension et pression-tension de la décharge d'arc à débit d'argon constant issu de la chambre d'ionisation 76

IV - 4 - b Evolution des raies d'argon neutre, d'argon ionisé et d'azote moléculaire ionisé avec le courant d'arc 77

IV - 4 - c Evolution de l'intensité des raies d'argon neutre, d'argon ionisé et d'azote moléculaire ionisé avec la pression partielle d'azote ajouté dans le réacteur 79

IV - 4 - d Influence de la polarisation des substrats 80

IV - 5 Corrélations avec les analyses effectuées sur le matériau 81

V Etude du plasma d'arc dans un mélange argon - hydrogène 83

V - 1 Les états excités de l'hydrogène atomique 83

V - 2 Influence du débit d'hydrogène sur les caractéristiques du plasma d'arc sous argon 84

VI Etude du plasma d'arc dans les mélanges argon - azote - hydrogène 87
VI - 1 Influence du débit d'hydrogène sur les caractéristiques du plasma d'arc sous Ar-N_2..... 87
VI - 2 Corrélations avec les analyses effectuées sur le matériau 89
VII Etude du plasma d'arc dans les mélanges argon - azote - méthane 92
VII - 1 Influence du débit de méthane sur les caractéristiques du plasma d'arc sous Ar-N_2..... 92
VII - 2 Corrélations avec les analyses effectuées sur le matériau 94
VIII Conclusion et perspectives 95
Références bibliographiques..... 97

CHAPITRE II

ETUDE DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DU PLASMA

Ce chapitre est consacré à l'étude du plasma d'arc thermoionique destiné à la nitruration. La partie expérimentale de ce travail comporte deux volets : l'étude des paramètres de la décharge et un diagnostic mené par spectrométrie d'émission. Les paramètres de la décharge sont l'intensité du courant d'arc appliquée sur chaque anode, la tension d'arc associée à chaque anode, la pression et la composition du mélange gazeux.

I Rappels théoriques

La spectroscopie d'émission optique (SEO) consiste à étudier l'intensité lumineuse émise par le plasma pour différentes longueurs d'onde à l'aide d'un spectromètre. C'est une méthode d'analyse in situ basée sur l'émission lumineuse du plasma. L'intensité I_x d'une raie de longueur d'onde λ_{ij} correspondant à une transition entre un niveau d'énergie i et un niveau d'énergie j d'une espèce X est donnée par la loi de l'émission spontanée **[II.1]**.

$$I_x = K_{ij} [X_i] h \nu_{ij} A_{ij} \qquad \textbf{Equation II.1}$$

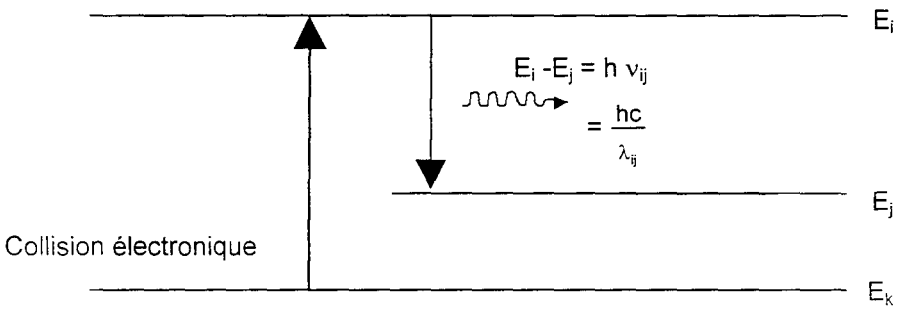
K_{ij} Constante tenant compte du volume émissif dans l'angle solide sous lequel le plasma est observé ainsi que de la réponse du système de mesure pour la longueur d'onde λ_{ij}.

$[X_i]$ Densité de peuplement du niveau i d'une espèce X (en m^{-3}).

A_{ij} Probabilité d'émission spontanée d'un niveau i d'énergie E_i à un niveau j d'énergie E_j (s^{-1}).

h Constante de Planck h = 6,625 10^{-34} $J.s^{-1}$.

ν_{ij} Fréquence de la transition du niveau i vers le niveau j (en s^{-1}).



Lorsque l'on considère un plasma optiquement mince, pour lequel le niveau i est peuplé par collision électronique depuis le niveau k et est dépeuplé par émission spontanée, I_x peut être alors décrit par la relation suivante **[II.2]** :

$$I_x = K_1 n_e [X_k] <\sigma_{ik} v_e> \qquad \textbf{Equation II.2}$$

où K_1 est un coefficient incluant les constantes de l'**équation II.1** et le temps de désexcitation du niveau i résultant de tous les processus radiatifs de ce niveau et n_e est la densité électronique. $<\sigma_{ik} v_e>$ représente

le coefficient de réaction d'excitation par collision électronique de l'état excité X_i pour la transition $i \rightarrow j$ et le processus considéré. σ_{ik} est la section efficace d'émission par collision électronique de l'état excité X_i pour la transition $i \rightarrow j$ et le processus considéré et v_e est la vitesse des électrons. Les crochets traduisent une moyenne effectuée sur la fonction de distribution en énergie des électrons f(E).

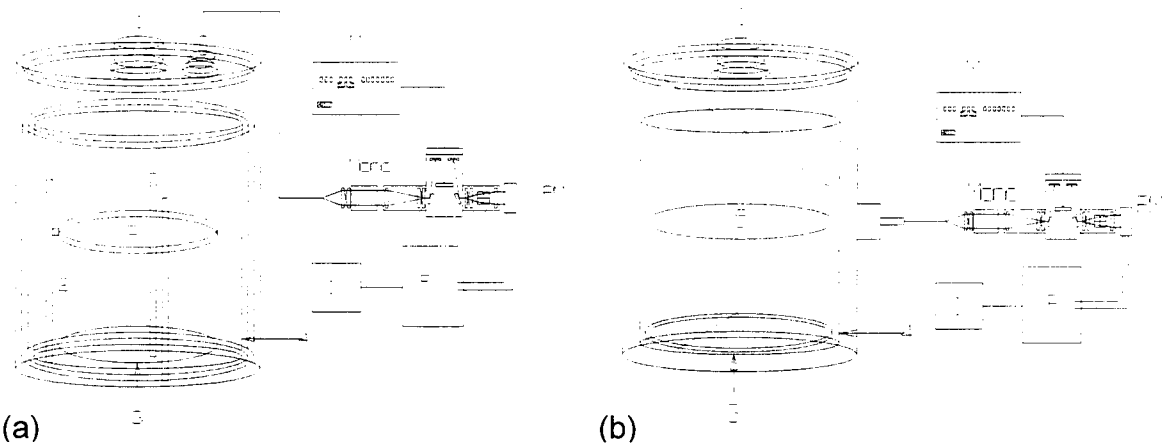
$$\langle \sigma_{ik} v_e \rangle = \sqrt{\frac{2}{m_e}} \int_{E_o}^{\infty} \sigma_{ik}(E).\sqrt{E}.f(E).dE \qquad \textbf{Equation II.3}$$

où E_0 est le seuil d'excitation.

La fonction normalisée de distribution en énergie des électrons f(E) peut être très complexe mais il est souvent possible de l'assimiler à une distribution maxwellienne lors de l'analyse des paramètres caractéristiques du plasma.

II Dispositif expérimental

L'enceinte est percée de plusieurs fenêtres d'observation permettant une étude par spectroscopie d'émission qui a été menée à l'aide d'un monochromateur Kratos équipé d'un réseau 1200 traits /mm (**Figure II.1**). La sélection des longueurs d'ondes s'effectue manuellement et un moteur permet le défilement des raies. L'ouverture des fentes d'entrée et de sortie est réglée à 5 µm. Dans ce cas, la résolution en longueur d'onde est de l'ordre de 0,25 nm. L'intensité lumineuse est transmise par une fibre optique multi-brins de 250 cm intégrant un angle solide.



(a) (b)

Figure II.1 : Système optique, M : Moteur de défilement des raies, Mono : Monochromateur, PM : Photomultiplicateur, P : Picoamperemètre, I : Imprimante, 1 : Source de plasma, 2 : Supports de la résistance chauffante, 3 : Anode circulaire sur la platine du fond, 4 : Anode cylindrique, 5 : Résistance chauffante.

Un photomultiplicateur (Schoeffel) transforme l'énergie lumineuse en énergie électrique. A la sortie du photomultiplicateur est branché un amplificateur courant - tension fonctionnant en mode linéaire. Une amplification de 8,5 kV a été choisie afin de travailler dans la gamme des µA. A la sortie de l'amplificateur, le signal est enregistré sur une table traçante Watanabe. Les spectres sont obtenus en visant la résistance chauffante disposée au centre de l'installation et maintenue à 500°C dans les conditions standards d'élaboration des couches nitrurées. Les deux configurations retenues (**Figure II.1a-b**) permettent de caractériser verticalement et horizontalement les espèces excitées présentes dans le

plasma. Les études présentées dans ce chapitre ont été menées à l'aide du dispositif présenté sur la **Figure II.1a**, la configuration présentée sur la **Figure II.1b** a servi pour obtenir les résultats présentés dans l'**annexe 2**.

III Etude du plasma d'arc sous argon

Cette partie est consacrée à l'étude d'un plasma d'argon généré par l'arc électrique. Il s'agit de déterminer les paramètres de la décharge par un diagnostic mené par spectroscopie d'émission optique. Les paramètres sont l'intensité du courant de décharge et la pression totale. On dégagera les paramètres fondamentaux de cette décharge et discernera les paramètres élémentaires. La **Figure II.2** représente un spectre expérimental entre 370 et 810 nm obtenu en visant sur la résistance chauffante d'un plasma d'argon.

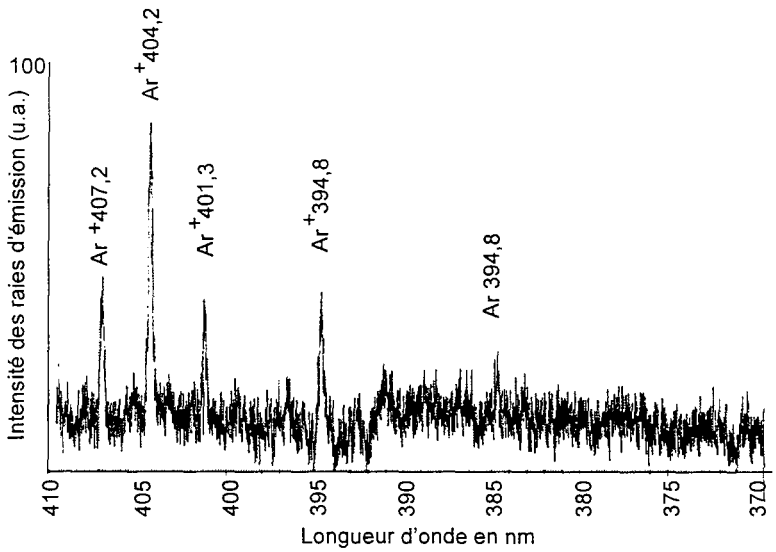


Figure II.2 : Spectre total d'émission optique réalisé dans l'argon pur ($I_{Anode\ circulaire} = I_{Anode\ cylindrique} = 120$ A, $P_{enceinte} = 0,4$ Pa, $T_{résistance} = 500°C$).

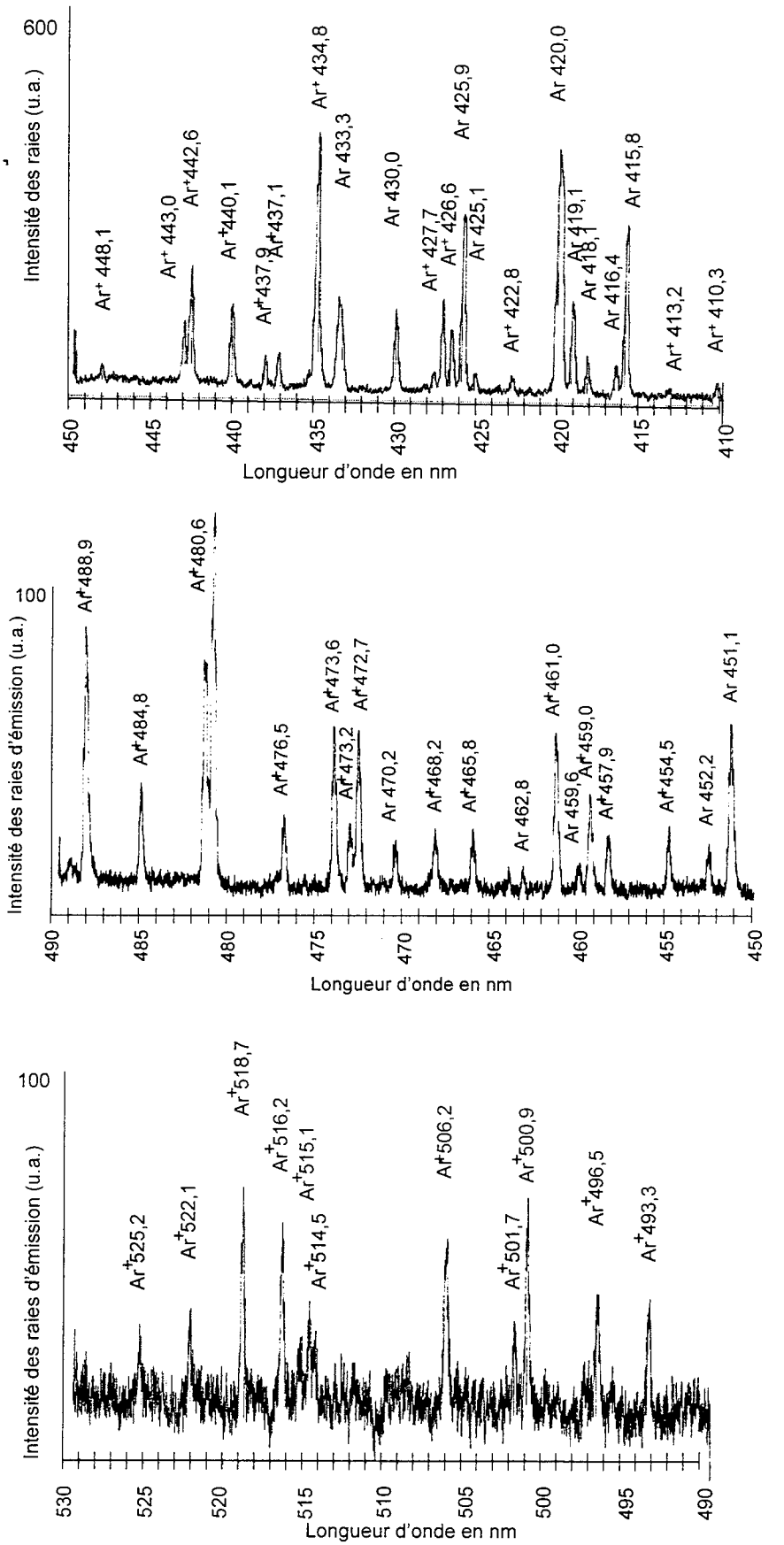


Figure II.2 : Spectre total d'émission optique réalisé dans l'argon pur ($I_{Anode\ circulaire} = I_{Anode\ cylindrique} = 120$ A, $P_{enceinte} = 0,4$ Pa, $T_{résistance} = 500°C$).

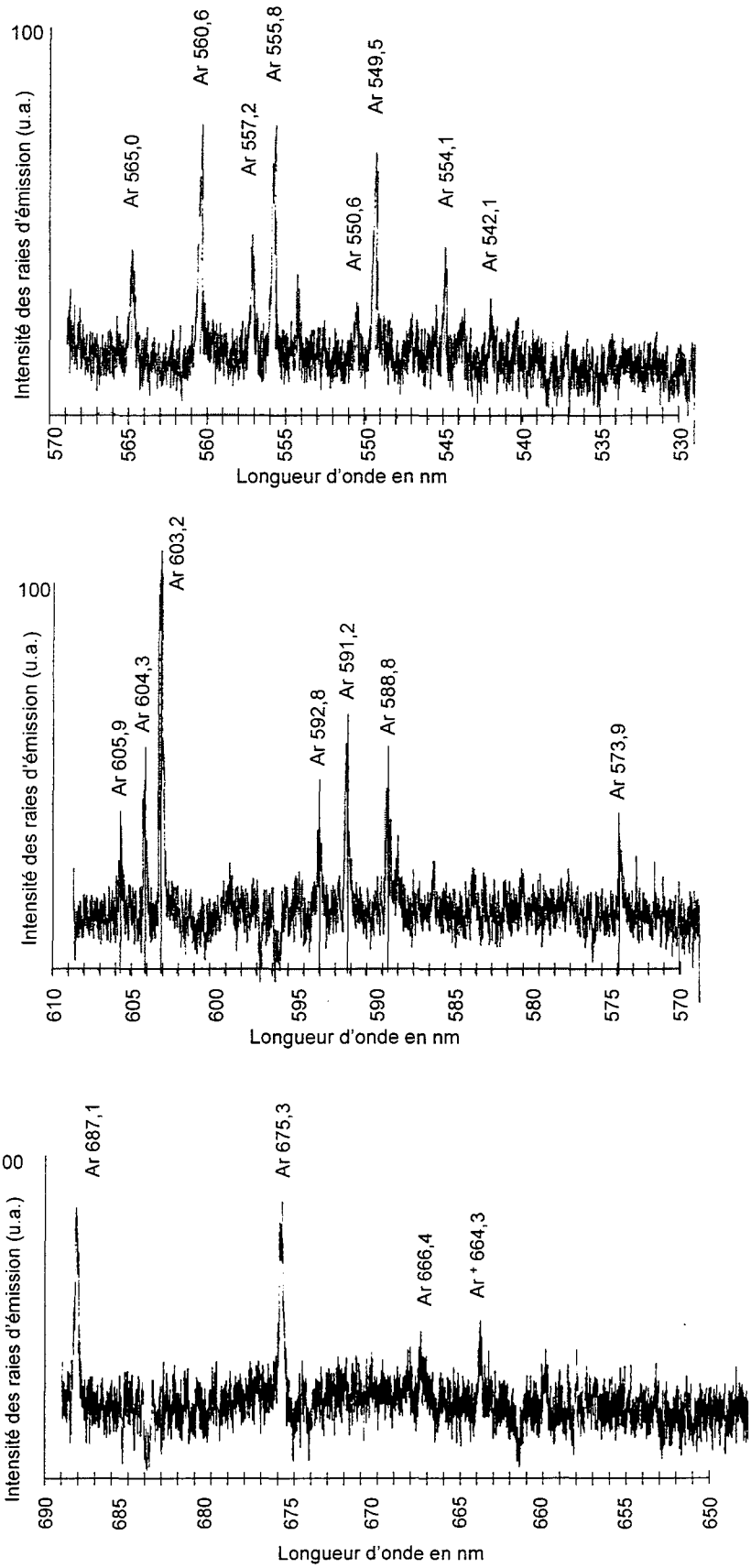


Figure II.2 : Spectre total d'émission optique réalisé dans l'argon pur ($I_{Anode\ circulaire} = I_{Anode\ cylindrique} = 120$ A, $P_{enceinte} = 0,4$ Pa, $T_{résistance} = 500°C$).

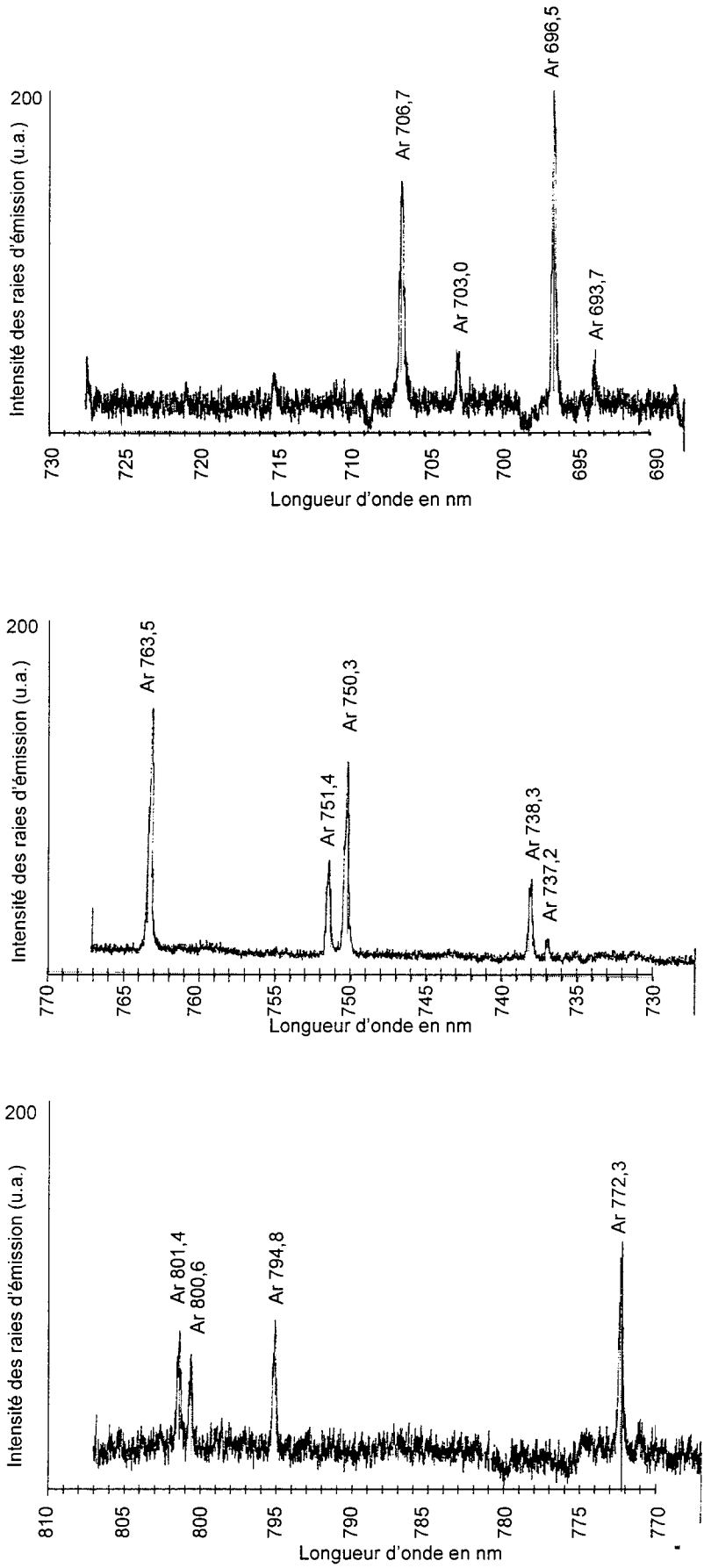


Figure II.2 : Spectre total d'émission optique réalisé dans l'argon pur ($I_{Anode\ circulaire} = I_{Anode\ cylindrique} = 120$ A, $P_{enceinte} = 0,4$ Pa, $T_{résistance} = 500°C$).

III - 1 Les états excités de l'argon neutre (Ar I)

III - 1 - a Données physiques sur les états excités de l'argon neutre

La configuration électronique de l'argon dans son état fondamental est $(1s)^2\ (2s)^2\ (2p)^6\ (3s)^2\ (3p)^6$, qui est notée $^1S_0$ dans la notation du couplage LS. Les différents états excités de l'atome d'argon observés sur le spectre de la **Figure II.2**, sont présentés par des flèches sur le diagramme de la **Figure II.3**. Le couplage utilisé pour décrire les états excités de l'argon est le couplage $\vec{j}.\vec{l}$ **[II.1]**.

n l $[K]_J$ ou n l' $[K]_J$ l' si $j_c = 1/2$ l si $j_c = 3/2$

n : nombre quantique principal.

l : moment cinétique orbital.

K : moment angulaire, $|j_c - l_e| \leq K \leq |j_c + l_e|$, ($j_c$: moment angulaire de l'ion parent et l_e : moment orbital de l'électron optique).

J : moment angulaire total, $|j_c - S_e| \leq J \leq |j_c + S_e|$ (S_e : spin de l'électron optique).

0 : désigne un niveau impair (rien pour le niveau pair).

Etant donné la lourdeur de cette notation, on utilise de plus en plus la notation empirique dite de Paschen (**(b)** dans le **Tableau II.1**).

Parmi les quatre premiers états excités de l'argon, deux sont métastables ($1s_5$ et $1s_3$), leurs durées de vie sont supérieures à 1,3 secondes. **[II.3]** Les deux autres états ($1s_4$ et $1s_2$) sont radiatifs, ils émettent respectivement à 104,8 et 106,7 nm. Le **Tableau II.1** présente les grandeurs physiques associées aux transitions spectrales étudiées. La raie que nous avons choisi d'étudier y est surlignée.

λ (nm)	Configuration Etat inf.		Configuration Etat sup.		Energie Etat inf.	Energie état sup.	g Etat inf.	g Etat sup.	A $10^8\ s^{-1}$
	(a)	(b)	(a)	(b)					
415,9	$4s[3/2]^0_2$	$(1s_5)$	$5p[3/2]_2$	$(3p_6)$	11,55	14,53	5	5	0,014
420,1	$4s[3/2]^0_2$	$(1s_5)$	$5p[5/2]_3$	$(3p_9)$	11,55	14,50	5	7	0,0097
750,4	$4s'[1/2]^0_1$	$(1s_2)$	$4p'[1/2]_0$	$(2p_1)$	11,83	13,48	3	1	0,445
751,5	$4s[3/2]^0_1$	$(1s_4)$	$4p[1/2]_0$	$(2p_5)$	11,62	13,27	3	1	0,402
763,5	$4s[3/2]^0_2$	$(1s_5)$	$4p'[3/2]_2$	$(2p_6)$	11,55	13,17	5	5	0,242

Tableau II.1 : Tableau présentant les données physiques des raies d'argon neutre étudiées **[II.4, II.5]**. (a) notation couplage $\vec{j}.\vec{l}$, (b) notation de Paschen.

Parmi les quatre premiers états excités de l'argon, deux sont métastables ($1s_5$ et $1s_3$), leurs durées de vie sont supérieures à 1,3 secondes. **[II.3]** Les deux autres états ($1s_4$ et $1s_2$) sont radiatifs, ils émettent respectivement à 104,8 et 106,7 nm. Le **Tableau II.1** présente les grandeurs physiques associées aux transitions spectrales étudiées. La raie que nous avons choisi d'étudier y est surlignée.

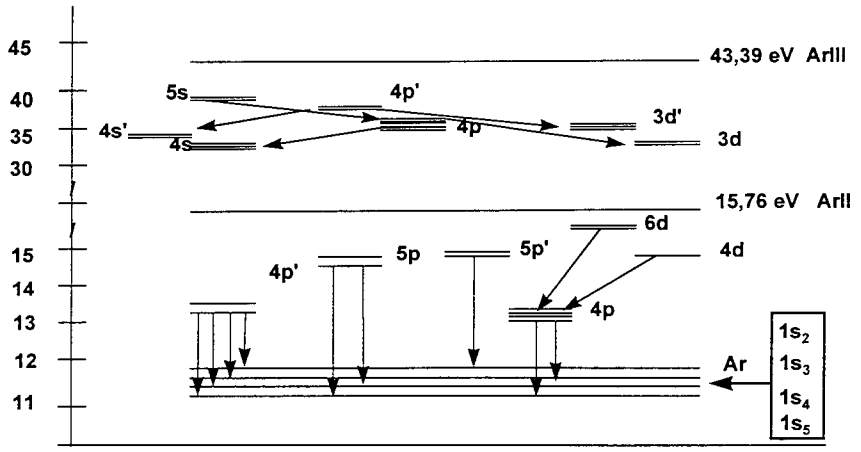


Figure II.3 : Diagramme d'énergie et transitions spectrales observées pour l'atome d'argon neutre et ionisé (condition de décharge de la **Figure II.2**).

III - 1 - b Mécanismes d'excitation des états excités radiatifs de l'argon neutre

Les états excités radiatifs de l'argon neutre (Ar*) peuvent être produits de deux façons :

$$e + Ar \rightarrow e + Ar^* \qquad \textbf{réaction II.1}$$

$$e + Ar^m \rightarrow e + Ar^* \qquad \textbf{réaction II.2}$$

La **réaction II.1** traduit l'excitation des états radiatifs de l'argon neutre Ar* par collision électronique à partir de l'état fondamental de l'argon neutre. La **réaction II.2** traduit l'excitation des états radiatifs Ar* par collision électronique à partir des états métastables de l'argon neutre (Ar^m) qui sont notés $1s_3$ et $1s_5$. La **réaction II.2** peut contribuer de manière significative, voir même prépondérante sur la **réaction II.1** pour produire Ar* **[II.6-II.7]**.

Les sections efficaces d'émission pour la **réaction II.1** ont été étudiées par deux méthodes distinctes : par mesure optique **[II.8-II.9]** et par mesure des électrons diffusés **[II.10]**.

Les sections efficaces obtenues par la méthode optique peuvent être jusqu'à 10 fois plus élevées que celles obtenues par la méthode des électrons diffusés. Un tel écart s'explique par l'effet des cascades radiatives qui n'apparaît que dans les mesures optiques. Dans ces mesures, un état excité X_i est peuplé par collisions électroniques mais aussi par désexcitation radiative des états excités X_j vers l'état X_i (cascades radiatives). Ceci n'est possible que si l'énergie de l'état X_j (E_j) est supérieure à l'énergie de l'état X_i (E_i) considéré. Il faut noter que les cascades radiatives peuvent contribuer de manière plus importante au peuplement d'un état excité donné que l'excitation directe par collision électronique. Ainsi, Malyshev et Donnelly **[II.2]** font remarquer fort justement que les sections efficaces d'émission à utiliser pour faire des calculs à partir de résultats de SEO sont celles qui intègrent les contributions des cascades radiatives. La section efficace d'émission à partir de l'état fondamental pour la transition $2p_1 \rightarrow 1s_2$ de Ar I tirée de la référence **[II.9]** est représentée sur la **Figure II.4**.

Les données concernant les sections efficaces d'excitation de Ar* par collision électronique à partir des états métastables (**réaction II.2**) sont peu nombreuses **[II.11-II.13]** et concernent surtout la section efficace d'excitation pour la transition $2p_9 \rightarrow 1s_5$: λ = 811,5 nm **[II.12-II.13]** qui est connue pour être très élevée.

La section efficace d'émission pour la **réaction II.2** à partir de l'état métastable $1s_5$ pour la transition $2p_1 \rightarrow 1s_2$ de Ar I (tirée des formules analytiques données dans la référence **[II.11]**) est représentée sur la

Figure II.4. La contribution de l'état métastable $1s_3$ n'a pas été considéré ici car les calculs et les expériences menées sur des colonnes positives dans l'argon montrent que les densités de métastables dans l'état $1s_5$ sont 10 fois plus élevées que celles des métastables dans l'état $1s_3$ **[II.14]**.

D'après les résultats présentés sur la **Figure II.4** et sachant que la fraction d'atomes d'argon dans un état excité métastable est comprise entre $10^{-5} < \frac{[Ar^m]}{[Ar]} < 10^{-4}$ dans des plasmas d'argon basse pression **[II.6-II.7]** on peut en conclure que la **réaction II.2** est négligeable devant la **réaction II.1** si on utilise la transition $2p_1 \rightarrow 1s_2$: λ = 750,4 nm.

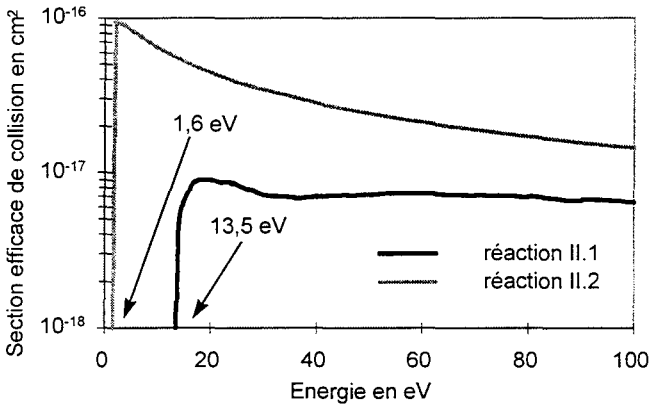


Figure II.4 : Sections efficaces d'émission pour la transition $2p_1 \rightarrow 1s_2$: λ = 750, 4 nm pour les **réactions II.1 [II.9]** et **II.2 [II.11]**.

III - 2 Etats excités de l'argon une fois ionisé (Ar II)

III - 2 - a Données physiques sur les états excités de l'argon une fois ionisé

La configuration électronique de l'argon une fois ionisé dans son état fondamental est $(3s)^2\ (3p)^5$. Cet état se trouve à 15,759 eV par rapport à l'état fondamental de l'argon neutre. La notation utilisée pour décrire les états excités de l'argon une fois ionisé est celle du couplage LS. Le **Tableau II.2** présente les grandeurs physiques associées aux transitions spectrales étudiées. La raie d'intensité lumineuse plus particulièrement étudiée est surlignée.

λ (nm)	Configuration Etat inf.	Configuration Etat sup.	Energie Etat inf.	Energie Etat sup.	g Etat inf.	g Etat sup.	A $10^8\ s^{-1}$
434,8	4s $^4P_{5/2}$	4p $^4D^0_{7/2}$	32,4	35,25	6	8	1,24
443,0	4s $^4P_{1/2}$	4p $^4D^0_{3/2}$	32,57	35,37	2	4	0,53
461,0	4s' $^2D_{5/2}$	4p' $^2F^0_{7/2}$	34,21	36,9	6	8	0,91
480,6	4s $^4P_{5/2}$	4p $^4P^0_{5/2}$	32,4	34,98	6	6	0,79

Tableau II.2 : Tableau présentant les données physiques des raies d'argon ionisé étudiées **[II.4]** (les énergies d'excitation sont données en référence au niveau fondamental de l'argon neutre).

III - 2 - b Mécanismes d'excitation des états excités radiatifs de l'argon une fois ionisé

Les états excités radiatifs de l'argon une fois ionisé peuvent être principalement produits par deux mécanismes :

$$e + Ar \rightarrow 2e + Ar^{+*} \qquad \textbf{réaction II.3}$$

$$e + Ar^{+} \rightarrow e + Ar^{+*} \qquad \textbf{réaction II.4}$$

On ne prendra pas en compte d'éventuels mécanismes d'excitation à partir des états métastables de l'argon neutre et de l'argon une fois ionisé pour lesquels aucune information n'est disponible dans la littérature.

La **réaction II.3** traduit l'excitation des états radiatifs de l'argon une fois ionisé par collision électronique à partir de l'état fondamental de l'argon neutre.

La **réaction II.4** traduit l'excitation des états Ar^{+*} par collision électronique à partir de l'état fondamental de l'ion Ar^{+}.

Les sections efficaces d'excitation pour la **réaction II.3** ont été étudiées par des mesures optiques **[II.15-II.17]** et prennent donc en compte la contribution due aux cascades radiatives. Ces sections efficaces ont été discutées dans une revue bibliographique publiée récemment **[II.18]**.

La section efficace d'excitation à partir de l'état fondamental de l'argon neutre pour la transition $4p\ {}^4P^0_{5/2} \rightarrow 4s\ {}^4P_{5/2}$ de Ar II tirée de la référence **[II.15]** est représentée sur la **Figure II.5**. Il faut toutefois noter qu'un coefficient correcteur ($\times$ 0,63) a été appliqué aux données issues de cette référence, conformément aux recommandations faites dans la référence **[II.18]**.

Une seule publication traite de la mesure par une méthode optique des sections efficaces d'excitation de Ar^{+*} par collision électronique à partir des ions Ar^{+} **[II.19]**. La section efficace d'excitation à partir de Ar pour la transition $4s\ {}^4P_{5/2} \rightarrow 4p\ {}^4P^0_{5/2}$ de Ar II est représentée sur la **Figure II.5**. On peut constater à l'examen de la **Figure II.5**, que la **réaction II.4** peut jouer un rôle important dans l'excitation des ions Ar^{+}, spécialement pour des énergies électroniques faibles.

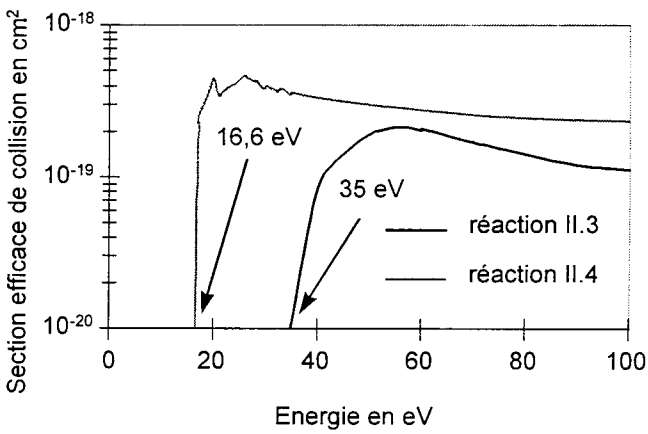


Figure II.5 : Sections efficaces d'excitation pour la transition $4p\ {}^4P^0_{5/2} \rightarrow 4s\ {}^4P_{5/2}$ λ = 480,6 nm pour les **réactions II.3 [II.15]** et **II.4 [II.19]**.

III - 3 Influence des paramètres de la décharge d'arc

Dans ce paragraphe, nous avons étudié la variation de l'intensité des raies 750,3 nm de Ar et 480,6 nm de Ar^+ en fonction de l'intensité des courants de décharge, de la pression totale dans le réacteur, de la tension de polarisation des substrats et du diamètre du diaphragme à la sortie de la chambre d'ionisation.

III - 3 - a Caractéristiques courant-tension et pression-tension de la décharge d'arc

L'intensité du courant de décharge est répartie de manière identique sur les deux anodes. Nous avons travaillé à différentes pressions (0,32 ; 0,4 ; 0,6 et 0,8 Pa). Le mode d'introduction des gaz dans le réacteur est présentée sur la **Figure II.6**.

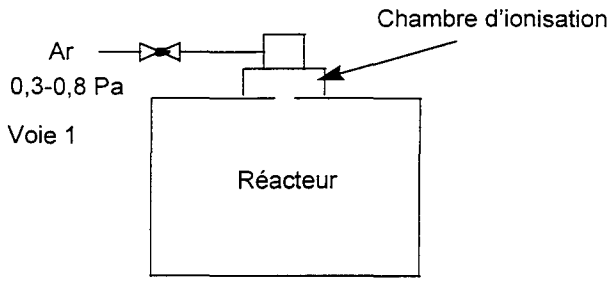


Figure II.6 : Schéma montrant le mode d'introduction de l'argon

La **Figure II.7** montre l'évolution de la tension d'arc appliquée sur l'anode circulaire en fonction de l'intensité du courant d'arc appliquée sur l'anode circulaire dans la gamme de 50 à 170 A pour différentes pressions. La tension d'arc varie dans une gamme de tension de 15 à 25 V pour l'anode cylindrique et 20 à 40 V pour l'anode circulaire. On remarque que la tension d'arc augmente avec l'intensité du courant d'arc et on distingue trois régions.

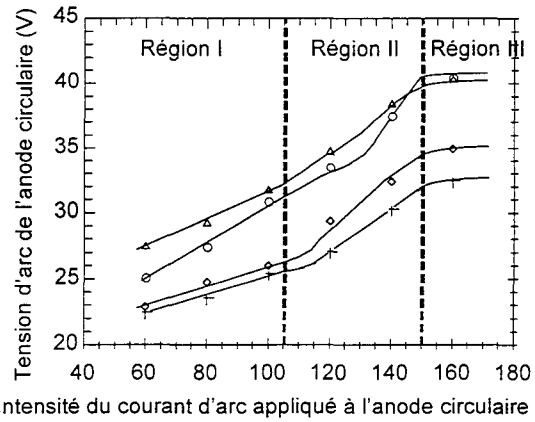


Figure II.7 : Caractéristiques Courant - Tension de la décharge d'arc à différentes pressions d'argon (Δ) 0,3 Pa, (o) 0,4 Pa, (◊) 0,6 Pa, (+) 0,8 Pa.

_ La première région ($I_d \leq 100$ A) est caractérisée par une évolution linéaire de la tension d'arc avec I_d.

_ Dans la deuxième région (100 A $\leq I_d \leq$ 150 A) le courant d'arc suit une loi en $V^{3/2}$.

_ Dans la troisième région ($150 \leq I_d \leq 170$ A), la tension de décharge semble atteindre des valeurs de saturation d'autant plus élevées que la pression est faible.

On peut noter que cette caractéristique ressemble fort à celle observée par Vetter et Perry **[I.43]** dans le procédé multi-arc (**Chapitre I**).

Pour des plasmas basse pression, dans le cas où les électrodes sont planes et où les gaines sont considérées comme non-collisionnelles, on obtient la relation dite de Child Langmuir **[II.20]**.

$$I_d = \frac{4 \times \varepsilon_0}{9}\left(\frac{2e}{M}\right)^{1/2} \frac{V^{3/2}}{d^2} \times A_C \qquad \textbf{Equation II.4}$$

M : masse des ions

d : longueur de la gaine (zone de charge d'espace)

V : différence de potentiel entre la fin de la gaine et la cathode

A_c : surface effective de la cathode

Bien que les hypothèses permettent d'obtenir l'**équation II.4** ne sont pas remplies dans notre système, on peut toutefois utiliser cette relation pour tenter d'expliquer les différentes régions observées sur les caractéristiques courant-tension (**Figure II.7**).

Ainsi, dans la première région, la relation linéaire entre I_d et V_d suggère une augmentation de la longueur de la gaine cathodique (d) avec le courant d'arc pour être en accord avec la **relation II.4**. Dans cette région, la décharge d'arc est dite "non auto-entretenue" **[I.30]** (**Chapitre 1**). La densité de courant ionique, due aux ions crées dans le plasma par collision à partir des électrons émis par les filaments n'est pas suffisante pour compenser la charge d'espace négative créée au voisinage de la cathode par les électrons. Pour des courants d'arcs Id ≥ 100 A, le régime d'arc change pour passer en décharge dite "auto-entretenue" **[I.30]** (**Chapitre 1**). Ce régime est également décrit par Vetter et Perry **[I.43]** comme étant un régime de décharge luminescente assistée par un arc. Dans cette région, la longueur de la gaine cathodique (d) est constante et I_d est $I_d \sim V_d^{3/2}$ conformément à la **relation II.4**. Dans ce régime, la densité de courant ionique est suffisante pour compenser la charge d'espace négative créée par les électrons émis par les filaments.

A partir de cette analyse, il semble raisonnable d'utiliser la relation de Bohm **[II.20]** pour relier l'intensité du courant de décharge d'arc à la densité d'électrons dans le plasma n_e et à la température électronique (T_e) dans le cas où la fonction de distribution des électrons est maxwellienne.

$$I_d \approx n_e \times \sqrt{k \times T_e} \qquad \textbf{Equation II.5}$$

Si on examine les résultats reportés dans le **Tableau I.1** du **Chapitre I** (tableau où l'on compare n_e et T_e pour différents arcs) on constate que les variations de kT_e avec I_d sont plus faibles que celles de n_e avec I_d. Comme kT_e intervient sous la forme d'une racine dans l'**équation II.5** et compte tenu de la faible plage de tension d'arc ($25 < V_d < 40$ V), on fera l'approximation suivant par la suite :

$$I_d \approx n_e \qquad \textbf{Equation II.6}$$

La **Figure II.8** montre l'évolution de la tension d'arc appliquée sur chaque anode en fonction de la pression d'argon à intensité du courant constante de 120 A sur chaque anode correspondant à une gamme de tension de 15 à 25 V pour l'anode cylindrique et 25 à 35 V pour l'anode circulaire. On remarque qu'une augmentation de la pression au sein de la chambre d'ionisation provoque une diminution la tension d'arc.

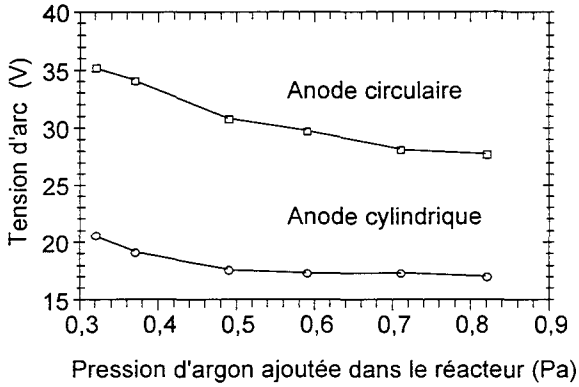


Figure II.8 : Evolution de la tension appliquée sur les deux anodes cylindrique et circulaire en fonction de la pression d'argon pour une intensité du courant d'arc constante et égale à 120 A sur chaque anode.

L'anode circulaire joue le rôle d'une anode accélératrice alors que l'anode cylindrique ne semble qu'assurer l'homogénéité du plasma de décharge.

III - 3 - b Evolution de l'intensité des raies d'argon neutre et d'argon ionisé avec le courant d'arc

Les évolutions des intensités des raies Ar I : λ = 750,3 nm et Ar II : λ = 480,6 nm avec l'intensité du courant d'arc sont représentées sur les **Figures 9a et 9b**.

En ce qui concerne l'intensité de Ar I, on observe une évolution linéaire avec le courant d'arc. Il convient toutefois de noter que deux pentes différentes sont observées autour de la valeur I_d = 100 A. Ce comportement peut s'expliquer à partir de l'**équation II.2** en considérant une excitation de Ar I à partir de l'état fondamental de l'argon neutre (voir également la discussion du paragraphe **III - 1 - a**). On a alors :

$$I_{ArI} \approx n_e[Ar]\langle\sigma_{ArI\cdot\lambda=750,3nm}\cdot v_e\rangle \qquad \textbf{Equation II.7}$$

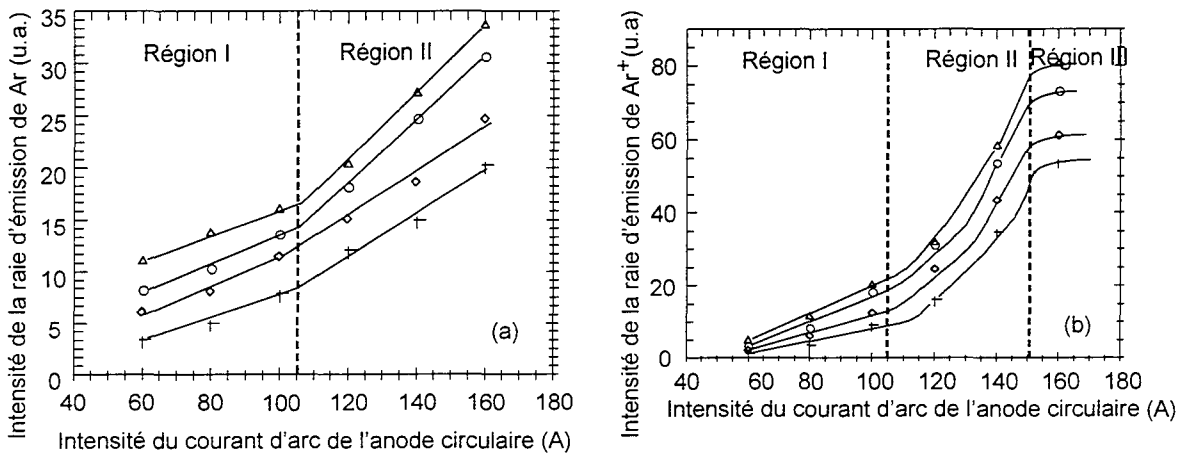


Figure II.9 : Evolution de l'intensité lumineuse des raies de Ar I (a) et Ar II (b) en fonction de l'intensité du courant de décharge d'arc pour différentes pressions d'argon. (Δ) 0,3 Pa, (o) 0,4 Pa, (◊) 0,6 Pa, (+) 0,8 Pa.

Si on néglige une nouvelle fois les variations de kT_e avec I_d et en utilisant l'**équation II.6**, on a :

$$I_{ArI} \approx I_d[Ar] \qquad \textbf{Equation II.8}$$

Ainsi pour une pression dans le réacteur donnée et en supposant que le degré d'ionisation soit suffisamment faible pour avoir [Ar] constant, l'intensité des raies de Ar I doit évoluer linéairement avec le courant d'arc. Ce type de raisonnement, utilisé par plusieurs auteurs dans des plasmas différents du notre **[II.6, II.21-24]**, ne permet pas d'expliquer la différence de pente observée entre les régions I et II. La seule explication qui puisse être avancée vient du profond changement du régime de décharge décrit au paragraphe précédent.

En ce qui concerne l'intensité de Ar II, on observe une évolution avec I_d du type :

$$I_{Ar^+} \approx (I_d)^{\alpha} \qquad \textbf{Equation II.9}$$

où $2,9 \leq \alpha \leq 4,4$. On peut tenter d'expliquer un tel comportement en utilisant l'**équation II.2** et en considérant une excitation de Ar II à partir de l'état fondamental de l'argon une fois ionisé (**paragraphe III - 2 - b**), on a :

$$I_{ArII} \approx n_e[Ar^+]\langle \sigma_{ArII.\lambda=480,6nm} \cdot v_e \rangle \qquad \textbf{Equation II.10}$$

en négligeant les variations de kT_e avec I_d, en faisant l'approximation d'un plasma neutre :

$$[Ar^+] \sim n_e \qquad \textbf{Equation II.11}$$

on a, avec l'**équation II.6**

$$I_{ArII} \approx I_d^2 \times [Ar] \qquad \textbf{Equation II.12}$$

Avec les mêmes hypothèses que précédemment, l'intensité des raies de Ar II doit évoluer comme le carré du courant d'arc. Bien qu'expérimentalement, on n'observe pas exactement une telle évolution, on peut néanmoins affirmer que l'excitation de Ar II à partir du fondamental de l'argon neutre (**réaction II.3**) est négligeable dans notre cas. En effet, un raisonnement analogue à celui effectué prévoit dans ce cas une évolution linéaire de l'intensité de Ar II avec le courant d'arc. Ce résultat s'explique bien si on considère que le seuil de la section efficace d'excitation pour la **réaction II.3** (**Figure II.5**) est de 35 eV, alors que la tension maximale de la décharge d'arc est de 40V et donc que l'énergie maximale des électrons dans la décharge ne peut être au mieux que de 40eV.

On peut donc conclure que l'excitation de l'argon neutre et ionisé résulte principalement de processus d'excitation électronique direct respectivement à partir de l'état fondamental de l'argon neutre (**réaction II.1**) et de l'argon ionisé (**réaction II.3**). A partir de ces considérations et en utilisant les **équations II.7** et **II.10**, le rapport des intensités des raies Ar^+ sur Ar est donné par :

$$\frac{I_{ArII}}{I_{ArI}} \approx \frac{[Ar^+] \times \langle \sigma_{ArII.\lambda=480,6nm} \cdot v_e \rangle}{[Ar] \times \langle \sigma_{ArI.\lambda=750,3nm} \cdot v_e \rangle} \qquad \textbf{Equation II.13}$$

Les sections efficaces de collision électronique pour ces deux réactions possèdent des seuils d'excitations relativement proches, respectivement 13,5 eV et 16,6 eV, et les deux sections efficaces suivent une évolution similaire avec l'énergie des électrons. Il est alors possible de considérer le rapport des taux d'excitation constant :

$$\frac{\langle \sigma_{ArII.\lambda=480,6nm} \cdot v_e \rangle}{\langle \sigma_{ArI.\lambda=750,3nm} \cdot v_e \rangle} \approx Constante \qquad \textbf{Equation II.14}$$

On obtient alors :

$$\frac{I_{ArII}}{I_{ArI}} \approx \frac{[Ar^+]}{[Ar]}$$ **Equation II.15**

L'évolution du rapport des intensités lumineuses des raies Ar^+ sur Ar est représenté sur la **Figure II.10** en fonction du courant d'arc pour différentes pressions. On constate qu'il augmente linéairement avec I_d dans les domaines I et II et qu'il atteint une valeur de saturation dans le domaine III. Ces observations confirment la validité de nos hypothèses, en particulier celle de l'**équation II.6** et de l'électroneutralité du plasma (**équation II.11**).

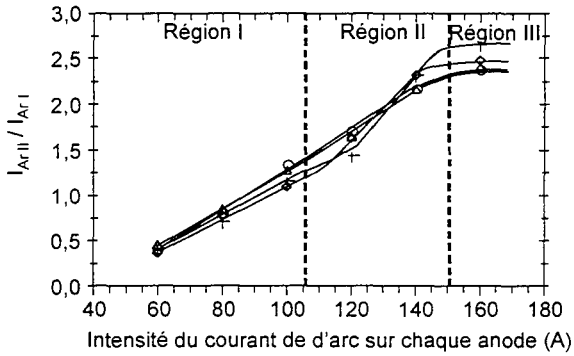


Figure II.10 : Evolution du rapport des intensités lumineuses des raies Ar II et Ar I en fonction du courant de décharge d'arc à différentes pressions. (Δ) 0,3 Pa, (o) 0,4 Pa, (◊) 0,6 Pa, (+) 0,8 Pa.

III - 3 - c Influence des modes d'introduction du gaz sur les caractéristiques du plasma

Il s'agit de déterminer l'influence de plusieurs piquages d'entrée du gaz argon sur les caractéristiques du plasma d'arc. La pression initiale (0,32 Pa) résultant de l'introduction d'argon par la chambre d'ionisation (voie 1 sur la **Figure II.11**) et l'intensité du courant d'arc (120 A sur chaque anode) sont maintenues constantes. Un piquage, utilisant le circuit de pompage primaire, permet l'ajout d'argon par la platine inférieure (voie 2 sur la **Figure II.11**).

L'influence de l'introduction d'argon par les deux voies possibles a été étudiée par l'intermédiaire des raies d'émission de Ar I et Ar II (**Figure II.12**). Dans le cas a, l'argon supplémentaire est introduit par la voie 1, alors que dans le cas b, l'argon supplémentaire est introduit par la voie 2. Sur la **Figure II.12a**, on note que les intensités des raies lumineuses de Ar et Ar^+ augmentent linéairement avec la pression d'argon ajoutée dans le réacteur par la platine inférieure. Ces résultats s'expliquent bien en considérant les **équations II.8** et **II.12** qui prévoient une augmentation linéaire des intensités lumineuses de Ar I et Ar II avec la densité d'argon dans le réacteur pour une intensité du courant de décharge fixée.

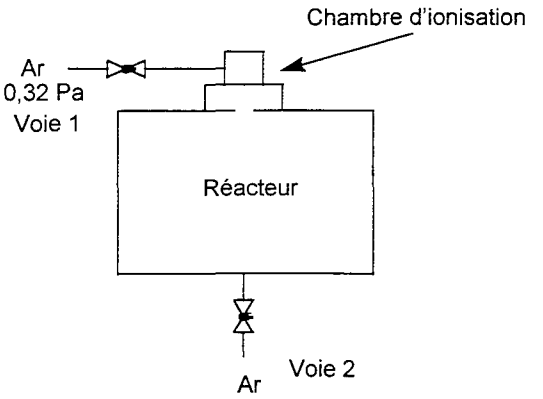


Figure II.11 : Les différentes voies d'introduction de l'argon

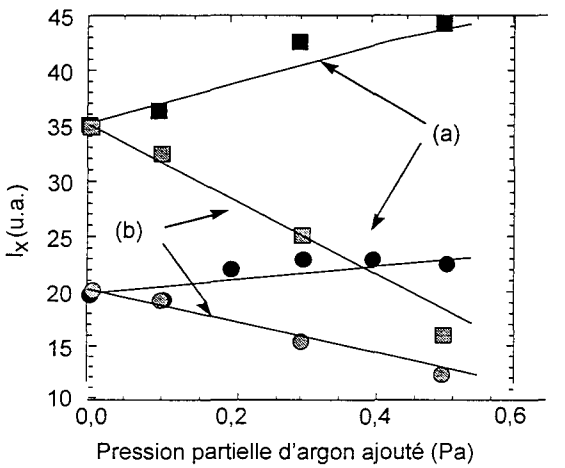


Figure II.12 : Contribution de la pression partielle d'argon ajoutée au sein du réacteur par la platine inférieure (a) ou directement dans la chambre d'ionisation (b) sur l'évolution de l'intensité des raies d'argon (□) et d'argon ionisé (o) mesurées par spectroscopie d'émission optique. L'intensité du courant d'arc est de 120 A sur chaque anode et la pression initiale est de 0,32 Pa.

On constate par contre une diminution de l'intensité de ces mêmes raies (cas b sur la **Figure II.12**) quand l'argon supplémentaire est introduit dans la chambre d'ionisation (voie 1 sur la **Figure II.11**). Dans ce cas, les hypothèses ayant permis d'établir les **équations II.8** et **II.12** ne sont plus vérifiées. Il faut repartir des **équations II.7** et **II.10** et considérer que l'introduction d'argon directement dans la chambre d'ionisation modifie fortement la fonction de distribution en énergie des électrons. Ceci s'explique par une diminution du libre parcours moyen des électrons lors de l'augmentation de la pression au sein de la chambre d'ionisation. Ainsi l'énergie moyenne des électrons (kT_e) diminue avec une augmentation de pression dans la chambre d'ionisation, ce qui est confirmé par la diminution de la tension d'arc (35 V pour 0,32 Pa à 27 V pour 0,82 Pa). La diminution de la tension d'arc permet d'expliquer la diminution du rapport des intensités Ar^+ / Ar avec la pression d'argon ajouté par la voie 1 (**Figure II.13**). Dans le cas où l'argon est introduit par la voie 2, on constate par contre une légère diminution de V_d (32 V à 0,82 Pa).

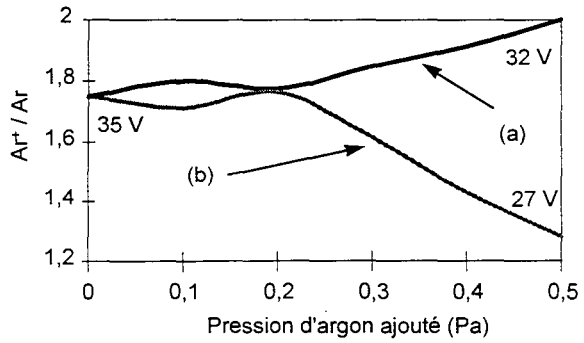


Figure II.13 : Contribution de la pression partielle d'argon ajoutée au sein du réacteur par la platine inférieure (a) ou directement dans la chambre d'ionisation (b) sur le rapport d'intensité des raies Ar^+ / Ar. L'intensité du courant d'arc vaut 120 A sur chaque anode et la pression initiale est de 0,32 Pa.

III - 3 - c Influence du diamètre du diaphragme en sortie de chambre d'ionisation sur les caractéristiques du plasma

L'utilisation de différentes tailles de diaphragmes (6 mm, 13 mm, 20 mm) placés en sortie de chambre d'ionisation a permis de confirmer le rôle indispensable du faisceau primaire dans la décharge de plasma d'arc transféré.

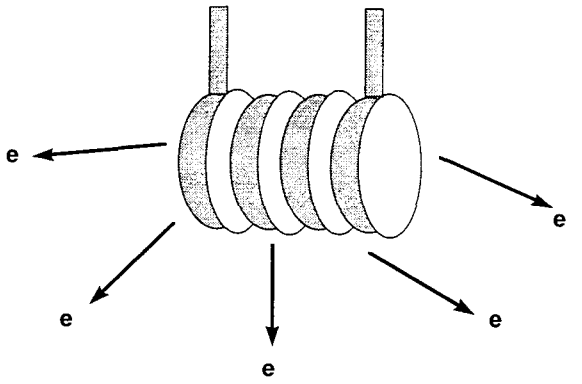
Les **Figures II.14-15** montrent l'évolution de la tension d'arc appliquée sur l'anode circulaire **(a)** et le rapport des intensités des raies lumineuses Ar^+ sur Ar **(b)** en fonction de l'intensité du courant de décharge **Figure II.14** ou de la pression d'argon **Figure II.15**. On remarque que la tension d'arc (**Figure II.14a**) augmente avec l'intensité du courant d'arc en accord avec la **Figure II.7**. Les expériences réalisées avec un diaphragme de 6 mm confirment la validité de nos hypothèses, en particulier les **équations II.6**, **II.8**, **II.11** et **II.12**. Dans le cas de diaphragmes de diamètres 13 mm et de 20 mm, le taux d'ionisation est fortement affecté et l'**équation II.6** ne semble plus vérifiée. Les phénomènes se produisant lorsque l'on change diamètre du diaphragme sont difficiles à décrire, car il apparaît deux phénomènes dont les effets s'opposent :

_ Sélection en énergie des électrons passant au travers du diaphragme.

_ Augmentation de la pression dans la chambre d'ionisation.

_ L'émission des électrons par la cathode (filaments) s'effectue dans toutes les directions et toutes les énergies sont permises. Le diaphragme joue alors le rôle d'une lentille magnétique qui permettrait une sélection en énergie des électrons, seuls les électrons les plus rapides ou ayant l'énergie requise pourront atteindre le réacteur. Une diminution de la taille du diaphragme permet une sélection en énergie des électrons plus importante. Ce phénomène aurait pour conséquence une diminution de la densité d'électrons dans le plasma n_e accompagnée une augmentation de la température électronique en accord avec **l'équation II.5**. En tout état de cause, la diminution de la taille du diaphragme permet l'obtention d'un faisceau mieux focalisé.

En outre, le diaphragme permet le maintient d'une pression dans la chambre d'ionisation de plusieurs ordres de grandeur supérieures à celle du réacteur. Une pression plus élevée dans la chambre d'ionisation, résultant d'un diamètre de diaphragme plus faible, augmente le nombre de collisions. Ce qui permet une augmentation de n_e accompagnée d'une diminution de la température électronique (**équation II.5**). Cette dernière explication semble prépondérante pour décrire les phénomènes observés.



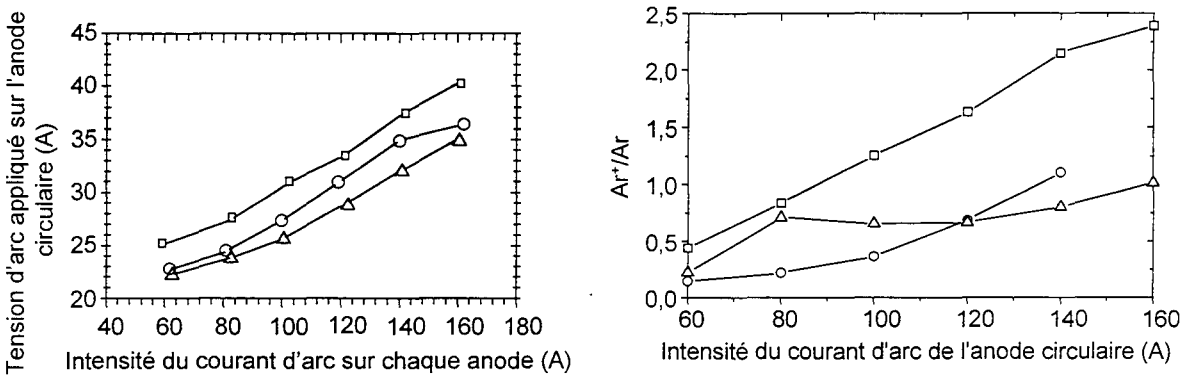


Figure II.14 : Evolution de la tension appliquée sur l'anode circulaire (a) et du rapport d'Intensité des raies d'émission Ar^+ / Ar (b) en fonction de l'intensité du courant d'arc pour différents diamètres de diaphragme (□) 6 mm, (o) 13 mm, (Δ) 20 mm à pression d'argon dans le réacteur constante et égale à 0,35 Pa.

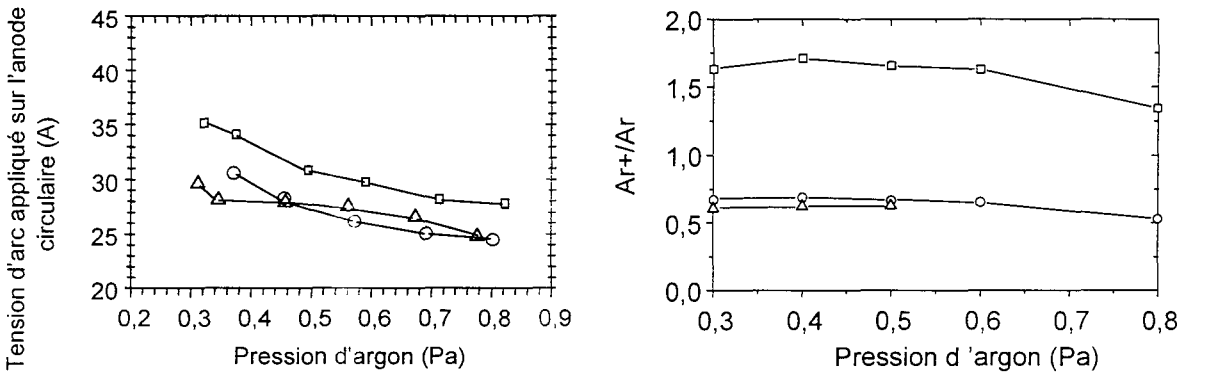


Figure II.15 : Evolution de la tension appliquée sur l'anode circulaire (a) et du rapport d'Intensité des raies d'émission Ar^+ / Ar (b) en fonction de la pression d'argon (injection d'argon par la voie 1) pour différents diamètres de diaphragme (□) 6 mm, (o) 13 mm, (Δ) 20 mm. L'intensité du courant est égale à 120 A sur chaque anode.

III - 3 - d Influence de la polarisation des substrats

Si on étudie l'influence de la polarisation du porte-échantillon chauffant sur les paramètres électriques de la décharge, la caractéristique courant-tension de la **Figure II.7** reste valable. Ainsi la polarisation des substrats n'affecte pas les caractéristiques électriques de la décharge. Cette étude est menée dans une décharge d'argon à la pression de 0,35 Pa. Le courant recueilli sur une surface polarisée à un potentiel V, est la somme d'un courant électronique I_e et d'un courant ionique I_i. La caractéristique courant-tension,

présentée sur la **Figure II.16**, montre l'influence de la polarisation des substrats pour différentes valeurs du courant d'arc. Cette caractéristique peut être considérée comme une approximation assez grossière d'une caractéristique de sonde électrostatique de Langmuir, où le porte substrat jouerait le rôle d'une sonde plane.

Lorsque le potentiel appliqué sur la sonde est suffisamment négatif, les électrons du plasma sont repoussés et seuls les ions sont attirés. On a alors un courant dit de saturation ionique représenté avec un signe négatif sur la **Figure II.16,** conformément aux conventions des caractéristiques des sondes électrostatiques. Le courant de saturation ionique recueilli par la résistance chauffante pour différents courants d'arc une pression d'argon de 0,35 Pa varie entre 2 et 7 a (**Figure II.17**). La densité de courant correspondante est comprise entre 1 et 5 mA cm^{-2}. Comme on peut le remarquer sur la **Figure II.17**, le courant de saturation ionique augmente linéairement avec le courant de décharge d'arc. Le courant de saturation ionique étant proportionnel à la densité d'ions, cette observation confirme la validité des hypothèses faites précédemment, notamment celles du paragraphe **III - 3 - b**.

Pour des valeurs de potentiels négatifs moins élevées en valeur absolue, les électrons les plus rapides de la décharge peuvent vaincre le champ électrique répulsif auquel ils sont soumis dans la gaine, et atteindre la sonde. Dans cette région de la caractéristique, la sonde attire les ions sans toutefois repousser totalement les électrons les plus rapides. La condition pour qu'un électron de vitesse v soit collecté par la sonde est :

$$\frac{1}{2} m_e \times v^2 \geq |eV| \qquad \textbf{équation II.16}$$

Il est alors possible de définir l'énergie cinétique maximale des électrons à partir de la valeur de tension de polarisation pour laquelle on atteint une valeur constante pour le courant (courant de saturation ionique). Les valeurs de l'énergie cinétique maximale des électrons déduite de la **Figure II.16** sont représentées sur la **Figure II.17** en fonction de l'intensité du courant de décharge d'arc. Ces résultats montrent que l'énergie maximale des électrons augmente linéairement avec le courant d'arc.

Lorsque le potentiel de la sonde augmente et devient positif, les électrons sont collectés alors que les ions sont repoussés, il se forme alors une gaine d'électrons au voisinage de la sonde. Si on continue à augmenter le potentiel, les électrons sont accélérés vers la sonde et leur énergie augmente. Il se produit alors au-dessus d'un certain seuil, une ionisation supplémentaire au voisinage de la sonde. Notre configuration de décharge ne permet pas d'appliquer une tension de polarisation positive supérieure à la tension d'arc, dans ce cas la sonde joue le rôle d'une anode, la décharge devient instable et les caractéristiques de l'arc sont modifiées.

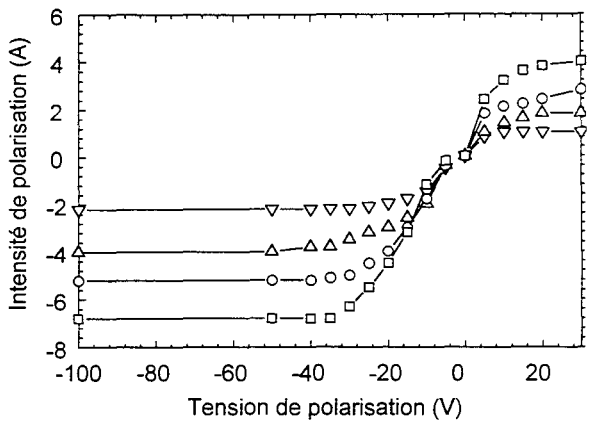


Figure II.16 : Caractéristiques courant-tension de polarisation dans un plasma d'argon à P=0,35 Pa pour différentes valeurs des intensités du courant d'arc (□) 160 A, (o) 140 A, (Δ) 120 A, (▽) 100 A. Le plasma est stable et la résistance chauffante est maintenue à 400°C.

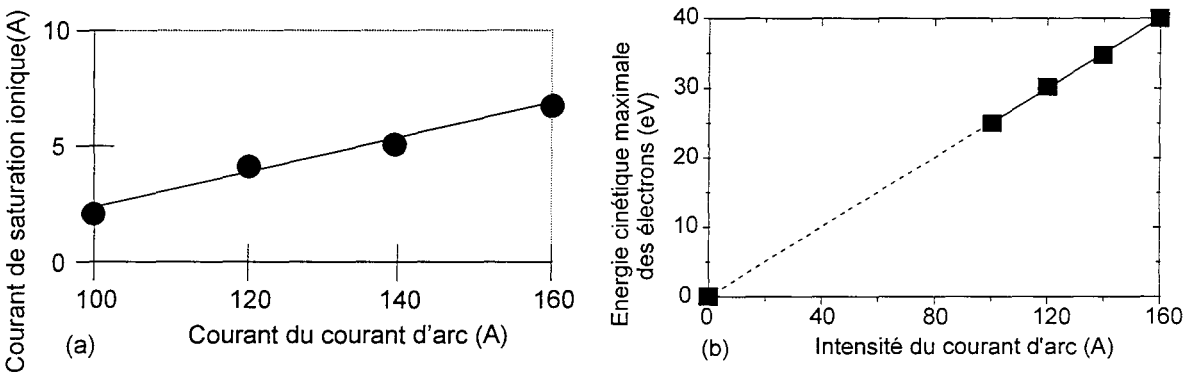


Figure II.17 : Evolution du courant de saturation ionique (a) et de l'énergie cinétique maximale des électrons (b) en fonction de l'intensité du courant d'arc (Conditions de la **Figure II.16**).

L'évolution de l'intensité de la raie Fe : λ = 561,6 nm en fonction de l'intensité du courant de décharge a été étudiée afin de mettre en évidence le phénomène de pulvérisation (**Figure II.18**). On remarque que l'intensité des raies du fer augmente avec l'intensité du courant de décharge et on distingue deux domaines :

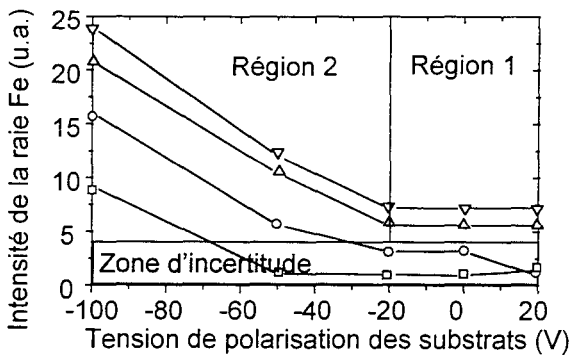


Figure II.18 : Evolution de l'intensité de la raie Fe : λ = 561,6 nm en fonction de l'intensité du courant de décharge d'arc pour différentes tensions de polarisation des substrats. (□) 100 A, (o) 120 A, (Δ) 130 A, (▽) 160 A (même conditions expérimentales que celles de la **Figure II.16**).

_ Dans la première région (-20 V ≤ $V_{polarisation}$ ≤ 20 V), on peut noter que les raies du fer communément observées lors de la nitruration ionique de matériaux ferreux (**[II.25-II.28]**) ont une intensité très faible dans ce procédé. De plus, elles ne deviennent significatives que pour des intensités du courant d'arc supérieures à 130 A. La pulvérisation des échantillons nitrurés au potentiel flottant dans notre décharge est donc négligeable. En effet, Nesladek et al **[I.36]** ont montré que l'énergie moyenne des ions est voisine de 15 eV à une pression de 0,15 Pa. Ces mesures ont été réalisées dans une installation fonctionnant sur un principe similaire à la notre pour une intensité d'arc de 150 A et une tension d'arc de 40 V.

_ Dans la deuxième région (-100 V ≤ $V_{polarisation}$ ≤ -20 V) l'évolution de l'intensité de la raie du fer est linéaire avec la tension de polarisation.

Il est donc possible de réaliser un décapage ionique efficace en maintenant une intensité de décharge supérieure à 140 A.

IV Etude d'un plasma d'argon - azote

L'étude précédente a servi de base à cette partie consacrée à l'étude d'un plasma argon - azote. Il s'agit de déterminer les paramètres de la décharge par un diagnostic mené par spectroscopie d'émission optique. Les paramètres sont : l'intensité du courant de décharge, la pression totale et la composition du mélange gazeux. On dégagera les paramètres fondamentaux de cette décharge et discernera les paramètres élémentaires. La **Figure II.19** représente un spectre expérimental obtenu entre 370 et 810 nm en visant sur la résistance chauffante dans un plasma d'argon-azote. Ce domaine de longueur d'onde couvre plusieurs transitions entre états électroniques excités de l'atome d'azote ou de la molécule N_2 ou de l'ion N_2^+. Ces états excités, sont en particuliers, $B^3\Pi_g$ et $C^3\Pi_u$ de la molécule, $B^2\Sigma^+_u$ de l'ion (une version simplifiée du diagramme d'énergie de l'azote est proposée sur la **Figure II.20**). Les niveaux $C^3\Pi_u$ et $B^2\Sigma^+_u$ se désexcitent en donnant lieu à une émission de photons :

$N_2 (B^3\Pi_g) \rightarrow N_2 (A^3\Sigma^+_u) + h\nu$ 1er système positif ($520 \leq \lambda \leq 700$ nm) **réaction II.5**

$N_2 (C^3\Pi_u) \rightarrow N_2 (B^3\Pi_g) + h\nu$ 2ème système positif ($470 \leq \lambda \leq 550$ nm) **réaction II.6**

$N_2^+ (B^2\Sigma^+_u) \rightarrow N_2^+ (X^2\Sigma^+_g) + h\nu$ 1er système négatif ($300 \leq \lambda \leq 590$ nm) **réaction II.7**

Le système du premier positif, que nous n'étudierons pas par la suite, correspond à des transitions de l'état électronique $B^3\Pi_g$ vers l'état $A^3\Sigma^+_u$. La séquence vibrationnelle $\Delta v = 3$ s'étend de 687,5 nm pour la transition 0 - 3, à 632,3 nm pour la transition 10 - 7 alors que le domaine de la séquence $\Delta v = 4$ est 618,5 - 577,5 nm pour respectivement les transitions 4 - 0 et 12 -8. La séquence $\Delta v = 2$ va de 775,2 nm à 727,3 (6 - 4).

Le système du second positif, correspond à des transitions de l'état électronique $C^3\Pi_u$ vers l'état électronique $B^3\Pi_g$. La séquence vibrationnelle $\Delta v = -3$ s'étend de 405,6 nm pour la transition 0 - 3, à 394,3 nm pour la transition 2 - 5 et le domaine de la séquence $\Delta v = -2$ est 380,49 - 371,05 nm pour respectivement les transitions 0 - 2 et 2 - 4. Lors de cette étude nous avons étudié plus particulièrement la transition 0 - 2, correspondant à la raie d'émission $\lambda = 380,5$ nm.

La bande la plus intense présente dans le spectre reporté sur la **Figure II.19** est centrée sur une longueur d'onde de 391,4 nm associée à la transition de l'état excité $B^2\Sigma^+_u$, v'=0, vers l'état $X^2\Sigma^+_g$, v''=0. Cette transition fait partie du système du premier négatif correspondant aux transitions entre les états électroniques $B^2\Sigma^+_u \rightarrow X^2\Sigma^+_g$ de l'ion moléculaire N_2^+.

Quelques raies de l'azote atomique sont décelables au milieu de la séquence $\Delta v = 2$ du premier positif de N_2. La raie la plus intense (**Tableau II.3**) est située à $\lambda = 746,8$ nm a une intensité très faible en général.

λ (nm)	Configuration Et. inf.	Configuration Et. sup.	Energie Et. inf.	Energie Et. sup.	g Et. inf.	g Et. sup.
746,8	$3s\ ^4P_{5/2}$	$3p\ ^4S^0_{3/2}$	10,34	11,99	6	4

Tableau II.3 : Tableau présentant les données physiques de la raie d'azote atomique discernables sur le spectre de la **Figure II.19**.

La raie de l'ion N^+ la plus intense, ayant une longueur d'onde de 567,9 nm correspondant à un seuil d'excitation de 20,66 eV, n'a pas pu être détectée par notre spectromètre d'émission optique ; le signal correspondant étant indissociable du bruit de fond.

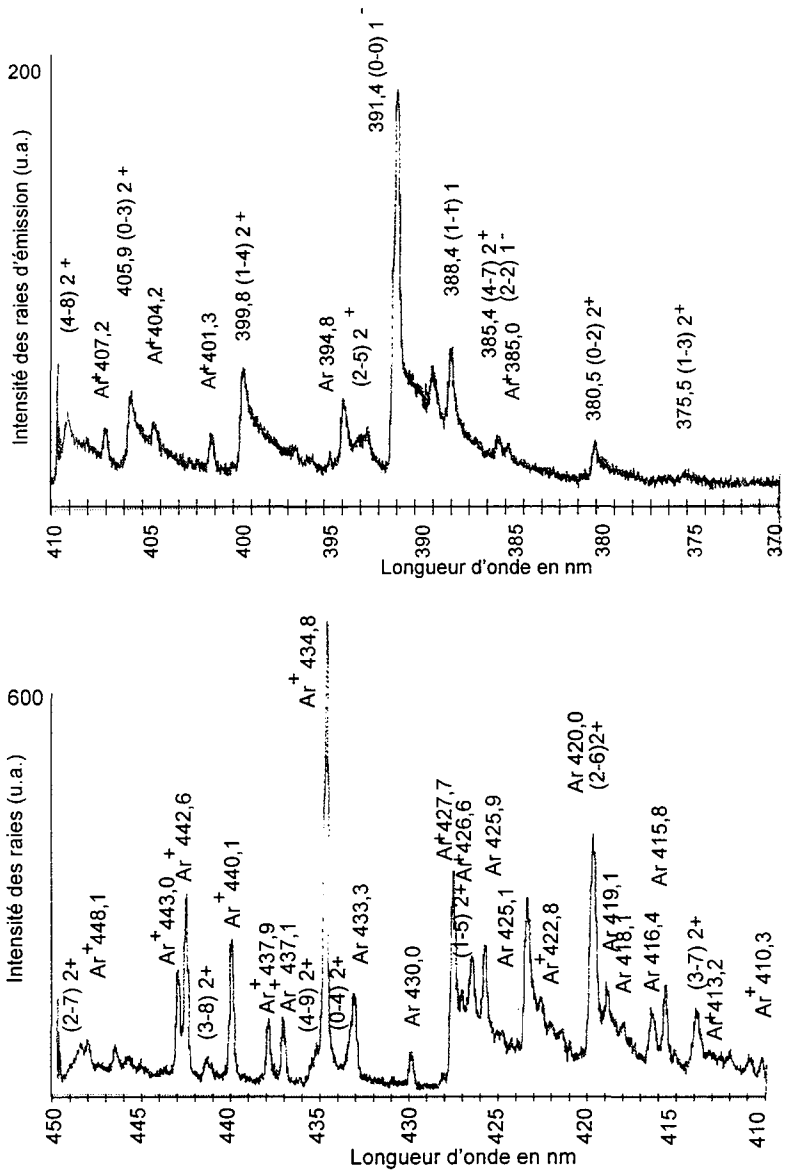


Figure II.19 : Spectre total d'émission optique réalisé dans un mélange gazeux Ar-55%N_2. ($I_{Anode\ circulaire}$ = $I_{Anode\ cylindrique}$ = 120 A, $P_{enceinte}$ = 0,8 Pa, $T_{résistance}$ = 500°C). 1^+ : premier système positif, 2^+ : second système positif, 1^- premier système négatif.

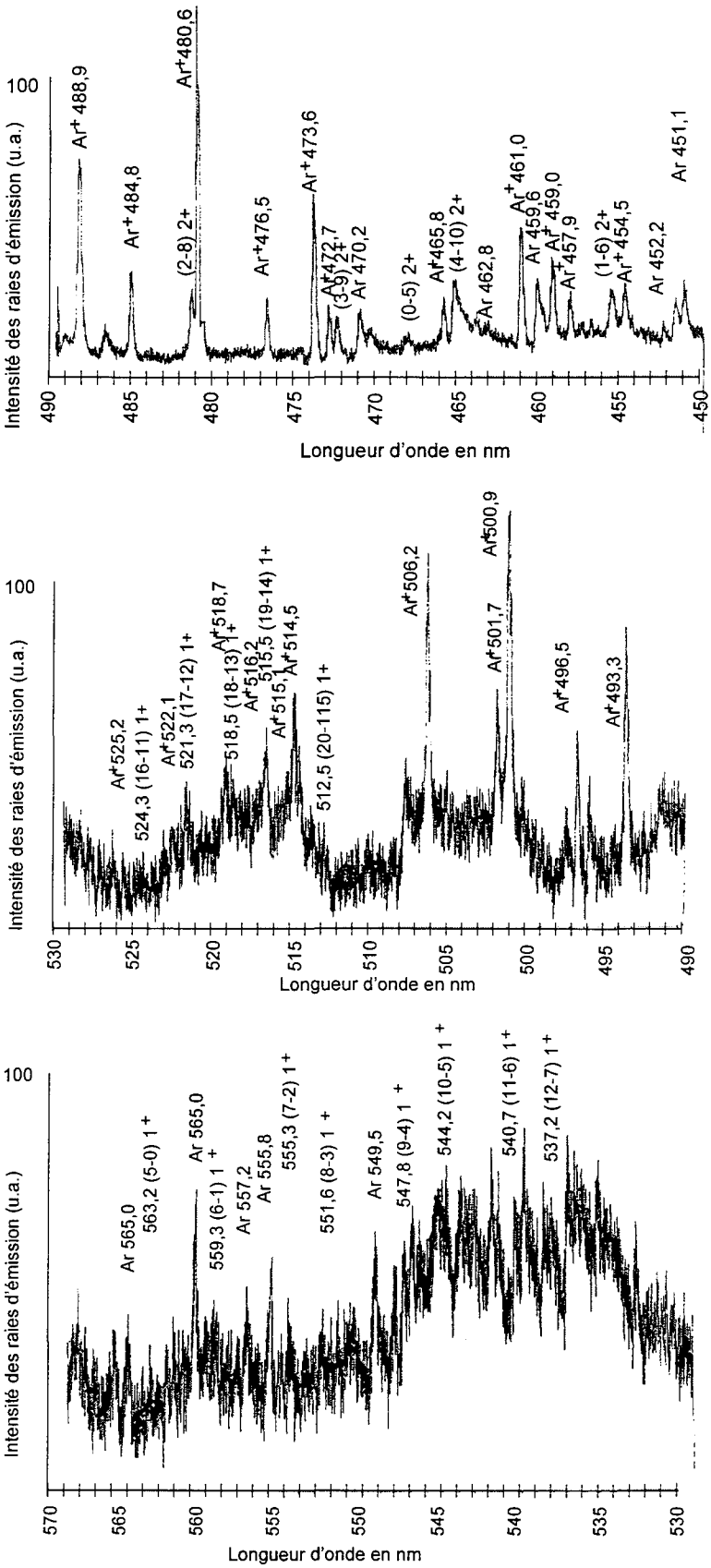


Figure II.19 : Spectre total d'émission optique réalisé dans un mélange gazeux Ar-55%N_2. ($I_{Anode\ circulaire}$ = $I_{Anode\ cylindrique}$ = 120 A, $P_{enceinte}$ = 0,8 Pa, $T_{résistance}$ = 500°C). 1^+ : premier système positif, 2^+ : second système positif, 1^- premier système négatif.

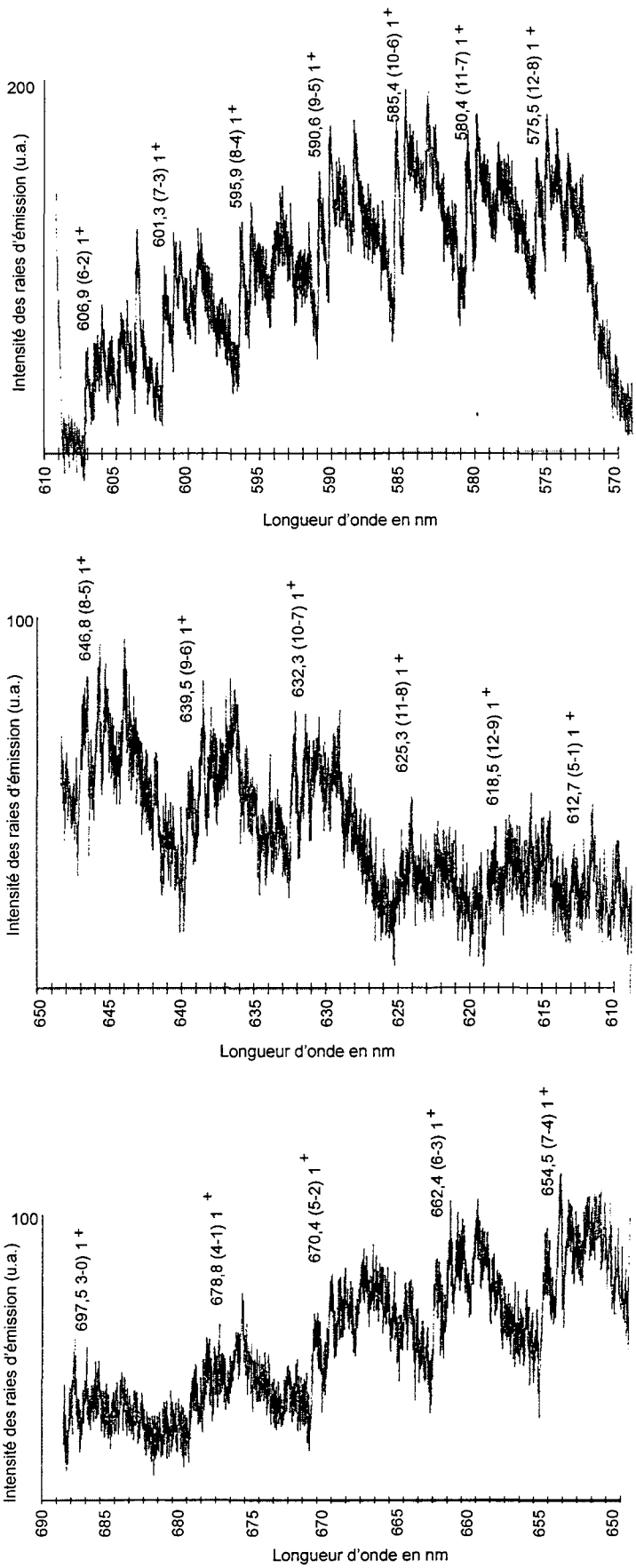


Figure II.19 : Spectre total d'émission optique réalisé dans un mélange gazeux Ar-55%N_2. ($I_{Anode\ circulaire}$ = $I_{Anode\ cylindrique}$ = 120 A, $P_{enceinte}$ = 0,8 Pa, $T_{résistance}$ = 500°C). 1^+ : premier système positif, 2^+ : second système positif, 1^- premier système négatif.

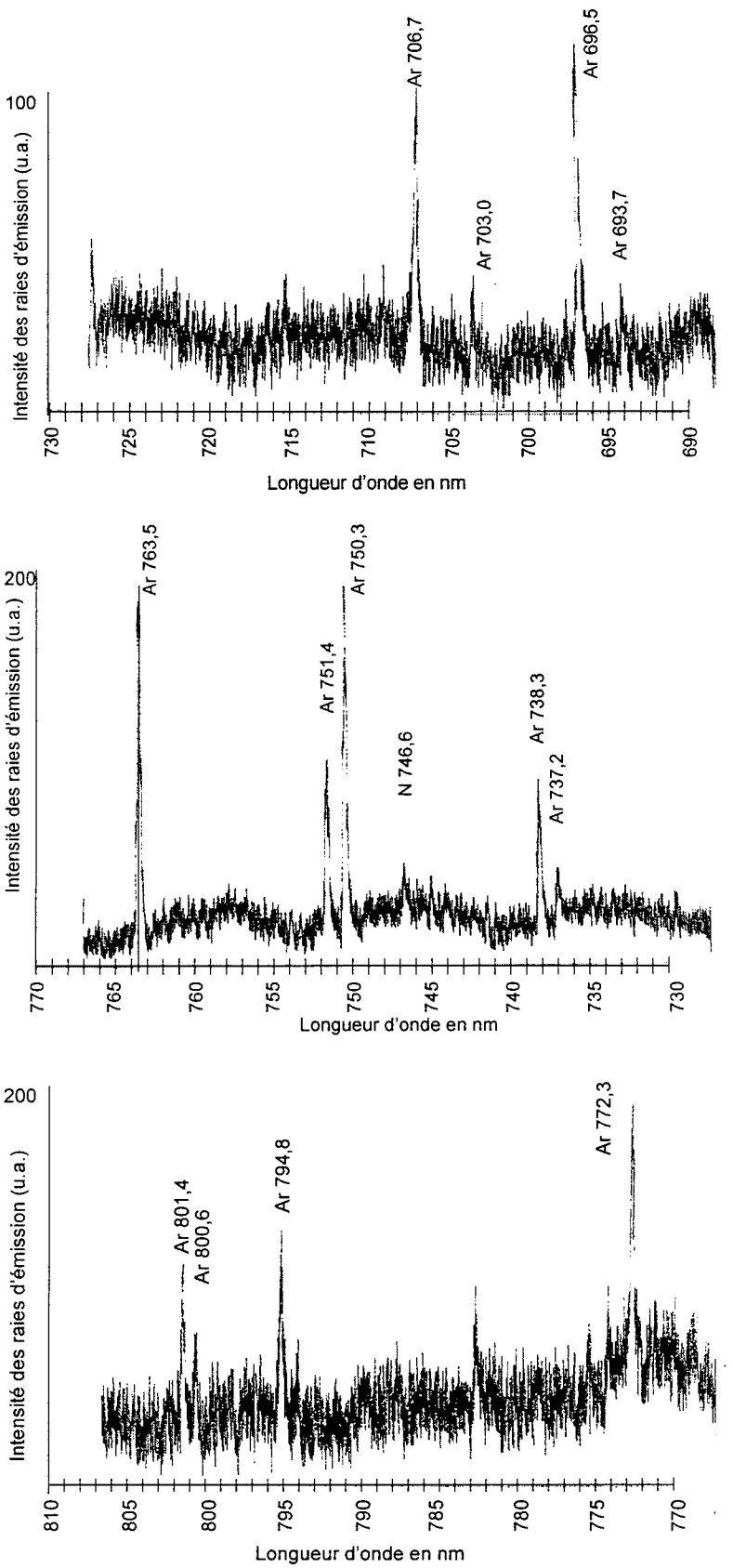


Figure II.19 : Spectre total d'émission optique réalisé dans un mélange gazeux Ar-55%N_2. ($I_{Anode\ circulaire}$ = $I_{Anode\ cylindrique}$ = 120 A, $P_{enceinte}$ = 0,8 Pa, $T_{résistance}$ = 500°C). 1^+ : premier système positif, 2^+ : second système positif, 1^- premier système négatif.

IV - 1 Les états excités de l'azote moléculaire

Les études effectuées sur les mécanismes d'excitation de l'état $N_2(C^3\Pi_u)$ dans des plasmas d'azote **[II.29-II.30]** (décharges luminescente P ~100 Pa) et dans des plasmas Ar-N_2. **[II.31-II.32]** (décharges et post-décharges micro-ondes, 200 Pa ≤ P ≤ 10^4 Pa) montrent que ceux-ci peuvent être très complexes. En plus de l'excitation électronique à partir de l'état fondamental de l'azote dans différents états de vibration N_2 ($X^2\Sigma^+_g$) (**réaction II.8**).

$$N_2 (X^2\Sigma^+_g) + e \rightarrow N_2(C^3\Pi_u) + e \qquad \textbf{réaction II.8}$$

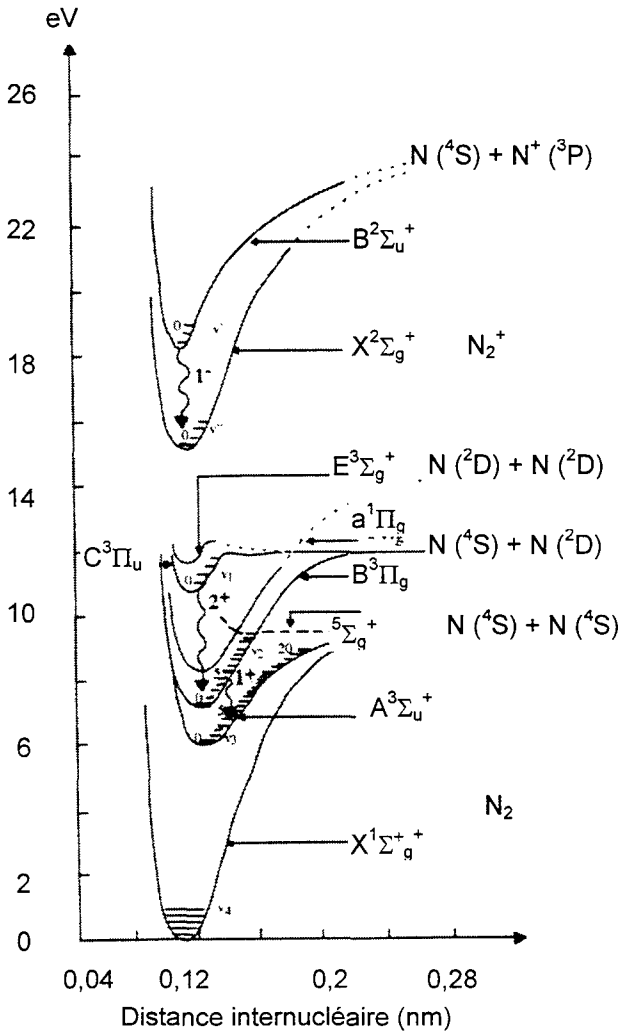


Figure II.20 : Diagramme d'énergie de la molécule N_2 et de l'ion N_2^+.

Il existe de nombreuses autres possibilités pour l'excitation de l'état $N_2(C^3\Pi_u)$, notamment celles faisant intervenir l'état métastable N_2 ($A^3\Sigma^+_u$) **[II.31-II.32]**.

D'autre part, il existe une réaction de transfert d'excitation des métastables de l'argon sur l'azote moléculaire produisant l'état N_2 ($C^3\Pi_u$) (**réaction II.9**).

$$Ar^m + N_2 \rightarrow N_2 (C^3\Pi_u) + Ar \qquad \textbf{réaction II.9}$$

Le coefficient de cette réaction est k = 3.10^{-11} cm^3 s^{-1} **[II.31]**.

Cependant, comme nous travaillons à des pressions plus faibles et avec des températures électroniques plus élevées (**Tableau I.2)** que celles reportées dans les références **[II.29-II.32]**, il ne semble pas déraisonnable de considérer uniquement la **réaction II.8** comme processus d'excitation de N_2 ($C^3\Pi_u$).

La section efficace d'émission pour la transition N_2 ($C^3\Pi_u$, v' = 0 → $B^3\Pi_g$, v'' = 2) : λ = 380,5 nm (**réaction II.8**), incluant la contribution des cascades radiatives est représentée sur la **Figure II.21 [II.33-34]**.

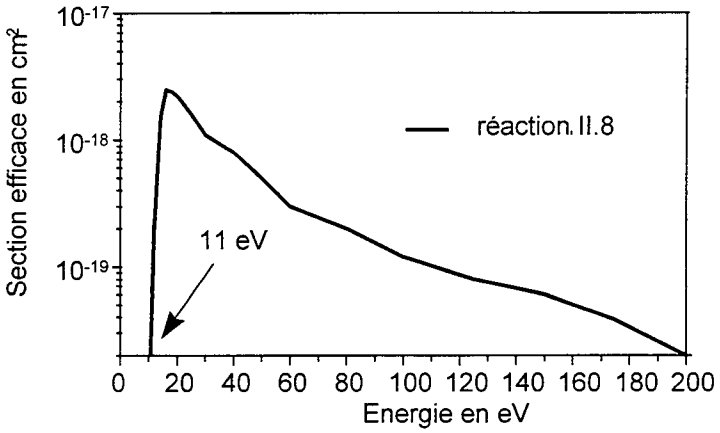


Figure II.21 : Section efficace d'émission pour la transition N_2 ($C^3\Pi_u$, v' = 0 → $B^3\Pi_g$, v'' = 2) : λ = 380,5 nm **[II.33-34]** produite par la **réaction II.8**.

IV - 2 Les états excités de l'azote moléculaire ionisé

L'ionisation a lieu sur trois niveaux électroniques différents de l'ion ($X^2\Sigma^+_g$, $B^2\Sigma^+_u$ et $A^3\Pi^+_u$). Lors de cette étude nous limiterons nos investigations à l'état $B^2\Sigma^+_u$. Les états excités radiatifs de l'azote moléculaire ionisé $B^2\Sigma^+_u$ peuvent être principalement produits par trois mécanismes :

$N_2 (X^1\Sigma^+_g) + e \rightarrow N_2^+ (B^2\Sigma^+_u) + 2e$ **réaction II.10**

$N_2^+ (X^2\Sigma^+_g) + e \rightarrow N_2^+ (B^2\Sigma^+_u) + e$ **réaction II.11**

$N_2^+ (X^2\Sigma^+_g) + N_2(X, v \geq 12) \rightarrow N_2^+ (B^2\Sigma^+_u) + N_2(X^2\Sigma^+_g)$ **réaction II.12**

La **réaction II.10** traduit l'excitation des états radiatifs de la molécule d'azote ionisée N_2^{+*} par collision électronique à partir de l'état fondamental de la molécule d'azote. La section efficace d'émission pour la transition N_2^+ ($B^2\Sigma^+_u$, v'=0 → $X^2\Sigma^+_g$, v''=0) : λ = 391,4 nm (**réaction II.10**) incluant la contribution des cascades radiatives, est représentée sur la **Figure II.22 [II.33, II.35]**.

La **réaction II.11** traduit l'excitation des états radiatifs de la molécule d'azote ionisée N_2^{+*} par collision électronique à partir de l'état fondamental de la molécule d'azote ionisée. La section efficace d'émission pour la transition N_2^+ ($B^2\Sigma^+_u$, v'=0 → $X^2\Sigma^+_g$, v''=0) : λ = 391,4 nm (**réaction II.11**), incluant la contribution des cascades radiatives est représentée sur la **Figure II.22 [II.36]**.

La **réaction II.12** traduit l'excitation des états radiatifs de la molécule d'azote ionisée N_2^{+*} par collision d'une molécule neutre vibrationnellement excitée (v>12) sur une molécule d'azote ionisée à l'état fondamental **[II.37]**. Cette réaction ne semble pas devoir être prise en compte dans notre cas où la pression est faible.

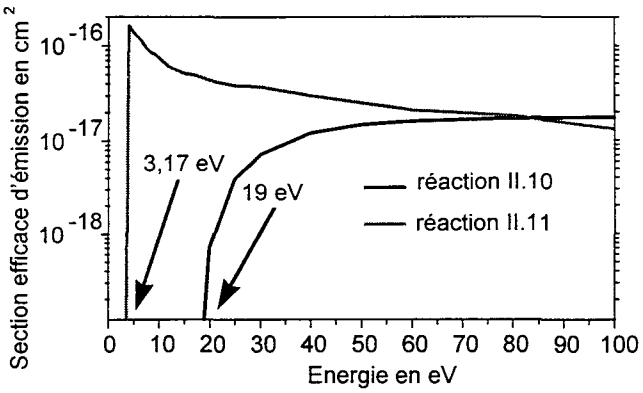


Figure II.22 : Sections efficaces d'émission pour la transition N_2^+ ($B^2\Sigma^+_u$, v'=0 → $X^2\Sigma^+_g$, v''=0 : λ = 391,4 nm pour les **réactions II.10 [II.33, II.35]** et **II.11 [II.36]**.

Etant donné que le seuil de la **réaction II.10** est de 19 eV **[II.33, II.35]** et que l'énergie maximale des électrons dans le plasma d'arc est inférieure à 40 eV, nous pensons que la **réaction II.11** est largement prédominante sur la **réaction II.10** pour la production de l'état N_2^+ ($B^2\Sigma^+_u$).

IV - 3 Etude des mécanismes de production d'azote atomique

L'azote atomique est responsable de la formation de couches nitrurées **[II.38]**, c'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux mécanismes de production de cette espèce. Les études effectuées sur les mécanismes de formation de l'azote atomique montrent que ceux-ci peuvent être très complexes **[II.39]**. En plus de la montée en vibration par des processus du type (**réaction II.13**),

$$N_2 (X, v) + N_2 (X, v=45) \rightarrow N_2 (X, v - 1) + N + N \qquad \textbf{réaction II.13}$$

il existe de nombreuses autres réactions faisant intervenir la dissociation par collision électronique de la molécule d'azote (**réactions II.14** et **réaction II.15**)

$$N_2 + e \rightarrow N + N + e \qquad \textbf{réaction II.14}$$

$$N_2 + e \rightarrow N + N^+ + 2e \qquad \textbf{réaction II.15}$$

ou par échange de charge dissociatif (**réaction II.16**)

$$N_2 + N_2^+ \rightarrow N_2 + N + N^+ \qquad \textbf{réaction II.16}$$

ou par collision avec des ions argon (**réaction II.17**)

$$N_2 + Ar^+ \rightarrow N + N^+ + Ar \qquad \textbf{réaction II.17}$$

Le mécanisme décrit par la **réaction II.13** joue un rôle important dans la production d'azote atomique pour les décharges d'azote à des pressions supérieures à 100 Pa **[II.38-II.40]**. Etant donné la pression à laquelle nous travaillons, ce mécanisme ne doit pas être considéré comme important dans notre cas.
Il existe très peu de données concernant les sections efficaces de dissociation de la molécule d'azote par collision électronique **[II.33, II.41-43]** (**réactions II.14** et **II.15**). La section efficace obtenue par Winters **[II.41]** provient de mesures sur le taux d'adsorption de N et N^+ produit par les **réactions II.14** et **II.15**. Dans les mesures de Cosby **[II.42]**, la contribution de la **réaction II.15** est explicitement écartée. La **Figure II.23** représente la valeur recommandée pour la section efficace de la **réaction II.14**, donnée par Cosby comme la valeur moyenne de ses mesures et de celles de Winters corrigées pour supprimer la contribution de la **réaction II.15**.

La section efficace pour la **réaction II.15** tirée de la référence **[II.43]** est également représentée sur la **Figure II.23**. Etant donnée que le seuil de cette réaction est à 24,4 eV **[II.43]** et que l'énergie maximale des électrons dans le plasma d'arc est inférieure à 40 eV, nous pensons que la **réaction II.14** est largement prédominante sur la **réaction II.15** pour la production d'azote atomique par collision électronique sur N_2.

La production d'azote atomique par échange de charge dissociatif (**réaction II.16**) n'est possible que pour des ions N_2^+ à l'état fondamental ayant une énergie de 15 eV **[II.44-II.45]**. Pour des énergies des ions N_2^+ inférieures, cette réaction n'est possible qu'à partir d'états excités de N_2^+. Si on considère que l'énergie maximale que les ions peuvent acquérir dans un plasma d'arc est inférieure à 15 eV, ce qui semble raisonnable en tenant compte des mesures réalisées par Nesladek et al. **[I.36]**. On peut conclure que la **réaction II.16** n'est pas un mécanisme prépondérant dans notre cas pour la production d'azote atomique. Cette conclusion est en bon accord avec les réflexions de Fancey et Matthews sur le rôle de cette réaction dans les plasmas d'azote **[II.46-49]**. Pour ces auteurs, la **réaction II.16** ne se produit pas dans le plasma (lueur négative) mais peut jouer un rôle prépondérant dans les gaines cathodiques, où les valeurs élevées de la chute de potentiel (de l'ordre de grandeur de la tension de décharge) autorisent la création d'ions N_2^+ énergétiques.

Des considérations identiques à celles développées précédemment s'appliquent à la **réaction II.17**, avec un seuil en énergie pour les ions Ar^+ d'environ 20 eV. **[II.50]**.

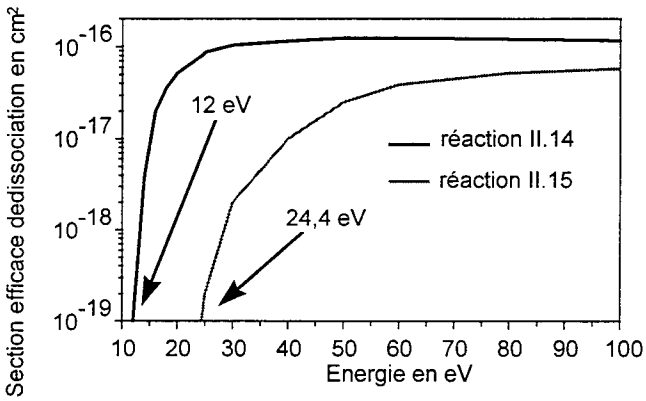


Figure II.23 : Sections efficaces de dissociation de l'azote moléculaire par collision électronique. **Réaction II.14 [II.42]** et **réaction II.15 [II.43]**.

L'azote atomique est difficilement détectable par spectroscopie d'émission optique, c'est pourquoi nous avons tenté d'obtenir des informations sur les densités d'azote atomique au travers d'autres raies disponibles de l'azote.

Le raisonnement qualificatif que nous avons adopté s'appuie sur les hypothèses suivantes :

L'azote moléculaire ionisé est produit par la **réaction II.18**

$$N_2 + e \rightarrow N_2^+ + 2e \qquad \textbf{réaction II.18}$$

La section efficace de cette réaction est représentée sur la **Figure II.24 [II.43]**.

L'azote atomique est produit par la **réaction II.14** ; les sections efficaces pour les **réactions II.14** et **II.18** sont représentées sur la **Figure II.24** de façon à être comparées. On remarque que hormis une différence entre les seuils d'énergie de 3 à 4 eV, la forme des sections efficaces est identique. On supposera donc que les termes de production d'azote atomique et d'azote moléculaire ionisé sont les mêmes.

En ajoutant les hypothèses suivantes :

_ l'excitation de l'état de l'état N_2^+ ($B^2\Sigma^+_u$) s'effectue par collision électronique à partir de l'état fondamental de N_2^+ (**réaction II.11**)

_ la destruction des atomes d'azote et des ions N_2^+ s'effectue par diffusion puis recombinqison sur les parois du réacteur.

On obtient

$$I_{N_2^+} \approx ne \times \frac{[N]}{[N_2]} \times \frac{\nu N}{\nu_f N2+B} \qquad \textbf{équation II.17}$$

où $\nu_f N2+B$ est la fréquence radiative de N_2 + B et νN est la fréquence de perte des atomes N.

Par la suite, on considérera que l'intensité de la transition N_2^+ ($B^2\Sigma^+_u$, v'=0 → $X^2\Sigma^+_g$, v''=0) : λ = 391,4 nm est proportionnelle à la densité d'azote atomique.

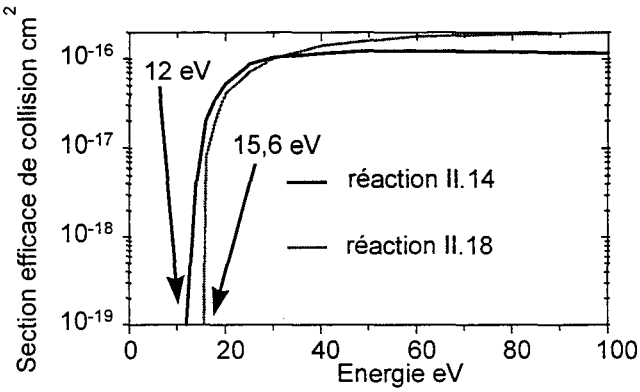


Figure II.24 : Comparaison de la forme des sections efficaces de collision électronique correspondants aux **réactions II.14 [II.42]** et **II.18 [II.43]**.

IV - 4 Influence des paramètres de la décharge d'arc

Dans ce paragraphe nous avons étudié les variations de l'intensité des raies 750,3 nm de Ar, 480,6 nm de Ar^+, 391,4 nm de N_2^+, 380,5 nm de N_2 en fonction de l'intensité des courants de décharge, de la pression totale et de la composition du mélange gazeux.

Le débit d'argon entrant dans la chambre d'ionisation correspondant à une pression initiale de 0,35 Pa (voie 1 sur la **Figure II.25**) est maintenu constant. Ainsi, les caractéristiques du plasma issu de la chambre d'ionisation sont maintenues constantes. Afin d'obtenir un plasma de nitruration, un piquage, utilisant le circuit de pompage primaire, permet l'ajout d'azote par la platine inférieure (voie 2 sur la **Figure II.25**). Dans cette configuration, la pression dans le réacteur varie de 0,35 Pa (argon seul) à 0,8 Pa (mélange Ar-70%N_2). L'intensité du courant de décharge est répartie de manière identique sur les deux anodes.

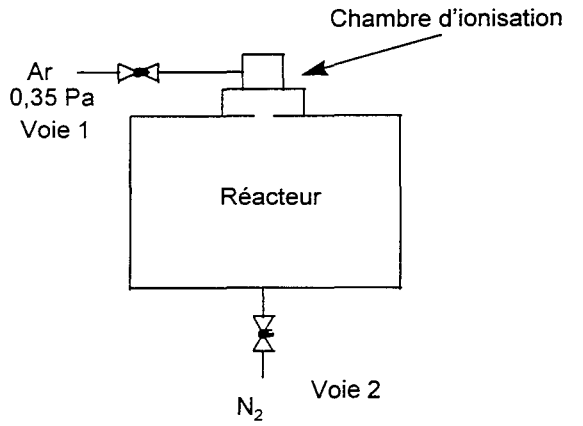


Figure II.25 : Répartition des gaz dans le réacteur

IV - 4 - a Caractéristiques courant-tension et pression-tension de la décharge d'arc à débit d'argon constant issu de la chambre d'ionisation

La **Figure II.26** montre les caractéristiques courant-tension de l'anode circulaire pour différentes compositions du mélange gazeux. On remarque que l'addition d'azote dans le réacteur provoque une augmentation de la tension d'arc pour une valeur fixée du courant d'arc. La distinction entre les domaines identifiés dans le cas d'un fonctionnement sous argon seul (**paragraphe III - 3 - a**) n'est plus aussi évidente dans le cas des mélanges d'Ar-N_2. En conséquence, les relations obtenues pour l'argon seul ne semblent plus être applicables aux mélanges argon-azote.

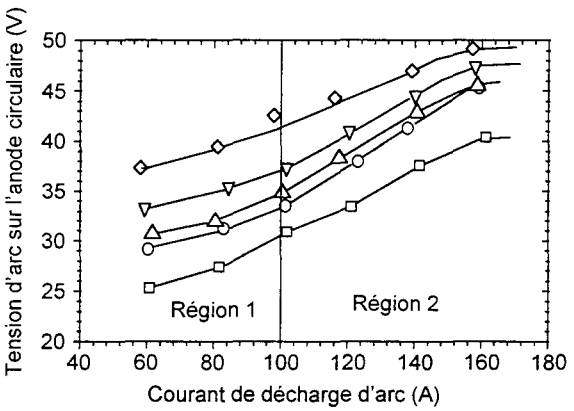


Figure II.26 : Caractéristique Courant - Tension de la décharge pour différents mélanges dans le réacteur (□) Ar (0,35 Pa), (o) Ar-20%N_2 (0,45 Pa), (Δ) Ar-33%N_2 (0,55 Pa), (▽) Ar-55%N_2 (0,75 Pa), (◊) Ar-65%N_2 (0,85 Pa).

La **Figure II.27** montre l'évolution de la tension d'arc appliquée sur l'anode circulaire en fonction de la pression d'azote à intensité du courant constante 120A sur chaque anode correspondant à une gamme de tension de 22 à 24 V pour l'anode cylindrique et 35 à 38 V pour l'anode circulaire. On remarque qu'une augmentation de la pression au sein de la chambre d'ionisation provoque une très faible augmentation la tension d'arc.

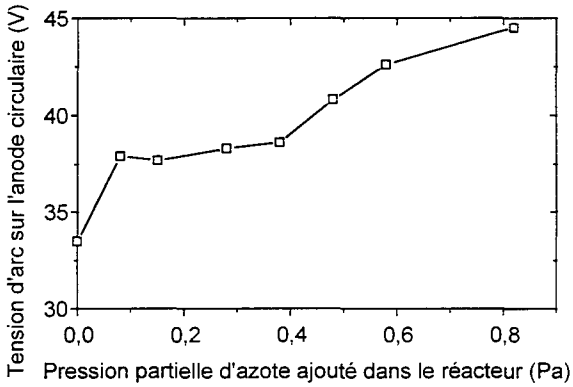


Figure II.27 : Variations de la tension appliquée sur l'anode circulaire en fonction de la pression partielle d'azote ajouté dans le réacteur pour une intensité du courant d'arc de 120 A sur chaque anode.

IV - 4 - b Evolution des raies d'argon neutre, d'argon ionisé et d'azote moléculaire ionisé avec le courant d'arc

Les évolutions des intensités des raies Ar I : λ = 750,3 nm, Ar II : λ = 480,6 nm et N_2^+ : λ = 391,4 nm avec l'intensité du courant d'arc sont représentées sur la **Figure 28(a-c)**. L'évolution des raies Ar I et Ar II avec Id dans le cas des plasmas de mélange Ar-N_2 est similaire à celle décrite pour un plasma d'argon seul (**paragraphe II - 3**). Les explications fournies dans ce paragraphe reste donc valables lorsque l'azote est injecté dans le réacteur (voie 2). L'excitation de l'argon neutre résulte de collisions électroniques à partir de l'état fondamental (**réaction II.1**) et l'excitation de l'ion résulte de collisions électroniques à partir de l'état fondamental de l'ion (**réaction II.6**).

En ce qui concerne l'intensité de N_2^+, on observe une évolution avec I_d du type :

$$I_{N_2^+} \approx (I_d)^{\alpha} \qquad \textbf{Equation II.18}$$

où $2,0 \leq \alpha \leq 2,5$. On peut tenter d'expliquer un tel comportement en considérant l'excitation de N_2^+ à partir de l'état fondamental de la molécule d'azote ionisée (**paragraphe IV - 2 - b**). Par un raisonnement analogue à celui mené dans les plasmas d'argon au **paragraphe III - 3 - b**, on obtient :

$$I_{N_2^+} \approx I_d^2 \times [N_2] \qquad \textbf{Equation II.19}$$

Il convient de noter toutefois que la présence d'azote dans le plasma complique le raisonnement proposé au **paragraphe II - 3**. En effet la densité d'ions constituant le plasma est donnée par

$$n_i \sim [Ar^+] + [N_2^+] + [N^+] \qquad \textbf{Equation II.20}$$

Il apparaît donc que l'excitation de l'état N_2^+ ($B^2\Sigma^+_u$) résulte de collisions électroniques à partir de l'état fondamental de l'ion N_2^+ (**réaction II.11**).

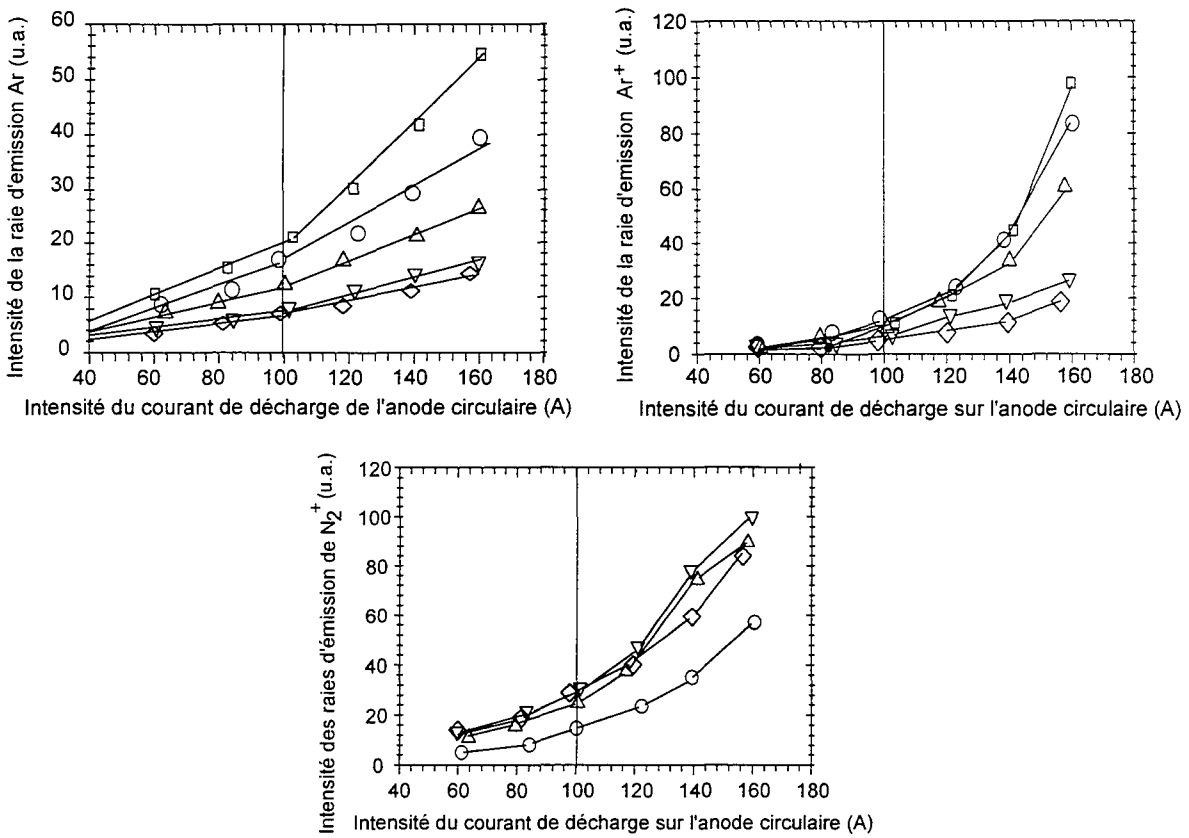


Figure II.28 : Evolution de l'intensité des raies de (a) Ar, (b) Ar^+, (c) N_2^+ en fonction de l'intensité du courant d'arc appliqué sur l'anode circulaire pour différents mélanges dans le réacteur (□) Ar (0,35 Pa), (o) Ar-20%N_2(0,45 Pa), (Δ) Ar-33%N_2 (0,55 Pa), (▽) Ar-43%N_2 (0,65 Pa), (◊) Ar-55%N_2 (0,75 Pa).

IV - 4 - c Evolution de l'intensité des raies d'argon neutre, d'argon ionisé et d'azote moléculaire ionisé avec la pression partielle d'azote ajouté dans le réacteur

L'évolution de l'intensité des raies des espèces Ar, Ar^+, N_2^+ avec la pression partielle d'azote ajouté dans le réacteur en maintenant la pression partielle d'argon constante à 0,35 Pa dans la chambre d'ionisation est présentée sur la **Figure II.29** pour une intensité du courant d'arc constante de 120 A sur chaque anode.

On peut observer une forte décroissance de l'intensité des raies de Ar et Ar^+ quand de l'azote est introduit dans le réacteur. Cette décroissance se produit dès les plus faibles débits d'azote injectés. Il est possible d'expliquer un tel comportement à partir des **équations II.7** et **II.10**.

$$I_{ArI} \approx n_e[Ar]\langle\sigma_{ArI\cdot\lambda=750,3nm}\cdot v_e\rangle \qquad \textbf{Equation II.7}$$

$$I_{ArII} \approx n_e[Ar^+]\langle\sigma_{ArII\cdot\lambda=480,6nm}\cdot v_e\rangle \qquad \textbf{Equation II.10}$$

Etant donné que la pression partielle d'argon dans le réacteur est constante, la concentration d'argon ne varie pas au cours de cette expérience. De même, la concentration d'ions Ar^+ peut être estimée constante étant donné que le rapport des intensités des raies Ar^+ sur Ar reste constant (voir l'**équation II.15**). D'autre part, les variations de n_e au cours de l'expérience peuvent être négligées étant donné que le courant de décharge I_d est maintenu constant. La seule possibilité pour expliquer la décroissance des

intensités des raies Ar^+ et Ar réside dans une modification des coefficients de réactions. L'introduction d'azote dans le plasma modifie la fonction de distribution en énergie des électrons (f(E)), qui se traduit par une diminution de l'énergie moyenne des électrons. Ceci équivaut à une diminution de la température électronique T_e si on considère que la f(E) est maxwellienne. Une telle diminution a été constatée par Lempérière et al. **[II.28]** et Fancey **[II.49]** ; elle peut être attribuée aux valeurs élevées des sections efficaces associées aux nombreuses collisions inélastiques susceptibles de se produire dans l'azote **[II.33]**.

Ainsi, la tension d'arc à intensité de courant d'arc constante augmente avec la pression partielle de N_2 ajouté (de 35 V dans l'argon seul à 38 V dans un mélange Ar-70%N_2) pour compenser la diminution du taux d'ionisation induite par les modifications de f(E).

Cette expérience est à relier à celle présentée précédemment où l'argon est introduit à la place de l'azote par la platine inférieure (**Figure II.12**).

Dans ce cas, les intensités des raies de Ar et Ar^+ augmentent linéairement avec la pression d'argon ajoutée au sein du réacteur, alors que la tension d'arc diminue.

On remarque également que l'intensité de la raie N_2^+ 391,4 nm présentée sur la **Figure II.29** augmente rapidement en fonction de la pression partielle d'azote ajoutée dans le réacteur (jusqu'à une pression partielle de 0,2 Pa correspondant à un mélange Ar-33%N_2). Elle devient constante lorsqu'une pression partielle de 0,4 Pa (correspondant à un mélange Ar-55%N_2) est atteinte.

Nous avons vu précédemment (**paragraphe IV - 3**) que l'intensité de la raie de N_2^+ peut être utilisée afin d'estimer la production d'azote atomique (**équation II.17**). En considérant ces arguments et on peut voir sur la **Figure II.29** que la concentration en azote atomique augmente rapidement et atteint une valeur de saturation pour une pression partielle d'azote de 0,55 Pa correspondant à un mélange Ar-66%N_2.

C'est pourquoi nous avons retenu le mélange de composition Ar-50%N_2 comme étant optimal pour notre procédé de nitruration, ceci est en accord avec les résultats obtenus au **Chapitre I**.

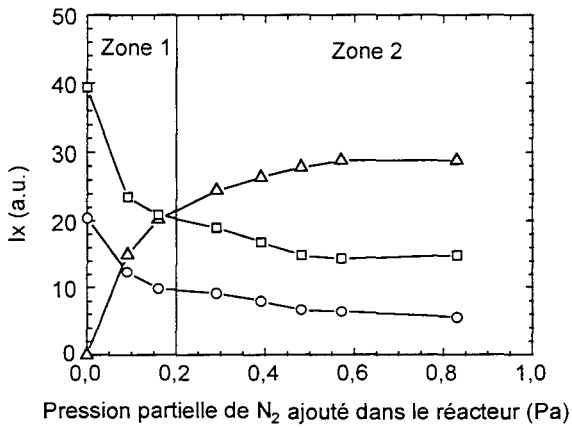


Figure II.29 : Evolution de l'intensité des raies de (Δ) N_2^+, (□) Ar^+, (o) Ar en fonction de la pression partielle d'azote ajoutée dans le réacteur (P_{Ar} = 0,35 Pa, 120 A sur chaque anode).

IV - 4 - d Influence de la polarisation des substrats

Il s'agit de déterminer l'influence de la polarisation des substrats sur les espèces excitées dans un mélange Ar-55%N_2. Comme dans l'argon seul, on a vérifié que les caractéristiques électriques de l'arc ne sont pas modifiées par la polarisation des substrats. Les caractéristiques courant tension de polarisation pour différentes intensités du courant d'arc sont représentées sur la **Figure II.30**. La seule différence notable par rapport aux observations faites dans l'argon seul (**paragraphe III - 3 - d**) réside dans la constance des valeurs de saturation du courant électronique obtenues dans les mélanges Ar-N_2, alors que ces mêmes valeurs sont sensiblement différentes dans le cas de l'argon. Ceci traduit le fait que les variations de densité électronique avec le courant d'arc sont plus faibles dans les mélanges Ar-N_2 que dans l'argon seul.

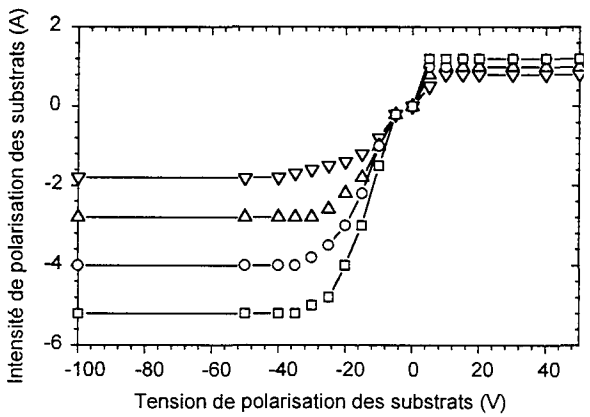


Figure II.30 : Caractéristiques courant-tension de polarisation dans un mélange Ar-55%N_2 à 0,75 Pa pour différentes valeurs des intensités du courant de décharge d'arc (□) 160 A, (o) 140 A, (Δ) 120 A, (∇) 100 A.

La **Figure II.31** présente l'évolution de l'intensité de la raie du fer : λ = 561,6 nm en fonction de l'intensité du courant d'arc. Celles ci sont identiques à celles présentées sur la **Figure II.18** dans le cas de l'argon seul et les conclusions déjà évoquées sont applicables aux mélanges Ar-N_2.

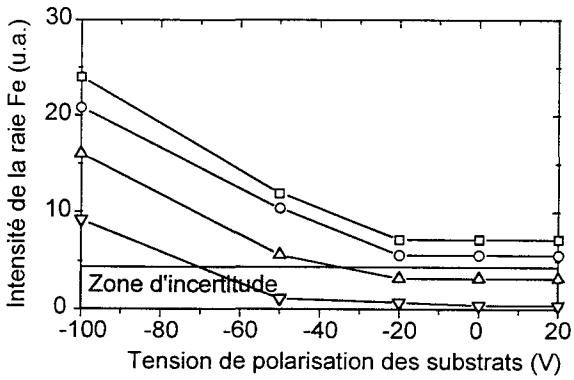


Figure II.31 : Evolution de l'intensité de la raie λ = 561,6 nm du fer en fonction de la tension de polarisation des substrats pour différentes intensités du courant de décharge d'arc (□) 160 A, (o) 140 A, (Δ) 120 A, (∇) 100 A (mêmes conditions expérimentales que celles de la **Figure II.30**).

IV - 5 Corrélations avec les analyses effectuées sur le matériau

Afin de valider les observations faites par SEO, des traitements de nitruration ont été réalisés au potentiel flottant sans addition d'hydrogène sur des pièces en fer armco pendant 4h30 à 540°C (120 A sur chaque anode). Les clichés de diffraction des rayons X associés ainsi que les coupes métallographiques sont représentés sur la **Figure II.32A** pour un mélange Ar-43%N_2 (correspondant à une pression partielle d'azote de 0,3 Pa sur la **Figure II.23**) et sur la **Figure II.32B** pour un mélange Ar-55%N_2 (correspondant une pression partielle d'azote de 0,4 Pa sur la **Figure II.28**).

On observe sur la **Figure II.32a** une couche γ'-Fe_4N de 6,3 µm d'épaisseur et sur la **Figure II.32b** la présence d'une couche ε-Fe_2N_{1-x} de 6,2 µm d'épaisseur. La transition (**Tableau II.4**) observée en fonction de la composition du gaz entre les mélanges donnant une couche de nitrure γ' seule et une double couche $\gamma' + \varepsilon$ peut être reliée à l'augmentation de la densité d'azote atomique présentée schématiquement sur la **Figure II.29** (**paragraphe II - 4 - c**).

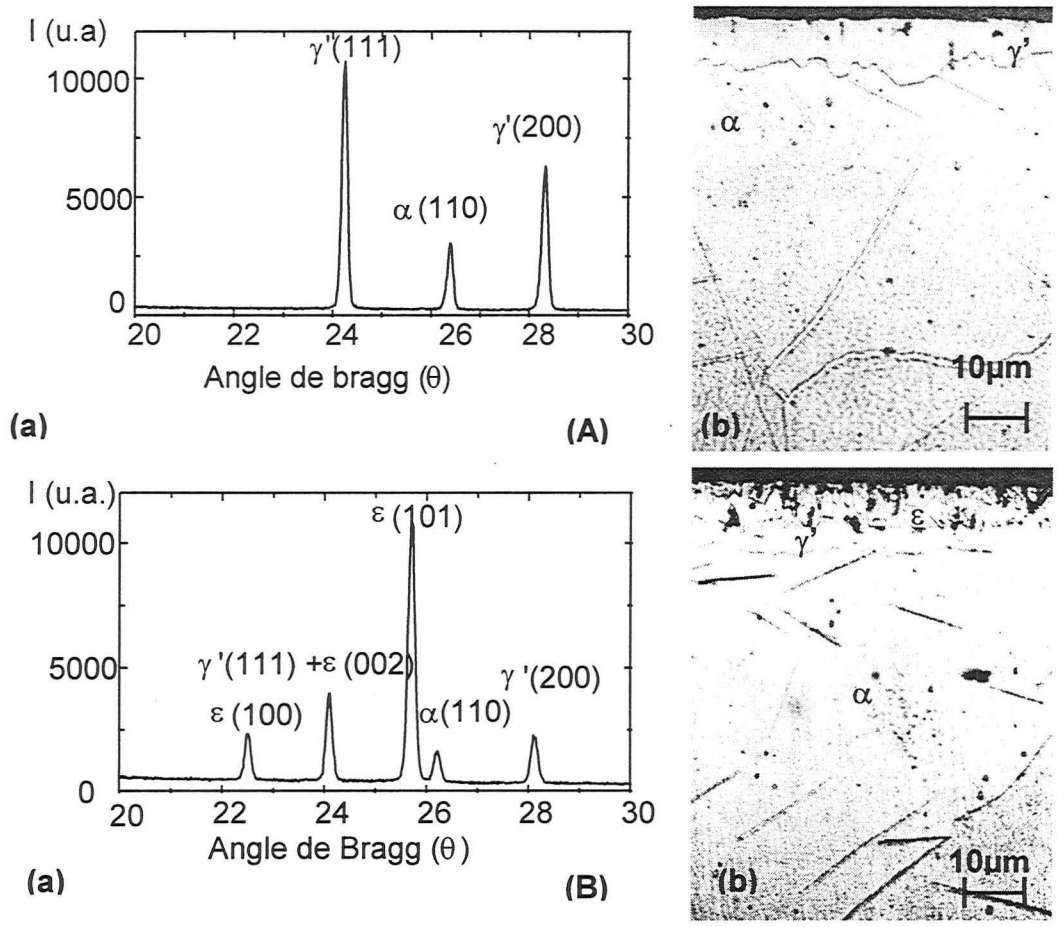


Figure II.32 Echantillons en fer armco nitrurés dans un mélange (A) Ar-43%N_2 (0,65 Pa) et (B) Ar-55%N_2 (0,75 Pa) (pression partielle d'argon 0,35 Pa) à 540°C pendant 4h30 et 120 A sur chaque anode. (a) Cliché de diffraction des rayons X (λ Kα Co = 0,17902 nm, 4°). (b) Coupe métallographique des échantillons. La structure est révélée par les réactifs Nital et Oberhoffer.

Composition du gaz dans le réacteur	Epaisseur de la couche γ' (µm)	Epaisseur de la couche ε (µm)	Epaisseur totale de couche (µm)	concentration superficielle en azote (% at.)
Ar-20%N_2	6,8	0	6,8	19,2
Ar-33%N_2	7,2	0	7,2	19,4
Ar-43%N_2	6,3	0,2	6,5	19,8
Ar-47%N_2	6,4	2,6	9	21,1
Ar-50%N_2	3,1	5,9	9	24,8
Ar-55%N_2	3,0	6,2	9,2	24,1

Tableau II.4 Corrélation entre la composition du mélange gazeux et les épaisseurs de couche et la concentration superficielle en azote. (mêmes conditions que celles de la **Figure II.29**).

V Etude du plasma d'arc dans les mélanges Argon - Hydrogène

Les plasmas Argon-hydrogène peuvent être utilisés pour réaliser un décapage chimique des échantillons avant un traitement de nitruration (**Chapitre III paragraphe II.1** et **Chapitre IV**). Nous avons donc étudié l'influence de l'introduction d'hydrogène par la voie 2 (**Figure II.33**) sur un plasma d'arc crée dans l'argon. Etant donné que les instruments de mesure de la pression dans le réacteur n'ont pas une réponse linéaire avec le débit d'hydrogène injecté par la voie 2, les résultats qui suivent seront présentés en fonction du débit d'hydrogène et non pas de la pression partielle d'hydrogène.
Sur les spectres d'émission des plasmas Ar-H_2, on observe les raies de la série de Balmer de l'hydrogène atomique en plus des raies observées dans l'argon seul (**paragraphe III**)

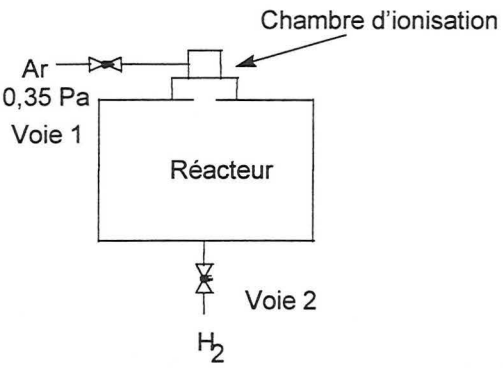


Figure II.33 : Répartition des gaz dans le réacteur

V - 1 Les états excités de l'hydrogène atomique

La raie H_α provient de la transition entre les niveaux n = 3 et n = 2 de l'atome d'hydrogène, alors que la raie H_β résulte d'une transition $n = 4 \rightarrow n = 2$.
Les états excités H ($n \geq 3$) peuvent être produits par deux mécanismes distincts :

$H_2 + e \rightarrow H + H\ (n \geq 3) + e$ **réaction II.19**

$H + e \rightarrow H\ (n \geq 3) + e$ **réaction II.20**

La **réaction II.19** traduit l'excitation dissociative de l'atome d'hydrogène, alors que la **réaction II.20** est appelée excitation directe. Les sections efficaces correspondant à ces deux processus d'excitation sont représentées sur la **Figure II.34** en fonction de l'énergie des électrons **[II.51-II.53]**. Etant donné la proximité des seuils d'excitation pour ces deux réactions, il est difficile de trancher sur les mécanismes d'excitation de H_α.

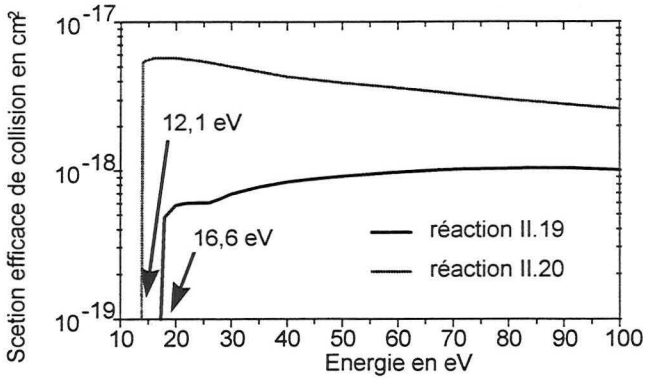


Figure II.34 : Section efficace d'émission pour la transition correspondant à la raie H_α correspondant au processus d'excitation dissociative **réaction II.19 [II.51-II.52]** et au processus d'excitation directe **réaction II.20 [II.53]**.

V - 2 Influence du débit d'hydrogène sur les caractéristiques du plasma d'arc sous argon

La **Figure II.35** montre les caractéristiques courant tension d'arc sur l'anode circulaire pour différents débits d'hydrogène introduits dans une décharge d'arc sous argon à une pression initiale de 0,35 Pa. On remarque que la tension d'arc augmente avec l'intensité du courant d'arc et on distingue deux régions :

_ La première région (I_d < 100 A) est caractérisée par une forte dépendance de la tension d'arc avec le débit d'hydrogène introduit dans la décharge. L'écart de tension d'arc peut atteindre 4V.

_ La deuxième région (I_d > 100 A) est caractérisée par une évolution linéaire de la tension d'arc avec I_d et la tension d'arc ne semble pas affectée par le débit d'hydrogène introduit.

On peut en conclure que l'influence de l'hydrogène sur la fonction de distribution en énergie des électrons n'est sensible que pour les faibles courants d'arc.

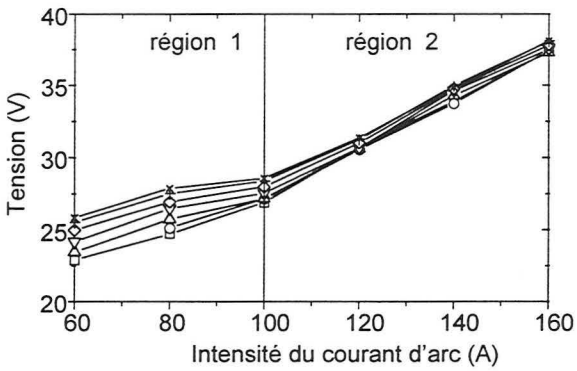


Figure II.35 : Caractéristiques Courant - Tension d'arc sur l'anode circulaire pour différents débits d'hydrogène entrant dans le réacteur par la platine inférieure. (□) 1 N cm^3 min^{-1}, (o) 10 N cm^3 min^{-1}, (Δ) 20 N cm^3 min^{-1}, (∇) 40 N cm^3 min^{-1}, (◊) 60 N cm^3 min^{-1}, (+) 80 N cm^3 min^{-1}, (×) 100 N cm^3 min^{-1}. La pression initiale dans le réacteur est de 0,35 Pa.

L'évolution de l'intensité des raies Ar I : λ = 750,3 nm, Ar II : λ = 480,6 nm et H_α : λ = 484,1 nm avec le débit d'hydrogène est représentée sur la **Figure II.36a**.

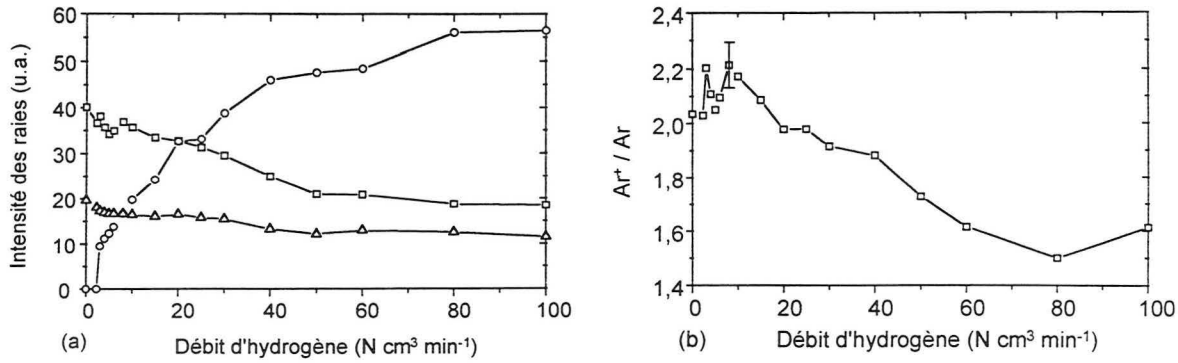


Figure II.36 : Evolution de (a) l'intensité des raies (Δ) Ar, (□) Ar^+, (o) Hα et (b) du rapport des intensités d'émission Ar^+ / Ar en fonction du débit d'hydrogène introduit dans une décharge d'argon (pression d'argon initiale de 0,35 Pa) pour une intensité du courant de 120 A sur chaque anode.

On remarque que l'hydrogène diminue sensiblement l'intensité des raies des espèces d'argon excitées Ar et Ar^+. Toutefois, la diminution des intensités lumineuses semble moins forte que dans le cas d'une introduction d'azote au sein de la décharge (**paragraphe IV - 4 - c**). Dans ce cas, l'introduction d'hydrogène modifie moins la fonction de distribution en énergie des électrons.

En effet, la tension d'arc demeure constante lorsque l'hydrogène est introduit dans le réacteur ; les variations de la température électronique T_e sont moins importantes que dans le cas d'addition d'azote dans le réacteur. Ceci est confirmé par la **Figure II.37** où on observe que le rapport H_α (λ = 484,1 nm) / H_β (λ = 656,3 nm) est constant pour des débits supérieurs à 20 N cm^3min^{-1}.

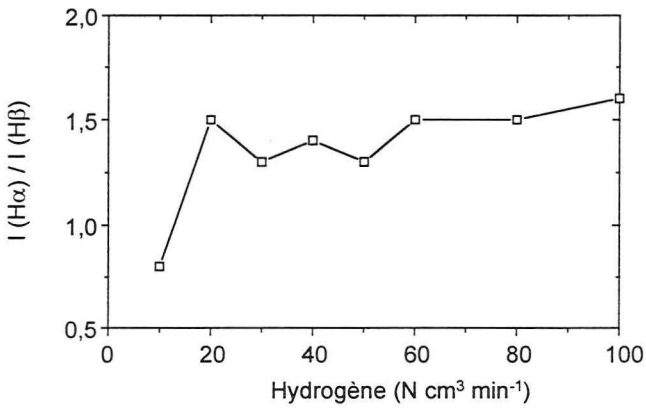


Figure II.37 : Evolution du rapport des intensités des raies H_α sur H_β en fonction du débit d'hydrogène introduit dans une décharge d'argon (pression d'argon initiale de 0,35 Pa) 120 A sur chaque anode.

La diminution du rapport d'intensité des raies Ar^+ sur Ar (**Figure II.36b**) pour des débits supérieurs à 40 N cm^3min^{-1} ne peut s'expliquer que par l'introduction d'un mécanisme de perte pour les ions Ar^+. Ce rapport d'intensité est en effet proportionnel au rapport des concentrations Ar^+ sur Ar (**équation II.15**). Ces mécanismes peuvent se traduire par les réactions suivantes :

$Ar^+ + H_2 \rightarrow ArH^+ + H$ **réaction II.21**

$Ar^+ + H_2 \rightarrow Ar + H_2^+$ **réaction II.22**

La **réaction II.21**, possède un coefficient de réaction élevée **[II.54]** et est connue pour être efficace à basse pression **[II.55-57]**. Les sections efficaces de collision correspondant à ces 2 réactions sont représentées sur la **Figure II.38** en fonction de l'énergie des ions Ar^+ dans le système du laboratoire

[II.54]. En examinant cette figure, il est clair que la **réaction II.21** est prédominante vis à vis de la **réaction II.22** pour des ions Ar^+ de faible énergie **[II.57]**. Cette situation semble prédominante dans notre cas si on considère le processus de transfert de charge dans l'argon (**réaction II.23**) dont la section efficace est représentée sur la **Figure II.38 [II.58]**.

$$Ar^+_{rapide} + Ar_{lent} \rightarrow Ar^+_{lent} + Ar_{rapide} \qquad \textbf{réaction II.23}$$

La **réaction II.23** a tendance à produire des ions Ar^+ lents, ainsi les ions Ar^+ ont une énergie inférieure à 10 eV et la **réaction II.21** prédomine **[I.30]**.

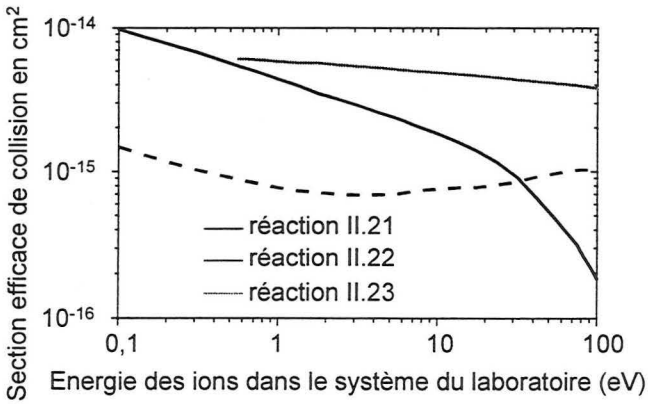


Figure II.38 : Section efficace de collision de Ar^+ avec H_2 correspondant à la **réaction II.21** et la **réaction II.22 [II.54]**, ainsi que la section efficace du mécanisme de transfert de charge de Ar^+ avec Ar correspondant à la **réaction II.23 [II.58]** en fonction de l'énergie des ions Ar^+ dans le système du laboratoire.

VI Etude du plasma d'arc dans les mélanges argon - azote - hydrogène

L'hydrogène est reconnu pour jouer un rôle dans les plasmas de nitruration d.c. **[II.38]**, ou en post-décharge **[II.59-60]**, bien que sa contribution soit encore controversée. L'hydrogène peut permettre de désoxyder et de limiter l'oxydation des substrats en cours de traitement. Cette propriété est particulièrement intéressante pour les procédés de nitruration qui ne possèdent pas de polarisation, notamment les post-décharges, ou les procédés fonctionnant à haute pression (100-1000 Pa).

D'autre part, Baravian et al. **[II.61]** ont montré récemment que l'addition de 0,1-1% d'hydrogène dans un réacteur d.c. post-décharge (300 Pa) permettait d'augmenter la densité d'azote atomique. Ces observations ont été vérifiées dans le cas de post-décharges micro-ondes **[II.59]**.

Selon les auteurs, l'augmentation de la production d'azote atomique est soit due à une augmentation du champ électrique, autrement dit de l'énergie moyenne des électrons ou à un effet de surface, les atomes d'hydrogène bloquant alors les sites de recombinaison de l'azote atomique **[II.61-64]**. Nous nous attacherons dans ce paragraphe à déterminer le rôle de l'hydrogène sur notre procédé. Dans le **Chapitre 1**, nous n'avions pas pu dégager une influence significative d'ajout d'hydrogène dans la décharge sur la formation des couches nitrurées. Nous avons étudié l'influence de l'introduction d'hydrogène par la voie 2 sur des plasmas d'arc crées dans des mélanges Ar-N_2 (**Figure II.39**). Les spectres d'émission des mélanges Ar-N_2-H_2 ne présentent pas de raies nouvelles par rapport aux plasmas Ar-N_2 et Ar-H_2 étudiées précédemment. Les raies de NH n'ont pas pu être observées par notre spectromètre d'émission optique.

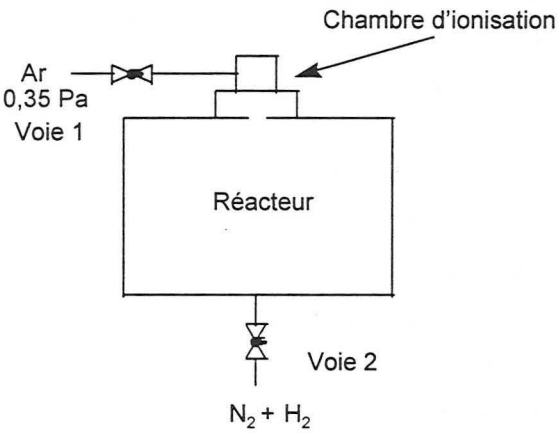


Figure II.39 : Répartition des gaz dans le réacteur

VI - 1 Influence du débit d'hydrogène sur les caractéristiques du plasma d'arc sous Ar-N_2

La **Figure II.40** montre les caractéristiques courant-tension sur l'anode circulaire pour différents débits d'hydrogène introduits dans les décharges d'arc sous Ar-N_2. Pour un mélange Ar-30%N_2, on constate que les caractéristiques ne sont pas affectées par l'hydrogène introduit. Pour les mélanges plus riches en azote (Ar-50%N_2) on peut distinguer deux régions sur les caractéristiques courant-tension.

_ La première région (I_d < 100 A) est caractérisée par une très faible influence de l'hydrogène sur la tension d'arc.

_ La deuxième région (Id > 100 A) est caractérisée par une augmentation de la tension d'arc (pour un courant d'arc donné) avec le débit d'hydrogène introduit dans le réacteur.

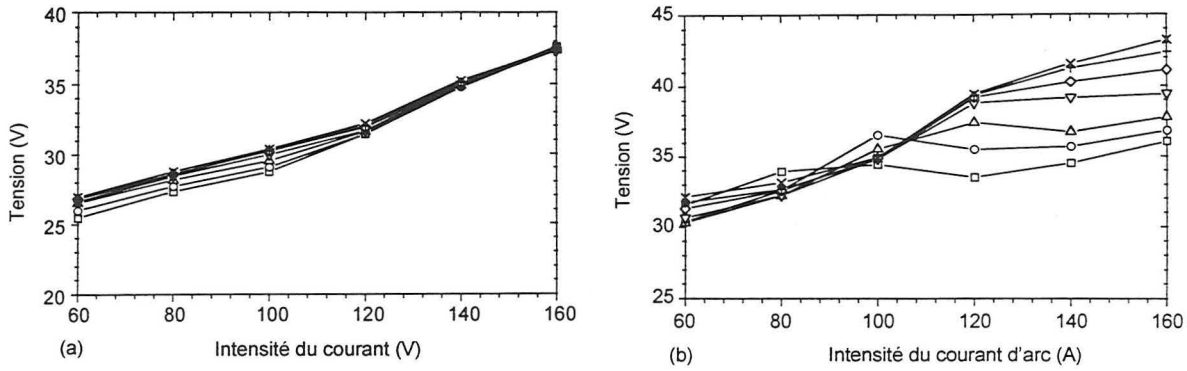


Figure II.40 : Caractéristiques Courant - Tension de la décharge d'arc sur l'anode circulaire pour différents débits d'hydrogène entrant dans le réacteur par la platine inférieure dans un mélange Ar-30%N_2 (correspondant à une pression totale initiale de 0,5 Pa) (a), Ar-50%N_2 (correspondant à une pression totale initiale de 0,8 Pa) (b). (□) 1 N cm^3 min^{-1}, (o) 10 N cm^3 min^{-1}, (Δ) 20 N cm^3 min^{-1}, (∇) 40 N cm^3 min^{-1}, (◊) 60 N cm^3 min^{-1}, (+) 80 N cm^3 min^{-1}, (×) 100 N cm^3 min^{-1}.

L'évolution de l'intensité des raies Ar, Ar^+, N_2^+ et H_α en fonction du débit d'hydrogène introduit dans un mélange Ar-40%N_2 à une pression initiale de 0,6 Pa est représentée sur la **Figure II.41** pour un courant d'arc fixé à 120 A sur chaque anode.

On remarque sur la **Figure II.41** une diminution de l'intensité des raies Ar, Ar^+ et N_2^+ avec le débit d'hydrogène ajouté. La diminution de la raie d'argon est moins sensible que dans le cas de l'introduction d'hydrogène dans un plasma d'argon étant donné que l'énergie moyenne des électrons est plus faible dans les mélanges Ar-N_2 que dans l'argon seul (**paragraphe IV - 4 - c**).

On observe de nouveau une diminution plus rapide de l'intensité de la raies Ar^+ que celles de l'argon (**Figure II.41**). Ce phénomène est d'autant plus marqué que le mélange initial Ar-N_2 est plus pauvre en azote (**Figure 42a**). L'explication fournie au **paragraphe V - 2**, à savoir la destruction des ions Ar^+ par l'hydrogène reste valable dans les mélanges Ar-N_2-H_2.

En ce qui concerne l'intensité de la raie N_2^+, on constate une diminution très forte avec la teneur en hydrogène. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le mélange initial Ar-N_2 est plus riche en azote (**Figure II.42b**).

Une explication possible à ce phénomène peut être fournie à partir de la **réaction II.24 [II.24]**

$$N_2^+ + H_2 \rightarrow N_2H^+ + H \qquad \textbf{réaction II.24}$$

Le coefficient de cette réaction est en effet très élevé à 27°C, $k = 1{,}8\ 10^{-19}$ cm^3 s^{-1} **[II.65]**.

Cette réaction a déjà été évoquée pour décrire le même phénomène observé dans les décharges continues et micro-ondes dans des mélanges Ar-N_2-H_2 et N_2-H_2 pour des pressions comprises entre 200 et 6000 Pa **[II.61, II.63]**.

On notera que la présence d'azote même en très faible quantité diminue l'intensité relative des raies de H_α (**Figure 42c**). Ce phénomène est probablement du à la diminution de l'énergie moyenne des électrons lors de l'admission d'azote.

Cependant, pour qu'il soit possible d'expliquer la diminution de l'intensité des raies N_2^{+*}, il faut que l'excitation de cette espèce résulte de collisions électroniques à partir de l'état fondamental de l'ion N_2^+ (**réaction II.11**).

Ainsi l'ensemble de nos observations spectroscopiques sur les plasmas Ar-N_2 et Ar-N_2-H_2 nous conduit à confirmer que le processus d'excitation de l'état N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+$) résulte de collisions électroniques à partir de l'état fondamental N_2^+ (**réaction II.11**).

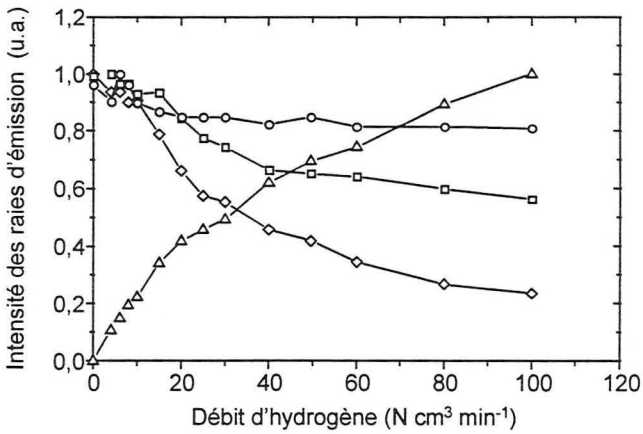


Figure II.41 : Evolution de l'intensité des raies d'émission optique normées en fonction du débit d'hydrogène introduit dans un mélange Ar-40% N_2 à la pression totale P = 0,6 Pa pour un courant d'arc fixé à 120 A sur chaque anode : Ar 750,4 nm (o), Ar^+ 480,6 nm (□), H_α 656,3 nm (Δ) et N_2^+ 391,4 nm (◊).

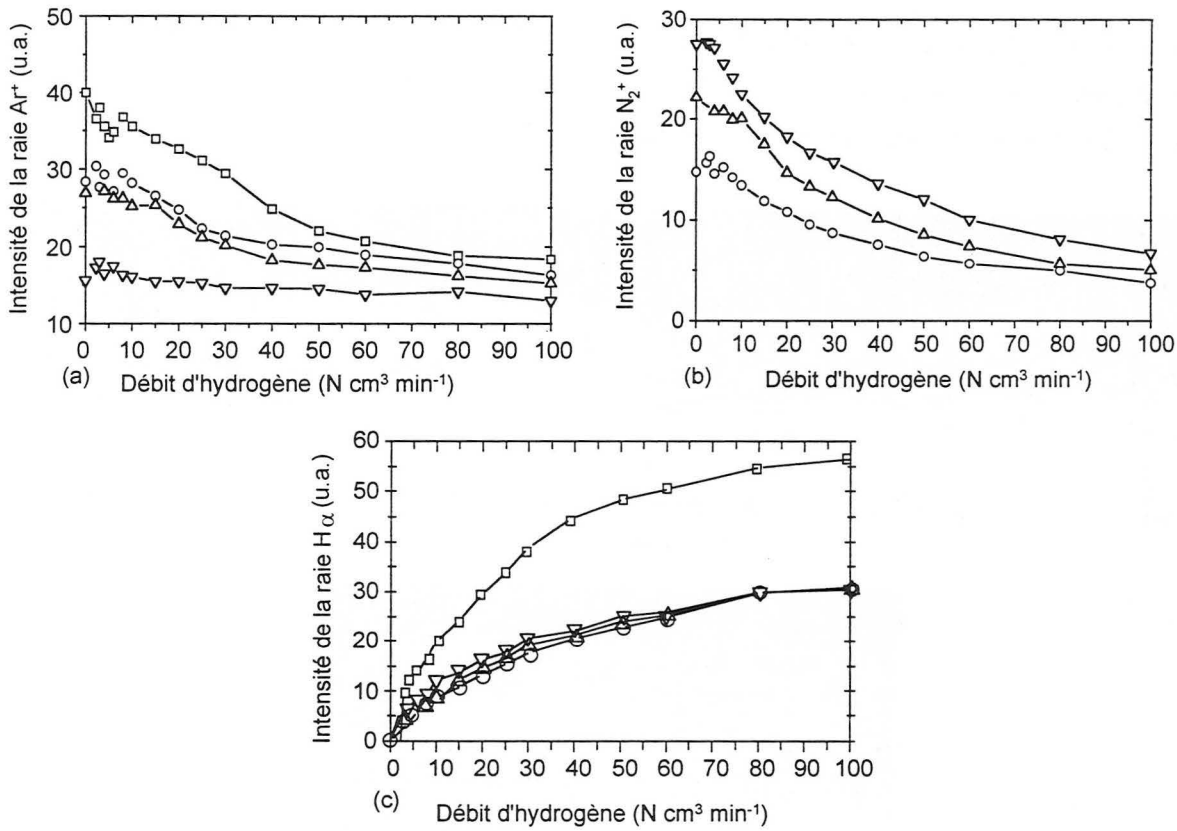


Figure II.42 : Evolution de l'intensité des raies d'émission (a) Ar^+, (b) N_2^+ et (c) H_α en fonction du débit d'hydrogène introduit dans différents mélanges Ar-N_2 pour un courant d'arc fixé à 120 A sur chaque anode pour différents mélanges dans le réacteur. (□) Ar (0,4 Pa), (o) Ar-20%N_2 (P = 0,5 Pa), (Δ) Ar-40%N_2 (P = 0,6 Pa), (▽) Ar-50%N_2 (P = 0,8 Pa)

VI - 2 Corrélations avec les analyses effectuées sur le matériau

Afin de valider les observations faites par SEO, des traitements de nitruration ont été réalisés au potentiel flottant sur des pièces en fer armco pendant 4h30 à 540°C (120 A sur chaque anode). Les clichés de diffraction des rayons X associés sont représentés sur la **Figure II.43a** pour un mélange Ar-55%N_2 contenant 10 N cm^3 min^{-1} d'hydrogène et sur la **Figure II.43b** pour un mélange Ar-55%N_2 avec un débit de 20 N cm^3 min^{-1} d'hydrogène.

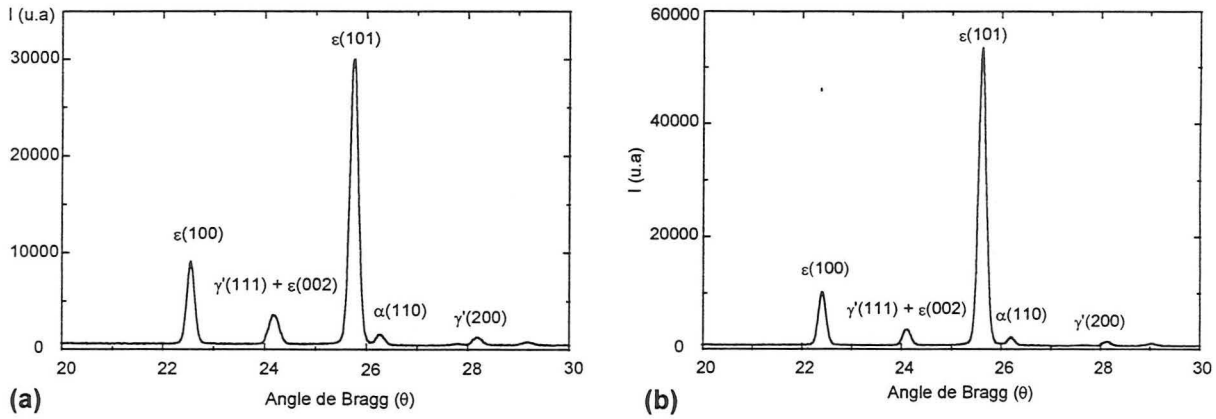


Figure II.43 : (a) Cliché de diffraction des rayons X (λ Kα Co = 0,17902 nm, 4°) d'échantillons en fer armco nitrurés à 540°C pendant 4h30 à 0,8 Pa (120 A sur chaque anodes) dans des mélanges (a) Ar-55%N_2 et 10 N cm^3 min^{-1} d'hydrogène et (b) Ar-55%N_2 et 20 N cm^3 min^{-1} d'hydrogène.

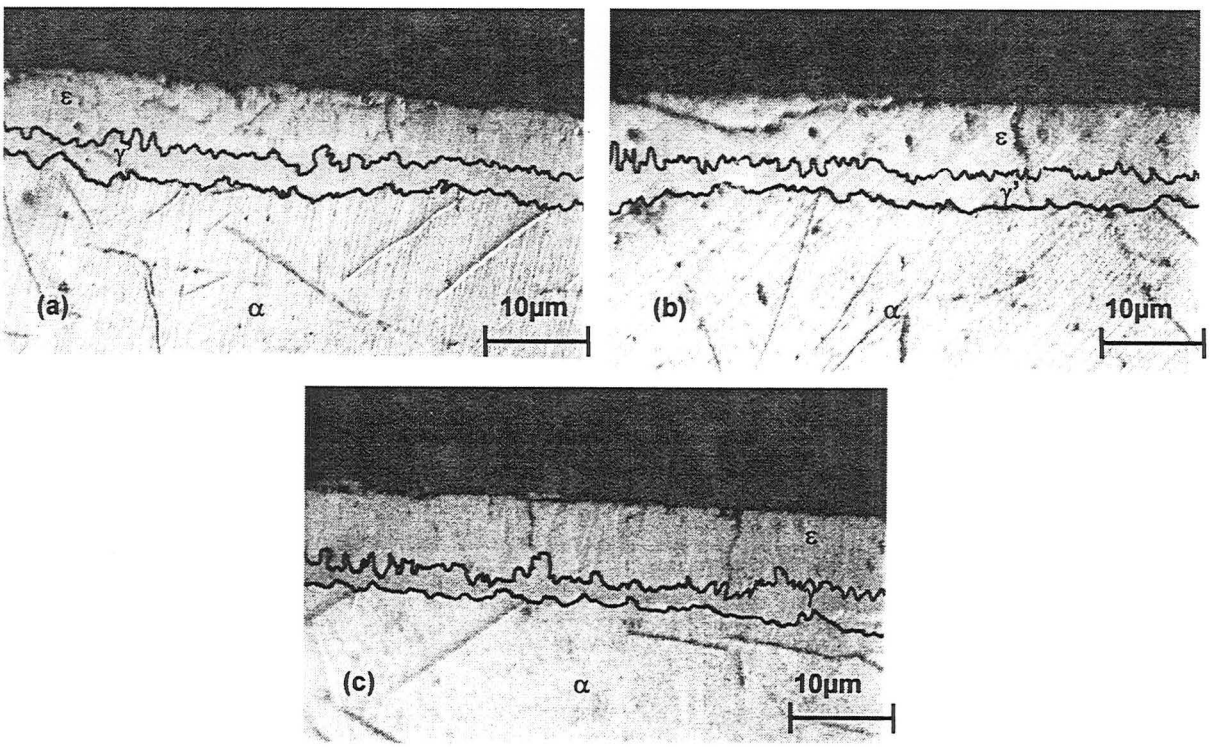


Figure II.44 : Coupe métallographique des échantillons en fer armco nitrurés dans les mêmes conditions que celles de la **Figure II.43** dans des mélange (a) Ar-55%N_2, (b) Ar-55%N_2 et 10 N cm^3 min^{-1} d'hydrogène, (c) Ar-55%N_2 et 20 N cm^3 min^{-1} d'hydrogène. La structure est révélée par les réactifs Nital et Oberhoffer.

On notera que la phase γ'-Fe_4N subsiste et la matrice du substrat de base reste visible. Les coupes métallographiques associées sont proposées sur la **Figure II.44a** pour un mélange Ar-55%N_2 (correspondant à une pression totale de 0,8 Pa), sur la **Figure II.44b** pour un mélange Ar-55%N_2 contenant 10 N cm^3 min^{-1} d'hydrogène et sur la **Figure II.44c** pour un mélange Ar-55%N_2 contenant 20 N cm^3 min^{-1} d'hydrogène. On remarquera que la présence d'hydrogène ne favorise pas la cinétique de croissance de la couche et la présence en excès d'hydrogène (H_2 > 40 N cm^3 min^{-1}) empêche la formation de la couche ε-$Fe_{2-3}N$.

VII Etude du plasma d'arc dans les mélanges Argon - azote - méthane

Les plasmas d'argon-azote permettent la formation d'une couche de combinaison constituée de deux sous couches γ'-Fe_4N et ε-$Fe_{2-3}N$ qui présente un caractère fragile. Dans les plasmas d'azote-méthane, le carbone agit conjointement avec l'azote pour former une couche unique de carbonitrure de type ε-$Fe_{2-3}(C, N)$ aux propriétés tribologiques beaucoup plus intéressantes.

VII - 1 Influence du débit de méthane sur les caractéristiques du plasma d'arc sous Ar-N_2

Nous avons étudié l'influence de l'introduction de méthane par la voie 2 (**Figure II.45**) sur un plasma d'arc crée dans un mélange Ar-40%N_2 à une pression de 0,7 Pa. La pression d'argon avant l'introduction d'azote par la voie 2 est de 0,4 Pa et l'intensité du courant d'arc est de 120 A sur chaque anode. Sur les spectres des plasmas Ar-N_2-CH_4, seule la raie CH $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ de la bande (0,0) apparaît en plus des raies déjà observées. Les mécanismes d'excitation de l'état excité CH ($A^2\Delta$) peuvent être très complexes et nous n'avons pas cherché à les explorer en détail. Conformément à nos analyses précédentes sur les mécanismes d'excitation de Ar, Ar^+, N_2 et N_2^+ nous ne prendrons en compte que les mécanismes d'excitation dissociatif par collision électronique **[II.66]** (**réactions II.25**).

$$e + CH_4 \rightarrow e + CH(A^2\Delta) + H_2 + H$$
$$e + CH(A^2\Delta) + 3H$$
$$e + CH(A^2\Delta) + H_2^* + H$$
$$2e + CH(A^2\Delta) + H_2 + H^+$$
$$2e + CH(A^2\Delta) + H_2^+ + H$$
$$2e + CH(A^2\Delta) + 2H + H^+$$

réaction II.25

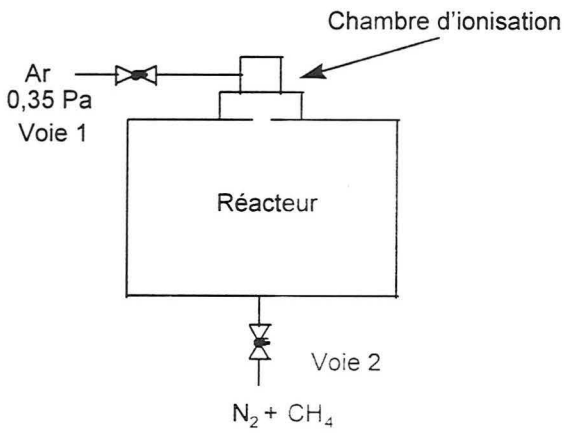


Figure II.45 : Répartition des gaz dans le réacteur

La section efficace pour les transitions CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$, 0-0, 1-1, 2-2, $415 \leq \lambda \leq 441$ nm) est représentée sur la **Figure II.46 [II.66]**.

La **Figure II.47** montre l'évolution de l'intensité des raies Ar, Ar^+, N_2^+ et CH en fonction du débit de méthane introduit dans un mélange Ar-40%N_2 à une pression initiale de 0,7 Pa. Il est surprenant de

constater que les observations faites dans l'hydrogène sont très comparables à celles effectuées dans le méthane. En particulier, on retrouve une diminution très forte de l'intensité de la raie N_2^+ quand du méthane ou de l'hydrogène est introduit dans le plasma Ar-N_2.

Pour pouvoir comparer ces deux cas en s'affranchissant des variations de densité électroniques et / ou de température électroniques pour les différents types de plasma, nous avons représenté l'évolution du rapport des intensités des raies N_2^+ sur Ar en fonction du débit de méthane ou d'hydrogène introduit dans le mélange Ar-N_2 (**Figure II.48**).

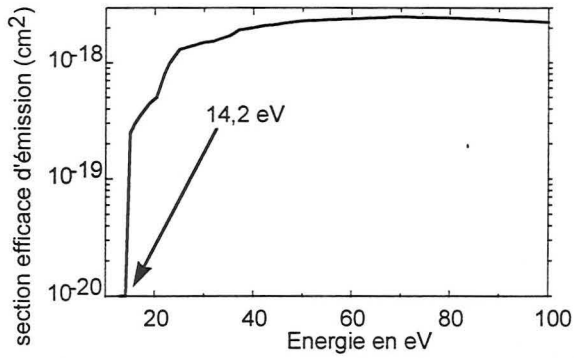


Figure II.46 : Section efficace d'émission pour les transitions CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$, 0-0, 1-1, 2-2, $415 \leq \lambda \leq 441$ nm) pour la **réaction II.25 [II.66].**

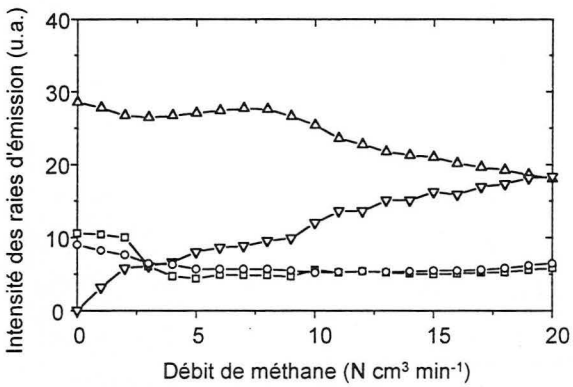


Figure II.47 : Evolution de l'intensité des raies d'émission (o) Ar, (□) Ar+, (Δ) N_2^+, (∇) CH en fonction du débit de CH_4 introduit dans un mélange Ar-40%N2 à la pression initiale de 0,7 Pa et 120 A sur chaque anode.

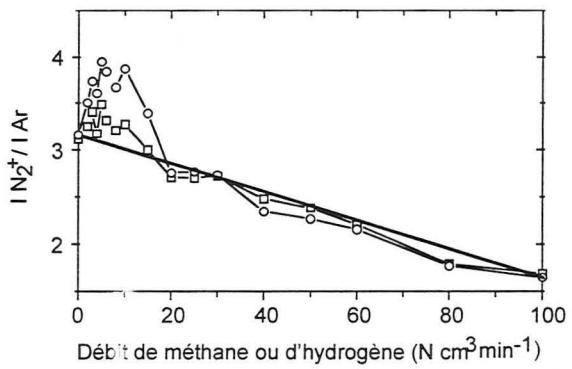


Figure II.48 : Evolution du rapport d'intensité des raies N_2^+ sur Ar dans le cas des mélanges Ar-N_2-H_2 (données de la **Figure II.41**) ou Ar-N_2-CH_4 (données de la **Figure II.47**) en fonction du débit de méthane ou d'hydrogène introduit par la voie 2.

On constate une parfaite superposition de ces deux courbes. Ceci nous a conduit à chercher un mécanisme analogue à celui évoqué dans le dans de l'hydrogène. (**réaction II.24**) pour expliquer la destruction des ions N_2^+ par le méthane. Il se trouve qu'il existe une réaction entre les ions N_2^+ et le méthane (**réaction II.26**) dont le coefficient de réaction est de 1,3 10^{-9} cm^3 s^{-1} **[II.65]**.

$CH_4 + N_2^+ \rightarrow CH_2^+ + N_2 + H_2$ **réaction II.26**

VII - 2 Corrélations avec les analyses effectuées sur le matériau

Afin de valider les observations faites par SEO, des traitements de nitruration ont été réalisés au potentiel flottant sur des pièces en fer armco pendant 4h30 à 540°C (120 A sur chaque anode). Le cliché de diffraction des rayons X ainsi que la coupe métallographique sont représentés sur la **Figure II.49 (1-2)a** pour un mélange Ar-55%N_2 contenant 5 N cm^3 min^{-1} de CH_4 et sur la **Figure II.49 (1-2)b** pour un mélange Ar-55%N_2 contenant 8 N cm^3 min^{-1} de CH_4.

On observe sur la **Figure II.49 1(a-b)** une couche γ'-Fe_4N de 0.5 µm d'épaisseur et une couche ε-Fe_2N_{1-x} de 6,2 µm d'épaisseur et sur la **Figure II.49 2(a-b)** la présence d'une couche ε-Fe_2N_{1-x} $(C,N)_{1-x}$ seule de 6,2µm d'épaisseur.

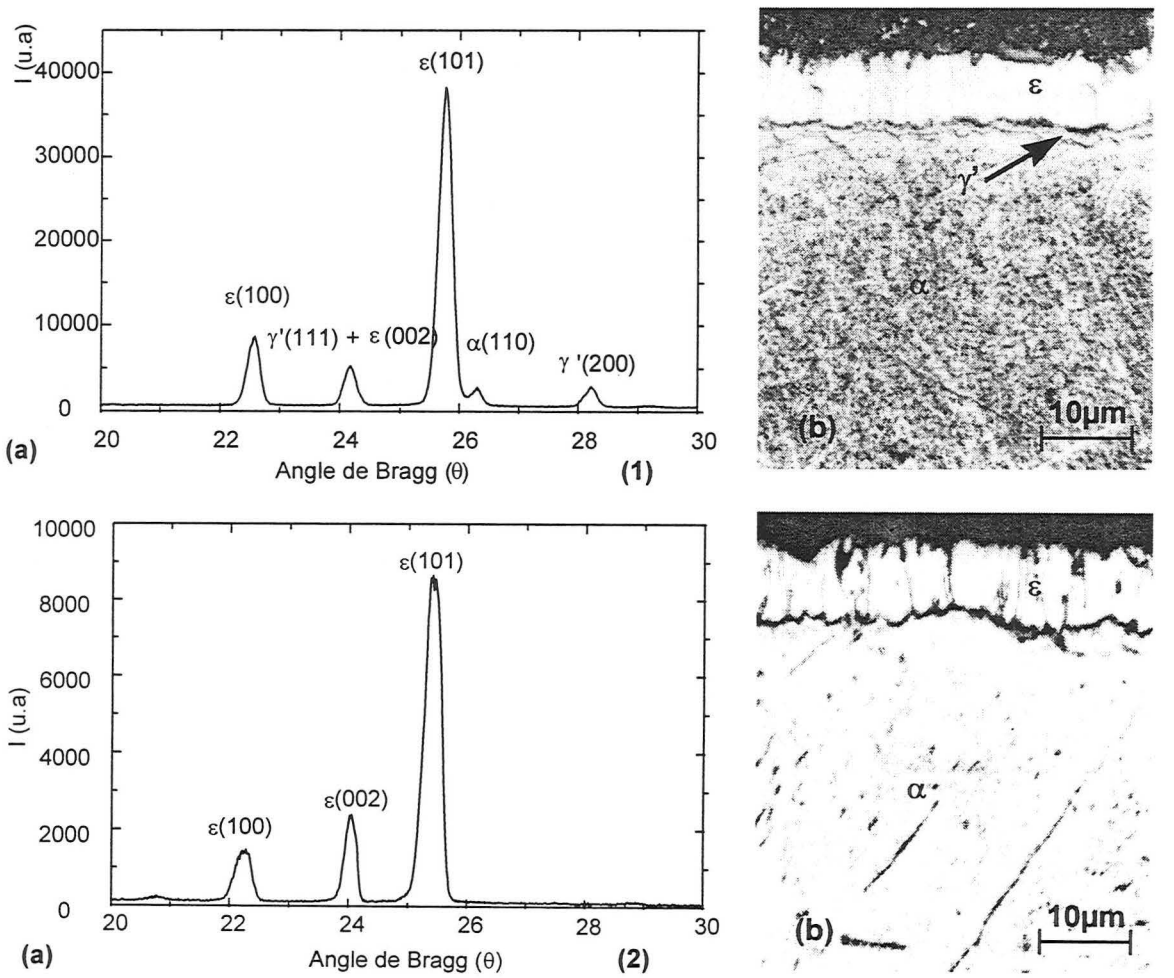


Figure II.49 Echantillons en fer armco nitrurés dans un mélange (1) Ar-55%N_2 et 5 N cm^3 min^{-1} de CH_4 et (2) Ar-55%N_2 et 8 N cm^3 min^{-1} de CH_4. (a) Cliché de diffraction des rayons X (λ Kα Co = 0,17902 nm, 4°). (b) Coupe métallographique des échantillons. La structure est révélée par les réactifs Nital et Oberhoffer.

VIII Conclusion et perspectives

Ce chapitre présente tout d'abord un rappel théorique sur les plasmas froids, sur les nomenclatures utilisées associées aux niveaux d'énergie des atomes et des molécules. Les atomes et les molécules peuvent être excitées sur les différents niveaux d'énergie électroniques. La spectroscopie d'émission optique permet de déterminer les espèces atomiques et moléculaires présentes dans le plasma par l'analyse de la lumière émise. L'étude par Spectroscopie d'Emission Optique d'un procédé nitruration assisté par un plasma de décharge d'arc à basse tension et à basse pression a permis d'obtenir les résultats suivants :

Lorsqu'on considère un plasma d'argon seul, l'excitation de l'atome d'argon neutre s'effectue directement depuis l'état fondamental par la réaction $e + Ar \rightarrow e + Ar^*$, tandis que l'excitation de l'ion Ar^+ résulte de collisions entres les électrons et les ions argon à l'état fondamental par les réactions $e + Ar \rightarrow Ar^+$ suivi de $e + Ar^+ \rightarrow e + Ar^{+*}$.

Dans les mélanges argon-azote, la fonction de distribution en énergie des électrons est décalée vers les basses énergies en présence d'azote, cet effet est moins visible dans le cas où l'hydrogène est introduit dans l'argon ou dans les mélanges Ar-N_2. La destruction des ions Ar^+ et N_2^+ est liée dans ce cas à la création d'ions hydrogénés.

Maintenant l'étude d'un plasma d'argon-azote-hydrogène montre que l'hydrogène détruit l'espèce Ar+ par la relation suivante $Ar^+ + H_2 \rightarrow ArH^+ + H$ et empêche la création de l'espèce N_2^+ par la réaction suivante $N_2^+ + H_2 \rightarrow N_2H^+ + H$. L'hydrogène a donc un rôle néfaste sur la réactivité du plasma.

Si l'on considère un plasma d'argon-azote-méthane, l'addition de trace de méthane dans le réacteur a permis d'améliorer sensiblement la réactivité, mais les résultats obtenus lors de l'ajout d'hydrogène restent valables.

Les résultats de spectroscopie d'émission optique ont été comparés avec ceux obtenus par analyse métallographique d'échantillons en fer armco nitrurés pour différents débits d'azote et à débit d'argon constant dans l'enceinte du réacteur. La raie N_2^+ a été utilisée afin d'estimer la production d'atomes d'azote dans la décharge. Un changement de courbure de l'intensité lumineuse de la raie N_2^+ a été relié à la transition entre la formation de couches γ' seules et de couches doubles $\gamma' + \varepsilon$ sur les échantillons nitrurés. L'addition d'hydrogène dans la décharge n'améliore pas les cinétiques de diffusion, par contre l'ajout en de traces de méthane a permis d'obtention de couches ε seules.

Ce procédé a montré qu'il restait valable pour un grand nombre de paramètres, sans addition d'hydrogène et sans polarisation des substrats.

Références bibliographiques

[II.1] A. Ricard, Plasmas réactifs, Ed. SFV (1995).

[II.2] M.V. Malyshev, V.M. Donnelly, determination of electron temperatures in plasmas by multiple rare gas optical emission and applications for advanced actinometry, J. Vac. Sci. Technol. A15 (1997) 550.

[II.3] J. L. Delcroix, C. Ferrera, A. Ricard, Atomes et molécules métastables dans les gaz ionisés, rapport L.P. 142 (1973) L.P.G.P., Paris XI.

[II.4] W.L Wiese, M.W. Smith, B.M. Miles, Atomic transition probabilities-Sodium through calcium, NSRDS - National bureau of standards (US) Cir n° NSRDS-NBS22 (U.S. GPO, Washington, D.C. 1969) Vol II.

[II.5] W.L Wiese, J. W. Brault, K. Danzmann, v. Helbling, M. Koch, Unified set of atomic transmission probabilities for neutral argon, Phys. Rev. A, 39 (1989) 2461.

[II.6] A.D. Kuypers, A. Koch, H.J. Hopman, Emission spectroscopy and actinometry in a magnetized low pressure radio frequency discharge, J. Vac. Sci. Technol., A8 (1990) 3736.

[II.7] L. SanSonnen, A.A. Howling, Ch. Hollenstein, J.L. Dorior, U. Kroll, The role of metastable atoms in argon diluted silane radio frequency plasmas, J. Phys., D 27 (1994) 1406.

[II.8] P.V. Feltsan, I.P. Zapesochnyi, Ukr. Fiz. Zh., 12 (1967) 633.

[II.9] J. K. Ballou, C.C. Lin, F.E. Fajen, Electron impact excitation of the argon atom, Phys. Rev. A, 8 (1973) 1797.

[II.10] A. Chutjian, D.C. Cartwright, Electron impact excitation of electronic states in argon at incident energies between 16 and 100 eV., Phys. Rev. A, 23 (1981) 2178.

[II.11] I.Y. Baranov, N.B. Kolokolov, N.P. Penkin, Investigation of step-wise excitation processes in the plasma of an argon afterglow, Opt. Spectrosc. (USSR) 58 (1985) 160.

[II.12] A.A. Mityurera, Effective cross section of stepwise excitation by electrons of the $2p_9$ level of the argon atom from metastable states, Opt. Spectrosc. (USSR) 59 (1985) 826.

[II.13] J.B. Boffard, G.A. Piech, M.F. Gehrke, M.E. Lagurs, L.W. Anderson, C.C. Lin, Electron impact excitation out of the metastable levels of argon into the $3p\ ^5 4p$ J=3 level, J. Phys. B, 29 (1996) L795.

[II.14] C.M. Ferreira, J. Loureiro, A. Ricard, Populations in the metastables and the resonance levels of argon and stepwise ionization effects in a low pressure argon positive columm, J. Appl. Phys. 57 (1985) 82.

[II.15] I.D. Latimer, R.M. St John, Simultaneous excitation and ionization of argon by electrons to the upper laser states of Ar^+, Phys. Rev. A 1 (1970) 1612.

[II.16] P.M. Clout, D.W.O Heddle, Electron impact excitation of argon II lines, J. Phys. B 4 (1971) 483.

[II.17] I.P. Bogdanova, S.V. Yurgenson, Pulsed electron beam excitation of argon ions from the atomic ground state, Opt. Spectrosc. (USSR) 62 (1987) 21.

[II.18] D.W. O Heddle, J.W. Gallagher, Measurements of electron impact optical excitation functions, Reviews of modern Physics, 61 (1989) 221.

[II.19] I.P. Zapesochnyi, A.I. Imre, A.I. Dashchenko, V.S. Vukstich, F.F. Danch, V.A. Kelman, Experimental investigation of the excitation of Ar II and Kr II in electron ion collisions, Sov. Phys. JETP, 36 (1973) 1056.

[II.20] B. Chapmann, Glow discharge Processes, Wiley New York, 1980.

[II.21] L. Mc Caig, R. Sacks, Current sensitivity of plasma voltage and emission line intensity in a planar magnetron glow discharge device Appl. Spectroscopy 46 (1992) 18.

[II.22] M.F. Dony, A. Ricard, J.P. J.P. Dauchot, M. Hecq, M. Wautelet, Optical diagnostics of d.c. and r.f. argon magnetron discharges, Surf. Coat. Technol., 74-75 (1995) 479.

[II.23] N. Renevier, P. Collignon, H. Michel, T. Czerwiec, New trends on nitriding in low pressure arc discharges studied by optical emission spectroscopy, Surf. Coat. Technol., vol. 86-87 (1996) 285.

[II.24] N. Renevier, P. Collignon, H. Michel, T. Czerwiec, Diagnostic of arc discharges for plasma nitriding by optical emission spectroscopy, Surf. Coat. Technol., vol. 90-91 (1996) XX.

[II.25] L. PetitJean and A. Ricard, Emission spectroscopy study of N2-H2 glow discharge for metal nitriding, J.Phys. D, 17 (1984) 919.

[II.26] B. Kulakowka-Pawlak an W.Zyrnicki, Spectroscopic investigations into plasma used for nitriding processes of steel and titanium, Thin Solid Films, 230 (1993) 115.

[II.27] K. Rusnak and J. Vlcek, Emission spectroscopy of the plasma in the cathode region of N_2-H_2 abnormal glow discharges for steel surface nitriding, J. Phys. D, 26 (1993) 585.

[II.28] G. Lemperière and J.M. Poitevin, The influence of N_2 partial pressure and substrate biais on electron density and temperature in a d.c. sputtering diode, Vacuum, 37 (1987), 825.

[II.29] B. Massabieaux, Excitation de l'azote dans une décharge luminescente, Thèse Orsay 1982 (Rapport L.P. 211 Novembre 1985).

[II.30] F. Bastien, W.J. Hua, P. Goguillon, E. Marode, Mechanism of nitrogen abnormal glow discharge. Computation and measurements of the spatial light distribution, J. Phys. D, 23 (1990) 813.

[II.31] J.F. Loiseau, P. Pignolet, B. Held, Numerical simulation of Ar-N2 excitation transfert in flowing afterglow, J. Phys. D, 25 (1992) 745.

[II.32] P.A. Sa, J. Loureiro, A time dependent analysis of the nitrogen afterglow in N_2 and Ar-N_2 microwave discharges, J. Phys. D 30 (1997) 2330.

[II.33] Y. Itikawa, M. Hayashi, A. Ichimura, K. Onda, K. Sakimoto, K. Takayanagi, M. Nakamura, H. Nishimura and T. Takayanagi, Cross sections for collisions of electrons and photons with nitrogen molecules, J. Phys. Chem. Ref. Data, 15 (1986) 985.

[II.34] M. Imami, W.L. Borst, Electron excitation of the (0,0) second positive band of nitrogen from threshold to 1000 eV, J. Chem. Phys. 61 (1974) 1115.

[II.35] W.L. Borst, E.C. Zipf, Cross sections for electron impact excitation of the (0,0) first negative bard of N_2^+ from threshold to 3 keV, Phys. Rev. A 1 (1970) 834.

[II.36] D.H. Crandall, W.E. Kauppila, R.A. Phaneuf, P.D. Taylor, G.H. Dunn, Absolute cross sections for electron-impact excitation of N_2^+, Phys. Rev. A 9 (1974) 2545.

[II.37] J. Anketell, Cross section for excitation of N_2^+ first negative bands in collision between groud state N_2^+ ions and vibrationally excited N_2 molecules, Can. J. Phys. 55 (1977) 1134.

[II.38] H. Michel, T. Czerwiec, M. Gantois, D. Ablitzer and A. Ricard, Progress in the analysis of the mechanisms of ion nitriding, Surf. Coat. Technol., 72 (1995) 103.

[II.39] S. Kianfar, Nitruration en post décharge à basse pression de W, Si, SiO_2 pour la microéléctronique, Thèse Parix XI, 1994.

[II.40] J. Loureiro, Dissociation rate and N (4S) atom concentrations in a glow discharge, Chem. Phys. 157 (1991) 157.

[II.41] H.F. Winters, Ionic adsorption and dissociation cross section for nitrogen, J. Chem. Phys. 44 (1966) 1472.

[II.42] P.C Cosby, Electron-impact dissociation of nitrogen, J. Chem. Phys. 98 (1993) 9544.

[II.43] A. Crowe, J.W. Mac Conkey, Dissociative ionization by electron impact II. N^+ and N^{++} from N_2, J. Phys. B 6 (1973) 2108.

[II.44] W.B. Maier II, Reaction between N_2^+ and N_2^*, J. Chem. Phys. 55 (1971) 2699.

[II.45] A.V. Phelps, Cross sections and swarm coefficients for nitrogen ions and neutrals in N_2 and argon ions and neutrals in Ar for energies from 0.1eV to 10keV, J.Phys. Chem. Ref.Data, 20 (1991) 557.

[II.46] K. S. Fancey, A. Matthews, Process effects in ion plating, Vacuum, 41 (1990), 2196.

[II.47] A. Leyland, K. S. Fancey, A. Matthews, Plasma nitriding in a low pressure triode discharge to provide improvements in adhesion and load support for wear resistant coatings, surf. Eng. 7 (1991) 207.

[II.48] A. Leyland, K. S. Fancey, A.S. James, A. Matthews, Enhanced plasma nitriding at low pressures : a comparative study of d.c. and r.f. techniques, Surf. Coat. Technol. 41 (1990) 295.

[II.49] K. S. Fancey, An investigation into dissociative mechanisms in nitrogenous glow discharges by optical emission spectroscopy, Vacuum, 46 (1995), 695.

[II.50] W.B. Maier II, Dissociative ionization of N_2 and N_2O by rare gas ion impact, J. Chem. Phys. 41 (1964) 2174.

[II.51] G.R. Mohlmann, F.J. de Heer, J. Los, Emission cross sections of balmer α-β-γ radiation for electrons (0-2000eV) on H_2 and D_2, J. Chem. Phys. 25 (1977) 103.

[II.52] G.A. Khayrallah, electron impact dissociation of molecular hydrogen and deuterium : production of atomic hydrogen and deuterium α, β, γ Balmer lines, Phys. Rev. A 13 (1976) 1989.

[II.53] A.H. Mahan, A. Gallager, S.J. Smith, electron impact excitation of the 3S, 3P, and 3D statees of H, Phys. Rev. A 13 (1976) 156.

[II.54] A. V. Phelps, Collision of H^+, H_2^+, H_3^+, ArH^+, H^-, H and H_2 with Ar and Ar^+ and ArH^+ for energies from 0,1 eV to 10 keV, J.Phys. Chem. Ref.Data, 21 (1992) 883-897.

[II.55] A. B. Rakshit, P. Warneck, A drift chamber study of the reaction $ArH^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + Ar$ and related reactions, J. Chem. Phys., 74 (1981) 2853.

[II.56] M.C.M. Van de Sandern, R.J. Severens, R.F.G. Meulenbroeks, M.J. de Graaf, Z. Quing, D.K. Octorboer, R. Engeln, J.W.A.M. Gielen, J.A.M Van der Muller, D.C. Schram, The role of hydrogen during plasma beam deposition of amorphous thin films, surf. Coat. Technol. 74-75 (1995) 1.

[II.57] S.B. Radovanov, J.K. Otlhoff, R.J. Van Brunt, S. Djurovic, Ion kinetic-energy distribution and Balmer alpha (Hα) excitation in Ar-H_2 radio-frequency discharges, J. Appl. Phys. 78 (1995) 746.

[II.58] A. V. Phelps, Cross sections and swarm coefficients for nitrogen ions and neutrals in N2 and argon ions and neutrals in Ar for energies from 0,1 eV to 10 keV, J.Phys. Chem. Ref.Data, 20 (1991) 557.

[II.59] H. Malvos, H. Michel, A Ricard, Correlations beetween active species density and iron nitride layer growth in Ar-N_2-H_2 microwave post-discharge, J. Phys. D., 27 (1994) 1328.

[II.60] A. Ricard, J.E. Oseguera-Pena, L.Falk, H. Michel, M. Gantois, Active species in microwave post-discharge for steel-surface nitriding, IEEE Trans. Plasma Sci., 18 (1990) 940.

[II.61] G. Baravian, A. Ricard, J. Harry (eds.) Proc. Int. 11th SPC, Loughborough, 4 (1993) 1511.

[II.62] A. Garscadden, R. Nagpal, Non equilibrium electronic and vibrational kinetics in H_2-N_2 and H_2 discharges, Plasma sources Sci. Technol., 4 (1995) 268.

[II.63] S.D. Popa, L. Hochard, A. Ricard, Production of N_2 radiative states in N_2-H_2 Flowing D.C. discharge, J. Phys. III 7 (1997) 1331.

[II.64] T. Czerwiec, J. Gavillet, T. Belmonte, H. Michel, A. Ricard, Determination of N and O atom density in Ar-N_2-H_2 and Ar- O_2-H_2 flowing microwave post-discharge, J. Phys. III 6 (1996) 2105.

[II.65] M. Tichy, A.B. Rakshit, D.G. Lister, N. D. Twiddy, A study of the reactions of the ground and metastable states of C^+, N^+, S^+ and N_2^+ at 300 K, International Journal of Mass Spectroscopy and Ion Physics, 29 (1979) 231.

[II.66] K Motohashi, H. Soshi, M. Ukai, S. Tsurubuchi, Dissociative excitation of CH_4 by electron impact : Emission cross section for fragment species, Chemical Physics, 213 (1996) 369.

PARTIE B

ETUDE DES MATERIAUX

CHAPITRE III

Nitruration de l'acier inoxydable austénitique AISI 316L dans un plasma d'arc transféré à basse pression

CHAPITRE IV

Nitruration de l'aluminium 99,99% dans un plasma d'arc transféré a basse pression

Cette partie est consacrée à l'élaboration de couches nitrurées sur des substrats en acier inoxydable austénitique AISI 316L (**Chapitre III**) et en aluminium pur 99,99% (**Chapitre IV**). Le cas du titane pur 99,99% sera traité en **Annexe 4**. Pour ces trois matériaux, nous avons envisagé de réaliser des traitements de de nitruration à des températures peu usuelles :

_ à T < 450°C pour les aciers inoxydables de façon à conserver leur bonne à la corrosion,

_ à T < 450°C pour l'aluminium de façon à ne pas trop en déteriorer les propriètés mécaniques intrinsèques en ayant pour objectif le traitement de futur des alliages durs et mi-durs pour des marchés de la cosmétique ou de l'architecture.

_ à T < 700°C pour le titane, ayant là aussi un objectif d'application des alliages de titane compatible aux exigences du marché des implants médicaux.

Dans le **Chapitre III**, nous étudierons les paramètres essentiels lors d'un traitement de nitruration qui sont la concentration superficielle en azote, la température et le temps de traitement. Ces trois grandeurs caractéristiques déterminent, comme nous le verrons les transformations de phases que peuvent subir l'acier inoxydable austénitique AISI 316L lors d'un traitement de nitruration. Les différentes phases susceptibles d'être produites seront décrites à partir d'une étude bibliographique. Enfin, nous nous intéresserons plus particulièrement aux cinétiques de croissances des couches à basse température (320°C - 400°C).

Le **Chapitre IV** a permis de montrer la faisabilité d'un traitement de nitruration de l'aluminium. En effet, un traitement de nitruration n'est rendu possible que si l'on réussit à éliminer la couche naturelle d'oxyde superficielle et à empêcher sa formation en cours de traitement. Cela peut se faire grâce à la combinaison d'un décapage préliminaire sous argon et à un traitement réalisé à une pression inférieure à 10^{-3} Pa. Nous étudierons l'influence des différents paramètres du décapage préliminaire qui sont : le temps, température, la tension de polarisation des substrats et la composition du mélange gazeux. Nous analyserons l'influence de ces mêmes paramètres sur le traitement de nitruration proprement dit. Enfin, nous nous interresserons à quelques propriétés métallurgiques et tribologiques des pièces nitrurées.

CHAPITRE III

NITRURATION DE L'ACIER INOXYDABLE AUSTENITIQUE AISI 316L DANS UN PLASMA D'ARC TRANSFERE A BASSE PRESSION

I Rappels bibliographiques..... 105

II Résultats et discussions..... 108

II - 1 Influence du mode de décapage sur les traitements de nitruration..... 109

II - 2 Influence de la polarisation des échantillons sur les traitements de nitruration..... 111

II - 3 Influence de la température et du temps sur les traitements de nitruration..... 116

II - 3 - 1 Influence de la température et du temps sur les cinétiques de nitruration..... 116

II - 3 - 2 Influence de la température des substrats sur la morphologie des couches nitrurées..... 119

II - 3 - 3 Influence du temps de traitement sur la morphologie des couches nitrurées..... 120

III Conclusions et perspectives..... 124

Références bibliographiques..... 125

CHAPITRE III

NITRURATION DE L'ACIER INOXYDABLE AUSTENITIQUE AISI 316L DANS UN PLASMA D'ARC TRANSFERE A BASSE PRESSION

Les aciers inoxydables austénitiques sont très utilisés dans l'industrie pour leur excellente résistance à la corrosion. Néanmoins, leurs propriétés mécaniques et tribologiques sont souvent insuffisantes pour des sollicitations en fatigue et en usure ; c'est pourquoi il est souvent nécessaire de leur faire subir un traitement de surface susceptible d'améliorer leurs performances.

Ainsi, la nitruration de l'acier inoxydable austénitique AISI 316L, conduite à basse température (T<450°C) permet de réaliser des couches nitrurées présentant des propriétés tribologiques intéressantes. L'étude bibliographique que nous présentons dans une première partie fait apparaître que la cinétique de nitruration et la structure cristallographique des couches nitrurées dépendent de la réactivité du plasma. Les résultats expérimentaux que nous présentons dans une seconde partie ont permis de confirmer la faisabilité d'un traitement de nitruration de l'acier inoxydable austénitique de type AISI 316L à basse pression et à basse température.

I Rappels bibliographiques sur la nitruration des aciers inoxydables austénitiques

Les résultats obtenus lors de la nitruration des aciers inoxydables austénitiques permettent de distinguer deux domaines de température de traitement à partir de la nature des couches obtenues **[III.1]** et de leur tenue à la corrosion **[III.2-III.3]**. Les traitements de nitruration effectués à des températures supérieures à 450°C permettent d'améliorer les caractéristiques mécaniques et tribologiques de ces aciers inoxydables mais présentent aussi le grave inconvénient d'altérer leur résistance à la corrosion. Zhang et Bell **[III.2]** ont montré que, pour des températures inférieures à 450°C, les couches de diffusion présentent de bonnes propriétés de résistance à l'usure et à la fatigue avec maintient, voire augmentation, du caractère inoxydable de ces aciers.

Les cas des traitements réalisés à haute température (T > 450°C) sont connus de longue date, notamment grâce aux travaux de Lebrun et al. **[III.4]**. La description de la structure des couches de diffusion réalisée sur un acier AISI 3104, nitrurés dans une décharge de type diode à 550°C illustre la complexité des phénomènes métallurgiques **[III.3]**.

En ce qui concerne les traitements de nitruration à basse température (T < 450°C), la composition et la structure des couches de diffusion obtenues font encore l'objet de nombreuses controverses comme le montre le **Tableau III.1**.

Pour un certain nombre d'auteurs **[III.6-III.9]** les couches nitrurées sont constituées de différentes phases telles que :

_ phase hexagonale ε mise en évidence par microscopie électronique à transmission, sous forme de fins platelets dans l'austénite enrichie en azote, par Hannula et al. **[III.8-III.9]**.

_ phase hexagonale du type $(Cr, Fe)_2 N_{1-x}$ ou Cr_2N observée à la surface d'une couche d'austénite enrichie en azote ou d'une couche γ' de l'échantillon nitruré par diffraction des rayons X en incidence rasante **[III.7]**.

On peut noter que les travaux de Meletis et al. **[III.6]** semblent discutables du point de vue de la température réelle des échantillons en cours de traitement qui devrait être supérieure aux 300°C indiqués dans cette référence. Williamson et al. **[III.13]** ont exclu ces travaux de leur revue bibliographique sur la formation de phases métastables c.f.c. très riche en azote pour cette raison.

D'autres auteurs **[III.2-III.5, III.7, III.10-III.12]** font apparaître le caractère monophasé de la couche de diffusion, même si différentes structures cristallographiques lui sont attribuées :

_ une structure quadratique à faces centrées, dont les paramètres évoluent avec la durée du traitement de nitruration **[III.5]**.

_ une structure ordonnée c.f.c. isotype du nitrure γ' (M_4N) avec M = Fe, Cr ou Ni **[II.2, II.7]**.

_ une solution solide c.f.c. dans laquelle les atomes d'azote se répartissent sur les sites octaédriques de manière statistiquement désordonnée. Les notations de cette solution solide varient d'un auteur à l'autre, elle est notée $\gamma_{expended}$ par Hannula et al. **[III.8-III.9]** ou encore γ_N **[III.7, III.10-III.12]**. Dans la suite de ce travail, nous avons choisi de noter γ^s_N la solution solide c.f.c. sursaturée en azote afin de la distinguer de la solution solide c.f.c. non sursaturée en azote que nous noterons γ_N.

On peut noter que le caractère monophasé de la couche de diffusion apparaît aussi lors de l'utilisation à basse température (T < 450°C) de techniques de nitruration récentes comme l'implantation ionique par immersion **[III.14-III.15]** ou celles qui mettent en œuvre un plasma E.C.R. transféré **[III.16]** (**Chapitre 1 paragraphes I – 3** et **I – 4**). Pour les différents auteurs dont les résultats sont reportés dans le **Tableau II.2**, il s'agit de la solution solide sursaturée en azote γ^s_N. Les aciers inoxydables nitrurés utilisés sont dans ce cas soit l'acier AISI 316L **[III.11, III.15]** soit un acier à 18% pd. Cr 9% pd. Ni allié au titane **[III.16]**.

	Bell **[III.2]**	Ichii **[III.5]**	Meletis **[III.6]**	J. D'Haen **[III.7]**
Type de décharge	diode	diode	triode	Triode (Arc)
Température (°C)	400	400	300 (discutable)	400-450, mal déterminée
nature des couches	γ' + austénite	phase S	2 phases hexagonales	γ_N (c.f.c.) ou γ' et en surface $(Cr, Fe)_2N$ ou Cr_2N hexagonal
Pression (Pa)	400-600	667	4,7	0,5
Mélange gazeux réactif	N_2-75%H_2	N_2-25%H_2	N_2-20%Ar	N_2-60%Ar
Temps (h)	60	4	5	
Epaisseur (µm)	20	5	60-70	
dureté (HV)0,01		1000	1100	
Type d'acier utilisé	AISI 316	AISI 304	AISI 304	AISI 304

	Hannula [III.8-III.9]	Saker [III.10]	Roux [III.11]	Gemma [III.12]
Type de décharge	Diode	diode	diode pulsée	diode
Température (°C)	350	350	420	480
nature des couches	$\gamma_{expended}$ phase hexagonale ε ou MN	γ^S_N CrN en surface	γ^S_N	γ^S_N a=0,406nm $\gamma^S_N \rightarrow \gamma'$ ou CrN
Pression (Pa)	5	300	300	
Mélange gazeux réactif	N_2-20%H_2	N_2-80%H_2	N_2-90%H_2	NH_3
Temps (h)	0,25-24	60	4	9
Epaisseur (µm)	0,25-7,5	4-5	10	15
dureté (HV) 0,025	2500	1450		
N_S (at.%)	19-39	24-30	25	33
Type d'acier utilisé	AISI 304 et 316	AISI 310	AISI 316L	Acier (16-19 pd.% Cr)

Tableau III.1 : Principaux résultats expérimentaux obtenus pour la nitruration des aciers inoxydables austénitiques à basse température (T < 450°C).

	Diode pulsée **[III.11]**	Implantation par immersion **[III.15]**	E.C.R. **[III.16]**
Temps de nitruration (h)	4	3	4
Température (°C)	420	400	430
Epaisseur (µm)	10	3µm	8
Concentration (at.%)	25	≈ 50	
Pression, mélange gazeux	300 Pa, H_2-90%N_2		5-10 10^{-2} Pa

Tableau III.2 : Comparaison des résultats obtenus lors de la nitruration d'aciers inoxydables austénitiques par différentes techniques : Diode pulsée **[III.11]**, Implantation par immersion **[III.15]**, E.C.R. **[III.16]**.

Saker **[III.17]** a effectué une analyse comparative entre les produits résultant de la nitruration d'acier inoxydable 316L (T < 440°C) et des dépôts (Fe–Cr-Ni) dopés en azote élaborés par pulvérisation magnétron de cibles en acier inoxydable 316L dans les mélanges Ar-N_2.

A partir de l'analyse radiocristallographique de ces dépôts élaborés sur des substrats chauffés à différentes températures, cet auteur a obtenu le diagramme pseudo-binaire représenté sur la **Figure II.1**.

_ Pour des températures de substrat supérieures à 500°C, la structure consiste en de très fin précipités dispersés dans une matrice austénitique non sursaturée en azote. Ils sont mal cristallisés mais les clichés de diffraction des rayons X qui ont pu être réalisés permettent de leur attribuer une structure c.f.c. compatible avec celle du nitrure CrN.

_ Pour des températures plus faibles, on note la présence d'austénite sursaturée en azote (γ_N^s). A une température de 410°C un dépôt inox 316L-azote contenant 12 at% d'azote conserve une structure γ_N^s (austénite sursaturée en azote) alors qu'un dépôt à 22 at% présente une structure γ_N + MN + α. On peut

émettre l'hypothèse que la précipitation de la phase MN est issue de la décomposition de la phase γ^s_N en γ_N.

$$\gamma^s_N \rightarrow MN + \gamma_N \qquad \textbf{Equation III.1}$$

Pour des concentrations en azote élevées (> à 25 at%) les dépôts sont amorphes à des températures suffisamment basses (T < 300°C). Pour des dépôts riches en azote (> à 25 at%) élaborés à une température de substrats comprise entre 300 et 350°C, la structure est microcristalline.

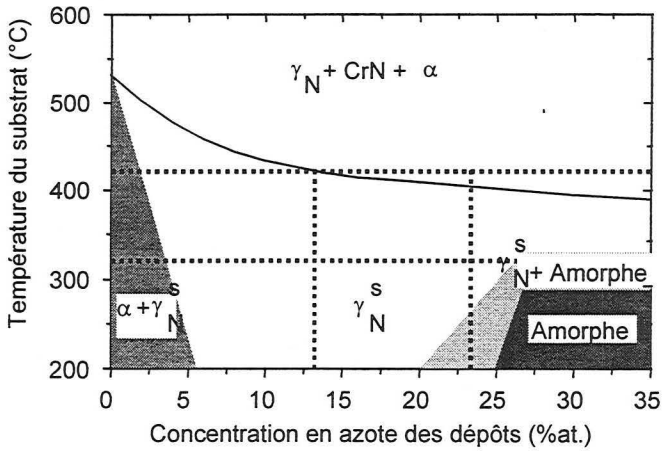


Figure III.1 : Diagramme de phase schématique des dépôts AISI 316L-azote établi à partir d'analyses radiocristallographiques **[III.17]**.

II Résultats et discussions

Lors de notre étude, nous avons utilisé comme substrat un alliage industriel du type AISI 316L, dont la composition chimique est donnée dans le **Tableau III.2**. Cet acier présente la particularité de former à basse température des couches nitrurées pouvant être constituées d'une simple solution solide d'azote dans l'austénite. Ainsi la réactivité du plasma peut être estimée par une mesure de la concentration superficielle en azote réalisée par une microsonde électronique de Castaing.

Les échantillons en acier AISI 316L ont un diamètre de 20 mm et une épaisseur de 11 mm. Un exemple de spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon non-traité est montré sur la **Figure III.2**. Il révèle la structure monophasée austénitique de type c.f.c. de cet acier. Le paramètre cristallin de la phase austénitique, calculé à partir de la réflexion (111), est a_γ = 0,361 nm.

Les traitements sont réalisés suivant la procédure mise au point à Balzers et qui consiste en :

_ un polissage mécanique effectué successivement sur papiers abrasifs puis sur draps imbibés de pâte diamantée jusqu'à une granulométrie de 1µm,

_ un chauffage et un décapage chimique sous plasma Ar-25%H_2 pendant 1h30 à 0,8 Pa,

_ le traitement de nitruration dans un mélange Ar-55%N_2, avec une intensité du courant d'arc de 120 A sur chaque anode.

L'observation de la coupe métallographique par microscopie optique est précédée d'une attaque de quelques secondes dans le réactif de Parmitter, composé de 4 ml de HCl, 4 ml de HNO_3 et de 3 ml de H_2O.

Eléments	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Cu	Nb
% pd.	< 0,03	0,3	1,4	16,9	2,0	10.8	0,1	0.1

Tableau III.2 : Composition chimique donnée par le fabriquant de l'acier

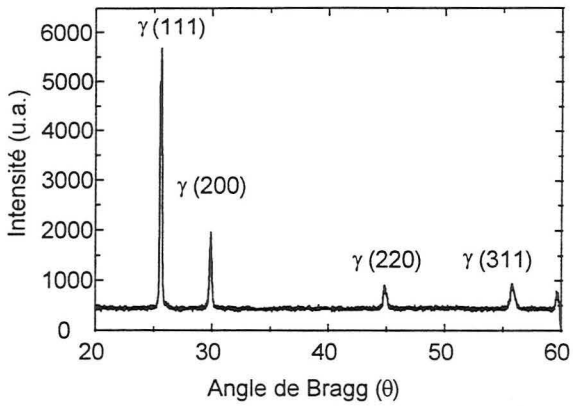


Figure III.2 : Cliché de diffraction des rayons X réalisé sous un angle d'incidence de 4° à partir de la raie K_α du Cobalt (λ = 0,17902 nm) sur un échantillon en acier inoxydable AISI 316L non-traité.

II - 1 Influence du mode de décapage sur les traitements de nitruration

Les aciers inoxydables ont la particularité d'être recouverts d'un film d'oxyde protecteur qui leur confère cette très bonne résistance à la corrosion. Une dépassivation s'avère être une condition indispensable si on souhaite les nitrurer **[III.2]**, car l'oxyde agit comme une barrière de diffusion pour l'azote.
Les conditions expérimentales explorées sont reportées dans le **Tableau III.3**.

Expériences	1	2
Décapage		
Temps (h)	1,5	
Tension de polarisation (V)	-100	0
Composition du mélange gazeux	Ar-25%H_2 (pour une pression totale de 0,5 Pa)	
Nitruration		
Temps (h)	9	
Température (°C)	430	
Composition du mélange gazeux	Ar-55%N_2 (pour une pression totale de 0,8 Pa)	
Concentration en azote à la surface (at.%)	34	30
Epaisseur de la couche (µm)	8 ± 2	8 ± 2

Tableau III.3 : Conditions et résultats expérimentaux concernant l'influence du mode de décapage sur les traitements de nitruration.

Les **Figures III 3.a** et **III.4a** présentent les spectres de diffraction des rayons X obtenus avec un angle d'incidence de 4° sur deux échantillons nitrurés à la même température de 430°C pendant un temps identique de 9h, l'un ayant subi un décapage ionique (polarisation des substrats), l'autre un décapage chimique (sans polarisation des substrats) avant traitement de nitruration. On peut remarquer que dans

les deux cas, la matrice de base γ n'est plus visible sous un angle d'incidence de 4°. La similitude des spectres de diffraction des rayons X et une épaisseur sensiblement identique des couches nitrurées montrent que le mode de décapage ne semble pas jouer de rôle prépondérant quant au déroulement de l'étape suivante de nitruration. En effet, quelles que soient les conditions de décapage adoptées, la couche de diffusion est constituée d'une phase γ_N dont le paramètre de maille calculé à partir du plan $\gamma_N(111)$, est compris entre 0,377 nm et 0,379 nm, d'une phase γ^S_N dont la concentration en azote est plus importante que celle de la phase γ_N dans la mesure où le paramètre de maille calculé à partir du plan $\gamma^S_N(111)$, est compris entre 0,387 nm et 0,389 nm, et enfin d'une phase MN de type CrN, dont le paramètre de maille calculé par partir du plan MN(111) est compris entre 0,412 nm et 0,416 nm (**Annexe 5**). Gemma et al. **[III.12]** ont montré que le paramètre de maille de la phase CrN varie avec la concentration de chrome dans l'alliage austénitique considéré ; pour un alliage de type AISI 316L, ils trouvent un paramètre de 0,416 nm.

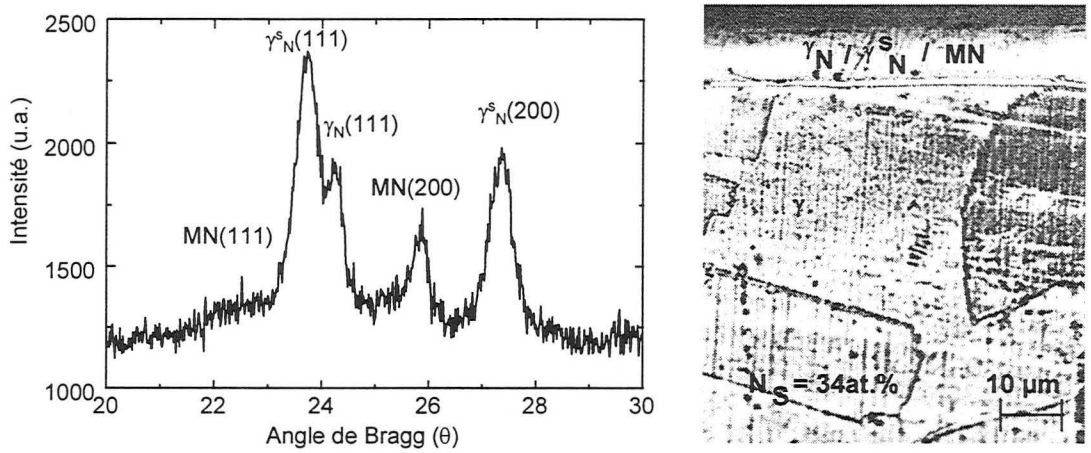


Figure III.3 : (a) Cliché de diffraction des rayons X (λ K_α Co = 0,17902 nm, 4°), (b) Coupe métallographique d'un échantillon traité dans les conditions de l'**expérience 1** (voir **Tableau III.3**). La structure est révélée par le réactif Parmitter.

Les **Figures III.3a** et **III.4b** montrent les coupes métallographiques associées aux deux modes de décapages. On remarque que les épaisseurs de couche sont identiques (8µm).

Il est donc possible de nitrurer l'acier AISI 316L par notre procédé, y compris au potentiel flottant. On constate qu'après 9h de traitement de nitruration à 430°C, la couche nitrurée γ^S_N est décomposée en γ_N + MN. Cette étude a pu montrer qu'un décapage (ionique ou chimique) préalable permet la dépassivation de l'acier AISI 316L. Mais, afin de conserver une couche de diffusion monophasée de γ^S_N, il faut envisager des traitements à plus basse température.

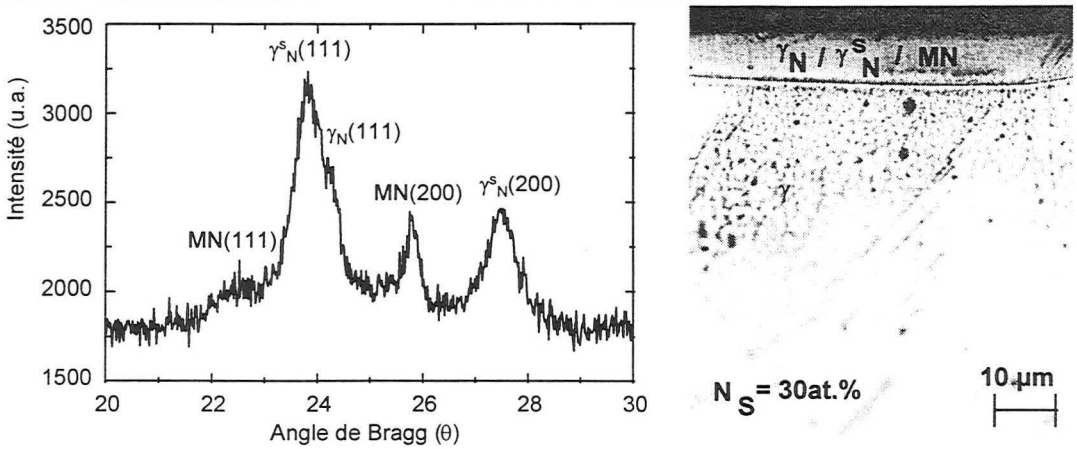


Figure III.4 : (a) Cliché de diffraction des rayons X (λ K_α Co = 0,17902 nm, 4°), (b) Coupe métallographique d'un échantillon traité dans les conditions de l'**expérience 2** (voir **Tableau III.3**). La structure est révélée par le réactif Parmitter.

II - 2 Influence de la polarisation des échantillons sur les traitements de nitruration

Dans le **Tableau III.4** sont consignés les principaux paramètres des expériences que nous avons réalisées pour déterminer l'influence de la polarisation des échantillons sur les traitements de nitruration.

Expériences	1	2	3
Décapage			
Temps (h)	1,5		
Tension de polarisation (V)	- 50	- 20	+ 20
Composition du mélange gazeux	Ar-25%H_2 (pour une pression totale de 0,5 Pa)		
Nitruration			
Temps (h)	6		
Température (°C)	410		
Intensité du courant d'arc (A)	120		
Tension de polarisation(V)	- 50	- 20	+ 20
Composition du mélange gazeux	Ar-66%N_2 (pour une pression totale de 0,8 Pa)		
Concentration en N à la surface (at.%)	27 ± 1	30 ± 1	34 ± 1
Epaisseur de la couche (µm)	7 ± 1	8 ± 2	8 ± 2

Table III.4 : Conditions et résultats expérimentaux retenus pour tester l'influence de la polarisation des substrats sur le traitement de nitruration.

La **Figure III.5** montre les clichés de diffraction des rayons X obtenus pour différentes tensions de polarisation des échantillons (-50 V, -20 V, + 20 V). Les échantillons 2 et 3 (polarisation -20 et + 20 V) semblent avoir le même cliché de diffraction des rayons X, alors que sur le cliché correspondant à l'échantillon 1 (polarisation - 50 V) la phase γ^s_N est totalement décomposée en γ_N + MN. Une corrélation est faite entre le spectre de diffraction des rayons X (**Figure III.5**) et les mesures obtenues par microsonde électronique de Castaing (**Tableau III.4**). En effet, la concentration superficielle en azote

relative à l'échantillon 1 est plus faible (26,9 at.%) que celle des échantillons 2 et 3 (respectivement 30,9 at.% et 34 ,5 at.%).

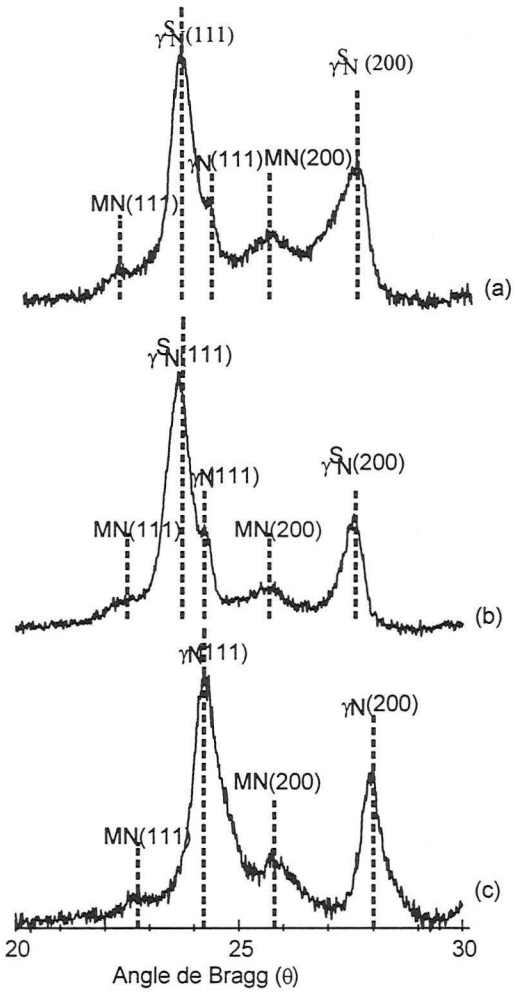


Figure III.5 : Clichés de diffraction des rayons X (λ K_α Co=0,17889 nm, 4°) effectués à la surface de 3 échantillons en AISI 316L polarisés à (a) +20 V, (b) à -20 V, (c) à -50 V pendant le traitement (voir **Tableau III.4** pour les conditions).

La **Figure III.6** montre une coupe métallographique observée, par microscopie électronique à balayage, de la couche de diffusion d'un échantillon en acier inoxydable austénitique en AISI 316L nitruré sous un potentiel de -20 V. Une structure similaire est observée pour les trois échantillons, laisse penser que indépendamment de la polarisation, une décomposition partielle de la phase γ^S_N a également lieu en surface pour des temps de traitement de 6h à 410°C. Une analyse par électrons secondaires confirme la présence d'une zone superficielle ayant une composition différente de celle de l'austénite sursaturée en γ^S_N.

Cette couche biphasée (**Annexe 5**), composée de la phase MN de type CrN et de la phase γ^S_N, présente une certaine fragilité. L'épaisseur de cette couche est comprise entre 300 et 600 nm, alors que l'épaisseur de la couche de diffusion est de 7 µm.

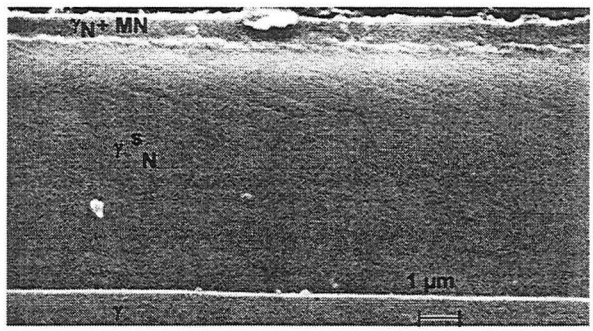


Figure III.6 : Coupe d'un échantillon en acier inoxydable austénitique AISI 316L nitruré selon la **procédure 2** du **Tableau III.4** observée par microscopie électronique à balayage. La structure est révélée à l'aide du réactif d'attaque Parmitter.

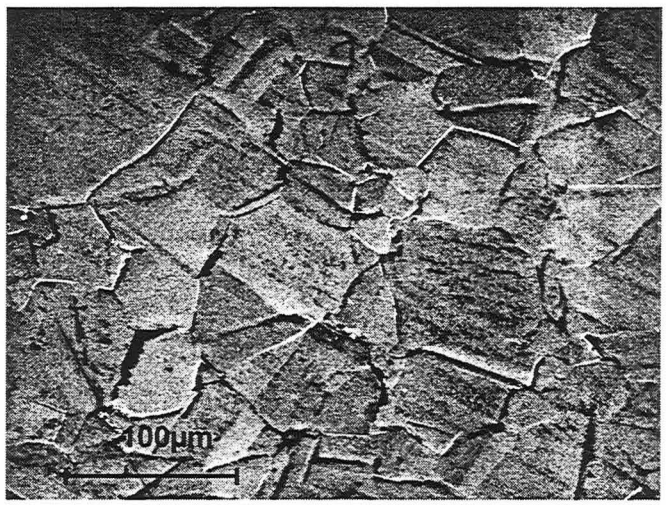


Figure III.7 : Surface de l'échantillon en acier inoxydable austénitique 316L nitruré selon la **procédure 2** du **Tableau III.4** observée par microscopie électronique à balayage.

La surface de l'échantillon observée par microscopie électronique à balayage (**Figure III.7**) montre les différents types et tailles de grains. Les joints de grains apparaissent en relief, cependant cette méthode ne permet pas de le quantifier. Par ailleurs, des macles et des lignes de glissement y sont clairement visibles. Afin de quantifier le relief des échantillons, une série d'images a été réalisée par microscopie à force atomique (AFM) (**Figure III.8**). La **Figure III.8a** montre un joint de grain triple. Un des trois joints apparaît avec un relief dont la hauteur maximale est de 200 nm. Le relief est décoré de précipités riches en azote dont on peut penser que la vitesse de pulvérisation sous l'effet de l'impact des particules lourdes du plasma (ions et neutres rapides) est plus faible que celle de γ^s_N. Le relief observé par profilométrie tridimensionnelle, attribuable à une pulvérisation parasite inhérente au procédé, pourrait alors également être le fruit d'une déformation plastique suivant le schéma présenté en **Annexe 5**. Bien qu'aucune autre étude statistique n'ait pu être menée, il semble que la topographie des échantillons varie peu avec la polarisation des pièces en cours de traitement, dès lors qu'elle ne descend pas en deçà de -20 V.

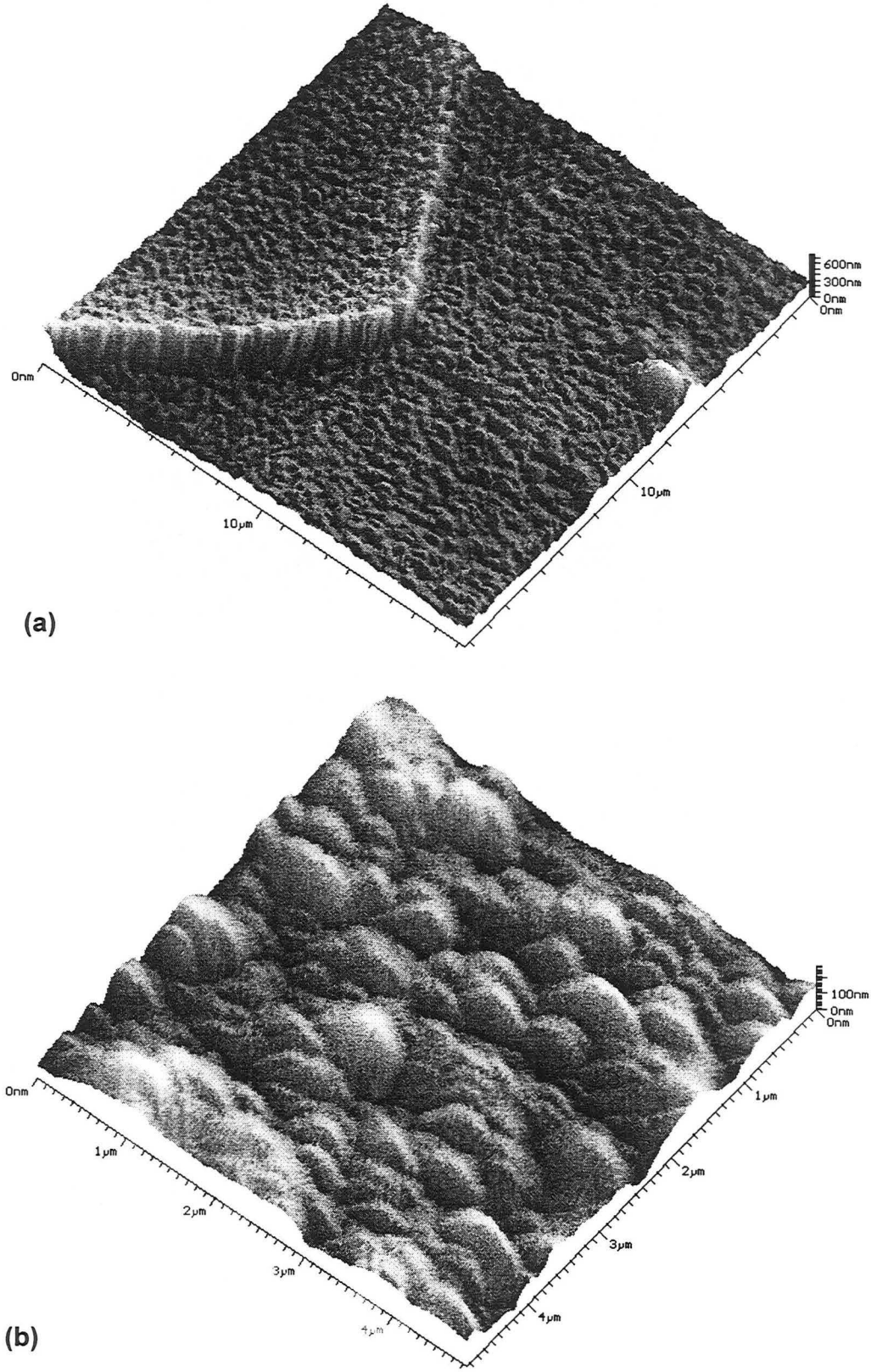


Figure III.8 : Image en trois dimensions effectuée par microscopie à force atomique (AFM) de la surface d'un échantillon en acier inoxydable austénitique AISI 316L nitruré selon la **procédure 2** du **Tableau III.4**; (a) jonction entre trois grains, et (b) image à haute résolution de la morphologie de surface d'un grain.

Il est probable que les précipités, qui sont à l'origine des réflexions supplémentaires observées sur les clichés de diffraction des rayons X, correspondent à la phase MN. Les images des échantillons obtenues

par AFM confirment que le relief devient plus prononcé pour les tensions de polarisation plus négatives. On remarque également sur la **Figure II.8b** que l'état de surface des grains est peu modifié par le traitement de nitruration.

La **Figure III.9** montre l'évolution de la nanodureté Vickers en fonction de la profondeur de pénétration **[III.20]**. Les indentations ont été réalisées sur un même grain depuis la surface des échantillons à différentes profondeurs de pénétration (100 nm à 1750 nm). Le profil de nanodureté montre une évolution sur les premiers 1750 nm d'une couche nitrurée d'épaisseur 9 ± 1 µm.

Pour des couches de 10 µm d'épaisseur, la pénétration de l'indenteur au-delà d'un profondeur de 1 µm entraînera la création d'un champ de déformation plastique et élastique autour de l'indenteur s'étendant au-delà de l'épaisseur de la couche et affectant aussi le substrat. La couche apparaîtra moins dure qu'elle ne l'est en réalité. Les mesures de dureté sont représentatives des phénomènes se produisant dans la couche nitrurée si la profondeur de pénétration n'excède pas 10% de l'épaisseur totale de la couche, soit environ 1µm.

On peut distinguer deux régions différentes en fonction de la profondeur de pénétration d_i.

_ Dans la première région (d_i < 500 nm), la présence de la phase MN de type CrN peut expliquer le l'inégalité du profil

_ Dans la seconde région (d_i > 500 nm) la dureté diminue continûment avec la profondeur de pénétration.

En ce qui concerne l'échantillon 1, polarisé à -50V, la décroissance est plus brutale que dans les autres cas. Cela est probablement dû à la plus faible concentration superficielle en azote (26,9 at.%) provoquée par une importante décomposition de la phase γ^s_N et par une pulvérisation du substrat durant le traitement de nitruration. Les échantillons 2 et 3 (respectivement -20 et +20 V) semblent avoir sensiblement le même profil de dureté ce qui s'explique par une concentration superficielle d'azote voisine (respectivement 30,9 at.% et 34 ,5 at.%).

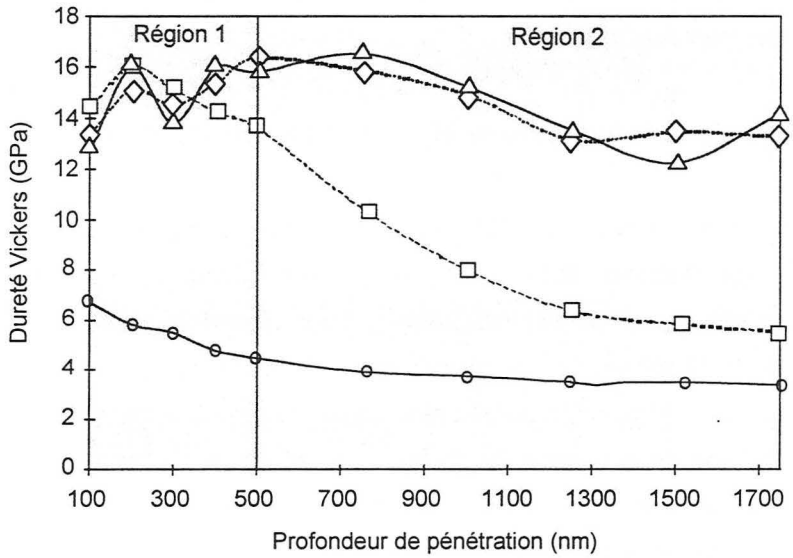


Figure III.9 : évolution de la nanodureté d'échantillons en AISI 316L en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur pour quatre échantillons nitrurés sous différents potentiels de polarisation (◊) + 20 V, (Δ) - 20 V, (□) - 50 V et d'un échantillon non traité (·) 316L.

En étudiant le profil de dureté de l'échantillon en acier AISI 316L non-traité, il apparaît que la dureté Vickers augmente lorsque la profondeur de pénétration diminue. Pour des profondeurs supérieures à 700 nm la mesure de dureté est stabilisée autour de 3,8 GPa, cette valeur est en accord avec les mesures

réalisées par microdurométrie Vickers. La faible augmentation de dureté pour les premiers 500 nm peut être attribuée à un mélange d'artefacts mécanique et chimique à la surface. L'écrouissage dû au polissage mécanique de la surface est connu pour induire une dureté plus grande que celle du matériau de base, d'autant qu'une transformation martensitique sous contrainte peut également se produire dans un tel matériau.

II - 3 Influence de la température et du temps sur les traitements de nitruration

Les principaux paramètres liés aux traitements de nitruration destinés à tester l'influence de la température et du temps de traitement sont reportés sur le **Tableau III.5**.

Expériences	1	2	3
Décapage			
Temps (h)	1,5		
Composition du mélange gazeux	Ar-25%H_2		
Nitruration au potentiel flottant			
Temps (h)	Entre 0,08 et 9	Entre 0,08 et 9	9
Température (°C)	310	410	475
Intensité du courant d'arc (A)	120		
Composition du mélange gazeux	Ar-55%N_2 (pour une pression totale de 0,8 Pa)		
Concentration en azote à la surface (at.%)	Entre 9 et 25	Entre 27 et 35	33
Epaisseur de la couche (µm)	0-3 ± 2	0-12 ± 2	18 ± 2

Tableau III.5 : Conditions et résultats expérimentaux retenus pour étudier l'influence de la température et du temps sur les traitements de nitruration.

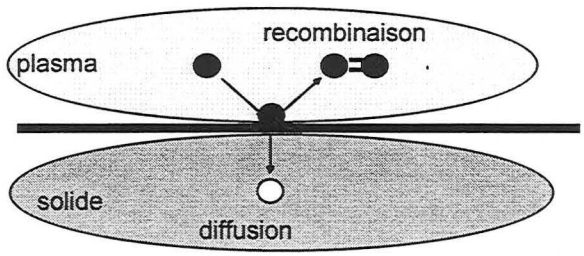
II - 3 - 1 Influence de la température et du temps sur les cinétiques de nitruration

Des d'échantillons ont été nitrurés à 310°C et 410°C pour des temps croissants dans les mêmes conditions de décharge (**Tableau III.5**). L'évolution de la concentration superficielle en azote de ces échantillons en fonction du temps est représentée pour chaque température sur la **Figure III.11a**. L'évolution du carré de l'épaisseur de la couche de diffusion en fonction du temps de traitement est également présentée sur la **Figure III.11b**. Les résultats obtenus font apparaître 2 domaines cinétiques : Dans le premier domaine, la concentration superficielle en azote évolue jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre. Ce régime de transition dans la cinétique de diffusion a été observé aussi bien à 310°C qu'à 410°C pour des durées de traitement inférieures à 1 h.

Dans le second domaine où la concentration superficielle en azote n'évolue plus. On peut observer que la valeur atteinte est plus faible à 310°C (25 at.%) qu'à 410°C (35 at.%) (**Figure III.11a-b**). Ce phénomène ne peut pas être relié à un changement de réactivité dans le plasma car les paramètres de la décharge sont identiques pour les deux températures, comme le confirment les mesures réalisées par spectroscopie d'émission optique à partir de la raie N_2^+ 391,4 nm (voir les références **III.18** et **III.21**). La différence de concentration en azote superficiel à l'équilibre aux deux températures considérées peut être due au processus de recombinaison hétérogène des atomes d'azote à l'interface plasma-surface,

reformant des molécules d'azote, ce processus entrant alors en compétition avec la diffusion des atomes d'azote dans le matériau. On peut conclure que le coefficient de recombinaison des atomes d'azote doit décroître plus lentement avec la température que le coefficient de diffusion.

La **Figure III.11b** fait apparaître une différence importante dans les cinétiques de croissance des couches nitrurées aux deux températures retenues. La croissance parabolique de ces couches est cependant en accord avec les résultats obtenus par Saker et al **[III.10-III.11]** sur des acier inoxydables AISI 304, 310 et 316 en nitruration diode, et ceux de Williamson et al. **[III.13]** qui ont traité ces mêmes substrats par implantation ionique conventionnelle et par implantation par immersion dans les mêmes conditions de température.



L'épaisseur des couches ainsi obtenues par ces différentes méthodes est contrôlée par la diffusion des atomes d'azote dans l'acier inoxydable austénitique. La cinétique de croissance de la couche de diffusion s'interprète de manière satisfaisante si on tient compte d'une augmentation du coefficient de diffusion de l'azote dans l'austénite avec la teneur en azote (Saker) pendant le régime transitoire correspondant à une concentration superficielle en azote inférieure à la valeur de saturation

D'après Saker et al. **[III.10]** le coefficient de diffusion pourrait s'exprimer par une loi du type :

$$D_N\ (cm^2.s^{-1}) = \lambda \times D_T \qquad \textbf{Equation III.2}$$

avec $\lambda = 1 + a\ x^2_N$ et où x_N est la concentration en azote atomique, où a est une constante caractéristique de la nuance d'acier inoxydable, égale à 0,085 pour l'acier inoxydable AISI 316L, et où D_T est le coefficient de diffusion de l'azote dans le fer c.f.c., ($D_T\ (cm^2.s^{-1}) = 0{,}91\ \exp -\frac{1{,}74\ (eV)}{k\ T}$).

D'après une étude bibliographique très exhaustive, Williamson et al. **[III.13]** proposent un coefficient de diffusion

$$D_T\ (cm^2.s^{-1}) = \exp -\frac{1{,}45\ (eV)}{k\ T} \qquad \textbf{Equation III.3}$$

pour rendre compte des données reportées dans la littérature. L'énergie d'activation retenue est inférieure à celle communément admise pour décrire la diffusion de l'azote dans le fer c.f.c.

La **Figure III.12** montre les clichés de diffraction des rayons X d'échantillons en acier inoxydable austénitique AISI 316L nitrurés à 310°C pour différents temps de traitements (**Tableau III.5**). Sur les 3 clichés de diffraction des rayons X présentés, on note un élargissement des raies d'austénite sursaturée en azote γ^S_N, conformément aux observations de différents auteurs **[III.2, III.10-III.15, III.17, III.18-III.19, III.21]**.

La position des pics de diffraction de γ^S_N se déplace vers les petits angles lorsque le temps de traitement de nitruration augmente. Ce déplacement peut s'interpréter par une augmentation du paramètre de maille résultant d'une expansion de la maille c.f.c., liée à une augmentation de la teneur en azote dans la couche avec le temps de nitruration (**Figure III.11a**).

Une couche de 1,15 ± 0,05 µm d'épaisseur est obtenue pour un traitement de nitruration de 5h réalisé à 310°C, comme il est possible de le voir sur une coupe métallographique réalisée par microscopie électronique à balayage (**Figure III.13**).

Pour les temps de nitruration relativement longs (> 6h) la concentration superficielle en azote diminue de quelques at.% alors que les cinétiques de croissances ne sont pas modifiées (**Figure III.11**). Ces résultats sont très proches de ceux obtenus par Hannula et al **[III.8]** (**Tableau III.1**). Pour finir, nous devons garder à l'esprit que la concentration superficielle en azote très élevée obtenue à la surface des couches nitrurées est liée à une grande réactivité de notre plasma assisté par arc transféré ; ceci lorsque les traitements sont réalisés au potentiel flottant.

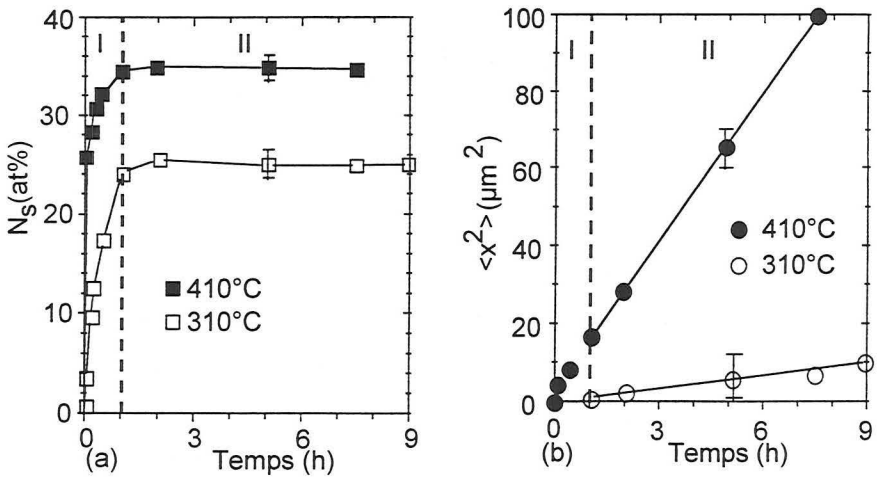


Figure III.11 : Evolution de la concentration superficielle en azote (N_s) (a) et du carré de l'épaisseur de la couche de diffusion $\langle x \rangle^2$ (b) en fonction du temps de traitement de nitruration d'une série d'échantillons en AISI 316L nitrurés à 310°C (□) et 410°C (■).

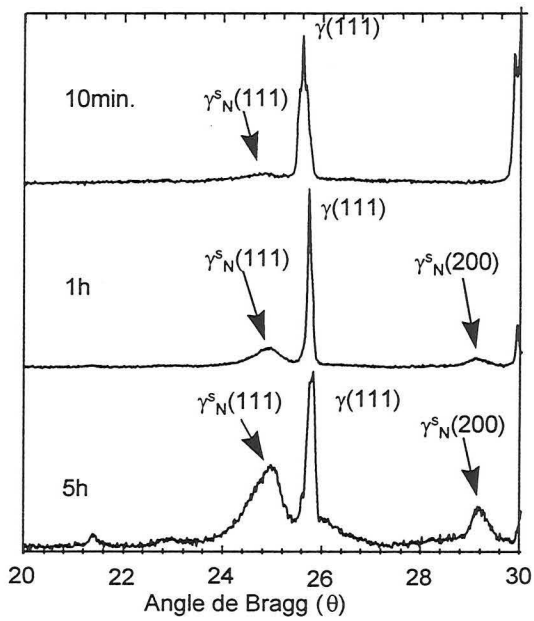


Figure III.12 : Clichés de diffraction des rayons X (λ K_α Co = 0.17889 nm, 4°) réalisés à la surface de 3 échantillons en AISI 316L nitrurés respectivement pendant 10 min, 1h et 5h à 310 °C selon la procédure **1** du **Tableau III.5**.

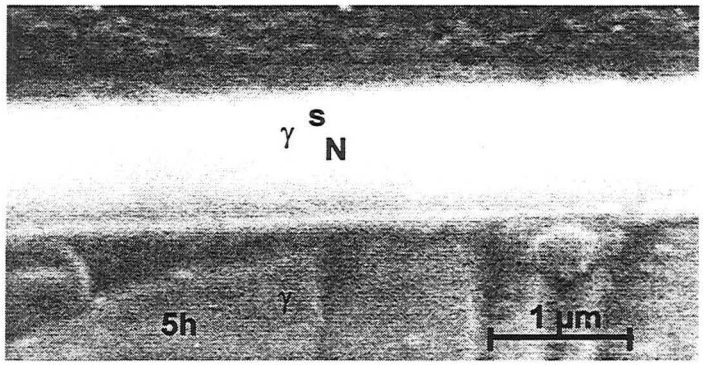
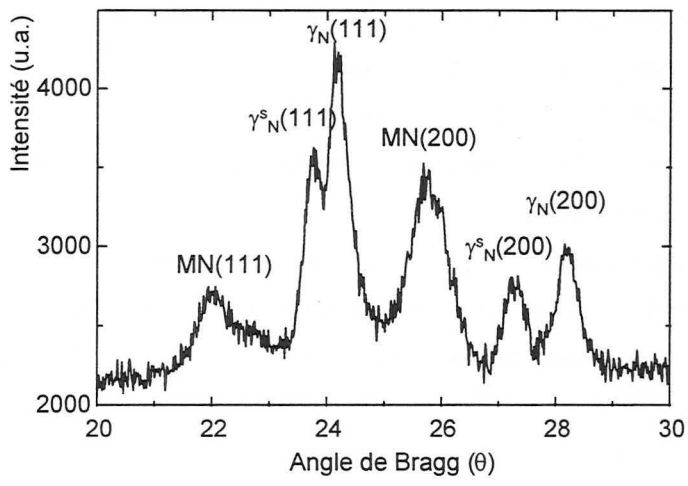


Figure III.13 : Coupe métallographique observée par microscopie électronique à balayage d'un échantillon en acier AISI 316L nitruré pendant 5 h selon la procédure **1** du **Tableau III.5**.

II - 3 - 2 Influence de la température des substrats sur la morphologie des couches nitrurées

A partir d'une certaine combinaison de temps et de température (410°C, 1h ou 360°C, 4h), nous pouvons observer une décomposition d'une partie de la phase γ^{S}_{N} en γ_N + MN ; ce phénomène déjà proposé dans le **paragraphe II - 1** est confirmé par la **Figure III.14**. On observe une augmentation de l'épaisseur des couches de diffusion qui évolue de 7µm à 429°C à 18µm à 475°C pour un même temps de traitement, tandis que la concentration superficielle en azote est identique. Notons que les fissures observées dans la couche nitrurée révèlent son caractère fragile après polissage.



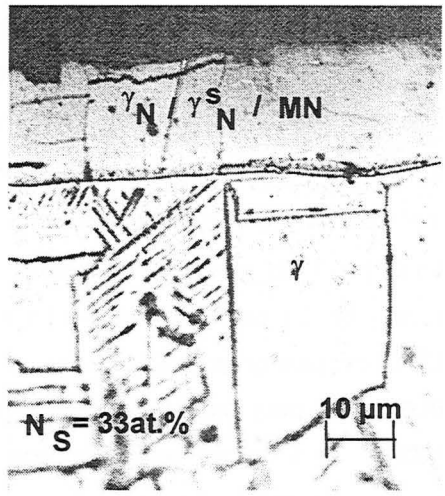


Figure III.14 : Echantillon en AISI 316L nitruré selon la procédure **3** du **Tableau III.5**. (a) Cliché de diffraction des rayons X (λ K_α Co = 0,17902 nm, 4°). (b) Coupe métallographique de l'échantillon. La structure est révélée par le réactif Parmitter.

II - 3 - 3 Influence du temps de traitement sur la morphologie des couches nitrurées

Des échantillons en acier inoxydable austénitique ont été nitrurés au potentiel flottant à 410°C dans un plasma Ar-55%N_2 à la pression de 0,8 Pa et 120 A sur chaque anode pour des temps croissants. La

Figure III.15 montre le cliché de diffraction des rayons X ainsi que la coupe métallographie d'un échantillon nitruré pendant 4h dans ces conditions.

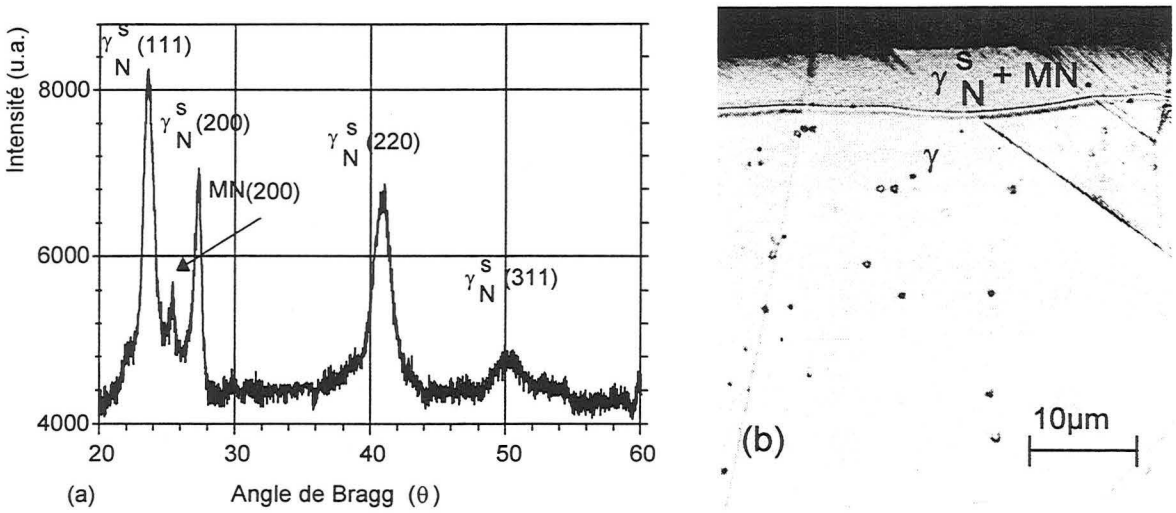


Figure III.15 : Echantillon en AISI 316L nitruré pendant 4h selon la procédure **2** du **Tableau III.5**. (a) Cliché de diffraction des rayons X (λ K_α Co = 0.17889 nm). (b) Coupe métallographique. La structure est révélée par le réactif d'attaque Parmitter.

L'analyse radiocristallographique de la couche nitrurée révèle en plus des raies γ propres à l'acier de base, des réflexions caractéristiques des couches nitrurées à basse température (**Figure III.12**) **[III.17]**. Les principales données cristallographiques concernant les couches de diffusion obtenues pour différents temps de traitement de nitruration sont proposées dans le **Tableau III.6**. On peut noter, que les couches nitrurées sont composées uniquement de la phase γ^S_N ($t \leq 1h$) ou des phases γ^S_N et MN de type CrN ($1h \leq t \leq 4h$), et que la concentration superficielle en azote (~ 35 at.%), à laquelle on peut associer une forte cinétique de croissance de la couche de diffusion γ^S_N, est obtenue pour des temps de traitements courts.

La position des raies γ_N se décale vers les petits angles lorsqu'on augmente le temps du traitement de nitruration. Le paramètre de maille associé à γ_N, déduit de la raie de diffraction correspondant au plan (200), est plus grand que celui calculé à partir des raies correspondant aux plans (111) et (220) (**Tableau III.6**). Ceci peut être expliqué par l'anisotropie des contraintes internes dans la couche de diffusion **[III.10]**. On a pu montrer que le rapport d'intensité des raies de γ^s_N correspondant au plan (220) à celle correspondant au plan (111), augmente avec le temps de traitement, laissant apparaître une direction de croissance privilégiée selon les directions [220].

Récemment, Williamson et al **[III.13]** ont obtenu, par des procédés diodes et par implantation ionique, des cinétiques de croissance importantes de la couche de γ^S_N. Ces cinétiques sont très proches de celles obtenues par notre procédé de nitruration assistée par une décharge transférée à basse pression.

Temps de nitruration (h)	0,08	0,25	0,5	1	4
at.% N	27 ± 0,4	30,7 ± 0,4	33,6 ± 0,5	34,6 ± 0,2	34,6 ± 0,5
Composition de la couche	γ^s_N	γ^s_N	γ^s_N	γ^s_N	γ^s_N / MN
x (µm)	1,4 ± 0,5	2,3 ± 0,5	3,5 ± 0,5	4,0 ±0,5	7,5 ± 0,5
d (111) (nm)	0,210	0,217	0,218	0,2252	0,225
a (111) (nm)	0,364	0,377	0,377	0,3767	0,389
d (200) (nm)	0,183	0,192	0,193	0,197	0,196
a (200) (nm)	0,366	0,384	0,387	0,393	0,391
d (220) (nm)	/	0,135	0,135	0,137	0,136
a (220) (nm)	/	0,382	0,3816	0,381	0,386
$\frac{I(220)}{I(111)}$	/	0,53	0,60	0,70	0,84

Tableau III.6 Concentration superficielle en azote (N_s), épaisseur de la couche nitrurée (x), distance interéticulaire (d),paramètre de maille (a) et rapport d'intensité des raies de diffraction des rayons X de γ_N (220)/(111) pour différents temps de traitement (procédure **2** du **Tableau III.5**)

Nitruration pour des temps courts

Pour des temps de traitement très courts (5 minutes) réalisés à 410°C, une nouvelle raie apparaît sur le cliché de diffraction des rayons X (**Figure III.16**). Elle correspond à une sous-couche d'austénite enrichie en azote, comme on peut le voir sur la coupe métallographique observée par microscopie électronique à balayage (**Figure III.17**).

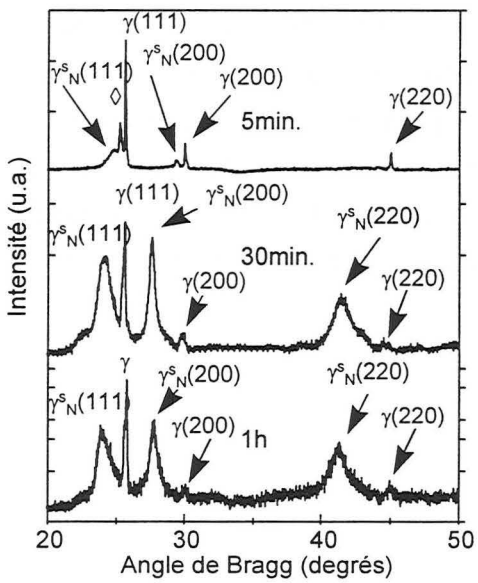


Figure III.16 : Clichés de diffraction des rayons X (λ K_α Co = 0.17889 nm) réalisés sur la surface de 3 échantillons en acier AISI 316L nitrurés à 410°C pour différents temps de traitements selon la procédure 2 du **Tableau III.5**. (◊) sous-couche composée d'austénite enrichie en azote formée pendant le refroidissement lent de l'échantillon nitruré 5 minutes.

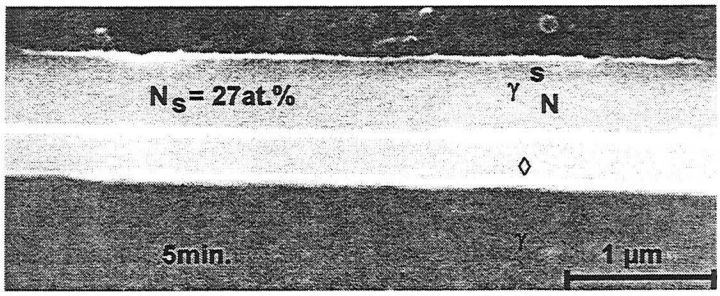


Figure III.17 : Coupe métallographique de l'échantillon en AISI 316L, nitruré pendant 5 min. observée par microscopie électronique à balayage, (voir **Figure III.16**).

Cette sous-couche moins riche en azote que la couche d'extrême surface est formée par diffusion de l'azote depuis la couche initiale γ^s_N pendant le refroidissement lent du substrat après le traitement de nitruration. Dans ce cas, on peut noter qu'il n'y a pas de modification des grains initiaux contrairement à ce qui se produit dans la couche constituée de γ^s_N. En effet, on ne constate pas d'élargissement du pic de diffraction des rayons X relatif à la couche γ_N (◊ sur la **Figure III.16**)

Il est remarquable que, pour une durée de traitement de seulement 5 minutes, l'épaisseur de la couche nitrurée soit déjà supérieure à 1 µm, ce qui traduit une très faible résistance de transfert de l'azote dans le solide depuis l'interface plasma / solide.

Nitruration pour des temps longs

Pour des traitements de nitruration d'une durée supérieure à 4 h réalisés à 410°C, de nouvelles raies apparaissent sur le cliché de diffraction des rayons X (**Figure III.18**). La position angulaire de ces nouvelles raies semble être en accord avec celles de la phase CrN c.f.c. déjà précédemment et attribuées à la transformation partielle de la phase γ^s_N pendant le traitement de nitruration au voisinage de la surface. Collins et al. **[III.15]** ont récemment reporté de nouveaux résultats obtenus par microscopie en transmission sur des échantillons en acier inoxydable austénitique nitrurés pendant 2h à 350°C. Ils ont pu mettre en évidence une zone quasi-amorphe, contenant des petits précipités nanocristalisés, que qui pourrait constituer la première étape de la précipitation que nous avons observée à 410°C.

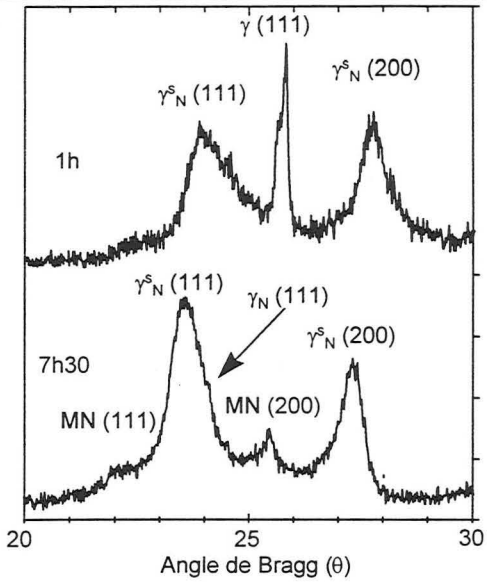


Figure III.18 : Cliché de diffraction des rayons X (λ K_α Co = 0.17889 nm) réalisé sur la surface de 2 échantillons en AISI 316L nitrurés à 410°C respectivement pendant 1h et 7h30 (procédure **2** sur le **Tableau III.5**)

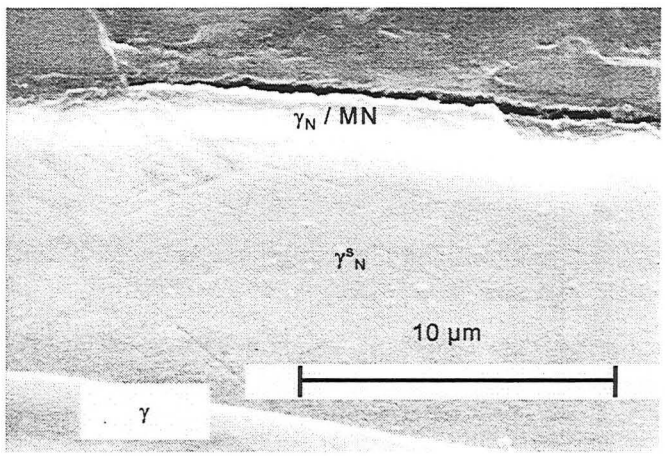


Figure III.19 : Coupe métallographique observée par microscopie électronique à balayage de l'échantillon en AISI 316L nitruré pendant 7h30 mn (voir **Figure III.18**).

La **Figure III.19** présente une coupe métallographique d'un échantillon observé par microscopie électronique à balayage comportant en extrême surface la phase MN de type CrN. La présence de cette phase n'a pas d'incidence notable sur le profil de concentration en azote, ni sur le profil de dureté (**Figure III.20**), car l'épaisseur de la zone d'extrême surface contenant cette phase est faible devant l'épaisseur totale de la couche.

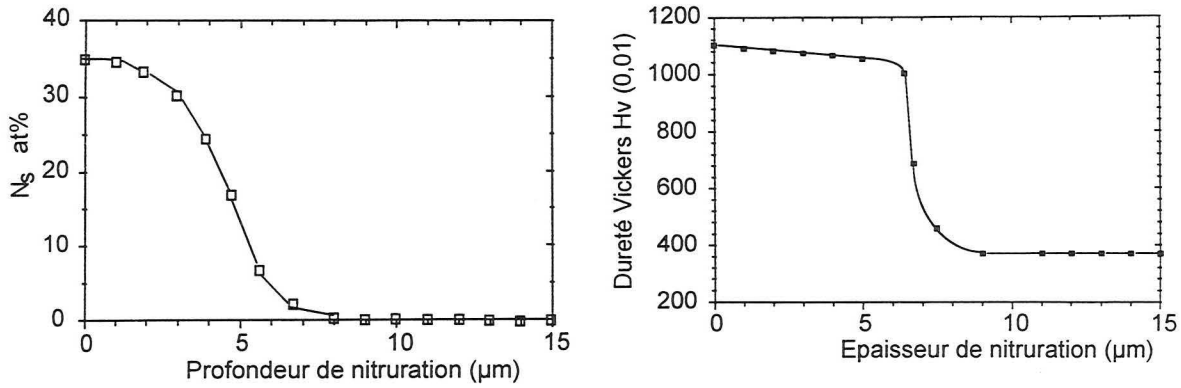


Figure III.20 : Evolution de la concentration en azote obtenue par microsonde électronique de Castaing (a) et de la dureté Vickers (0,01) (b) à partir d'une coupe métallographique en fonction de la profondeur de nitruration dans le cas d'un échantillon traité pendant 5h à 410°C (procédure **2** selon le **Tableau III.5**).

III Conclusion et perspectives

La nitruration de l'acier inoxydable austénitique a été réalisée à basse pression (0,8 Pa) a l'aide d'une décharge d'arc dans un plasma argon-azote. Au cours de cette étude, nous avons pu montrer que la structure et la morphologie des couches dépendaient de paramètres tels que la température, le temps de traitement, la polarisation des substrats, ainsi que de la concentration superficielle en azote.

Les expériences de nitruration nous permettent finalement de dégager plusieurs conclusions :

Notre procédé, du fait de sa grande réactivité, ne nécessite pas l'utilisation d'une polarisation des pièces durant le traitement de nitruration ; nous avons également pu montrer que cette polarisation n'est pas nécessaire lors de la phase préliminaire de décapage.

Les couches de diffusion de l'azote dans l'austénite sont constituées d'une solution solide c.f.c. métastable sursaturée en azote. Elles présentent une densité de défauts importante et des contraintes de compression anisotropes spatialement et cristallographiquement qui sont à l'origine d'une dissymétrie et la concentration superficielle élevée en azote est à l'origine du déplacement des raies de diffraction vers les petits angles.

La composition du mélange gazeux influe peu sur la valeur de saturation de la teneur en azote. En revanche, la température agit sur la valeur de saturation. Ainsi a 310°C la valeur de saturation en azote atteint 25 at.% alors qu'à 410°C elle vaut 35 at.%. Ce phénomène peut être interprété à partir de réactions de recombinaison de l'azote atomique se produisant à l'interface plasma-solide.

Une augmentation de la température de nitruration au-delà de 400°C, associée à un temps de traitement long (>4 h), entraîne une décomposition en extrême surface de la phase austénitique enrichie en azote, créant ainsi un mélange de phases MN de type CrN et d'austénite moins enrichie que γ^s_N, notée γ_N.

Enfin, il est possible d'obtenir des couches de diffusion de 1,5 µm pour des traitements de nitruration de 5 minutes avec une concentration superficielle en azote de 27 at.% ; les pièces ainsi traitées conservent leur caractère inoxydable ; un traitement ultérieur de type PVD ou CVD peut alors être envisagé (traitements duplex)

Références bibliographiques

[III.1] K.Gemma, M. Kawakami, Enhancement of nitriding rate in SUS304 austenitic stainless steel under gas nitriding, High Temperature Materials and Processes, 8 (1989) 205-216.

[III.2] Z.L. Zang, T. Bell, Structure and corrosion resistance on plasma nitrided stainless steel, Surf. Eng. 2 (1985) 131.

[III.3] P.A. Dearnley, A. Namvar, G.G.A. Hibberd, T. Bell, Some observations on plasma nitriding austenitic stainless steel, Plasma Surface Engineering, Informationgesellschaft, Oberursel, Germany, ed. E. Broszeit, W.D. Munz, H. Occhsner, K. Rie, G. R. Wolf (1989) 219.

[III.4] J.P. Lebrun, H. Michel, M. Gantois, Nitruration par bombardement ionique des aciers inoxydables 18-10, Mém. Sci. Rev. Métal. 69 (1972) 727.

[III.5] K. Ichii, K. Fujimura, T. Takase, Structure of the ion-nitriding layer of 18-8 stainless steel, Technol. Rep. Kansai Univ., 27 (1986), P 135.

[III.6] E.I. Meletis, S. Yan, Low pressure ion nitriding of AISI 304 austenitic sytainless steel with an intensified glow discharge, J. Vac. Sci. Technol. A11 1 (1993) 25.

[III.7] J. D'Haen, C. Quaeyhaegens, G. Knuyt, L. De Schepper, L.M. Stals, M. Van Stappen, An interface study of various PVD TiN coatings on plasma nitrided austenitic stainless steel AISI 304, Surf. Coat. Technol. 60 (1993) 468.

[III.8] S.P. Hannula, P. Nenonen et J. Molarius, Surface structure of ion nitriding austenitic stainless steel, Proc. of High Nitrogen Steels 88, Ed. Par I. Foct, A. Hendry, Inst. of Metals (1989), P 266.

[III.9] S. P. Hannula, P. Nenonen and J. P. Hirvonen, Surface structure and properties of ion nitrided austenitic stainless steel, Thin Solid Films, 181 (1989) 343.

[III.10] A. Saker, C. Leroy, H. Michel et C. Frantz, Properties of sputtered stainless steel-nitrogen coatings and structural analogy with low temperature plasma nitrided layers of austenitic steels, Mat. Sci. Engi. A, 140 (1991) 702.

[III.11] T. Roux, A. Saker, Ch. Leroy, C. Frantz, H. Michel, Mécanismes de nitruration à basse température des aciers inoxydables austénitiques dans des plasmas azote-hydrogène, Traitement thermique, 278 (1994) 61.

[III.12] K.Gemma, T. Tahara, M. Kawakami, Effect of chromium content on remarkably rapid nitriding in austenitic Fe-Ni-Cr alloys, J. Mat. Sci. 31 (1996) 2885.

[III.13] D. L. Williamson, O. Ozturk, R. Wei and P. J. Wilbur, Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies, Surf. Coat. Technol., 65 (1994) 15.

[III.14] M. Samandi, B. A. Shedden, T. Bell, G. A. Collins, R. Hutchings and J. Tendys, Significance of nitrogen mass transfer mechanism on the nitriding behavior of austenitic stainless steel, J. Vac. Sci. Technol., B 12 (1994) 935.

[III.15] G. A. Collins, R. Hutchings, K. T. Short, J. Tendys, X. Li and M. Samandi, Nitriding of stainless steel by plasma immersion ion implantation, Surf. Coat. Techol., 74-75 (1995) 417.

[III.16] M. K. Lei and Z. L. Zhang, Plasma source ion nitriding : A new low temperature, low pressure nitriding approach, J. Vac. Sci. technol. A, 13 (1995) 2986.

[III.17] A. Saker, Etude des produits de pulvérisation cathodique magnétron et de nitruration a basse température des aciers inoxydables austénitiques dans des plasmas réactifs contenant de l'azote, Thèse I.N.P.L., Nancy, février 1994.

[III.18] N. Renevier, T. Czerwiec, P. Collignon and H. Michel, Diagnostic of arc discharges for plasma nitriding by optical emission spectroscopy, à paraître dans Surf. Coat. Technol.

[III.19] M. K. Lei and Z. L. Zhang, Microstructure and corrosion resistance of plasma source ion nitrided austenitic stainless steel, J. Vac. Sci. technol. A, 15 (1997)

[III.20] N. X. Randall, N. Renevier, H. Michel, P. Collignon, Correlation between processing parameters and mechanical properties as a function of substrate polarisation and depth in a nitrided 316l stainless steel using nanoindentation and scanning force microscopy, Vacuum (1997) en cours d'impression.

[III.21] N. Renevier, H. Michel, P. Collignon and T. Czerwiec, New trends on nitriding in low pressure arc discharges studied by optical emission spectroscopy, Surf. Coat. Technol., 86-87 (1996) 285.

CHAPITRE IV

NITRURATION DE L'ALUMINIUM DANS UN PLASMA D'ARC TRANSFERE A BASSE PRESSION

I Rappels bibliographiques 130
I - 1 Rappels bibliographiques sur la nitruration de l'aluminium 130
I - 2 Diagramme de phase du système binaire aluminium azote 130
I - 3 Diagramme de phase du système binaire aluminium oxygène 132
I - 4 Diagramme de phase du système ternaire aluminium azote oxygène 132
I - 5 Propriétés physiques, chimiques et mécaniques 133
II - Résultats expérimentaux 133
II - 1 Le décapage de l'aluminium 134
II - 1 - 1 Influence de la composition du mélange gazeux sur le décapage (BAK640) 136
II - 1 - 2 Influence de la composition du mélange gazeux sur le décapage (BAK640) 137
II - 1 - 3 Influence de la tension de polarisation des substrats sur le décapage 138
II - 1 - 4 Influence du temps sur le décapage 138
II - 1 - 5 Influence de la composition du mélange gazeux sur le décapage 139
II - 1 - 6 Conclusion sur le procédé de décapage 140
II - 2 La nitruration 141
II - 2 - 1 Influence du temps sur le traitement de nitruration 142
II - 2 - 2 Influence du température sur le traitement de nitruration 143
II - 2 - 3 Influence de la tension de polarisation des substrats sur le traitement de nitruration 144
II - 2 - 5 Conclusion sur le procédé de nitruration 146
III Etude structurale, morphologique et du comportement à l'endommagement d'un échantillon d'aluminium nitruré dans les conditions optimales de traitement 148
III - 1 Etude structurale et morphologique d'un échantillon en aluminium nitruré dans les conditions optimales de traitement 148
III - 1 - 1 Etude structurale 148
III – 1 – 2 Etude morphologique 150
III - 2 Etude de l'endommagement 152
III - 2 - 1 Etude de l'endommagement en indentation statique Vickers 152
III – 2 – 2 Test de rayure 153
III – 2 – 3 Frottement et usure en pion-disque 154
IV Conclusions et perspectives 156
Références bibliographiques 157

CHAPITRE IV

NITRURATION DE L'ALUMINIUM DANS UN PLASMA D'ARC TRANSFERE A BASSE PRESSION

Les aciers représentent environ 90% de la production des matériaux métalliques. Ces matériaux peuvent présenter une vaste gamme de caractéristiques que l'on peut contrôler par les méthodes de fabrication, les traitements thermiques et les éléments d'alliages qu'on leur ajoute. Il n'en reste pas moins que, pour de nombreuses applications, les propriétés des alliages ferreux sont insuffisantes. La production d'aluminium arrive en seconde position en ce qui concerne la production et l'utilisation des matériaux métalliques. L'aluminium doit cette place à un ensemble de propriétés qui, dans bien des circonstances, en font un matériau irremplaçable. Parmi celles ci, mentionnons la faible masse volumique (2700 $kg.m^{-3}$ soit près de trois fois moins que celle de l'acier), ses propriétés électriques (la conductivité électrique de l'aluminium pur atteint 62% de celle du cuivre), sa bonne résistance à la corrosion (liée à l'existence d'une couche passivante d'oxyde naturelle en surface), et sa facilité de fabrication et de mise en œuvre (faible température de fusion : 660°C) et sa forte ductilité.

En revanche, l'aluminium pur possède, à l'état de recuit des propriétés mécaniques faibles que l'on peut toutefois améliorer par écrouissage, addition d'éléments d'alliages ou traitements thermiques et thermochimiques.

Pour améliorer le comportement en frottement et à l'usure des alliages à base d'aluminium, l'oxydation anodique est souvent pratiquée car elle permet de réaliser des couches d'alumine dont l'épaisseur est comprise entre 20 et 150µm [**IV.1**]. Au cours de ces dernières années, le développement d'une couche de nitrure d'aluminium a été également envisagée comme en témoignent les travaux de Rie et Schnatbaum [**IV.2**], Arai et al [**IV.3**], Katzer et Reicher [**IV.4**], Chen [**IV.5**].

L'aluminium forme un nitrure de dureté élevée (1000 à 1500$HV_{0,1}$ **[IV.2]**), résistant à l'usure et à la corrosion ; c'est également un très bon isolant électrique. La couche de nitrure d'aluminium croit par diffusion de l'azote dans l'aluminium, ce qui limite les problèmes d'adhérence. Les alliages d'aluminium possédant une couche de nitrure d'aluminium obtenue par nitruration peuvent trouver des applications dans les industries de construction de machines, dans l'industrie automobile et de l'électrotechnique. Les couches de AlN trouvent égalemnt des applications dans les systèmes de refroidissement et en optique fonctionnelle de surface. Les travaux mentionnés montrent qu'une nitruration réussie de l'aluminium et de ses alliages est possible, si l'on réussit à éliminer la couche naturelle d'oxyde superficielle et à empêcher sa formation en cours de traitement. Cela peut se faire grâce à un décapage préliminaire sous argon et à un traitement réalisé à une pression inférieure à 10^{-3} Pa. Il est en effet nécessaire d'atteindre au moins ce domaine de pression pour empêcher une reconstitution immédiate de la couche d'oxyde, en particulier à partir des traces de vapeur d'eau résiduelle.

Les études expérimentales sur la nitruration des alliages d'aluminium **[II.2-II.5]** restent cependant insuffisants pour expliquer les processus physiques et métallurgiques régissant les phases de décapage et de nitruration.

I Rappels bibliographiques

I - 1 Rappels bibliographiques sur la nitruration de l'aluminium

Le **Tableau IV.1** présente les résultats obtenus par différents auteurs sur la nitruration de l'aluminium. Les travaux sur la diffusion **[IV.2-IV.7]** montrent que les points suivants ont une grande importance lors de la nitruration assistée par plasma de l'aluminium et des alliages d'aluminium : les traitements préalables de la surface des échantillons, le décapage de la couche naturelle d'oxyde dans l'installation, et un vide limite qui doit être inférieure une pression de 10^{-4} Pa **[IV.5]** ou de 10^{-3} Pa **[IV.3]**.

Auteurs	Température de nitruration (°C)	Temps de nitruration (h)	Epaisseur de couche (µm)	Couche	structure	Tension (V)
Rie, Schnatbaum (1990) **[IV.2]**	500 470 450	5 5 5	2 0,4 ⊗	avec des nodules en surface	hexagonale (AlN)	DC - Puls.
Arai (1986) **[IV.3]**	450	5	1	Compacte	hexagonale (AlN)	DC
Katzer, Reichelt (1991) **[IV.4]**	500	⊗	20	Compacte	hexagonale	⊗
Chen (1994) **[IV.5]**	480 480 450 420	6 3 6 6	3,8 2 2 0,1	Compacte Compacte Compacte	hexagonale (AlN)	DC / DC-Puls.
Meletis, Yan (1990) **[IV.6]**	500	5	0,1	microstructure ultra-fine, pas de croissance	cfc (AlN)	(Triode) DC pulsé
Jung (1986) **[IV.7]**	500	1	0,013	Compacte?	(AlON)	DC / RF
Ebisawa (1996) **[IV.8]**		0,25	15	non homogène Couche colonnaire	hexagonale (AlN)	ECR

Tableau IV.1 : Tableau rassemblant les résultats de plusieurs auteurs sur la nitruration de l'aluminium assistée par plasma.

I - 2 Diagramme de phase du système binaire aluminium azote

Dans le **Tableau IV.2** sont exposées les enthalpies ΔH et les enthalpies libre ΔG de l'aluminium, du nitrure d'aluminium et de l'oxyde d'aluminium à 25°C et à 627°C. Le nitrure d'aluminium est thermodynamiquement plus stable que l'aluminium mais moins stable que l'oxyde d'aluminium.

	Al	AlN	Al_2O_3
ΔH [KJ / Mol] à 25°C	0	-320,2	-1675,7
ΔH [KJ / Mol] à 627°C	16,9	-292,7	-1609,6
ΔG [KJ / Mol] à 25°C	-8,4	-324,4	-1690,9
ΔG [KJ / Mol] à 627°C	-35,8	-351,8	-1761,2

Tableau IV.2 : Enthalpies ΔH et les enthalpies libres ΔG de l'aluminium, du nitrure d'aluminium et de l'oxyde d'aluminium [**IV.9**]

La réaction directe entre l'aluminium et l'azote dans un plasma d'azote pour former le nitrure d'aluminium n'est thermodynamiquement possible qu'en l'absence d'oxygène, ce qui nécessite un très bon vide dans l'enceinte et le décapage de la couche d'oxyde naturelle. La **Figure IV.1a** montre le diagramme de phase du système binaire aluminium-azote. On peut noter que l'azote ne se dissout pratiquement pas dans l'aluminium dans le domaine de température décrit (la solubilité de l'azote dans l'aluminium est inférieure à 1at.%). Hormis AlN, il n'existe pas d'autres composés définis stables.

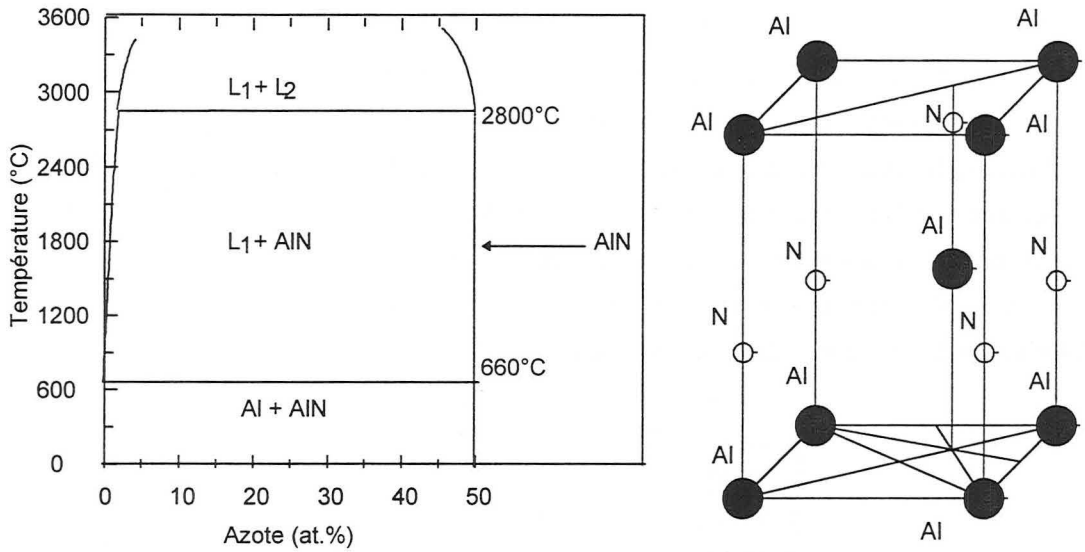


Figure IV.1 : Diagramme de phases du système binaire aluminium azote [**IV.14**] (a), Maille élémentaire hexagonale du nitrure d'aluminium (b).

Le nitrure d'aluminium est une céramique qui existe sous deux variétés cristallographiques, hexagonale et cubique. La structure cristallographique de AlN la plus fréquemment rencontrée est la structure hexagonale. La maille élémentaire hexagonale du nitrure d'aluminium est de type Würtzite (**Figure IV.1b**). Elle est constituée d'unités tétraédriques. La maille élémentaire de type Würtzite se compose d'un réseau hexagonal compact d'atomes Al dont la moitié des sites tétraédriques est occupée par les atomes N qui forment eux aussi un réseau hexagonal compact. Le groupe d'espace est $P6_3mc$ et les paramètres de mailles sont :

a = 0,3111 nm c = 0,4979 nm c / a = 1,6 [**IV.10-IV.12**].

Cette phase hexagonale de AlN n'est pas la seule phase possible. En effet, on peut trouver dans la littérature, une phase cubique de AlN. Petrov et al. **[IV.13]** ont mis en évidence l'existence d'une structure de type blende d'AlN métastable (βAlN). C'est un sous réseau cubique à faces centrées d'atomes Al dont

la moitié des sites tétraédriques sont occupés par des atomes N ; son paramètre de maille est égal à 0,438 nm. Ce matériau est élaboré en réalisant un recuit à 600°C pendant 150 minutes de couches épitaxiques d'Al (001) et de TiN (001) (type NaCl) déposées sur MgO (001) par pulvérisation magnétron sous ultra vide. Deux phases ont été obtenues : βAlN et Al_3Ti.

Par ailleurs, la présence de deux autres phases cubiques à faces centrées est mentionnée dans les fiches ASTM **[IV.14]**. La première renvoie à une étude réalisée par Kieffer et al **[IV.10]** sur la compression à chaud de poudres d'AlN et d'Al_2O_3 en proportions différentes. Le spectre de diffraction des rayons X du fritté obtenu par compression à chaud à 1700°C présente les pics caractéristiques des phases AlN-würtzite et Al_2ON_3. Un recuit de ces dépôts sous azote à 1800°C entraîne la formation d'un nitrure de structure cubique à faces centrées de paramètre de maille a = 0,7913 nm. La seconde fait référence au nitrure d'aluminium décrit par Fiala dont le paramètre de maille est égal à 0,412 nm [**IV.11**].

Une autre phase cubique à faces centrées du nitrure d'aluminium Al_3N de paramètre de maille égal à 0,438 nm a été décrite par Meletis et al.**[IV.6]** ; l'existence réelle de ce nitrure n'a pas été prouvée et il semblerait même qu'il s'agisse du nitrure métastable (βAlN).

I - 3 Diagramme de phase du système binaire aluminium oxygène

L'oxyde d'aluminium est thermodynamiquement plus stable que l'aluminium (**Tableau IV.2**). Sur chaque surface d'aluminium il se forme en présence de l'air une fine couche d'oxyde. Ainsi, la formation d'une couche d'oxyde de 2-4 nm d'épaisseur s'obtient à la température ambiante en quelques minutes à partir de l'air sec sur l'aluminium brillant. Dans l'air humide, après une croissance rapide au début, lente ensuite, on obtient des épaisseurs de couche de 0,1µm et plus.

La structure et la composition de la couche d'oxyde naturelle sont influencées par les éléments d'alliage.

La **Figure IV.2** montre le diagramme de phase du système binaire aluminium-oxygène.

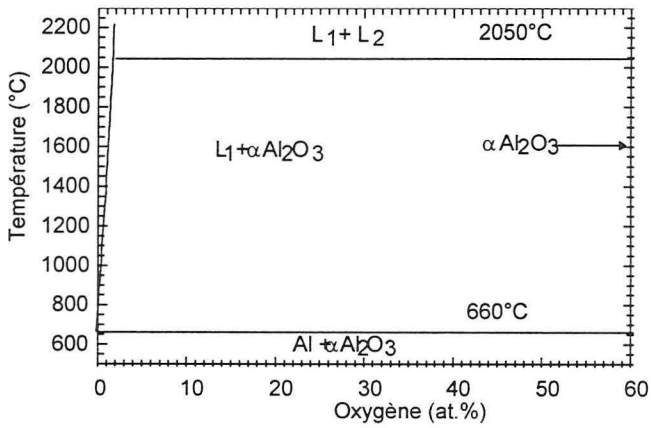


Figure IV.2 : Le diagramme de phases du système binaire Aluminium-oxygène.

I - 4 Diagramme de phase du système ternaire aluminium-azote-oxygène

En ce qui concerne le diagramme aluminium-azote-oxygène, très peu de recherches ont été réalisées [**IV.9**], **[IV.15]**. Dans les fiches ASTM **[IV.14]**, on trouve une phase $Al_xO_yN_z$ relativement riche en oxygène $[Al_{(8/3 + x/3)}\ O_{4-x}\ N_x]$ sans propriété intéressante. Reiter et König **[IV.16]** ont réalisés par un procédé PVD des revêtements amorphes et cristallisés d'une couche Al-N-O,. Yougmann et Harris **[IV.15]** ont montré

que l'on pouvait insérer jusqu'à 4 at.% seulement d'oxygène dans le réseau cristallin de l'AlN hexagonal, ce qui conduit à une diminution de la conductivité thermique (Jung **[IV.7]** parle de 7 at.%).

I - 5 Propriétés physiques, chimiques et électriques du nitrure d'aluminium

Les propriétés physiques du nitrure d'aluminium, de Al_2O_3 ainsi que celles de l'aluminium 99,99% sont présentées dans le **Tableau IV.3**. La liaison chimique entre l'aluminium et l'azote dans AlN est à 60% de nature covalente (les 40% restant sont à caractère ionique), il en résulte une haute résistivité électrique. Les très bonnes propriétés de AlN telles que sa dureté élevée, sa résistance thermique et sa faible conductivité électrique, en font un matériau intéressant pour l'industrie électronique. Ses applications potentielles concernent les circuits hybrides, l'électronique de puissance, les circuits intégrés. Au contraire de l'oxyde de béryllium (BeO), qui possède également une bonne conductivité thermique, AlN est non toxique. Au contact d'air ou d'oxygène, AlN s'oxyde vers 840°C en alumine **[IV.17]**. La couche d'oxyde qui se forme est compacte et adhérente; elle passive AlN, même au delà de 1030°C **[IV.18]**. Ce processus d'oxydation est linéaire et lent jusqu'à environ 1530°C et s'accélère ensuite. En étudiant la vitesse de croissance de films d'oxyde sur du nitrure d'aluminium fritté, Robinson et Dieckmann **[IV.19]** ont montré que l'oxyde qui se forme est Al_2O_3, l'étape limitante de sa formation étant un processus se déroulant à l'interface AlN / Al_2O_3. En effet, la vitesse de croissance ne suit pas une loi parabolique comme à haute température où le processus limitant est le transport d'azote et d'oxygène au travers de la couche d'oxyde, mais une loi linéaire dont le processus de contrôle est la réaction d'oxydation de l'aluminium à l'interface AlN / Al_2O_3.

Propriétés physiques	AlN	Al_2O_3	Al 99,9
Masse volumique ρ [g / cm^3]	3,26	3,95	2,71
Domaine de fusion T_m [°C] (dans une atmosphère N_2)	2750-2850	2040-2054	645-655
Point de fusion T_m [°C] (à une pression de 1 bar)	2200	⊗	⊗
Point de décomposition [°C]	2000		
Dureté [HV]	1230	320	20
Module d'élasticité E [GPa]	350	410	69
Conductivité électrique σ (20°) [kΩ^{-1} cm^{-1}]	1,6 10^{-13}	2,5 10^{-22}	340-360
Résistivité électrique ρ (20°C) [$\mu\Omega$ cm]	6,3 10^{15}	4,0 10^{21}	2,9-2,8 10^{-3}
Coefficient de dilatation thermique α [μ K^{-1}]	5	8	23,6
Conductivité thermique λ [W / m × K]	320	30	210-230

Tableau IV.3 : Propriétés physiques de AlN, Al_2O_3 et Al 99,9% **[IV.4]**, **[IV.5]** et **[IV.20]**.

A la température ambiante, le nitrure d'aluminium est inerte chimiquement vis à vis d'une grande variété de produits à l'exception de l'acide phosphorique ou d'une solution d'hydroxyde de sodium **[IV.21]**. Cette inertie diminue avec l'élévation de la température. Le nitrure d'aluminium peut être hydrolysé par l'eau ou une atmosphère humide (cas de poudres finement divisées) **[IV.22]**, ce qui peut toutefois être évité par la présence d'oxygène en faible quantité **[IV.23]**.

AlN possède un faible coefficient de dilatation thermique α, proche de celui du silicium et plus faible que celui de Al_2O_3 et de BeO. Si l'on caractérise la résistance aux chocs thermiques par la différence de

température au delà de laquelle des fissurations apparaissent, différence qui est inversement proportionnelle à α, on peut conclure qu'AlN sera plus résistant que Al_2O_3 et BeO.

La transparence d'AlN aux rayonnements visible et du proche infra-rouge qui provient de la largeur des bandes d'énergie, permet son utilisation comme revêtement d'appareils optoélectroniques. Les impuretés issues des méthodes d'élaboration (O, C, H) agissent sur l'indice de réfraction en le diminuant.

AlN n'est pas affecté par les radiations, les bombardements ionique et électronique **[IV.24]**.

Selon Yim et al. **[IV.25]**, le nitrure d'aluminium, contrairement à d'autres diélectriques, ne peut être rendu semi-conducteur par dopage. Des essais réalisés par adjonction de Zn et Se n'ont montré aucune modification de la conductivité électrique. Cette propriété d'isolant entraîne des difficultés d'observation par microscopie électronique à cause des effets de charge **[IV.26]**.

Le nitrure d'aluminium est un matériau piézo-électrique de par la non centrosymétrie de sa structure cristalline. Il est polarisé sous l'action d'une contrainte mécanique et inversement, en l'absence de contraintes, ses dimensions se modifient lorsqu'il est soumis à un champ électrique extérieur.

AlN possède également des vitesses de propagation longitudinales d'ondes de surface très élevée : 6 10^3 m s^{-1}, ce qui permet de l'utiliser dans les dispositifs d'onde de surface. Pour que la propagation des ondes s'effectue avec de faibles atténuations, il est nécessaire d'utiliser des monocristaux d'AlN obtenus par croissance épitaxique.

Tout comme la résistivité électrique, la dureté élevée du nitrure d'aluminium est à corréler à l'intensité des liaisons interatomiques [**IV.27**]. De plus, comme toutes les céramiques, AlN ne supporte qu'une très faible déformation à la rupture (inférieure à 0,1%), et possède une médiocre ténacité qui rend possible la propagation de défauts et de microfissures [**IV.28**].

Les poudres de nitrure d'aluminium peuvent améliorer les propriétés des composites. Une phase métallique peut par exemple accroître son module d'Youg si du nitrure d'aluminium y est introduit. De même, la conductivité thermique élevée de l'AlN est exploitée dans la fabrication de plastiques dissipateurs de chaleurs [**IV.22**].

II Résultats expérimentaux

Le procédé de nitruration se décompose en six étapes distinctes qui sont explicitées en **Annexe 3**.

1) Montage des échantillons dans le réacteur.
2) Mise sous vide du réacteur à l'aide du dispositif de pompage
3) Mise en température des échantillons
4) Décapage de la couche d'oxyde
5) Nitruration des échantillons
6) Refroidissement des échantillons

Pour la suite de cette étude nous nous intéresserons plus particulièrement aux étapes 4 et 5 du traitement. Les échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage (MEB) et spectroscopie des photons X (XPS).

II - 1 Le décapage de l'aluminium

La nitruration de l'aluminium a été un échec lors des essais préliminaires effectués par Wieland **[IV.29]**. Les expériences de ce dernier ont été réalisées dans une installation de type BAK640 utilisée pour l'élaboration de dépôts PVD, mais également pour la nitruration **[I.33,I.36]**.

Numéro de la charge	Temps [h]	Température [°C]	Tension de polarisation [V]	Intensité d'arc [A]	Composition Ar-x(Ncm^{3}min^{-1})H_2	P_{limite} (Pa)	$P_{chauffe}$ (Pa)	$P_{décapage}$ (Pa)
1-7	0,25-2	385-450	-150 à -200	150	Ar / Ar-100 H_2	$5\ 10^{-3}$	0,2	0,2
8 9 10 11	0,5 1 1,5 2	430	-80	130 / 130 *	Ar-100 H_2	$5\ 10^{-5}$	$0,4\ 10^{-1}$	$0,4\ 10^{-1}$
11 12 13	2	430	-80 -50 0	130 / 130 *	Ar-100 H_2	$5\ 10^{-5}$	$0,4\ 10^{-1}$	$0,4\ 10^{-1}$
14 15 16	2	380 400 450	-80	130 / 130 *	Ar-100 H_2	$5\ 10^{-5}$	$0,4\ 10^{-1}$	$0,4\ 10^{-1}$

Tableau IV.4 : Tableau récapitulatif des paramètres pris en compte lors de l'étude de la phase de décapage. (* : Anodes segmentées)

Dans le **Tableau IV.4** sont reportées les expériences de décapage que nous avons effectuées, incluant les essais préliminaires des charges **1** à **7** réalisés par Wieland.

Des profils XPS ont été réalisés, sur des échantillons polis puis décapés à 450°C en maintenant une polarisation de - 150 V pendant 2 heures, afin de déterminer les éléments présents à la surface du substrat après décapage. Cette étude a été réalisée, afin de vérifier qu'il n'y avait pas de retropulvérisation d'éléments métalliques provenant du réacteur de traitement.

Le spectre complet de la surface brute de l'aluminium (**Figure IV.3a**) met en évidence la présence d'aluminium, d'argon, de carbone, d'azote et d'oxygène. L'aluminium présente un pic double avec une énergie de liaison de 75,7 eV et 73,6 eV (**Figure IV.3b**). Le plus intense des deux pics apparaît pour une énergie de liaison de 75,7 eV, et peut être attribué à la partie ionique dépendant de Al_2O_3. Le pic le moins intense correspond à l'aluminium métallique. Sur le spectre détaillé (**Figure IV.3b**) on peut, à partir des rapports d'intensités relatives du métal et de l'oxyde Al_2O_3, estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde **[IV.25]**, qui varie entre 3,4 et 4,2 nm. Le pic Ar(2p), d'énergie de liaison de 243,0 eV, est dû à l'implantation d'ions Ar^+ lors du décapage de la surface du substrat. Le carbone C(1s), qui est présent sur chaque substrat pour une énergie de liaison de 284,6 eV, provient de l'adsorption du dioxyde de carbone de l'air. Le pic O(1s) pour une énergie de liaison de 531,5 eV provient de Al_2O_3. Le pic N(1s) qui possède une énergie de liaison de 396 eV est caractéristique de l'azote atmosphérique adsorbé.

Afin de déterminer les paramètres de traitement permettant un décapage efficace, différents essais ont été réalisés en faisant varier la température de traitement, la tension de polarisation des substrats, le

temps de décapage, le mode de préparation initiale de la surface et la composition du mélange Ar-H_2. Ces deux derniers paramètres n'ont fait l'objet d'investigations que dans la seule **BAK640 [IV.29]**.

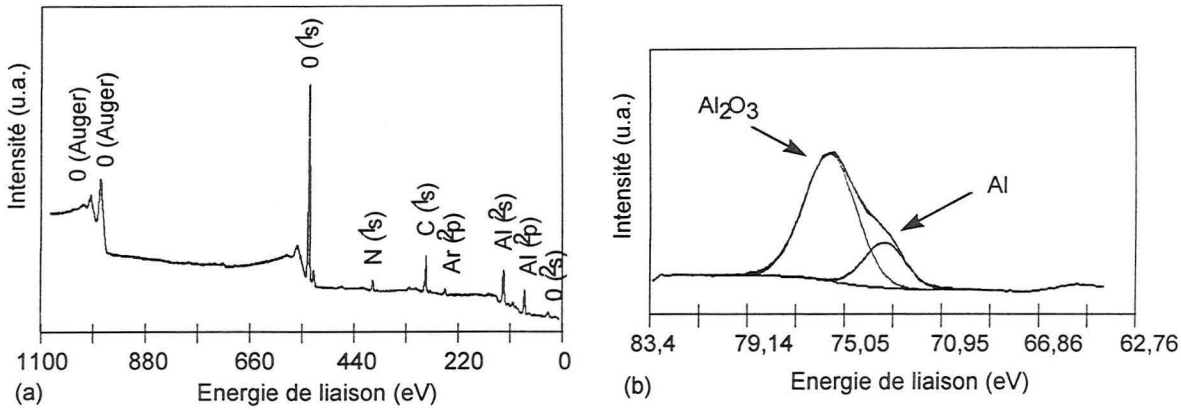


Figure IV.3 : Spectre XPS d'un échantillon d'aluminium décapé à 450°C pendant 2h sous une tension de polarisation de -200 V, mélange Ar-100 N cm^3 min^{-1} H_2, après un polissage préparatoire à la pâte diamant 15µm. **[IV.29]**.

II - 1 - 1 Influence du mode de préparation des échantillons sur le décapage (BAK640)

La **Figure IV.4** montre l'aspect de surface, après un décapage ionique identique (2 h / 450°C / -200 V), d'échantillons fraisés (**Figure IV.4a),** polis à la pâte diamantée de granulométrie 15 µm (**Figure IV.4b**), polis au papier abrasif SiC 1000 (**Figure IV.4c**) et attaqués à l'acide puis neutralisé (**Figure IV.4d**).

Sur la **Figure IV.4a** on remarque que les traces de fraisage sont toujours visibles, mais quelques nodules apparaissent avec une taille de quelques micromètres. Une remarque similaire peut être faite dans le cas de l'échantillon attaqué à l'acide (**Figure IV.4d**). Pour les échantillons polis (**Figure IV.4b-c**) des nodules se forment également, mais leur taille est beaucoup plus faible et leur densité beaucoup plus importante.

La formation de nodules à la surface des pièces est conforme aux observations de Chen **[IV.5]** qui explique leur présence à partir de la rétrodiffusion d'atomes ou de molécules pulvérisées lors de la polarisation des pièces. Il s'agirait de nodules d'alumine. On notera que la densité de ces nodules est largement plus faible que ce qu'indique Chen **[IV.5]**. Ceci peut être expliqué par une différence de pression totale (0,8 Pa dans notre installation contre 200 Pa pour la référence **[IV.5]**), qui se traduit par une différence de libre parcours moyen des atomes et des molécules. En effet, un faible libre parcours moyen conduit à une forte retrodiffusion des atomes d'aluminium pulvérisés lors du décapage, ce qui favorise la reconstitution de Al_2O_3. Dans notre procédé, le libre parcours moyen vaut environ 0,1 m alors qu'il est de l'ordre de 0,1 mm dans la référence **[IV.5]**.

La présence de nombreuses piqûres (1µm de diamètre) le long des traces de polissage a également été observée et peut s'expliquer par le fait que la surface débarrassée de la couche naturelle de Al_2O_3 par bombardement des ions Ar^+, se pulvérise plus rapidement que celle encore recouverte par Al_2O_3. Les taux de pulvérisation Y_i de Al et Al_2O_3 sont reportés dans le **Tableau IV.5** en fonction de l'énergie des ions Ar^+ incidents **[IV.30]**.

Il résulte de cette étude, que plus le polissage est fin, plus la taille des nodules de Al_2O_3 est faible, c'est pourquoi, il nous a paru intéressant de poursuivre notre étude sur des échantillons polis à l'aide d'une solution aqueuse contenant des particules de SiO_2 de 0,04µm de granulométrie.

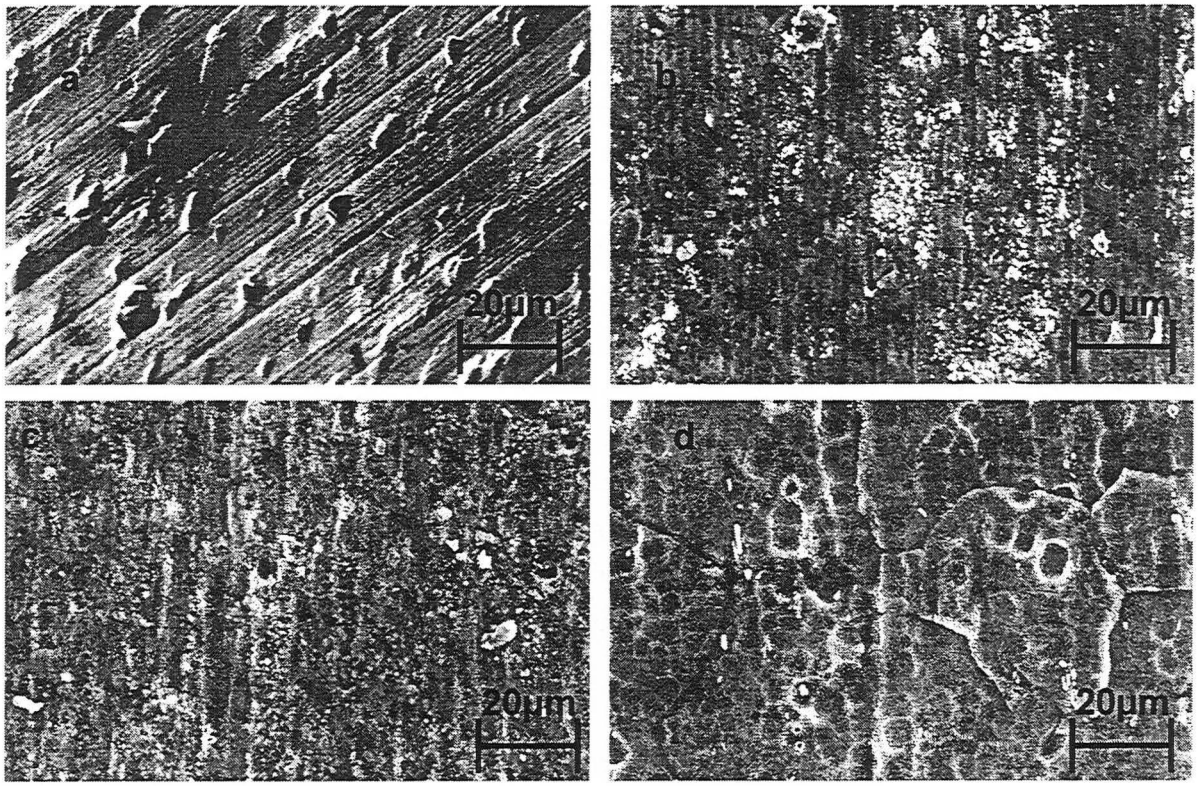


Figure IV.4 : Influence du mode de préparation des échantillons ((a) Fraisage, (b) polissage à la pâte diamant 15µm, (c) polissage à l'abrasif SIC 1000, (d), attaque acide et neutralisation) sur leur état de surface après décapage ionique (MEB) **[IV.29]**.

Energie des ions Ar^+ [keV]	Taux de pulvérisation Y de Al	Taux de pulvérisation Y de Al_2O_3
0,2	0,35	⊗
0,6	0,83	0,18
1	⊗	0,04
2	⊗	0,11
10	2	⊗

Tableau IV.5 : Le taux de pulvérisation Y_i de Al et Al_2O_3 en fonction de l'énergie des ions Ar^+ incidents **[IV.30]**.

II - 1 - 2 Influence de la composition du mélange gazeux sur le décapage (BAK640)

Lors d'essais préliminaires réalisés par Wieland (**échantillons 1 à 6**), la phase gazeuse se composait d'argon pur ou d'un mélange Ar-100 N cm^3 min^{-1} H_2 (pression partielle d'argon 0,2 Pa), correspondant approximativement à une fraction volumique d'environ 50% comme le préconise Chen **[IV.5]**. L'optimisation du mélange gazeux réalisée par spectroscopie d'émission optique (voir **Chapitre II**) nous a permis de confirmer qu'une fraction volumique d'environ 50% était également optimale pour notre réacteur (échantillons **7** à **13**).

Ces deux études ont permis de dégager les tendances suivantes : plus le rapport Ar/H_2 est grand, plus le décapage est efficace. On notera qu'un décapage réalisé dans l'argon pur semble très agressif pour le

substrat en aluminium. Plus le rapport Ar/H_2 diminue, plus il est difficile de décaper la couche d'oxyde présente en surface. En effet, l'addition d'hydrogène au sein de la décharge affecte fortement la fonction de distribution en énergie des électrons, l'énergie et la densité des ions diminue et ils ne sont plus capables d'assurer un décapage efficace sans l'aide d'une polarisation élevée des substrats.

II - 1 - 3 Influence de la température sur le décapage

Lors de cette étude, nous avons fait varier la température de traitement de décapage en maintenant constants les autres paramètres du procédé (polarisation des substrats, temps de traitement et composition du mélange gazeux) comme l'indique le **Tableau IV.4** (charges **14-16**). Nous avons pu montrer qu'entre 385°C et 400°C la morphologie de surface est à peine modifiée et que l'élimination de la couche passivante de surface ne semble pas se produire. En élevant la température entre 400 et 450°C, le décapage de la couche de Al_2O_3 a lieu,. des nodules apparaissent et les joints de grains sont révélés. Chen **[IV.5]** a également montré qu'il existait une forte corrélation entre la température et le succès d'un décapage.

II - 1 - 4 Influence de la tension de polarisation des substrats sur le décapage

Lors de cette étude nous avons fait varier la tension de polarisation appliquée aux substrats en maintenant constants les autres paramètres du procédé (température, temps de traitement et composition du mélange gazeux). La **Figure IV.5** montre l'influence de la polarisation sur la morphologie de la surface des échantillons **11-13** du **Tableau IV.4**. Le décapage est considéré comme efficace dès lors qu'il révèle les joints de grains, ce qui est confirmé par des mesures de perte de masse. On notera sur la **Figure IV.5b**, qu'il est possible de décaper la couche d'Al_2O_3 sans polarisation des substrats, mais le nombre et la densité des nodules de Al_2O_3 demeurent importants (une mesure de perte de masse confirme ce décapage). Pour une polarisation de -80V, l'échantillon est nettement décapé ; non seulement les joints de grains apparaissent clairement, mais le relief créé met en évidence un temps de décapage trop important, conduisant à une pulvérisation privilégiée de certains grains selon leur orientation cristallographique comme le montre la **Figure IV.5c**.

On peut expliquer les valeurs différentes de polarisation nécessaire pour décaper la couche d'oxyde en surface lors des deux études menées (Wieland **[IV.29]** et la présente étude), par une différence de vide limite dans le réacteur avant traitement de décapage. Ainsi la pression d'oxygène résiduelle est plus élevée dans l'installation **BAK640** que dans notre prototype.

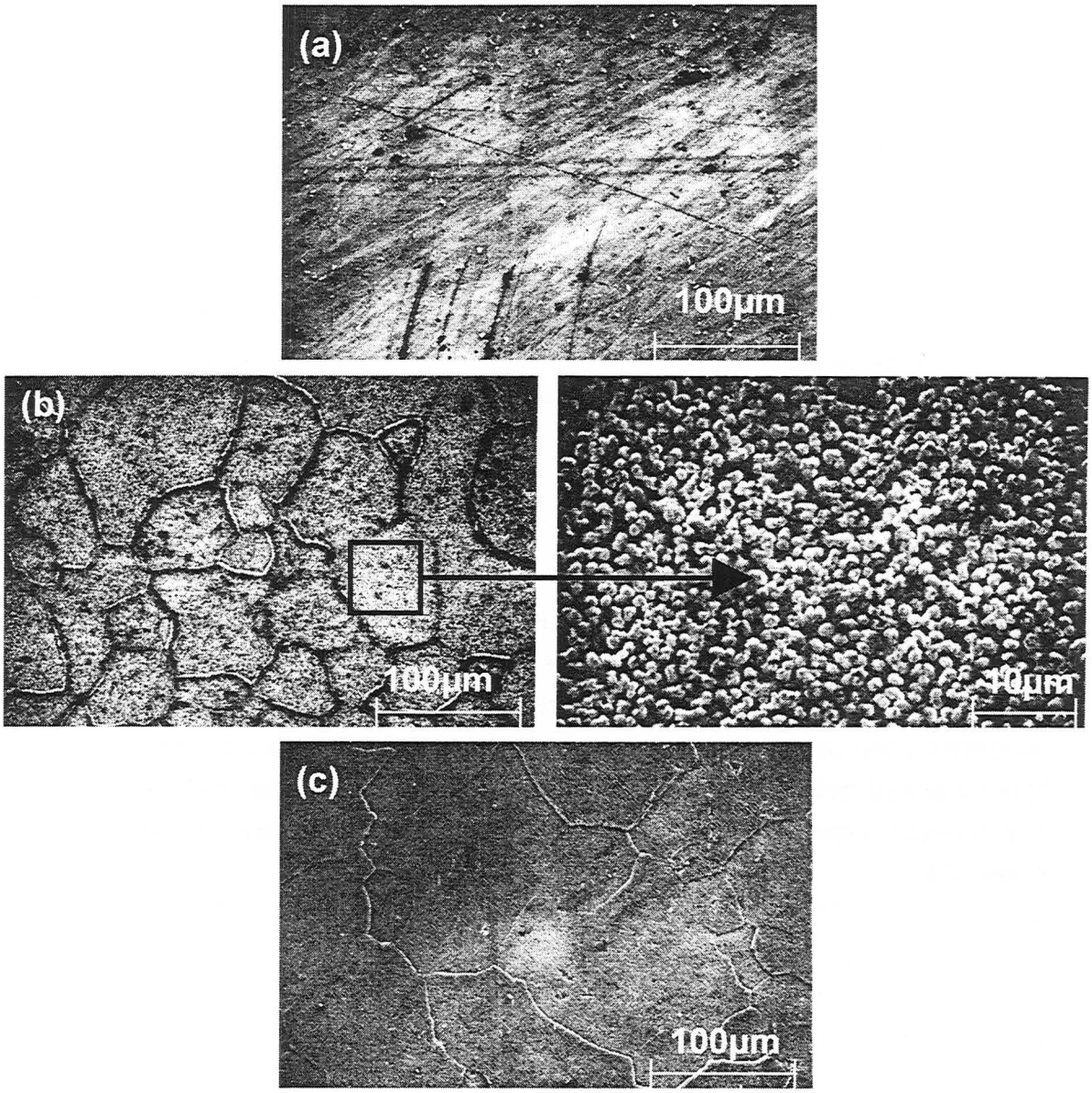


Figure IV.5 Morphologie de surface observée par microscopie électronique à balayage pour différents traitements de décapages. (a) Aluminium 99,99% non traité, (b) Décapage au potentiel flottant, (c) Décapage sous -80V. (les conditions expérimentales sont reportées dans le **Tableau IV.4**).

II - 1 - 5 Influence du temps sur le décapage

Les essais concernant le temps de décapage sont réalisés dans les conditions définies dans le **Tableau IV.4** (charge **8** à **11**). Pour des temps de décapage trop courts, c'est à dire inférieurs à 30 minutes, la surface est partiellement, voire pas du tout décapée. Pour des temps de décapage plus longs, des nodules de Al_2O_3 apparaissent et forment des îlots. Après un temps de décapage de 1h30 (**Tableau IV.4** charge **10**) les surfaces débarrassées de Al_2O_3 sont plus nombreuses et plus grandes. Au bout de deux heures la surface présente des plateaux, révélant la microstructure de l'échantillon, qui accroissent la rugosité de l'échantillon. Un temps de traitement de décapage de 1h30 a été retenu pour l'ensemble des traitements de nitruration.

II - 1 - 6 Conclusion sur le procédé de décapage

Au terme de cette étude sur le décapage, nous pouvons conclure que les conditions favorables à l'élimination de la couche d'oxyde sont :

- une préparation mécanique des substrats destinée à limiter et à homogénéiser l'épaisseur de la couche d'oxyde de surface,
- une température d'au moins 400°C,
- une tension de polarisation autorisant la pulvérisation effective de la couche d'oxyde,
- un temps de décapage autorisant le décapage de la surface oxydée sans toutefois provoquer la dégradation de l'état de surface par pulvérisation différentielle des grains d'aluminium selon leur orientation,
- un vide suffisamment poussé pour limiter la recontamination des surface décapées.

Dans l'enceinte à vide utilisée par Wieland **[IV.29]** un vide limite de $5*10^{-3}$ Pa était atteint, alors que dans notre installation il est de $5*10^{-5}$ Pa. Sachant qu'une pression partielle d'oxygène (ou de vapeur d'eau issue du dégazage des parois) d'environ 10^{-3} Pa est suffisante pour constituer en quelques minutes une monocouche de contamination, susceptible de réagir avec l'aluminium métallique pour former Al_2O_3. La différence de valeur de rendement de pulvérisation Y_i de l'aluminium et de Al_2O_3 est alors un facteur prépondérant pour la formation des morphologies de surface. Aussi la subsistance de nodules isolés ou agglomérés Al_2O_3 et la gravure de l'aluminium peuvent être expliquées par une différence de rendements de pulvérisation associée à une différence d'épaisseur de la couche d'oxyde suivant le schéma proposé **Figure IV.6**.

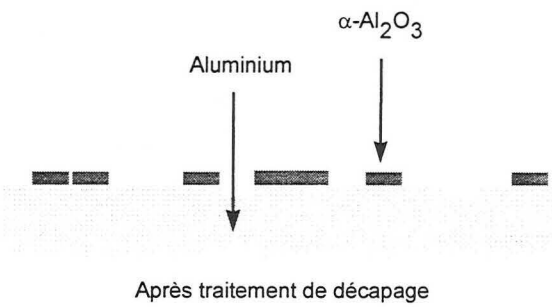


Figure IV.6 : Schéma représentant le décapage de la couche d'oxyde naturelle.

On a pu montrer qu'il est possible de réussir un excellent décapage dans un mélange Ar-100 N cm^3 min^{-1} H_2 (pression partielle d'argon 0,4 Pa) sous une tension de polarisation de -80V pour un temps de traitement de 1h30 à la température de 430°C. Ce sont ces conditions qui ont donc été retenues dans la suite de cette étude.

II - 2 La nitruration

Lors d'essais préliminaires réalisés par Wieland dans l'installation Balzers **BAK640**, nous avons fait varier, en conservant constante la pression partielle d'argon, le rapport des pressions partielles de gaz en fonction de la tension de polarisation (entre 0V et -200V) **[IV.29]**. Bien qu'il n'ait pas été possible de réaliser des couches continues de AlN à l'aide de cette installation, nous avons pu constater que les pressions partielles d'azote élevées, comme les faibles valeurs de polarisation des substrats, conduisaient à une diminution du nombre de nodules de AlN ou la formation de nodules isolés de taille de plus en plus grande. Pour des pressions partielles d'azote plus faibles, la surface est recouverte d'une couche de AlN plus épaisse et compacte. Ceci est à corréler avec la morphologie de croissance, reportée par Movchan et Demchishin **[IV.31, IV.32]**. L'ensemble des résultats obtenus est représenté schématiquement sur la **Figure IV.6**, à partir de laquelle on peut distinguer 3 zones :
Les traitements effectués dans la première zone ne permettent pas la croissance d'une couche de nitrure d'aluminium. Dans la deuxième zone, le décapage est favorisé au détriment de la nitruration et la croissance de la couche de nitrure d'aluminium est nodulaire. Dans une troisième zone, il est possible de former une couche constituée d'une plus forte densité de nodules de nitrure d'aluminium. Ce comportement est à corréler à l'efficacité du bombardement de la surface en cours de nitruration qui augmente avec la tension de polarisation et diminue avec la fraction d'argon dans le mélange Ar-N_2, conformément aux observations par spectroscopie d'émission optique relatées dans le **Chapitre II paragraphe IV**.

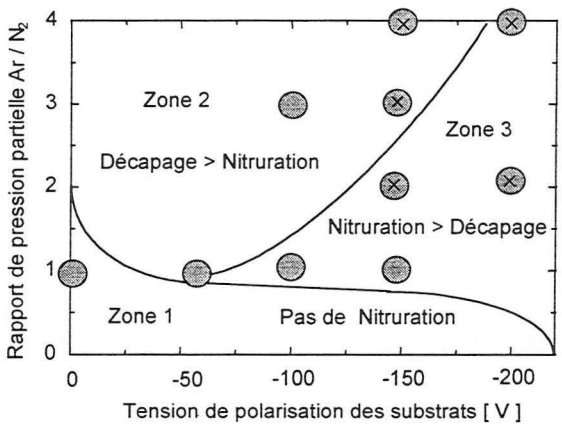


Figure IV.6 : Représentation schématique des tendances observées lors de la nitruration de l'aluminium en fonction du rapport de pression partielle Ar : N_2 et de la tension de polarisation. P_{totale} = 0,8 Pa, 120 A sur chaque anode, 15h de traitement. (× référence **[IV.29]**).

A partir de ces observations, nous avons opté pour une composition du mélange gazeux correspondant à Ar-50%N_2. Nous nous attacherons dans la suite de ce travail, à déterminer les paramètres d'un traitement de nitruration optimal ; nous avons pour cela fait varier les paramètres suivants : le temps, la température et la tension de polarisation des substrats. Les paramètres des principales expériences réalisées sont reportés dans le **Tableau IV.6**.

Installation	Numéro de la charge	Temps [h]	Température [°C]	Tension échantillon [V]	Composition Ar-x%N_2	Décapage
BAI730N	17 18 19 20 21	2 4 6 12 15	430	-50	Ar-50%N_2	2h 430°C Ar-100 N cm^3 min^{-1} H_2 -80 V 130 / 130 A
BAI730N	22 23 24 25 21' 26 27	15	340 360 380 400 420 440 460	-80	Ar-50%N_2	idem 14-18
BAI640	28 29 30	6	450	-150	Ar-50%N_2 Ar-66%N_2 Ar-80%N_2	2h, 450°C Ar-100 N cm^3 min^{-1} H_2 -150 V, 150 A
BAI730N	31 32 21	15	430	0 -20 -50	Ar-50%N_2	idem 14-18

Tableau IV.6 : Paramètres des principales expériences du procédé de nitruration de l'aluminium réalisées à l'aide d'une décharge assistée par un filament thermoémissif.

II - 2 - 1 Influence du temps sur le traitement de nitruration

Les échantillons ont été nitrurés pendant différents temps de traitement à une température de 430°C dans un mélange Ar-50%N_2. La morphologie de surface a été examinée ensuite par microscopie électronique à balayage. Pour les échantillons nitrurés pendant 2h et 4h, correspondant respectivement aux charges **17** et **18**, de nombreux nodules isolés de AlN de différentes tailles se forment à la surface ; il n'est cependant pas possible de former une couche continue (**Figure IV.7**). Pour des temps croissants, la densité de nodule augmente pour recouvrir en totalité la surface au bout de 6h à 12h de traitement (**Figure IV.8.b)**. La **Figure IV.8a** représente l'évolution de l'épaisseur des couches de AlN en fonction du temps de traitement. En deçà de 6h, l'épaisseur mesurée correspond en fait à la hauteur moyenne des nodules. Au delà de 6h on mesure l'épaisseur d'une couche nitrurée compacte.

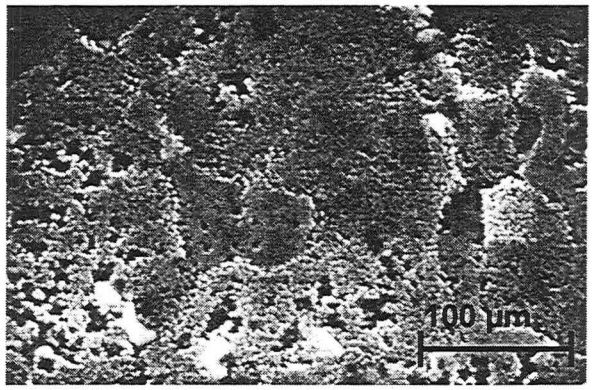


Figure IV.7 : Morphologie de la surface d'un échantillon nitruré pendant 6h à 430°C (MEB) (Charge **19** du **Tableau IV.6**).

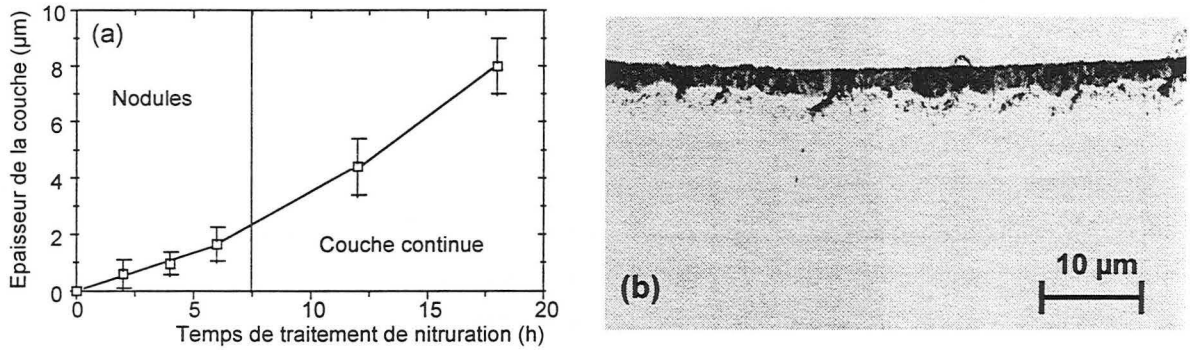


Figure IV.8 : Evolution de l'épaisseur des couches de AlN en fonction du temps de traitement de nitruration pour des échantillons traités à 430°C (a). Coupe métallographique d'un échantillon nitruré 12h et observé par microscopie optique (b). (Charge **17** à **21** du **Tableau IV.6**).

II - 2 - 2 Influence de la température sur le traitement de nitruration

Pour un temps de traitement de nitruration de 15h, nous avons fait varier la température des échantillons entre 340°C et 460°C (charges **22** à **27**). Une augmentation de la température entraîne une augmentation de l'épaisseur de la couche nitrurée (**Figure IV.9**) et laisse clairement apparaître l'existence de deux régimes cinétiques de formation des couches de AlN.

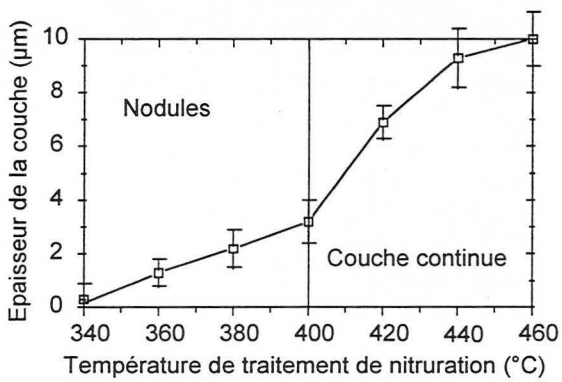


Figure IV.9 : Evolution de l'épaisseur des couches d'AlN en fonction de la température de traitement de nitruration pour un temps de traitement de 15h. (charges **22** à **27** du **Tableau IV.6**).

En dessous de 400°C (charges **22** à **25**), le traitement conduit à la formation d'un grand nombre de petits nodules de AlN ne formant pas une couche continue. Il est nécessaire de traiter les échantillons au delà de 420°C pour voir apparaître une couche recouvrant parfaitement, et en totalité, la surface du substrat. Il est à noter que la transition entre une croissance nodulaire et la formation d'une couche continue correspond sensiblement au point de changement de régime cinétique.

Avant le traitement de nitruration, l'aluminium 99,9% est constitué de grains, dont le diamètre varie entre 0,08 et 0,2 millimètres. En élevant la température de traitement à 450°C, on remarque une croissance exagérée des grains les plus gros au détriment des plus petits. Ce phénomène de coalescence est connu pour diminuer les propriétés mécaniques des matériaux métalliques, aussi avons nous adopté une température standard de traitement de 430°C.

II - 2 - 3 Influence de la tension de polarisation des substrats sur le traitement de nitruration

Les premiers essais réalisés par Wieland (Charges **28** à **30** du **Tableau IV.6**) ont montré qu'une tension de -150 V était nécessaire pour obtenir une couche de AlN **[IV.29]**, très mince (0,6 µm) et très poreuse, avec une faible densité de nodules de AlN. La morphologie de surface semblait de plus très affectée par le bombardement ionique énergique consécutif à la valeur élevée de la tension de polarisation des substrats.

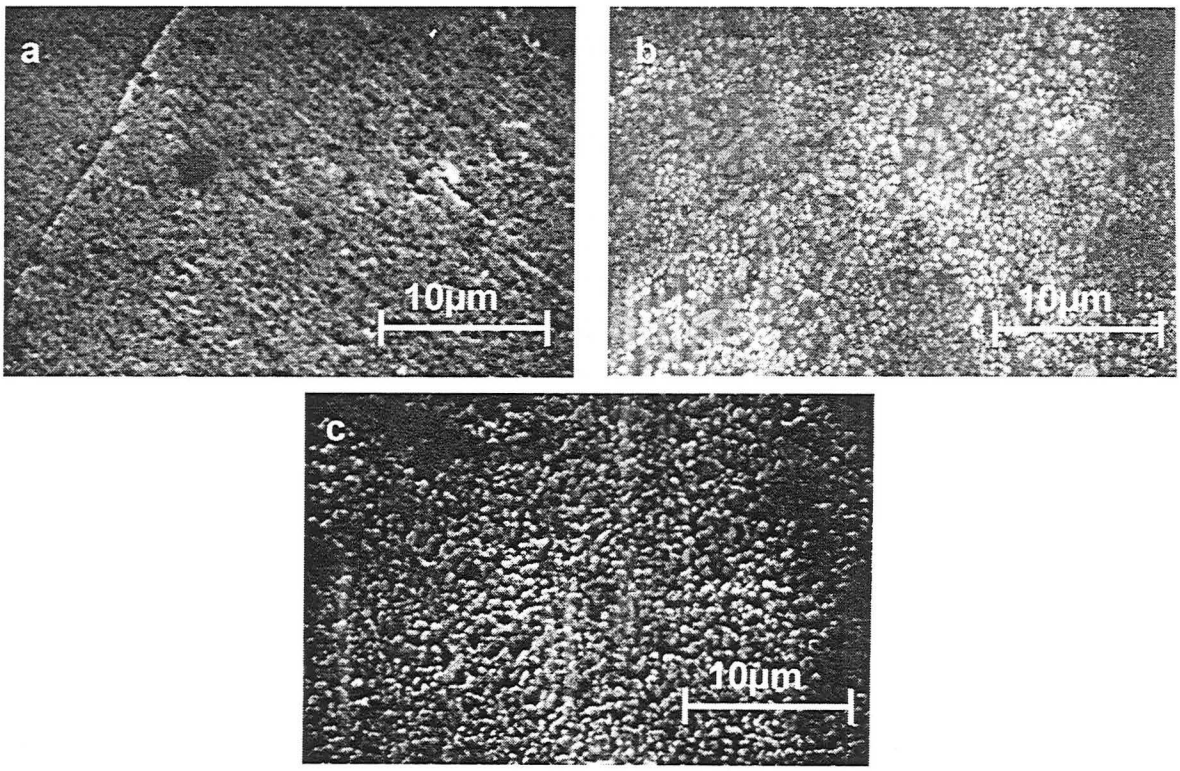


Figure IV.10 Morphologie de surface observée par microscopie électronique à balayage pour différents traitements de nitruration. (a) Substrat décapé et nitruré au potentiel flottant, (b) Substrat décapé sous -50V et nitruré au potentiel flottant, (c) Substrat décapé sous -80V et nitruré au potentiel flottant.

La **Figure IV.10** montre l'importance des paramètres de décapage des substrats sur la morphologie de surface des pièces nitrurées lorsque les traitements sont réalisés au potentiel flottant. Si l'ensemble

décapage et traitement de nitruration est réalisé au potentiel flottant, il n'est pas possible de nitrurer l'aluminium. L'analyse radiocristallographique par diffraction des rayons X révèle en effet des réflexions très peu intenses caractéristiques de AlN. Un bonne partie des nodules pourrait être constitués d'alumine dont la présence serait favorisée par le bombardement ionique résultant de la polarisation des substrats en cours de traitement de nitruration (-50 V). Une augmentation de la tension de polarisation lors de la phase de décapage favorise la formation de nombreux nodules de AlN se regroupant pour former une couche laissant apparaître une porosité encore importante. La **Figure IV.11** montre quand à elle l'effet de la polarisation des substrats en cours de traitement sur la morphologie de surface des pièces nitrurées après un décapage réalisé à -80 V (conditions standard de décapage). Si la nitruration est effective au potentiel flottant, la réalisation d'une couche compacte requiert un bombardement des substrats en cours de croissance (voir **Figure 11.c**).

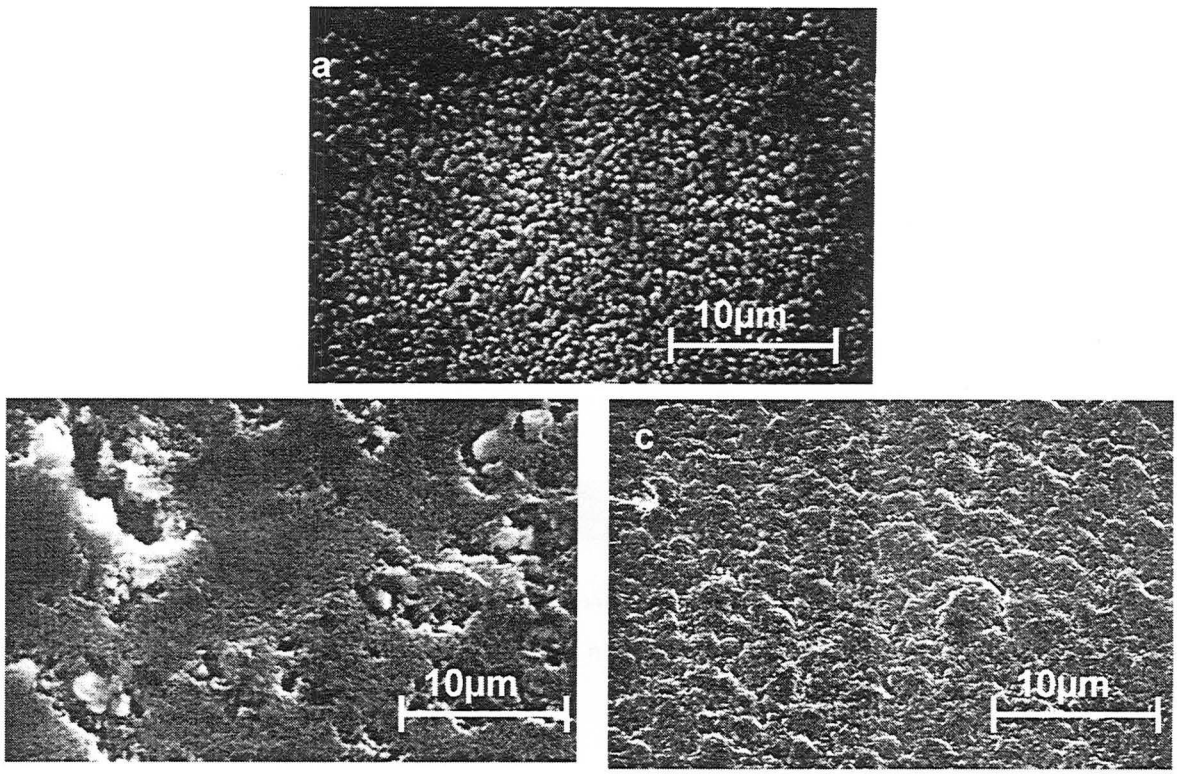


Figure IV.11 Morphologie de surface observée par microscopie électronique à balayage pour différents traitements de nitruration. (a) Substrat décapé sous -80V et nitruré au potentiel flottant, (b) Substrat décapé sous -80V et nitruré sous -20V, (c) Substrat décapé sous -80V et nitruré sous -50V. (Charges **31**, **22** et **21** du **Tableau IV.6**).

II - 2 - 5 Conclusion sur le procédé de nitruration

La nitruration de l'aluminium nécessite le respect de différents principes. Tout d'abord, il est indispensable d'éliminer, par le biais d'un décapage convenable, la couche d'oxyde superficiel qui constitue une barrière de diffusion pour l'azote. Pour ce qui est de la phase de nitruration à proprement parler, l'efficacité du procédé est assujettie à la possibilité d'empêcher la reconstitution de cet oxyde dans les zones non recouvertes de nodules de AlN (**Figure IV.12**). Cette compétition entre l'azote et l'oxygène, pour occuper les sites d'adsorption disponibles à la surface du substrat, semble à l'origine de l'existence de deux régimes cinétiques mis en évidence en fonction du temps et de la température de traitement. La croissance nodulaire, associée à la présence de nombreux sites disponibles à la surface du métal,

correspond à un régime linéaire. Dès lors que la couche d'AlN est parfaitement couvrante, l'aluminium n'est plus en contact avec l'atmosphère réactive du réacteur. C'est alors que le second régime prend place, avec une cinétique de croissance des couches régie par la diffusion de l'azote aux interfaces atmosphère-AlN et AlN-métal. Notons que pour parvenir à la réalisation d'une couche couvrante, il est nécessaire de mettre en œuvre des conditions limitant l'occupation de sites d'adsorption par l'oxygène, à savoir un bombardement continu du substrat par des ions d'énergie contrôlée. Ceci peut être effectué par le biais de la composition de l'atmosphère de nitruration, de la pression totale et de la tension de polarisation.

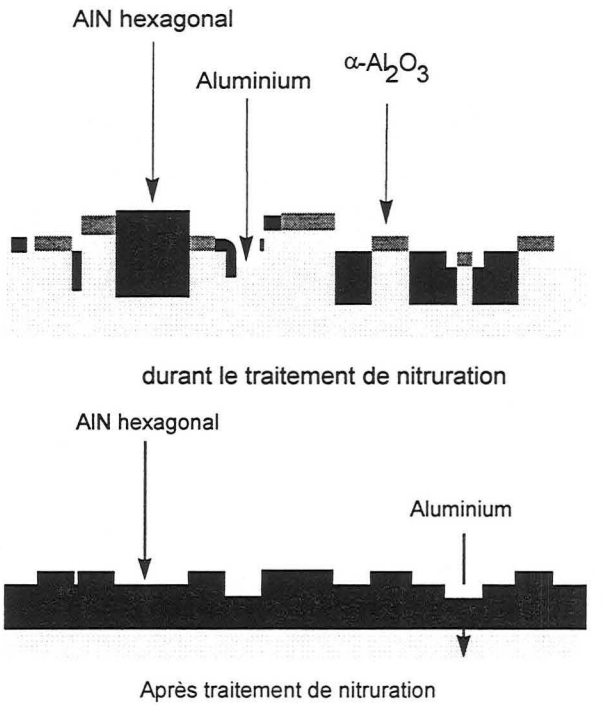


Figure IV.12 : Schéma représentant la formation de la couche de AlN dans le procédé de nitruration étudié.

III Etude structurale et morphologique d'un échantillon d'aluminium nitruré dans les conditions optimales de traitement. Comportement à l'endommagement

III - 1 Etude structurale et morphologique d'un échantillon en aluminium nitruré dans les conditions optimales de traitement

Nous allons étudier plus particulièrement un échantillon nitruré dans les conditions optimales de traitement qui sont présentées dans le **Tableau IV.7**.

Expériences	Décapage	Nitruration
Temps (h)	1,5	15
Température (°C)	430-440	430-440
Intensité du courant d'arc (A)	120-130	120-140
Tension de polarisation(V)	- 80	- 50
Composition du mélange gazeux	Ar-100 N cm^3 min^{-1} H_2 (pour une pression totale de 0,5 Pa)	Ar-55%N_2 (pour une pression totale de 0,8 Pa)

Tableau IV.7 : Conditions expérimentales retenues pour les phases de décapage et de nitruration de l'échantillon étudié.

III - 1 - 1 Etude structurale

La **Figure IV.13** rappelle l'évolution de la morphologie de la surface au cours des différentes étapes de son traitement. L'échantillon en aluminium est poli mécaniquement à l'aide d'une solution aqueuse contenant des particules en suspension de $Si0_2$ 0,04µm.

Sur la **Figure IV.13b**, nous constatons qu'il a été possible de décaper la couche d'oxyde naturelle. Les joints de grains apparaissent et la surface semble très peu affectée par le bombardement ionique. La **Figure IV.13c** montre qu'après 15h de traitement de nitruration la morphologie de la surface est modifiée. Elle présente un aspect granulaire comprenant des grains de tailles différentes. L'échantillon est de couleur grise et présente une rugosité de surface importante (**paragraphe III – 2 – 2**). Une analyse par microsonde électronique de Castaing a permis de mesurer une concentration d'azote superficielle de 47 ± 3 at.%. La concentration superficielle en oxygène était inférieure à 2 at.%.

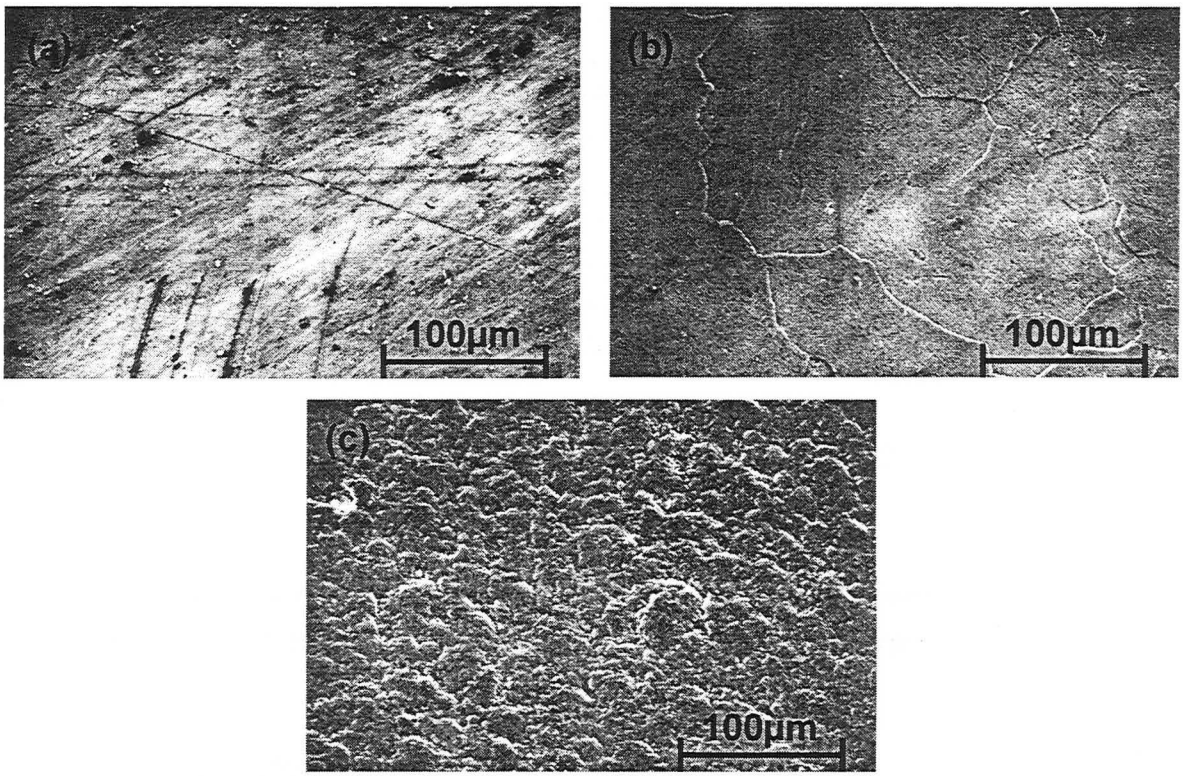


Figure IV.13 : Micrographies de surface obtenue par microscopie à balayage sur différents échantillons d'aluminium 99,99% (a) non traité, (b) décapé et (c) nitruré selon la procédure décrite dans le **Tableau IV.7**.

Le cliché de diffraction des rayons X, correspondant réalisé sous un angle d'incidence de 4°, est présenté sur la **Figure IV.14**. Avant traitement, seules les réflexions des plans réticulaires (111), (200) et (220), caractéristiques de la structure cubique à faces centrées de l'aluminium sont observées. La matrice d'aluminium possède une texture privilégiée selon la direction <100> avant traitement de nitruration. La phase AlN hexagonale a pu être identifiée à l'aide des fiches ASTM **[N°25-1133]** d'après les réflexions (100), (002) et (101) après traitement de nitruration. La position des pics et les distances interéticulaires correspondantes sont reportées sur le **Tableau IV.8**.

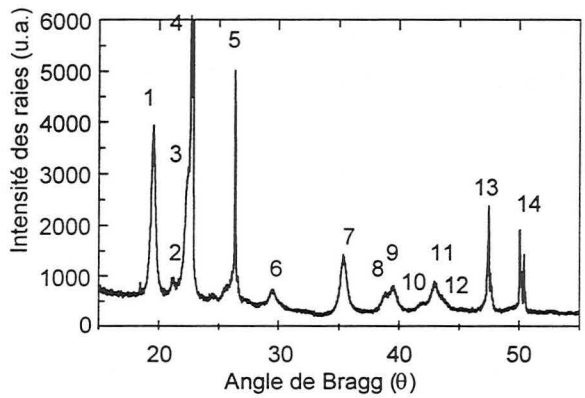


Figure IV.14 : Spectre de diffraction des rayons X (λ K_α Co = 0.17889 nm, 4°) partiel obtenu sur la surface d'un échantillon nitruré selon la procédure décrite dans le **Tableau IV.7**.

Numéros	Réflexion	θ (°) mesuré	d (nm) calculée	Numéros	Réflexion	θ (°) mesuré	d (nm) calculée
1	AlN(100)	19,52	0,2678	**8**	Al(220)	38,92	0,1425
2	AlN(002)	21,21	0,2437	**9**	AlN(103)	39,54	0,1462
3	AlN(101)	22,61	0,2328	**10**	AlN(200)	42,03	0,1370
4	Al(111)	22,81	0,2308	**11**	AlN(112)	42,94	0,1341
5	Al(200)	26,31	0,2019	**12**	AlN(201)	43,62	0,1374
6	AlN(102)	29,52	0,1817	**13**	Al(311)	47,40	0,1260
7	AlN(110)	35,32	0,1581	**14**	Al(222)	47,56	0,1228

Tableau IV.8 : Données cristallographiques obtenues à partir de la **Figure IV.14**.(d : distance interéticulaire).

La coupe métallographique d'un échantillon nitruré pendant 15h selon la procédure décrite dans le **Tableau IV.7** (**Figure IV.15**) montre une couche d'AlN homogène dont l'épaisseur est de (7 ± 2 µm).

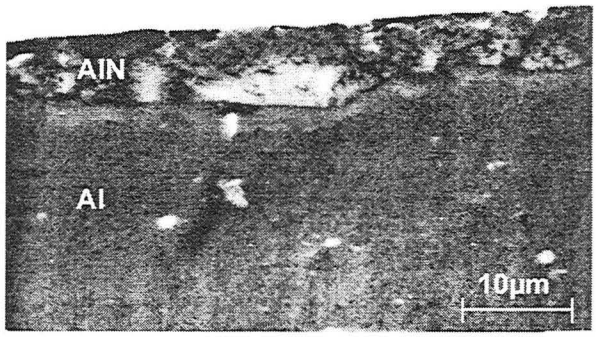


Figure IV.15 coupe métallographique de l'échantillon nitruré à 430°C pendant 15h observée par microscopie électronique à balayage (les paramètres opératoires sont décrits dans le **Tableau IV.7**).

III – 1 – 2 Etude morphologique

Les mesures de rugosité de surface sont réalisées à l'aide d'un profilomètre tactile doté d'une pointe diamant de 2,5 µm de rayon de courbure. Les paramètres statistiques de rugosité et d'ondulation (**Tableau IV.9**) sont calculés à partir d'un échantillonnage constitué de 12 profils palpés, obtenus à partir d'une surface carrée de 500 µm de côté. Le **Tableau IV.9** fait référence aux grandeurs principales de rugosité verticale DIN4762 **[IV.15]** et horizontale ISO4287.

Grandeurs caractéristiques	Echantillon poli	échantillon nitruré
valeur moyenne R_a [nm]	100	487,8
Valeur quadratique moyenne R_q [nm]	130	597,7
Valeur moyenne de profondeur R_{tm} [nm]	500	1898,1
Valeur moyenne du maximum de profondeur R_{vm} [nm]	260	939,8
valeur moyenne de hauteur lissée R_{pm} [nm]	200	952,9
Distance moyenne des motifs de rugosité S_m [µm]	41,09	51,6

Tableau IV.9 : Grandeurs caractéristiques des mesures de rugosité effectuées sur un échantillon nitruré selon la procédure décrite dans le **Tableau IV.7**.

On notera une augmentation de la rugosité liée au traitement de nitruration est probablement due à la polarisation des échantillons lors du traitement (**Figure IV.16**). Elle est à relier à l'aspect nodulaire de la couche.

La représentation tridimensionnelle de la surface nitrurée réalisée par profilométrie tactile est montrée sur la **Figure IV.17**. Les modifications de topographie sont fondamentales pour les propriétés mécaniques, car la rugosité caractérise la physique du contact. L'aire de contact peut ainsi être définie en fonction de la taille et du nombre des aspérités.

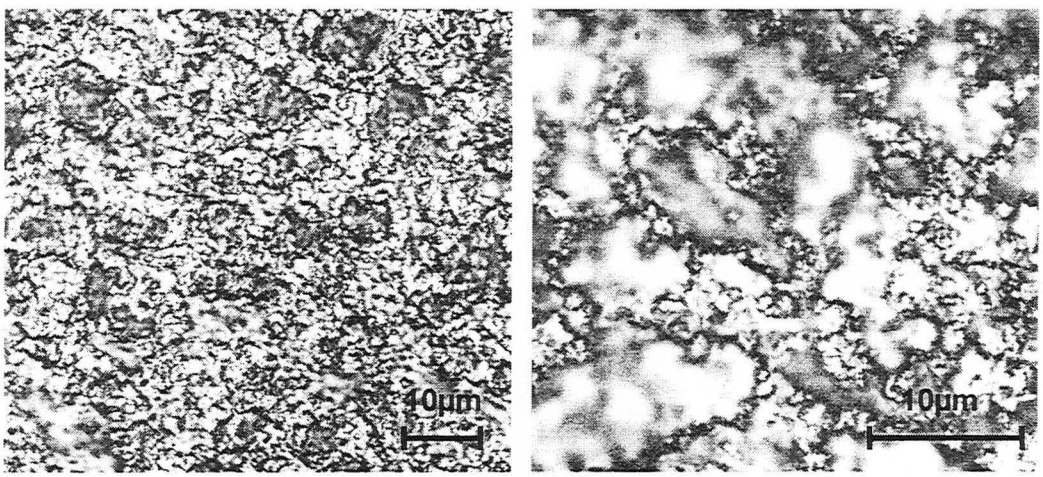


Figure IV.16 : Micrographie de la surface de l'échantillon nitruré

R_a : Moyenne arithmétique des écarts du profil par rapport à la ligne moyenne l_m

R_q : Ecart quadratique moyen du profil de rugosité filtré de la ligne moyenne dans l'espace de la distance mesurée l_m. Dans le cas d'une distribution gaussienne, il existe une relation entre R_a et R_q.

R_{pm} : Moyenne arithmétique des valeurs individuelles de hauteur lissée R_{p1} à R_{p5}. La valeur individuelle de hauteur est l'écart entre la ligne moyenne et la plus haute valeur de la pointe du profil de rugosité filtré dans l'espace de la mesure individuelle de la distance l_e. R_{pm} correspond au volume susceptible d'être rempli par un lubrifiant.

R_{vm} : Moyenne arithmétique des valeurs individuelles de hauteur lissée R_{v1} à R_{v5}. La valeur individuelle de hauteur est l'écart entre la ligne moyenne et la plus basse valeur de la pointe du profil de rugosité filtré dans l'espace de la mesure individuelle de la distance l_e.

R_{tm} : Ecart vertical séparant la moyenne des points les plus hauts de la moyenne des points le plus bas du profil de rugosité filtré dans l'espace du maximum de profondeur de rugosité de surface R_{tm}. Le rapport $\frac{R_{pm}}{R_{vm}}$ permet de quantifier l'asymétrie de la distribution. Pour une distribution symétrique ce rapport est égal à 1.

S_m : c'est la distance moyenne entre deux intersections successives du profil avec la ligne moyenne.

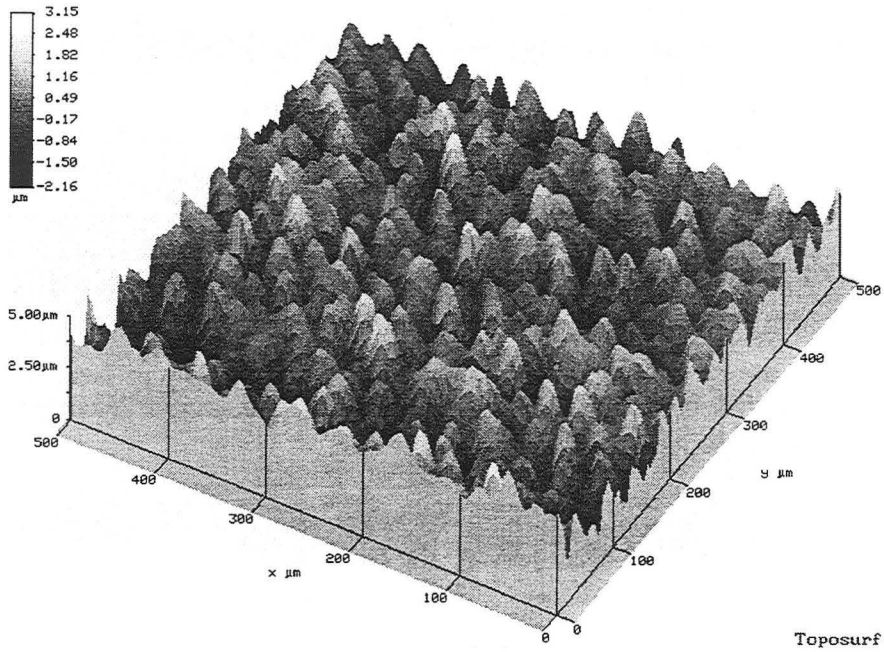


Figure IV.17 : Représentation tridimensionnelle par profilométrie tactile de la surface de l'échantillon nitruré selon la procédure décrite dans le **Tableau IV.7**.

III - 2 Etude de l'endommagement

III - 2 - 1 Etude de l'endommagement en indentation statique Vickers

Une empreinte Vickers a été réalisée sous une charge de 5N. Aucune fissure n'a pu être détectée, l'endommagement est limité à l'empreinte. La **Figure IV.18** montre que la profondeur de pénétration de l'indenteur est importante, ceci s'explique par le fait que la contrainte critique d'extension à la surface, responsable de la rupture, est rapidement atteinte.

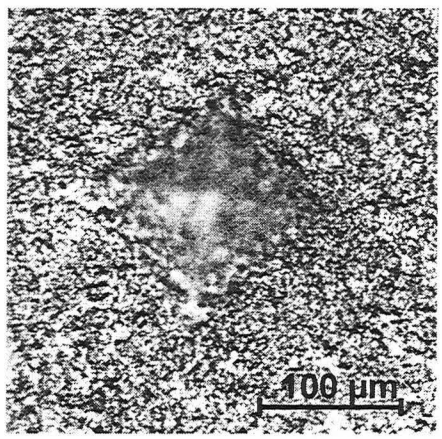


Figure IV.18 : Micrographie de l'empreinte Vickers réalisée sur la couche nitrurée pour une charge de 5N. (condition expérimentale de nitruration décrite dans le **Tableau IV.7**).

III – 2 – 2 Test de rayure

Le principe de ce test consiste à appliquer une charge normale linéairement croissante à un indenteur. L'échantillon à tester se déplaçe sous l'indenteur à vitesse constante (**Figure IV.19**). Les conditions opératoires standards que nous avons adoptées sont les suivantes.

Vitesse de charge 100N min^{-1}

Vitesse de glissement de la surface sous l'indenteur : 10 mm $min.^{-1}$

Nous avons utilisé un indenteur standard Rockwell C diamant de 0,2 mm de rayon de courbure. L'enregistrement de la force tangentielle de frottement (Q) et du signal de l'émission acoustique généré par l'avènement d'un endommagement par fissuration ou par écaillage de la surface, se fait à l'aide de deux capteurs piézo-électriques.

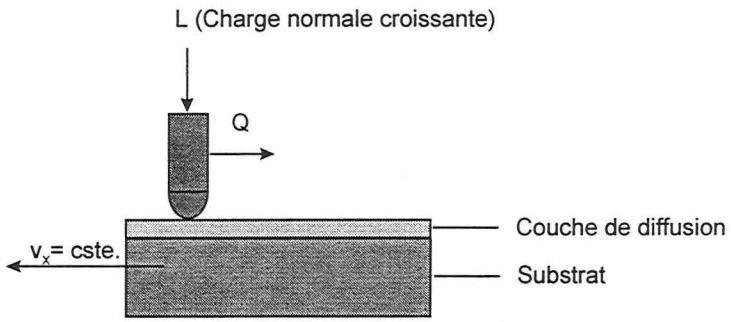


Figure IV.19 : Principe de fonctionnement d'un test de rayure monopasse à charge normale croissante (indenteur standard Rockwell C de 0,2 mm de rayon de courbure).

Dans notre cas l'endommagement principal est le labourage ductile de la couche qui se traduit par la formation de microcopeaux en bordure de la trace jusqu'à une charge normale critique à partir de laquelle la couche de nitruration est perforée. Le brillant du matériau et la profondeur de rayure supérieure à celle de la couche originale, nous laissent penser que le substrat est visible dans ces conditions (**Figure IV.20**).

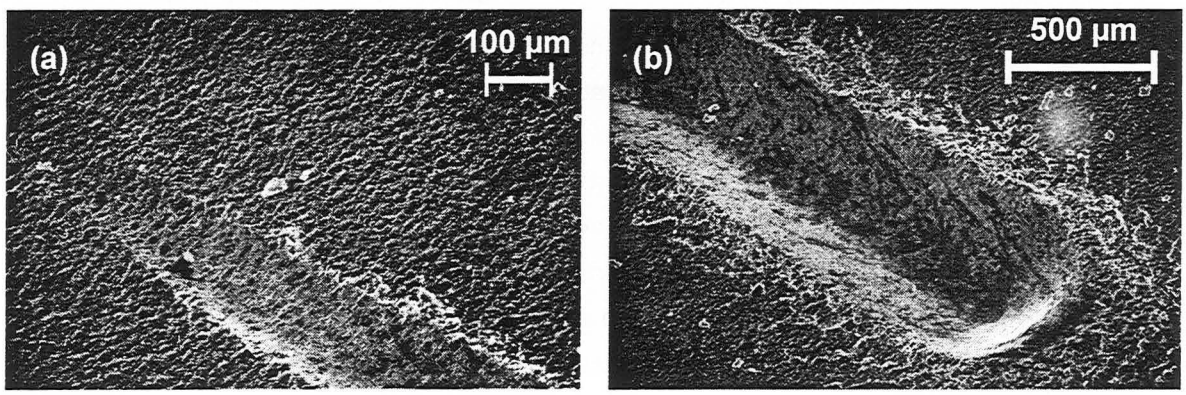


Figure IV.20 : Micrographies de la rayure réalisée sous charge croissante de la couche nitrurée selon la procédure décrite dans le **Tableau IV.7**.(a) début de trace. (b) fin de trace.

III – 2 – 3 Frottement et usure en pion-disque

La surface à caractériser est animée d'un mouvement circulaire uniforme de vitesse ω durant un nombre de cycles N (le pion est en général une bille Brinell). La bille, de rayon de courbure bien défini, appuie sur la surface avec une charge normale constante inférieure à Lc_1, charge normale critique de première fissuration en rayure monopasse à charge croissante avec le même indenteur **[IV.33]** (**Figure IV.21**).

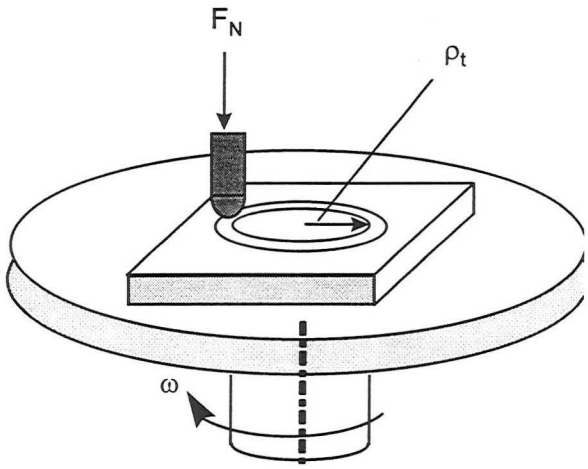


Figure IV.21 : Principe du test de frottement et d'usure pion-disque. F_N est la charge normale appliquée et ω la vitesse de rotation de la surface de l'échantillon sous l'indenteur, ρ_t est le rayon décrit par la bille.

Cette technique offre l'avantage de recycler dans la trace les débris d'usure, alors qu'ils s'accumulent en fin de trace lors d'un test de rayure en mode multipasses. Il s'agit donc d'un mode de sollicitation plus réaliste puisqu'il fait intervenir le troisième corps dans les conditions de contact.

La **Figure IV.22** montre l'évolution du coefficient de frottement et de la morphologie des deux antagonistes (couche / bille) en fonction du nombre de cycles, met en évidence 4 domaines.

Le premier domaine est un régime transitoire où le coefficient de frottement passe de 0 à 0,2 au bout de 20 passes.

Le deuxième domaine (entre 20 et 60 passes), correspond à la première zone de stabilisation, est caractérisé par un coefficient de frottement constant faible (0,2).

Le troisième domaine est caractérisé par un accroissement progressif du coefficient de frottement entre 0,2 et 0,5. La couche est arrachée localement par transfert cyclique entre les deux antagonistes localement et laisse ponctuellement apparaître l'aluminium. Une couche de transfert d'aluminium commence alors à se former sur l'indenteur et modifie les conditions de contact, ce qui se traduit par une augmentation continue du coefficient de frottement.

Le quatrième domaine est caractérisé par un accroissement catastrophique du coefficient de frottement la couche est alors perforée et laisse complètement apparaître l'aluminium au bout de 130 cycles. Le coefficient de frottement mesuré se stabilise à une valeur correspondant à celle du coefficient de frottement de l'aluminium.

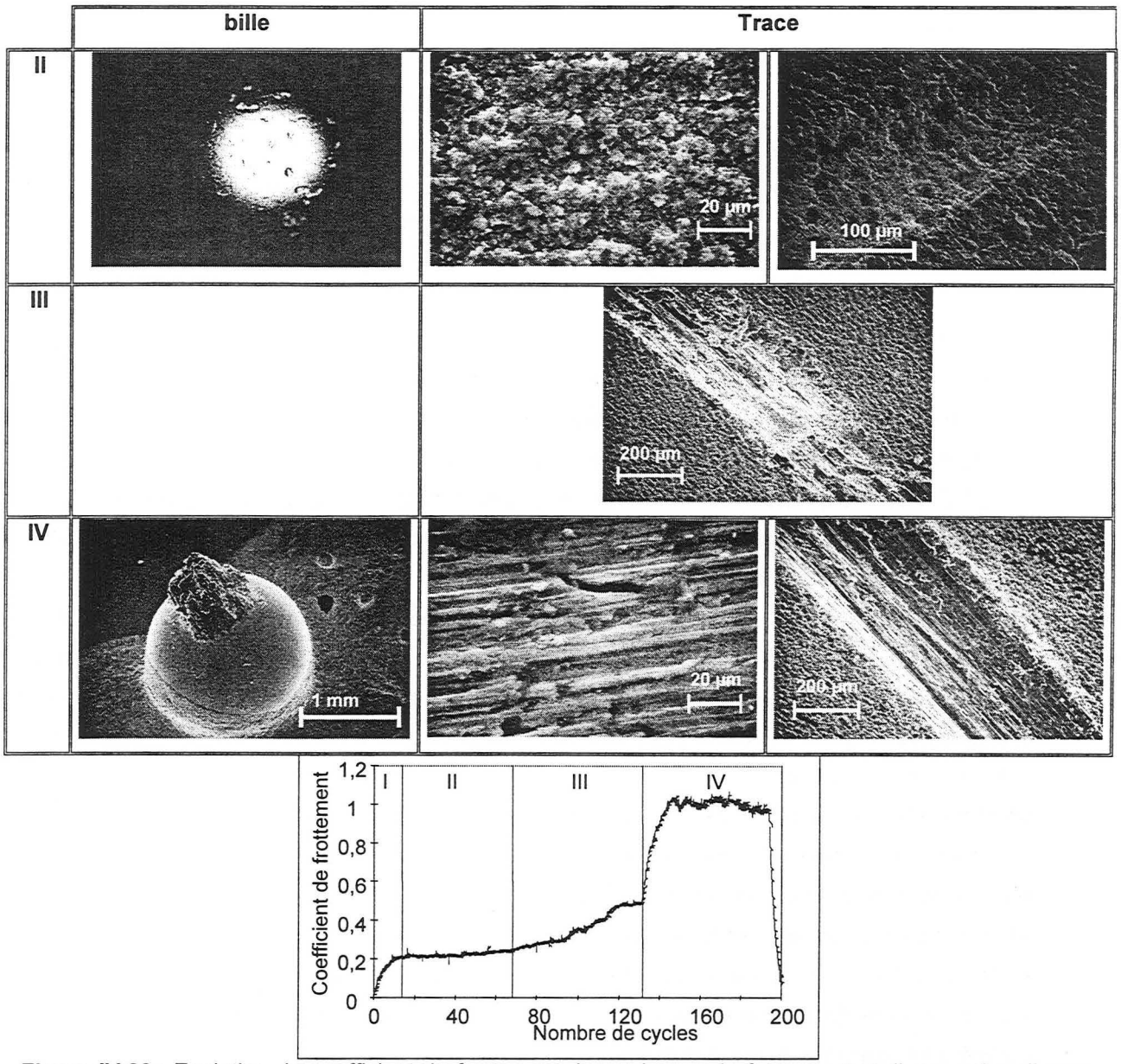


Figure IV.22 : Evolution du coefficient de frottement durant le test de frottement et d'usure pion-disque. Morphologie de la bille et de la couche nitrurée selon la procédure décrite dans le **Tableau IV.7**. Indenteur Brinel en WC de 0,78 mm de rayon, charge normale 1N, vitesse linéaire 0,1 m. s^{-1}.

Dans ce domaine, un transfert de matière se produit entre le substrat en aluminium et la bille comme on peut clairement l'observer sur la figure IV.22. L'aluminium transféré sur la bille est adhérant, car il ne se décolle pas de la bille quand celle-ci est placée sous ultrasons (5 min. à température ambiante dans un bain d'alcool).

Dans ces conditions, le frottement se produit entre l'aluminium transféré sur la bille et l'aluminium du substrat mis à nu par la perforation de la couche d'AlN.

IV Conlusion

Cette étude a montré la faisabilité d'un traitement de nitruration de l'aluminium, rendue possible dans ce procédé à basse pression par un décapage efficace de la couche de Al_2O_3. Le rôle essentiel de la polarisation des substrats, de la température ainsi que de la composition du mélange gazeux sur l'élimination de la couche d'oxyde lors de la phase de décapage a notamment été mis en évidence. Il est possible de réussir un excellent décapage dans un mélange Ar-25%H_2 sous une tension de polarisation de -80V à la température de 430°C si un vide limite de 5 10^{-5} Pa est atteint avant le traitement de décapage.

Au cours des premières étapes de sa formation, la croissance des couches de AlN est nodulaire et suit un régime de croissance linéaire. Les nodules isolés se regroupent pour former une couche continue au-delà de 6h de traitement pour une température de 430°C, et au-delà de 15 heures pour une température de 400°C. Dès lors qu'une couche continue est formée, le régime de croissance devient parabolique.

Une polarisation des substrats est primordiale au cours de l'étape de croissance nodulaire car elle permet de limiter la reconstitution d'une couche d'oxyde à partir de l'atmosphère résiduelle du réacteur. Il convient toutefois de ne pas appliquer une tension de polarisation trop forte pour éviter d'altérer la topographie du substrat et de repulvériser la couche d'AlN en formation. Une faible tension de polarisation permet de conserver la morphologie de surface, mais présente l'inconvénient de limiter les cinétiques de diffusion de l'azote et parfois même de privilégier la reconstitution de nodules de Al_2O_3 au détriment de ceux d'AlN.

La composition du mélange gazeux et la pression totale jouent un rôle important dans la réussite du traitement de nitruration. Un compromis doit être trouvé entre un fort taux de pulvérisation de AlN et Al_2O_3, obtenu pour une pression totale faible ou un rapport Ar : N_2 élevé et un pouvoir de nitruration important obtenu pour un rapport Ar : N_2 faible.

Un traitement de nitruration réalisé dans un mélange Ar-50%N_2 sous une tension de polarisation faible de -50V pour un temps de traitement de 15h à la température de 430°C, a ainsi permis de former une couche d'AlN d'environ 8µm d'épaisseur.

Bien que partiels, ces résultats sont encourageants du fait de la basse température à laquelle il a été possible de les obtenir. En effet, la littérature mentionne une température minimale d'environ 480°C pour garantir le succès d'un traitement de nitruration de l'aluminium. La diminution d'environ 50°C que nous sommes parvenus à réaliser est particulièrement intéressante si l'on considère que l'un des points critiques de la nitruration de l'aluminium réside dans la forte différence des coefficients de dilatation de l'aluminium et de son nitrure, à l'origine d'une fissuration importante des couches dont on peut penser qu'elle affectera tant les propriétés mécaniques que la résistance à la corrosion des pièces traitées.

La faisabilité d'un tel traitement étant établie, il nous faudrait étudier la faisabilité de traitements de nitruration des alliages corroyés, par exemple les alliages trempants de la série 1000, 3000 (Al-Mn), 5000 (Al-Mg) ou les alliages à durcissement structural des séries 2000 (Al-Cu et al-Cu-Mg), 6000 (Al-Mg-Si), 7000 (Al-Zn-Mg et Al-Zn-Mg-Cu) ou encore les alliages de fonderie, par exemple ceux de la série 100, 200 (Al-Cu), 300 (Al-Si, Al-Si-Mg, Al-Si-Cu), 400 (Al-Si), 500 (Al-Mg).

Références bibliographiques

[IV.1] J. Lefevre, Traitements anodiques de l'aluminium et de ses alliages, Techniques de l'Ingénieur (1989) M1 630.

[IV.2] K.T. Rie, F. Schnatbaum, Herstellung harter Oberflächenschicten auf Aluminium und Aluminiumlegierungen durch DC-Puls Plasmanitrieren, Mettall 44 (1990) 732.

[IV.3] T. Arai, H. Fujita, H. Tachikawa, Ion Nitriding of aluminium and aluminium alloys, Proc. Int. Conf. on Ion Nitr., Cleveland, Ohio, USA (1986) 37.

[IV.4] F. Katzer, St. Reichelt, Nitrieren von Aluminiumwerkstoffen im Plasma, Schmierungstechnik 22 (1991) 36-38.

[IV.5] H. Y. Chen, H. R. Stock, P. Mayr, Plasma assisted nitriding of Aluminium, Surface & Coating Technology 64 (1994) 139.

[IV.6] E. I. Meletis, S. Yan, Formation of Aluminium Nitride by intensified plasma ion Nitriding, Journal of Vacuum Science & Technology A, 9 (1991) 2279.

[IV.7] T. Jung, Kinetics and Mechanism of plasma Nitridation of thin Aluminium Films, Physica Status Solidi A, 93 (1986) 479.

[IV.8] T. Ebisawa, R. Saikudo, Formation of aluminium nitride on aluminium surfaces by ECR nitrogen plasmas, Surface and Coatings Technology, 86-87 (1996) 622.

[IV.9] O. Knacke, O. Kubaschewski, E. Hesselmann, Thermochemical Properties of inorganic Substances ; Springer-Verlag, Berlin (1991)

[IV.10] R. Kieffer, W. Wruss, B. Willer, Propriétés physiques et Mécaniques de céramiques AlN-Al_2O_3 obtenus par compression à chaud, Revue internationnale des hautes températures et de réfractaires, 13 (1976) 97.

[IV.11] Fiala, Central Research Institute, Skoda (CSSR)

[IV.12] J. A. Kohn, Synthesis of Aluminium Nitride Monocrystals, The american Mineralogist, 41 (1956) 355.

[IV.13] I. Petrov, E. Mojab, R. C. Poweell, J. E. Greene, L. Hultmann, J. E. Sundgreen, Synthesis of metastable epitaxial zinc-blende- structure AlN by solid state reaction, Applied Physic Letter 60 20 (1992) 2491.

[IV.14] T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, Vol 1, ASM Verlag ; Metals Park, Ohio 135-137 (1986) 143.

[IV.15] R. A. Yougmann, J. H. Harris, Luminescence Studies of oxygen-relate Defects in Aluminium Nitride, Journal of the American Ceramic Society, 73 (1990) 3238.

[IV.16] Reiter, U König, Hartstoffbeschichtungen für werkzeuge aus Hartmetallen, THD Schriftenreihe Wissenschaft und Technik, 30 (1986) 29.

[IV.17] Engineered Materials Handbook, Ceramics and glass, ISBN-0-87170-282-7, volume 4

[IV.18] H. Itoh, M. Kato, K. Sugiyama, Plasma enhanced chemical vapour deposition of AlN coatings on graphite substrates, Thin solid films, 145 (1987) 255.

[IV.19] Robinson, Dieckmann, oxidation of aluminium nitride substrates, Journal of Material Science, 29 (1994) 1949.

[IV.20] H. Remy, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Band 1, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, (1970) 439.

[IV.21] T. L. Chu, R. W. Kelm, The preparation and properties of aluminium nitride films, Journal of Electrochem. Soc. : Solid state Science 133 (1975) 995.

[IV.22] T. Mroz and K. Brakely, Aluminium nitride sparks electronic applications, Materials Engineering, mars 1992.

[IV.23] B. Aspar, B. Armas, C. Combescure, A. Figueras, R. Rodriguez-clemente, A. Mazel, Y. Kihn, S. Sévely, Oxygen and Hydrogen effects on Chemical vapor deposition of aluminium nitride films, Mat. Res. Bull. 28 (1993) 531.

[IV.24] A. V. Dobrynin, G. A. Naida, V. A. Novoselov, Acoustoelectronic parameters of aluminium nitride epitaxial layers, Phys. Stat. Sol. A, 104 (1987) 47.

[IV.25] W. M. Yim, E. J. Sofko, P. J. Zanzucchi, J. I. Pankove, M. Ettenberg, S. L. Gilbert, Epitaxially grown AlN and its optical band gap, Journal of Applied Physic, 44 (1973) 292.

[IV.26] P. Robert, Matériaux de l'électrotechnique, Ed. Dunod, ISBN 2-040-16933-4 volume 2 (1986).

[IV.27] La recherche, 185 (février 1987), 170.

[IV.28] I. Masson, Détermination des propriétés mécaniques en fluage à haute température à l'étude des microstructures de déformation de céramiques à base de nitrure d'aluminium, Thèse INPL 1993.

[IV.29] M. Wieland, Plasmanitrieren von reinaluminium (Al 99.3) und der Legierung AlMn1, Diplomarbeit ETH Zürich (1994) (Collaboration Balzers-ATH Zürick).

[IV.30] R.A. Haefer, Oberflächen und Dünnschicht Technologie., Part 1, Springer-Verlag, Berlin (1991).

[IV.31] B.A. Movchan, Demchishin, Study of the structure and properties of thick vacuum condenses of Ni, Ti, W, Al_2O_3, and ZrO_2, Fiz. Metal. Metalloved. 28 (1969) 653.

[IV.32] J.A. Thornton, Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings, Journal of Vacuum Science & Technology 12 (1975) 830.

[IV.33] A. Darbeida, Caractérisation mécanique de surfaces revêtues. Relation microstructure / tenue mécanique de revêtements de chrome et d'acier inoxydable austénitique, Thèse I.N.P.L. (1995).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La diversité des procédés de nitruration reportés dans la littérature permet de résoudre une grande partie des problèmes posés lors de l'utilisation en service de pièces mécaniques. De plus en plus, les procédés de nitruration imposent un accroissement de la réactivité du milieu réactionnel permettant ainsi une diminution de la durée des traitement et parfois une augmentation de la qualité des produits obtenus. A travers différents exemples présentés (**Chapitre I**), nous avons cherché à mettre en évidence les principales caractéristiques des décharges d'arcs basse pression qui sont actuellement exclusivement dédiées à la réalisation de dépôts. Ces dispositifs ont connu un important développement ces dernières années, car ils permettent de créer des espèces très énergétiques. C'est pourquoi il a été envisagé la conception d'une installation de nitruration fonctionnant en configuration d'arc. D'autres procédés très énergétiques ont récemment connus des développements similaires, comme par exemple l'implantation ionique et les plasmas transférés issus de sources E.C.R. ; ils permettent désormais de réaliser des traitement de nitruration très performants. Notre procédé de nitruration assisté d'un plasma d'arc transféré s'inscrit dans la liste des procédés très réactifs qui sont appelés à connaître un développement important dans le futur.

L'objectif de cette étude était d'optimiser ce procédé de nitruration assistée d'un plasma d'arc transféré grâce au contrôle des paramètres de la décharge (**Chapitre II**) qui sont l'intensité du courant d'arc appliquée sur chaque anode, la tension d'arc associée à chaque anode, la pression et la composition du mélange gazeux. Une étude par Spectroscopie d'Emission Optique (SEO) a été menée afin de déterminer les espèces atomiques et moléculaires présentes dans le plasma par l'analyse de la lumière émise. L'étude par SEO du procédé de nitruration assistée par un plasma de décharge d'arc basse tension (20-40 V) et à basse pression (0,4-0,8 Pa) a permis d'obtenir les résultats suivants :

_ Lorsqu'on considère un plasma d'argon seul, l'excitation de l'atome d'argon neutre s'effectue directement par collision électronique depuis l'état fondamental par la réaction $e + Ar \rightarrow e + Ar^*$, tandis que l'excitation de l'ion Ar^+ résulte de collisions entres les électrons et les ions argon de l'état fondamental par la réaction $e + Ar \rightarrow Ar^+$ suivi de $e + Ar^+ \rightarrow e + Ar^{+*}$.

_ Dans les mélanges argon-azote, la fonction de distribution en énergie des électrons est décalée vers les basses énergies du fait de la présence d'azote. Une étude a été menée afin d'utiliser une raie N_2^+ pour estimer la production d'atomes d'azote atomique dans la décharge.

_ Dans le cas des mélanges argon-hydrogène, on a pu montrer que l'hydrogène détruit l'espèce Ar^+ par la relation suivante $Ar^+ + H_2 \rightarrow ArH^+ + H$. La fonction de distribution en énergie des électrons est décalée vers les basses énergies en présence d'hydrogène, mais ce phénomène est beaucoup moins marqué que dans le cas des plasmas argon-azote.

_ L'étude d'un plasma d'argon-azote-hydrogène a montré que l'hydrogène détruit les ions N_2^+ par la réaction suivante $N_2^+ + H_2 \rightarrow N_2H^+ + H$.

_ Si l'on considère un plasma d'argon-azote-méthane, les processus sont similaires à ceux rencontrés dans les plasmas d'argon-azote-hydrogène. On a montré que le méthane détruit les ions N_2^+ par la réaction suivante $N_2^+ + CH_4 \rightarrow CH_2^+ + N_2 + H_2$.

Les résultats de SEO ont été comparés à ceux obtenus par l'analyse métallographique d'échantillons en fer armco nitrurés pour différents débits d'azote introduit à débit d'argon constant dans l'enceinte du réacteur. Les variations d'intensité lumineuse de la raie N_2^+ ont été reliées à une transition entre la formation de couches γ' seules et de couches doubles $\gamma' + \varepsilon$ sur les échantillons nitrurés. L'addition d'hydrogène dans la décharge n'améliore pas les cinétiques de diffusion, par contre l'ajout en de traces de méthane a permis d'obtention de couches ε seules.

Ce procédé a montré qu'il pouvait fonctionner, sans addition d'hydrogène et sans polarisation des substrats.

L'élaboration de couches nitrurées sur des substrats en acier inoxydable austénitique AISI 316L (**Chapitre III**) et en aluminium pur 99,99% (**Chapitre IV**) et en titane α a été étudiée dans le domaine des basses températures. En effet, c'est seulement en dessous de 600°C, que le traitement des alliages de titane est compatible avec les exigences du marché des implants. La nitruration de pièces d'usure, ou de moules en alliages durs d'aluminium ou en alliage mi - dur pour les marchés de la cosmétique et de l'architecture n'est quant à elle envisageable que pour des températures voisines ou inférieures à 400°C.

La nitruration de l'acier inoxydable austénitique AISI 316L (**Chapitre III**) a été réalisée à basse pression (0,8 Pa) a l'aide d'une décharge d'arc dans un plasma argon-azote. Au cours de cette étude, nous avons pu montrer que la structure et la morphologie des couches dépendaient de paramètres tels que la température, le temps de traitement, la polarisation des substrats, la préparation des échantillons ainsi que du potentiel azote. Ces expériences de nitruration ont permis finalement de dégager plusieurs conclusions :

Le procédé utilisé, du fait de sa grande réactivité, ne nécessite pas l'utilisation d'une polarisation des pièces durant le traitement de nitruration ; nous avons également pu montrer que cette polarisation n'est pas nécessaire lors de la phase préliminaire de décapage. La couche naturelle d'oxyde, présente en surface des pièces et agissant comme une barrière de diffusion, est décapée grâce au bombardement ionique réactif induit par le plasma d'arc dans un mélange $Ar-H_2$.

Les couches de diffusion de l'azote dans l'austénite sont constituées d'une solution solide c.f.c. métastable sursaturées en azote (γ^s_N). Elles présentent une densité de défauts importante et des contraintes de compression anisotropes spatialement et cristallographiquement qui sont à l'origine de la dissymétrie des raies de diffraction de la solution solide γ^s_N.

L'étude de la concentration superficielle en azote (N_s) d'échantillons en acier AISI 316L en fonction du temps de traitements de nitruration fait apparaître un régime transitoire durant lequel N_s varie au cours du temps avant d'atteindre une valeur d'équilibre.

La composition du mélange gazeux influe peu sur la valeur finale de la teneur en azote. En revanche, on a observé une influence de la température des échantillons nitrurés. Ainsi a 310°C la valeur finale en azote atteint 25 at.% alors qu'à 410°C elle vaut 35 at.%. Ce phénomène a été interprété à partir de réactions de recombinaison de l'azote atomique se produisant à l'interface plasma-solide.

Une augmentation de la température de nitruration au-delà de 400°C, associée à un temps de traitement long, entraîne une décomposition en extrême surface de la phase austénitique sursaturée en azote, créant ainsi un mélange de phases MN de type CrN et d'austénite moins enrichie en azote que γ^s_N, notée γ_N.

Enfin, il est possible d'obtenir des couches de diffusion de 1,5 µm pour des traitements de nitruration de 5 minutes avec une concentration superficielle en azote de 27 at.% ; les pièces ainsi traitées conservent leur caractère inoxydable ; un traitement ultérieur de type PVD ou CVD peut alors être envisagé (traitements duplex)

Des développements futurs doivent permettre de contrôler la décomposition des couches en extrême surface qui est néfaste du point de vue de la corrosion des pièces traitées. Il nous paraît important de préserver le caractère inoxydable de l'acier en diminuant le potentiel azote à la surface de l'échantillon par exemple en utilisant des traitements de carbonitruration. Dans un prochain avenir des traitements de nitruration à plus basse température (inférieurs à 300°C) pourraient être envisagés pour les acier inoxydables austénitiques.

Cette étude a pu montrer la faisabilité d'un traitement de nitruration de l'aluminium (**Chapitre IV**). En effet, il a été possible de former une couche de 8 µm d'épaisseur en 15h de traitement. La nitruration a été rendue possible dans ce procédé à basse pression par un décapage efficace de la couche de Al_2O_3 agissant comme une barrière de diffusion. Pour cela, on a optimisé les paramètres du procédé comme la température, la tension de polarisation des substrats, le temps et la composition du mélange gazeux. Il est possible de réussir un excellent décapage dans un mélange Ar-25%H_2 sous une tension de polarisation de -80V pour un temps de 2h à la température de 430°C.

Une couche de AlN constituée de nodules isolés forme une couche quasi-compact pour des temps de traitements inférieurs à 6h, alors que pour des temps de traitement plus long, on obtient une couche continue.

Un traitement de nitruration réalisé à une température inférieure à 400°C ne permet pas l'obtention d'une couche continue. Pour des températures supérieures, une couche continue a été obtenue.

Une forte polarisation des substrats (supérieur à -100 V) altère très fortement la topographie de surface. Une faible tension de polarisation permet de conserver la morphologie de surface, mais présente l'inconvénient de limiter les cinétiques de diffusion de l'azote et parfois même de privilégier la reformation de nodule de Al_2O_3 au détriment de ceux en d'AlN.

La composition du mélange gazeux et la pression totale conditionne fortement la réussite du traitement de nitruration. Un compromis doit être réalisé entre un fort taux de pulvérisation de Al_2O_3, obtenu pour une pression totale faible ou un rapport Ar : N_2 élevé et un pouvoir de nitruration important obtenu pour un rapport Ar : N_2 faible.

L'étude réalisée sur l'aluminium pur 99,99% a été validée récemment sur des pièces en Au4G. La mise au point des procédures de nitruration de pièces en Au4G à 430°C est en cours et une étude future devrait permettre de réaliser des traitements de nitruration à basse température (environ 400°).

La nitruration du titane à basse température a également été abordée lors de cette étude (**Annexe 3**):

A basse température, l'évolution de la concentration superficielle en azote (N_s) avec le temps de traitement n'est pas stabilisée même pour des temps de traitement de 15h.

En diminuant la température de traitement de nitruration, la concentration superficielle en azote (N_s) diminue même lorsqu'on ne modifie pas les caractéristiques du plasma. Il est probable que des phénomènes à l'interface plasma-solide expliquent ce phénomène. En dessous de 530°C, L'azote est présent en solution solide dans la matrice.
En augmentant l'intensité du courant d'arc il est possible d'augmenter la réactivité du plasma et de favoriser la cinétique de formation des couches nitrurées. Par contre, la morphologie de surface est fortement altérée. Néanmoins, il est possible d'obtenir des couches combinées TiN et Ti_2N de 3µm d'épaisseur pour des temps de traitement de 15h à 570°C au potentiel flottant en modifiant à peine la morphologie des pièces.

Les résultats obtenus semblent très encourageants dans la mesure où cette étude a pu montrer la faisabilité de traitements de nitruration à basse température. En ce qui concerne la nitruration des alliages d'aluminium et de titane, une étude sur des pièces industrielles doit être envisagée afin de déterminer avec exactitude le potentiel de ce type de traitements.

ANNEXES

Annexe 1 167

Généralités sur les décharges

Annexe 2 171

Optimisation du plasma et recherche de l'homogénéité thermique du réacteur de nitruration

Annexe 3 183

Procédures de nitruration de l'aluminium 99,99%

Annexe 4 189

Nitruration du titane α dans un plasma d'arc transféré à basse pression

Annexe 5 205

Contribution de la microscopie électronique à transmission a la caractérisation de l'acier AISI 316l nitruré

Annexe 6 211

Publications réalisées pendant la thèse

ANNEXE 1

GENERALITES SUR LES DECHARGES

ANNEXE 1

GENERALITES SUR LES DECHARGES

De nombreux auteurs ont traité ce sujet. On peut citer par exemple comme ouvrages de référence : Badareu et Popescu [**I.1**], Raizer [**I.2**], Delcroix et Bers [**I.3**]. Nous ne rappellerons dans ce qui suit que les éléments essentiels à une bonne compréhension de ce présent travail.

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes, le gaz contenu entre ces deux électrodes devient conducteur, ce type de décharge est appelé décharge diode. La **Figure I.1** représente les différents régimes rencontrés.

La zone AB de la **Figure I.1** correspond à une décharge non visible à l'oeil nu, due uniquement à des agents ionisants extérieurs. Ce régime est caractérisé par un courant très faible (< 10-10 A) dépendant de l'intensité du rayonnement extérieur et du champs électrique créé entre les électrodes ainsi que de la recombinaison des ions formés avec les atomes de gaz. A partir de certaines valeurs du champs, le courant n'augmente plus. Il y a saturation : l'effet de recombinaison des ions limite leur vitesse ainsi que celle des électrons. Si on continue d'augmenter la tension V entre les électrodes, pour V=Vs (correspondant au point B de la courbe et dépendant de la distance interélectrodes), le courant dépasse brusquement la valeur de saturation (zone BC de la **Figure I.1**). C'est la décharge de TOWNSEND qui diffère de la décharge non autonome par le fait que le courant est dû en majeure partie à la multiplication électronique par chocs, qui n'apparaît pas pour des champs moins importants.

A partir du point C de la **Figure I.1** commence la zone de décharge autonome, qui résulte de processus "internes" d'ionisation appelés "secondaires". Ils sont dits secondaires, par rapport à la multiplication électronique par chocs. Il y a amorçage de la décharge autonome lorsque ces processus deviennent suffisants pour entretenir la décharge; c'est à dire lorsque chaque électron issu de la cathode est remplacé par un autre électron.

D'après la **Figure I.1**, on remarque qu'il existe une zone de transition CD appelée décharge subnormale où la pente de la caractéristique est négative. Cette décharge luminescente n'est visible qu'avec une forte résistance en série dans le circuit de décharge. Dans la partie DE (décharge normale), la tache cathodique s'élargit pour recouvrir, en E, toute la cathode. Le courant croît , à tension constante. En fait, la densité de courant reste constante. A partir de E, dans la partie EF (décharge anormale), une augmentation de la tension fait croître la densité de courant : les processus γ (émission électronique secondaire) est surtout le processus γi (émission d'électrons sous l'effet du bombardement ionique) s'intensifient. Dans la zone de décharge anormale EF, l'échauffement de la cathode provoque une émission thermoélectronique de celle-ci, de plus en plus importante quand on se déplace de E en F, au point F cette émission devient suffisante pour entretenir la décharge. Les processus γ jouant un rôle de plus en plus faible dans la décharge luminescente [**I.4**], la chute cathodique baisse. C'est la zone de transition à l'arc FG instable dépendant des pertes de chaleur de la cathode, de l'uniformité de sa surface,

.... En G, les processus γ sont négligeables. L'émission électronique de la cathode est uniquement d'origine thermique. C'est le régime d'arc proprement dit. La tension de maintient est très basse : elle correspond à l'énergie d'excitation ou à l'énergie d'ionisation du gaz. Le courant n'est limité que par la résistance interne du générateur. L'effluve, très lumineuse, est en général concentrée sur une petite surface de la cathode et y reste fixe. Mais le régime d'arc peut aussi s'amorcer d'une autre façon : par effet de champ, il peut en effet créer localement ou sur l'ensemble de la cathode, un champ suffisant pour lui arracher des électrons. c'est ce qui se produit, par exemple, si la cathode est recouverte d'une fine couche isolante. Dans ce cas l'effluve n'est généralement pas fixe comme précédemment, mais se déplace sur la surface de la cathode (arc tournant), ce phénomène n'est pas décrit par la **Figure I.1**.

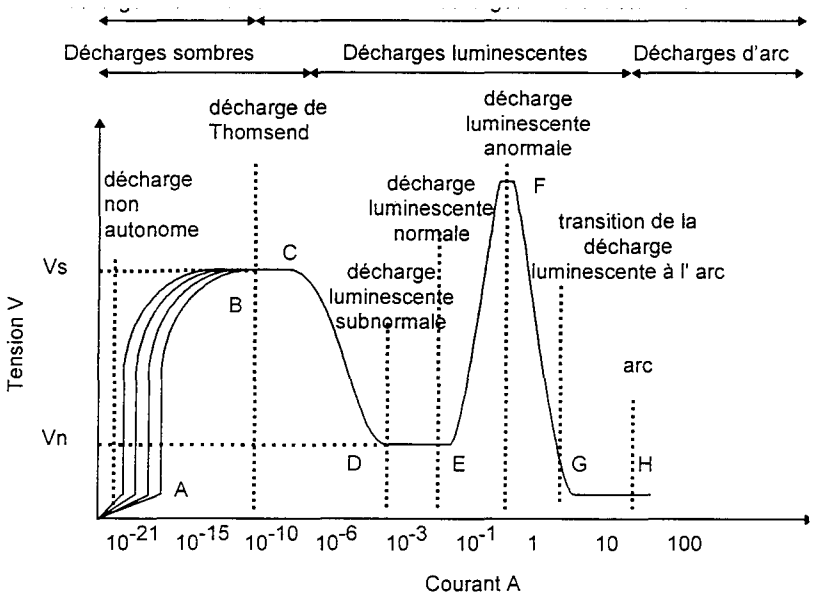


Figure I.1 : Caractéristique schématique courant-tension d'une décharge basse pression à courant continu **[I.1]**.

Références bibliographiques

[I.1] E. Badareu et I. Popescu, Gaz ionisés, Ed. Dunod. (1965).

[I.2] Y.P. Raizer, Gas discharge physics, Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1991).

[I.3] J.L. Delcroix et A. Bers, Physique des plasmas, Vol 1, Ed. CNRS. (1994).

[I.4] E. Moll, E. Bergman, Hard coatings by plasma-assisted PVD technologies : industrial practice, Surf. Coat. Technol., 37 (1989) 483-509.

ANNEXE 2

OPTIMISATION DU PLASMA ET RECHERCHE DE L'HOMOGENEITE THERMIQUE DU REACTEUR DE NITRURATION

1 Optimisation du plasma..... 173

2 Etablissement du bilan énergétique de l'installation..... 177

2 - 1 Puissance dissipée dans le générateur de plasma dans les différents régimes..... 178

2 - 2 Puissances dissipées dans les différentes zones du réacteur..... 178

2 - 3 Puissances électriques..... 180

3 Optimisation de la configuration au niveau coût et performance..... 182

ANNEXE 2

OPTIMISATION DU PLASMA ET RECHERCHE DE L'HOMOGENEITE THERMIQUE DU REACTEUR DE NITRURATION

1 Optimisation du plasma

Quelques expériences ont montré qu'il était possible de réaliser des traitements de nitruration dans une configuration où les pièces étaient nitrurées au potentiel flottant. Une configuration diode (décharge d'arc entre une cathode et une anode avec des substrats placés dans le volume au potentiel flottant) ayant des avantages économiques, nous avons analysé cette possibilité. Nous nous sommes heurté à deux difficultés :

_ Hétérogénéité du plasma dans le volume du réacteur

_ Hétérogénéité de la température des substrats au sein du réacteur.

qui entraînaient une hétérogénéité des traitements de nitruration

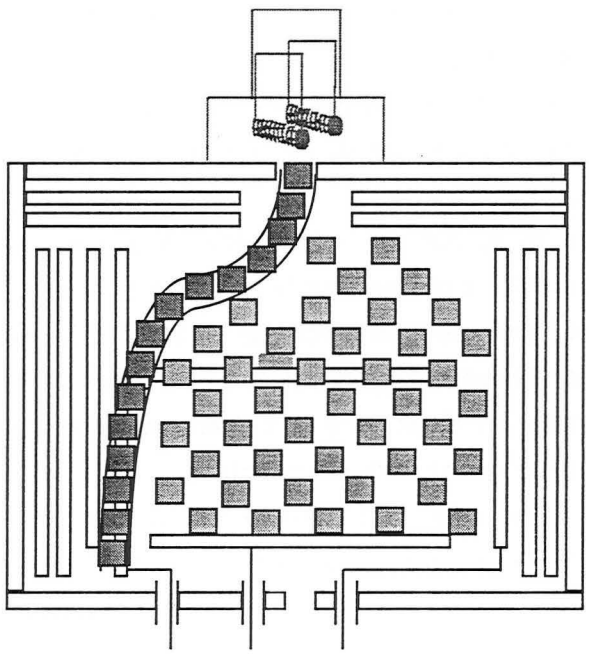


Figure 1 : Schéma montrant le phénomène d'arc localisé.

Au départ l'anode cylindrique était percée de trois trous permettant de visualiser le plasma et l'anode inférieure était refroidie de manière non uniforme. Nous avons remarqué qu'il s'établissait des points chauds (des décharges locales intenses). Ces expériences se terminaient le plus souvent par la destruction thermique de cette anode. Nous avons appelé ce phénomène "**arc localisé**" (**Figure 1**); nous

n'en connaissons aucune description dans la littérature. Ces arc localisés sont favorisés à haute pression et s'atténuent pour des pressions inférieures au pascal lorsque l'installation est chargée au maximum ; la présence d'une anode inférieure refroidie et l'absence d'écrans thermiques accentuaient le processus d'asymétrie.

Dans sa configuration actuelle, l'enceinte est remplie d'un plasma d'apparence optique uniforme, entravé par endroits par les montages et les substrats. En remplissant l'enceinte avec des pièces en acier, nous avons observé des effets d'écrans importants.

Nous avons donc procédé à des essais d'homogénéisation du plasma en modifiant le flux, la fraction molaire des gaz , l'emplacement des pompes, les champs magnétiques (parallèles et opposés) et les anodes segmentées (**Tableau 1**).

Expérience	Substrats au potentiel flottant	Anode cylindrique	Anode circulaire	Particularité
1	☒	☒		Plasma confiné près de la platine supérieure
2	☒		☒	Plasma en faisceau
3	☒	☒	☒	Plasma en volume

Tableau 1: Programme aboutissant à la configuration en anodes segmentées (anode cylindrique et anode inférieure).

C'est finalement la méthode des anodes segmentées (anode cylindrique et anode inférieure) qui donne un résultat satisfaisant, c'est à dire une distribution du plasma indépendante du chargement de l'enceinte.

Nous avons ensuite étudié la distribution de température dans le réacteur prototype. Dans ces conditions nous observions des disparités de températures importantes, que nous n'arrivions pas à éliminer en homogénéisant le plasma.

Avec l'anode inférieure refroidie par circulation d'eau, la température de traitement des substrats dépendait de la puissance plasma choisie pour l'expérience et la température n'atteignait 300°C qu'en régime de saturation. Nous l'avons donc remplacée par un simple plateau en acier inoxydable.

Nous avons donc abandonné la conception d'un four à paroi froide en faveur d'un four à paroi auxiliaire chaude, réalisée par l'empilement d'une série de cylindres en tôles d'acier inoxydable, qui forment un écran thermique (**5 et 6** sur la **Figure I.14** du **chapitre I).**

Nous avons minimisé les phénomènes d'arcs localisés en disposant une anode sous forme d'un plateau disposé sur la platine inférieure du réacteur (anode circulaire), une anode cylindrique permettant l'obtention du plasma homogène en volume et les écrans thermiques permettent d'éviter une saturation en température.

Afin de mieux caractériser le faisceau primaire, nous avons réalisé des expériences de spectroscopie d'émission optique. La fibre optique intègre tout l'espace, il n'est pas possible de mettre précisément en évidence le faisceau primaire dans ces conditions. Nous avons alors déplacé la fibre optique verticalement et horizontalement afin d'intégrer des petites parties d'espace. Ceci nous a permis de déconvoluer partiellement le faisceau du reste du plasma.

Sur la **Figure 2a**, on remarque que le faisceau émanant de la chambre d'ionisation est très énergétique, les espèces Ar^+ et H sont principalement situées au voisinage de la platine supérieure.

Sur la **Figure 2b**, on remarque que seule l'espèce H est portée par le faisceau d'arc primaire. Les espèces Ar, Ar^+ et N_2^+ ne sont pas modifiées par la présence du faisceau et ont une répartition homogène sur une tranche de plasma.

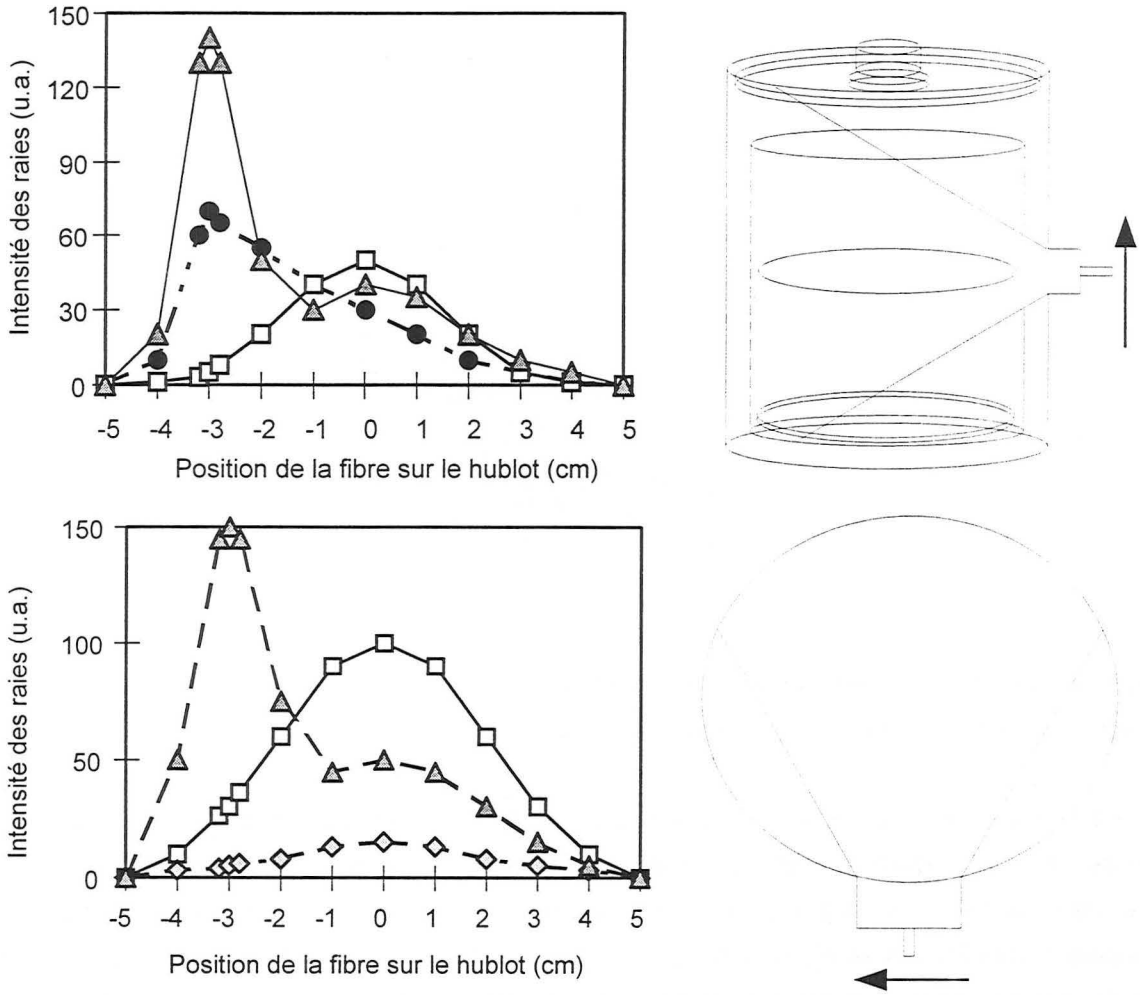


Figure 2 : Mise en évidence du faisceau primaire par spectroscopie d'émission optique. (□) Ar, (●) Ar^+, (◊) N_2^+, (▲) H. (a fibre optique est déplacée linéairement et perpendiculaire à la fenêtre d'observation, mélange Ar-50% N_2, 120 a sur chaque anode, 0,4 Pa d'argon dans la chambre d'ionisation).

La répartition du courant d'arc sur chaque anode dans un plasma de mélange Ar-50%N_2 a été analysée par spectroscopie d'émission optique, les résultats sont montrés sur la **Figure 3** pour les espèces Ar, Ar^+ et N_2^+. On notera que l'anode circulaire est principalement responsable de la création des ions Ar^+ et N_2^+.

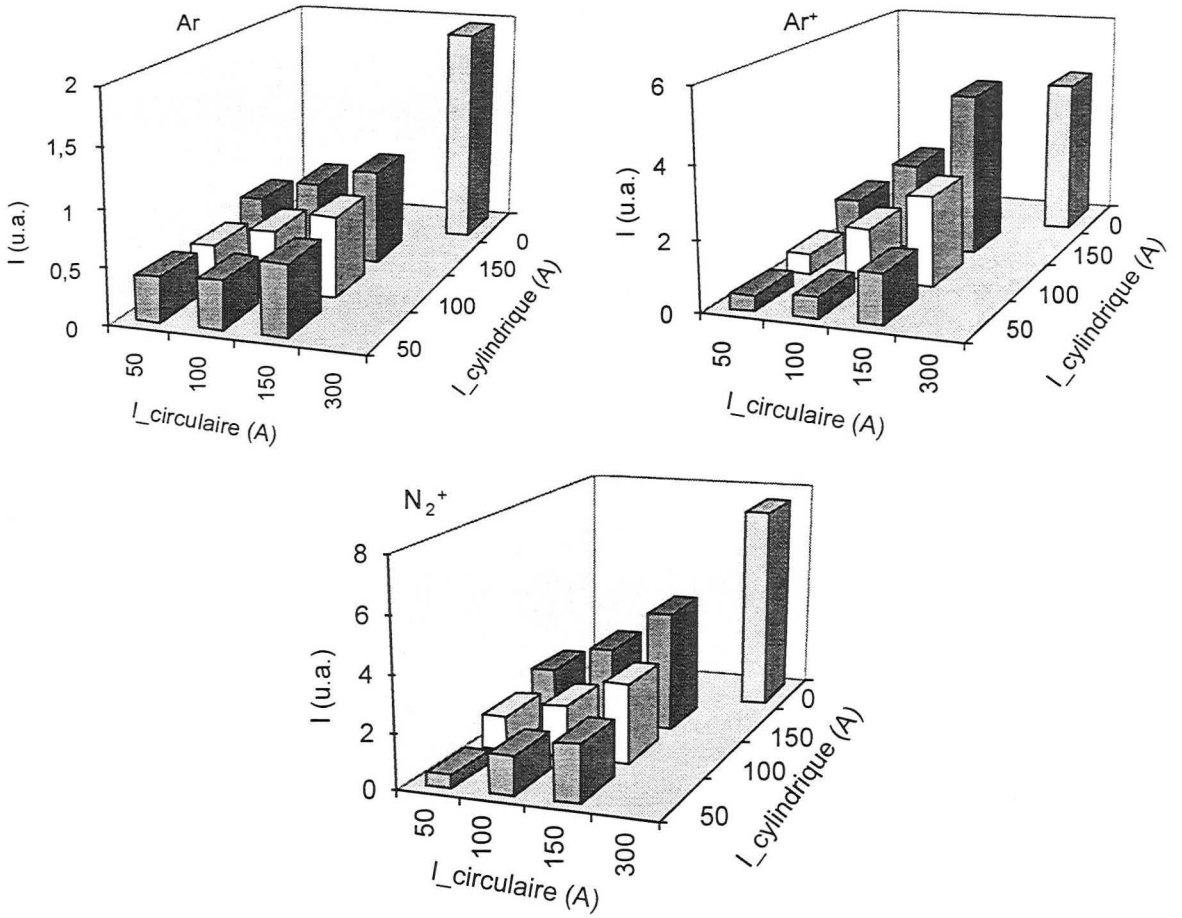


Figure 3 : Evolution de l'intensité des raies Ar, Ar^+ et N_2^+ en fonction de la répartition de l'intensité du courant d'arc sur les anodes dans un mélange Ar-55%N_2.

Le réacteur de nitruration fonctionnant à basse pression, un nettoyage hebdomadaire de celui-ci est nécessaire afin de garantir un état de propreté suffisant. Les parois du réacteurs ne sont donc jamais saturées en azote. Ce qui signifie que nous nitrurons principalement les écrans thermiques au détriment des pièces. Des feuilles en aluminium on été utilisées afin de protéger certaines parties du réacteur en vue du plasma, l'aluminium agissant comme une barrière de diffusion pour l'azote, une partie de l'azote introduit par la platine inférieure ne sera plus absorbée par celle-ci. Le **Tableau 2** montre les expériences réalisées.

Expérience	Parois du réacteur	sole inférieure	Ecrans thermiques	Efficacité du traitement sur les pièces
1	Acier inoxydable	Acier inoxydable	Acier inoxydable	40%
2	Acier inoxydable	Aluminium	Acier inoxydable	80%
3	Acier inoxydable	Aluminium	Aluminium	100%

Tableau 2 : Programme aboutissant à un environnement en aluminium.

2. Etablissement du bilan énergétique de l'installation

La puissance dissipée dans la décharge apparaît dans trois zones,

_ la chambre d'ionisation,

_ les substrats,

_ les parois de l'enceinte auxiliaire.

- La méthode de mesure pour la chambre d'ionisation est basée sur l'échauffement de l'eau, qui est déterminé par deux thermocouples situés à l'entrée et la sortie de la chambre. Cette mesure est associée à une mesure du débit d'eau.

- Pour les substrats et les anodes, nous avons mesuré l'évolution de la température d'éprouvettes à capacité thermique connue que nous avons corrélée à un calcul thermique. Les éprouvettes employées sont en acier XC60 de forme cylindrique, de masse un kilogramme (dimensions : diamètre = 93 mm, épaisseur = 30 mm).

_ Le calcul thermique est validé par comparaison avec des calculs de perte par rayonnement de l'anode auxiliaire et les mesures de tensions à la sortie du générateur de plasma et sur les substrats.

La disposition des éprouvettes est montrée sur la **Figure 4**:

_ quatre servent à mesurer la symétrie azimutale sur l'anode cylindrique

_ deux sont situées aux extrêmes (haut et bas) de la génératrice de l'anode cylindrique

_ deux sont disposées sur l'anode inférieure (centre et périphérie)

_ sept sont placées à l'intérieur du réacteur.

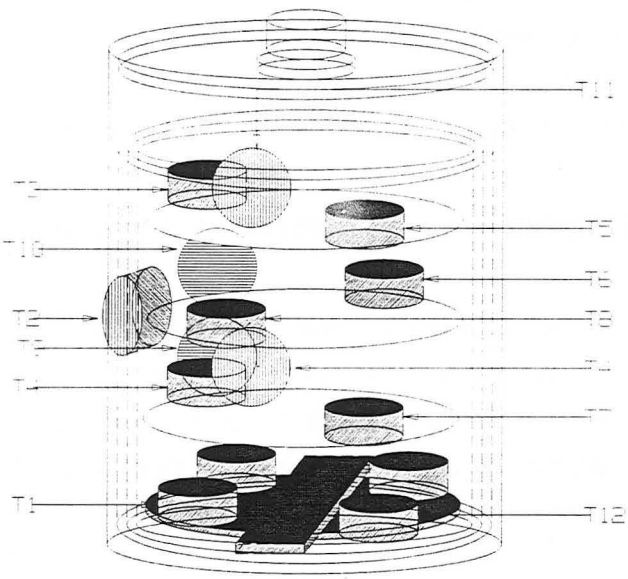


Figure 4: Disposition des éprouvettes pour les mesures de puissance

L'ensemble de ces mesures a été réalisé dans le réacteur prototype comportant un ensem d'éprouvettes avec et sans l'utilisation de l'anode cylindrique (**Tableau 3**).

Expériences	Pression totale (Pa)	Pression d'argon (Pa)	% Hydrogène dans l'azote	I_Arc anode circulaire (A)	I_Arc anode cylindrique (A)
1	0,8	0,8		50	50
2	0,8	0,8		150	150
5	30	30		100	100
6	30	3		100	100
7	30	3	50	200	0

Tableau 3 : Plan d'expérience concernant la mesure des puissances générées par la décharge d'arc. Les expériences 6 et 7 sont réalisées avec N_2.

2.1 Puissance dissipée dans le générateur de plasma dans les différents régimes:

Cette puissance est déterminée par la mesure de la différence de température à l'entrée et à la sortie de l'eau de refroidissement ΔT à l'aide de deux thermocouples. Le refroidissement étant efficace, on peut négliger les pertes par convection de l'air et les pertes par conduction thermique vers la platine supérieure. Le plasma est isolé électriquement par des joints en viton et par deux plaques en céramiques. Les **Figures 5a à 5c** montrent l'évolution des températures et de ΔT en fonction du temps pour deux expériences. Les fluctuations de la température d'entrée sont dues aux variations de débit du circuit fermé de la société. Les **Figures 5(a-e)** montrent que ΔT varie très peu au cours du temps pour une expérience donnée et est indépendante de la circulation d'eau. La **Figure 5e** montre les puissances en fonction du temps pour l'ensemble des expériences. Le débit d'eau est constant de 5 l min^{-1} mesuré avec un débitmètre du type lévitation. La puissance est calculée selon la formule :

$$W = 4.18 * \Delta T \text{ [g/sec]} = 4.18\ \Delta T * 5000/60 \text{ [W]} = 350 * \Delta T \text{ [W]}$$

2.2 Puissances dissipées dans les différentes zones du réacteur:

Des cylindres de diamètre 93 mm et de longueur 30 mm en acier XC60, pesant (1 ±. 0,05) kg, percés d'un trou de diamètre 1,5 mm sur leur génératrice qui permet d'introduire un thermocouple chromel-alumel de type K, ont été choisi comme éprouvettes. Les dimensions des éprouvettes semblent adaptées puisque les thermocouples donnent une plage d'échauffement linéaire suffisamment large même pour les fortes puissances, ce qui permet une détermination aisée des puissances absorbées en négligeant les pertes par rayonnement. En effet à partir de la mesure de température T on a :

$$W = c(T)\, m\, \tau\,(T) \qquad \text{avec } \tau\,(T) = dT/dt$$

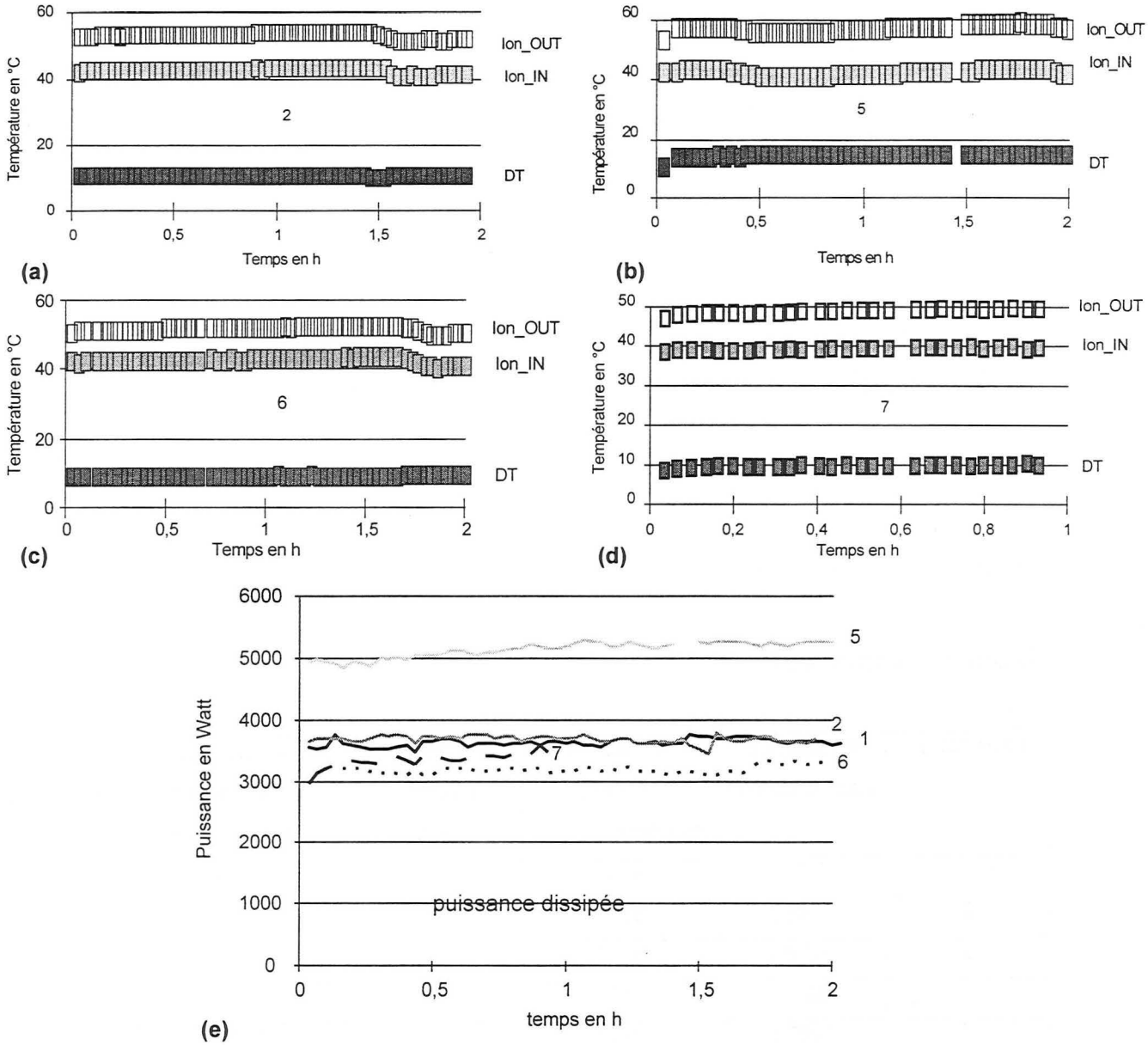


Figure 5: Puissance dissipée par le générateur de plasma pour différentes expériences

Nous avons remplacé c(T) par la valeur moyenne de $c = 524 \frac{J}{Kg°C}$. Les **Figures 6a et 6b** montrent deux cas typiques de l'évolution de la température. Les pourcentages des puissances de chauffe locales calculées selon cette procédure ont été répertoriés dans les **Figures 6a à 6d**. On en tire les informations suivantes:

- Les mesures ont été faites dans l'enceinte vide de chargement (ce choix avait été fait pour différentier la chauffe par plasma de la chauffe par rayonnement). Dans notre montage, la masse des parois chaudes est nettement inférieure à la masse des éprouvettes. Nous pouvons donc simplement additionner les puissances captées par les éprouvettes pour calculer la valeur moyenne de la puissance par élément:

$$W_{Substrats} = \frac{\sum_i W_i\,(Substrats)}{\sum_i \text{nombre de subtrats}},\quad W_{Anode\ cylindrique} = \frac{\sum_i W_i\,(Anode\ cylindrique)}{\sum_i \text{nombre de pièces sur la paroi chaude}}$$

$$W_{Anode\ circulaire} = \frac{\sum_i W_i.(Anode\quad circulaire)}{\sum_i \text{nombre de pièces sur l'anode}}$$

- La puissance de chauffe est identique pour les parois de l'anode cylindrique et pour les pièces au potentiel flottant. C'est un résultat inattendu dont il faudra tenir compte pour la conception du four. Nous avons donc abandonné les essais sans enceinte auxiliaire, car l'échauffement des pièces par radiation de la paroi est négligeable. Le rayonnement n'a qu'un effet d'homogénéisation.

2.3 Puissances électriques

$$W_{Electrique} = W_{Chambre\ d'ionisation} + W_{Arc} \quad \text{où} \quad W_{Arc} = \sum_i I_{Arc_i} \times U_{Arc_i}$$

Tableau récapitulatif

Expérience	Puissance électrique (W)	Puissance dissipée générateur [W]	Puissance moyenne par substrat [W]	Puissance moyenne anode cylindre [W]	Puissance moyenne anode fond W]
1	5171	3632	11	20	100
2	10482	3685	14	29	100
5	11285	5138	18	24	100
6	6935	3186	26	18	100
7	12893	3351	51	63	100

Expérience	Pression totale (Pa)	Pression de Ar (Pa)	Pression de N_2 (Pa)	Pression de H_2 (Pa)	Courant Arc (A)
1	0.8	0,8	0		100
2	0.8	0,8	0		300
5	0.8	0,5	0,2	0,15	200
6	30	30			200
7	30	3	27		200

Tableau 4: Données relatives au calcul des puissances.

Les documents présentés **Figures 6** représentent la puissance de chauffe rapportée en pourcentage à la puissance totale de chauffe. La **Figure 6b**, montre qu'en considérant un plasma d'argon et des conditions identiques de courant d'arc, les pièces à l'intérieur de l'enceinte chauffent plus à haute pression qu'à

basse pression. La **Figure 6c**, montre qu'en travaillant dans des conditions de pressions partielles identiques, l'augmentation du courant d'arc induit une augmentation des puissances de chauffe. Par, contre, la **Figure 6d**, montre l'influence des gaz autres que l'argon. L'azote a tendance a augmenter la puissance proportionnelle moyenne reçue par les pièces vis à vis des anodes

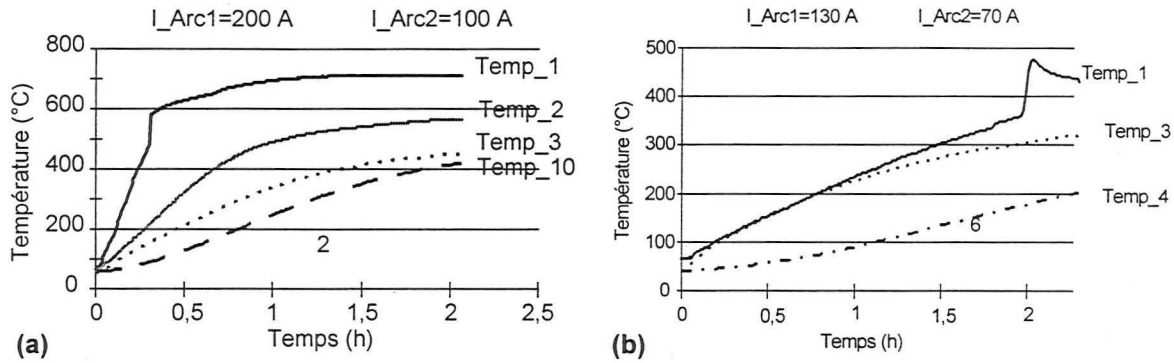


Figure 6 : Evolution de la température lors de la phase de chauffe pour deux expériences caractéristiques
(a) Les autres températures sont comprises entre Temp_3 et Temp_10.
(b) Les autres températures sont comprises entre Temp_3 et Temp_4.

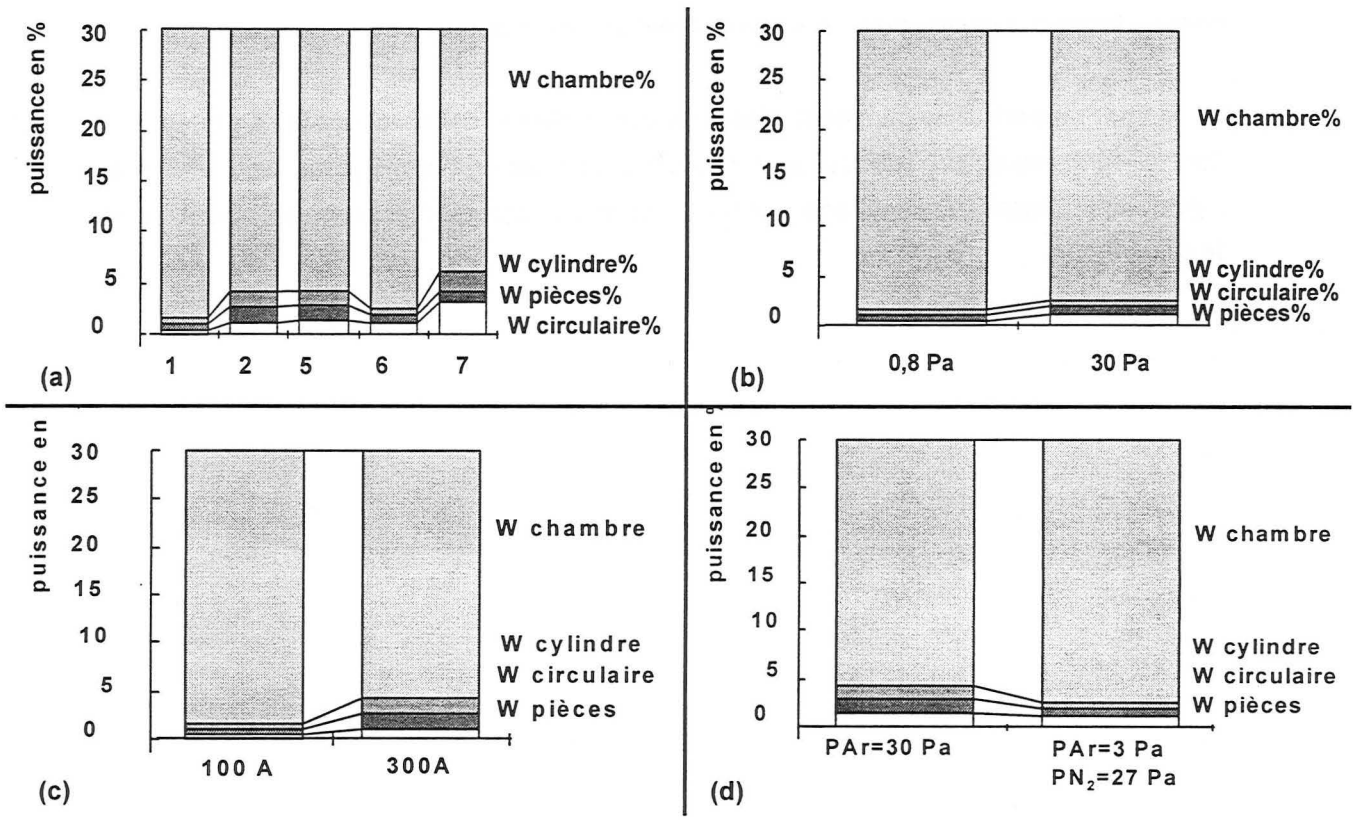


Figure 7 : Répartition des puissances au sein du réacteur.

3. Optimisation de la configuration au niveau coût et performance

Elle prend en compte d'une part l'isolement thermique nécessaire à l'obtention d'une température stationnaire pendant le traitement de nitruration tout en garantissant la conservation du régime de saturation et d'autre part la durée du cycle en fonction de la puissance du chauffage auxiliaire et de la masse à traiter. En effet le traitement de nitruration est un traitement diffusionnel ce qui implique que la qualité de ce traitement est directement reliée à la température des substrats mais surtout à l'homogénéité de cette température sur l'ensemble du four. De la même façon, la vitesse de nitruration est fonction de la concentration en espèces nitrurantes contenues dans le plasma et donc des paramètres de la décharge d'arc (homogénéité de la densité d'espèces nitrurantes).
Afin d'atteindre l'homogénéité en température, un chauffage auxiliaire composé de plusieurs zones de chauffage sera utilisé pendant le traitement de nitruration. La montée en température sera également assurée pour 80 % par ce chauffage auxiliaire. Le générateur de plasma sera utilisé pour la création des espèces nitrurantes et en partie pour obtenir la température de nitruration.

Références bibliographiques

Premier rapport d'avancement des travaux réalisés dans le cadre du contrat Cifre 1994 117/94.

Deuxième rapport d'avancement des travaux réalisés dans le cadre d'un contrat ANVAR, Conception et réalisation d'un four de nitruration assisté par un plasma triode, applications aux alliages d'aluminium, alliages de titane, aciers inoxydables austénitique et martensitique, aciers de nitruration et de construction.

ANNEXE 3

PROCEDURE DE NITRURATION DE L'ALUMINIUM 99,99%

1 Montage des échantillons..... 185
2 Pompage de l'enceinte. 185
3 Chauffage des échantillons..... 185
4 Décapage de la couche d'oxyde de Al_2O_3..... 185
5 Nitruration..... 186
6 Refroidissement..... 186

ANNEXE 3

PROCEDURE DE NITRURATION DE L'ALUMINIUM 99,99%

Les différentes étapes du traitement de nitruration sont présentées dans cette annexe.

1 Montage des échantillons

Les échantillons sont fixés à l'aide de cales au porte substrat, afin de d'assurer un bon contact thermique et électrique avec celui-ci.

2 Pompage de l'enceinte

Le système de pompage a été décrit dans le **Chapitre I**. En 30 minutes, la pression de travail obtenue correspond à 6 10-5 Pa. Il est possible de réduire la pression partielle d'oxygène en additionnant un flux d'argon pendant la première phase de pompage. La pression est maintenue pendant 30 minutes, comme le montre la **Figure 5.1**.

3 Chauffage des échantillons

Les échantillons sont chauffés pendant 1h dans un mélange gazeux composé de Ar-25%H_2 sous un plasma d'arc de forte intensité, (150 A sur chaque anode correspondant à une tension de 30-35V) (**Figures 5.3 et 5.4**). (**Figure 5.2**). Les échantillons sont placés au potentiel flottant et la pression totale est de 0,4 Pa (**figure 5.1 et 5.5**) permettant d'atteindre la température de travail de 450°C.

4 Décapage de la couche d'Al_2O_3

La température de 450°C atteinte, les échantillons sont placés à un potentiel négatif (ou restent au potentiel flottant) (dans l'exemple montré sur la **Figure 5.5**, la tension de polarisation vaut -80V). La température des échantillons est maintenue constante durant toute la phase de décapage, l'intensité du courant d'arc appliqué aux anodes est comprise entre 120 et 150 A sur chaque anodes, ce qui correspond à une tension de décharge de 42 V sur l'anode circulaire et de 34 V sur l'anode cylindrique (**Figures 5.3 et 5.4**).

5 Nitruration

Dès le début du traitement de nitruration l'hydrogène est supprimé (**Figure 5.2**). On attend deux minutes afin de s'assurer que la pression totale soit égale à la pression partielle d'argon soit 0,35 Pa (**Figure 5.1 et I5.2**). Ensuite l'azote est introduit brutalement, la pression totale augmente peu pendant 30 sec. Au delà elle augmente brutalement pour finalement se stabiliser à 0,8 Pa (**Figure 5.1 et 5.2**). L'intensité du courant de décharge est maintenue constante et égale à 120 Ampère sur chaque anode, ce qui correspond à une tension de décharge sur l'anode circulaire de 47 eV et sur l'anode cylindrique de 37 eV (**Figures 5.3** et **5.4**).

6 Refroidissement

En premier on interrompt la décharge d'arc à basse tension, puis on fait le vide afin d'atteindre dans l'enceinte une pression finale de 9 10-7 mb et jusqu'à parvenir à la température ambiante.

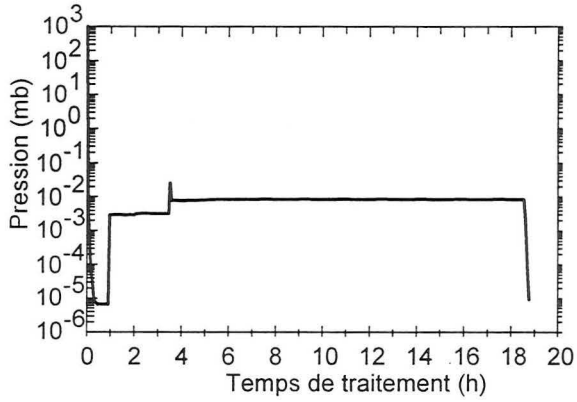


Figure 5.1 : Evolution de la pression totale en fonction du temps de traitement.

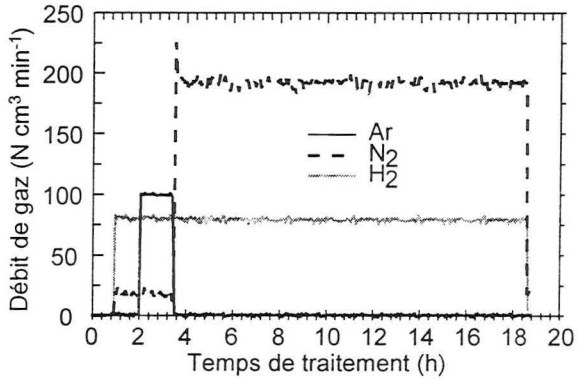


Figure 5.2 : Evolution des débits de gaz lors de différentes phases de traitement de nitruration.

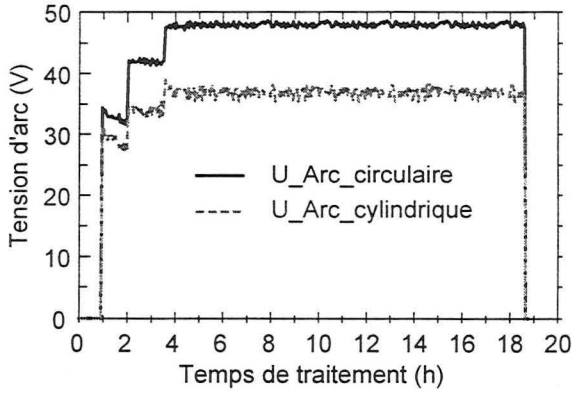


Figure 5.3 : Evolution de la tension d'arc lors de différentes phases de traitement de nitruration.

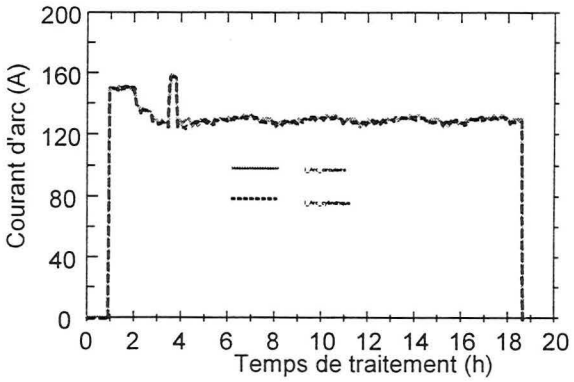


Figure 5.4 : Evolution de l'intensité du courant d'arc lors de différentes phases de traitement de nitruration.

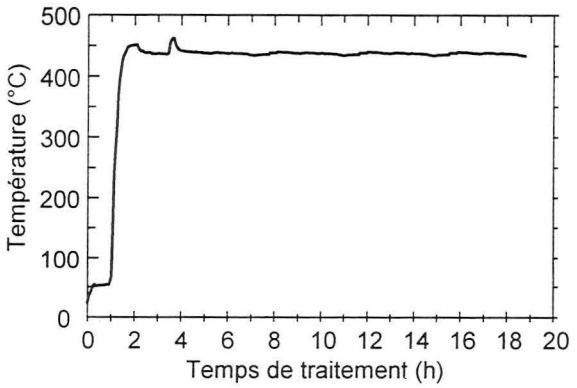


Figure 5.5 : Evolution de la température lors de différentes phases de traitement de nitruration.

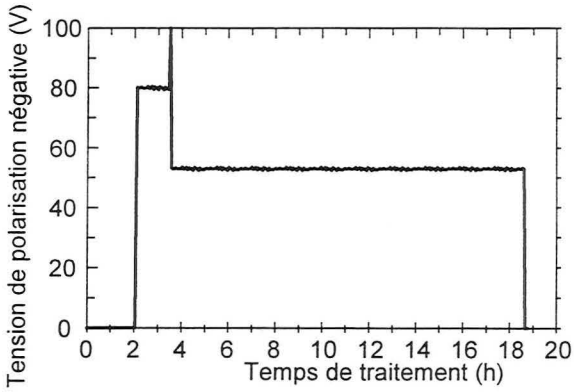


Figure 5.6 : Evolution de la tension de polarisation lors de différentes phases de traitement de nitruration.

ANNEXE 4

NITRURATION DU TITANE α DANS UN PLASMA D'ARC TRANSFERE A BASSE PRESSION

1 Rappels bibliographiques 191
2 Diagramme de phase du système binaire titane azote 193
3 Nitruration du titane α 196
3 - 1 Expériences réalisées 196
3 - 2 Résultats et discussions 196
3 - 2 - 1 Influence de la température et du temps sur le traitement de nitruration 196
3 - 2 - 2 Influence de la tension de polarisation du substrat sur le traitement de nitruration 200
3 - 2 - 3 conclusion 200
4 Nitruration de l'alliage Ti-4Al-6V 200
5 Conclusions et perspectives 201

ANNEXE 4

NITRURATION DU TITANE α DANS UN PLASMA D'ARC TRANSFERE A BASSE PRESSION

Grâce à leurs propriétés intéressantes (faible masse volumique, forte résistance alliée à une grande ductilité, bonne résistance à la corrosion), le titane et ses alliages ont trouvés un des applications dans l'industrie aéronautique et en médecine. Néanmoins leurs propriétés des surfaces doivent être améliorées **[1]**. Les traitements de surface des métaux sont développés au moins pour deux raisons : une protection contre la corrosion et / ou une amélioration de la tenue en usure. Dans le cas du titane et de ses alliages, la résistance à la corrosion à la température ambiante est telle qu'elle ne nécessite pas de traitement complémentaire. Par contre, à des températures plus élevées, un traitement de surface doit souvent être envisagé pour améliorer la résistance à l'oxydation et à la corrosion. La mauvaise tenue à l'usure du titane et de ses alliages a empêché leur développement pour un certains nombre d'applications industrielles. Les traitements de surface modernes comprennent toute une variété de revêtements et de modifications de surfaces, qui sont capables d'améliorer considérablement les performances des alliages de titane dans des conditions d'usure allant des charges les plus faibles aux charges les plus fortes. Le principal mécanisme d'usure du titane est l'usure adhésive, mais étant donné le développement en cours des procédés de traitement de surface, on peut s'attendre à ce que le titane soit de plus en plus employé dans le cas des fortes charges, comme par exemple dans les engrenages et les roulements où l'usure par la fatigue commence à être prépondérante.

1 Rappels bibliographiques

De nombreux auteurs ont cherché à produire la phase TiN sur des substrats en titane ou en alliage Ti-6Al-4V. Il est possible de classer en 4 groupes les techniques de traitement de surface appliqué au titane.

_ L'implantation ionique **[2-5]** et l'implantation ionique pulsée **[6]** qui ne permettent pas d'obtenir de couches très épaisseurs mais de fines particules de TiN plutôt qu'une couche continue. On peut s'attendre à ce que l'utilité de ces procédés soient limités à des charges très faibles ou à des cas où le titane frotte contre un matériau relativement tendre.

_ Les procédés de revêtement de couches minces tels que la pulvérisation cathodique **[7,8]**, les dépôts physiques en phase vapeur **[9]**, les dépôts chimiques en phase vapeur **[10-11]** permettent la réalisation de films de TiN sur des substrats. Ils sont cependant limités au point de vue de la résistance à l'usure sous une charge importante car il peut se produire des décollements des revêtements. Cependant, ils entraînent une augmentation importante de la résistance à l'usure et ont clairement un rôle important à jouer dans la protection des surfaces de titane.

ANNEXE 4 : Nitruration du titane α dans un plasma d'arc transféré à basse pression

_ Les procédés permettant la réalisation de couches épaisses tels que la nitruration sous plasma ou laser en phase gazeuse **[12]** se sont révélés capables de produire des couches profondes constituées de deux phases sur l'alliage Ti-6Al-4V sur une profondeur de 0,5 mm et avec une dureté de 1000 HV.

Les procédés thermochimiques tels que la nitruration reposent sur la diffusion à l'état solide pour créer une couche durcie en surface. La nitruration ionique conventionnelle est un procédé alternatif permettant la création de couches de nitrure de titane à la surface du titane ou de ses alliages **[13-20]**. Martinella et al. **[19]** ont pu montrer que la nitruration de l'alliage Ti-6Al-4V augmentait la résistance à l'usure bien plus que lorsque ce dernier subissait un traitement d'oxydation ou de boruration voir même une implantation ionique d'azote ou encore lorsqu'il était revêtu d'un dépôt de nitrure de titane réalisé par PVD.

La nitruration sous plasma du titane et de ses alliages a été étudiée par Michel et al **[21]**, Rie et al. **[20]** Rolinski et al. **[22]** et Bell et al.**[12]**, les résultats obtenus ont appuyés en ce sens l'intérêt porté aux alliages de titanes. Les différents traitements de nitruration ont été menés sur une large gamme de température (550-1330°C), et peuvent être combiné à un traitement thermique réalisé à coeur **[21-22]**. Ces études ont montré qu'une température de traitement voisine de 550-660°C ne permet pas la formation d'une couche épaisse de nitrure. L'élévation de la température permet la formation de couches de diffusion suffisantes, cependant certaines propriétés à coeur sont perdues à travers un vieillissement trop rapide.

De nombreuses études ont été menées tant en plasma D.C., R.F. qu'en plasma micro-onde, ces techniques ont montrées leur efficacité **[20,23-27]** La plupart des études ont été réalisées au delà de 900°C, en dessous de cette température la diffusion de l'azote étant très lente **[16]**. L'azote a un effet de stabilisation de la phase α et forme une solution solide interstitielle. La solubilité diminue lorsque la température diminue et à 600°C, elle est de 3,5% seulement. Pour des concentrations supérieures en azote les nitrures Ti_2N (ε) quadratique et TiN (δ) c.f.c. sont alors formés (**voir partie 2**). Pour des températures élevées et des temps de nitruration plus longs, le rapport de l'épaisseur des couches Ti_2N sur TiN augmente. Pour une température supérieure à 1050°C, il ne subsiste que la phase TiN. La zone de diffusion contenant de l'azote en solution située en dessous de la couche de combinaison, devient de moins en moins riche en azote lorsqu'on s'éloigne de la surface. La dureté suit également la même évolution avec la profondeur.

La rigidité et la ductilité des alliages de titane α-β est déterminée par le rapport de la fraction de phase α dans la phase β. Un traitement thermique permettant un durcissement superficiel de la couche ne modifie pas ce rapport, si la température de traitement thermique est maintenue en dessous de 870°C pour l'alliage Ti-6Al-4V **[28]**.

De manière théorique, il semble possible de nitrurer et d'améliorer la dureté de surface du titane et de ses alliages. En pratique la formation de couches stables et passives sur le titane présente de gros problèmes. En considérant un traitement conventionnel en phase gazeuse, il n'est pas possible d'obtenir un traitement de nitruration satisfaisant pour des températures supérieures à 900°C.

Avec l'aide de la technologue plasma, le titane peut être nitruré dans l'azote ou sous ammoniaque **[20, 25]**. Dans ce cas les températures de traitement sont comprises entre 800 et 1000°C. Il est ainsi possible d'obtenir des couches de TiN sur du titane pur et sur l'alliage Ti-6Al-4V ayant une épaisseur de 4-5µm au bout de 10h de traitement **[20, 25]**. Par contre, ce procédé est étroitement lié à la géométrie des pièces traitées. En général la pression est relativement élevée (100-1300 Pa) et ce procédé est caractérisé par un faible degré d'ionisation **[13, 29-30]**. Les travaux réalisés sous plasma à forte densité ionique **[18]** ont

permis de descendre la température de nitruration, néanmoins aucune étude n'a été réalisé en dessous de 700°C. D'autres études ont été réalisées à haute pression en phase gazeuse (5 -100 hPa) à haute température **[31]**.

La nitruration du titane monophasé a été testée dans le procédé Balzers de nitruration assistée par un plasma d'arc transféré. Les températures de nitruration étudiées sont comprises entre 300 et 650°C avec une étude plus approfondie autour de 500°C puisque les alliages de titane trempants subissent un revenu dont la température est située entre 480°C et 530°C.

2 Diagramme de phase du système binaire titane azote

La **Figure 1** représente le diagramme d'équilibre du système titane-azote déterminé par Mac Claine et Coppel **[32-33]**. En dessous de 800°C il existe trois domaines monophasés décrits ci-dessous.

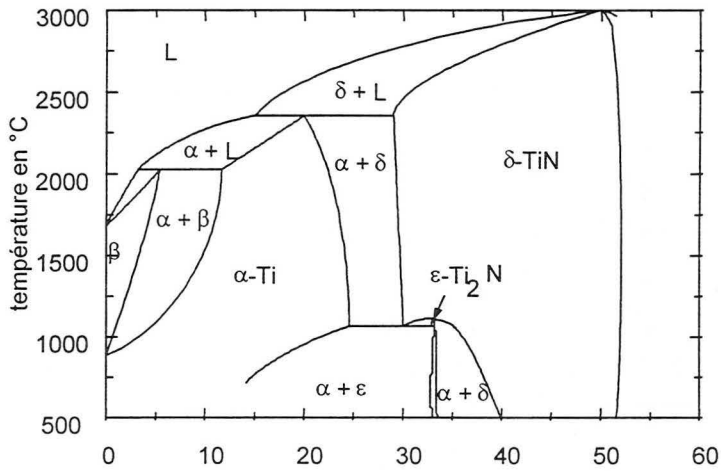


Figure 1 : Diagramme binaire Ti-N (d'après M.A. Mc Claine et C.P. Coppel, AFML, 1965 **[33]**.

-Une solution solide interstitielle d'azote dans le titane α. Le titane α possède une structure hexagonale compacte schématisée sur la **Figure 2**.

Selon Swanson et Fuyat **[34]**, les valeurs des paramètres de la maille hexagonale sont respectivement de 0,2951 nm pour a et de 0,4684 nm pour c, ce qui conduit à un rapport de c/a de 1,5872.

Selon Ehrlich **[35],** le domaine de solubilité de l'azote dans le titane α est large. Les atomes d'azote sont distribués au hasard dans les sites octaédriques formés par les atomes de titane. Ils entraînent une augmentation des paramètres a et c de la maille. Bars et al **[36]** montrent que les variations de ce paramètre sont des fonctions linéaires de la composition en azote entre 0 et 22 at% avec une discontinuité au voisinage de 10 at%.

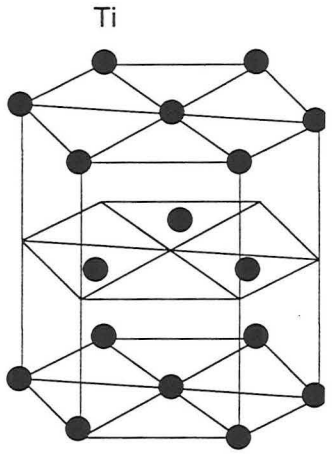


Figure 2 : Structure hexagonale compacte du titane α.(**Tableau 1,** Données radiocristallographiques du titane α)

Données radiocristallographiques du titane α d'après la fiche ASTM 5-0682							
N°	d	I relative	hkl	N°	d	I relative	hkl
1	2,56	30	α (010)	12	1,07	3	α (014)
2	2,342	20	α (002)	13	1,029	6	α (203)
3	2,244	200	α (011)	14	0,94	11	α (211)
4	1,726	19	α (012)	15	0,91	10	α (114)
5	1,475	17	α (110)	16	0,89	4	α (212)
6	1,332	16	α (103)	17	0,87	4	α (015)
7	1,276	2	α (200)	18	0,86	2	α (204)
8	1,247	16	α (112)	19	0,85	4	α (300)
9	1,233	13	α (201)	20	0,82	12	α (213)
10	1,17	2	α (004)	21	0,80	9	α (302)
11	1,12	2	α (202)				

Tableau 1 : Données radiocristallographiques concernant la phase α du titane

Le nitrure ε-Ti_2N est stable entre 32,5-33,5 at%. Ce nitrure présente une structure quadratique type anti-rutile (**Figure 3**) selon Homberg **[37]** elle n'existe que dans un très petit domaine. Il n'y a dans la littérature aucune donnée sur les propriétés physiques de ε-Ti_2N **[38]**.

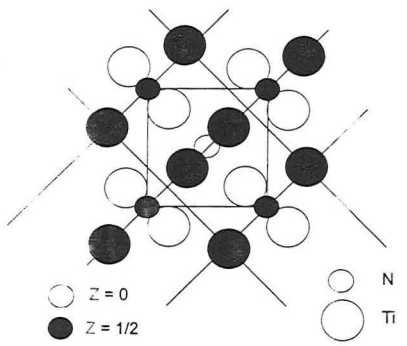


Figure 3 : Structure quadratique type anti-rutile du titane ε-Ti_2N. (**Tableau 2,** Données radiocristallographiques du titane ε).

Données radiocristallographiques du nitrure de titane ε d'après la fiche ASTM 17-386							
N°	D	I relative	hkl	N°	D	I relative	hkl
1	3,50	20	ε (110)	8	1,52	50	ε (002)
2	2,59	10	ε (101)	9	1,45	80	ε (301)
3	2,47	80	ε (200)	10	1,39	80	ε (311)
4	2,29	100	ε (111)	11	1,37	10	ε (320)
5	2,21	50	ε (210)	12	1,29	50	ε (202)
6	1,79	50	ε (211)	13	1,25	50	ε (213)
7	1,75	50	ε (220)	14	1,25	50	ε (321)

Tableau 2 : Données radiocristallographiques concernant la phase ε (Ti_2N).

Le nitrure δ-TiN est stable à partir de 40 at% à 500°C. Ce nitrure présente une structure cubique à faces centrées (**Figure 4**). A 50 at.% le nitrure atteint une composition stoechiométrique, tous les sites octaédriques de la maille c.f.c. sont occupés.

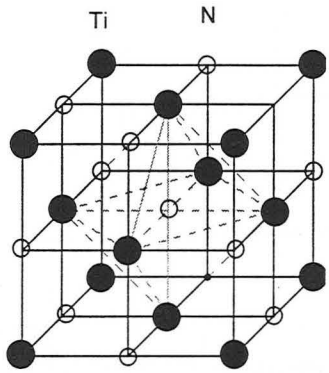


Figure 4 : Structure cubique à faces centrées du titane δ. (**Tableau 3,** Données radiocristallographiques du titane δ).

La phase ε-Ti_2N semble toujours présente soit avec la phase α-Ti soit avec la phase δ-TiN **[39]** Alors qu'il est possible de trouver les phases α-Ti et δ-TiN seules **[40]**.

Données radiocristallographiques du nitrure de titane δ d'après la fiche ASTM 6-0642							
N°	D	I relative	hkl	N°	D	I relative	hkl
1	2,44	77	δ (111)	6	1,06	7	δ (400)
2	2,12	100	δ (200)	7	0,97	11	δ (331)
3	1,50	56	δ (220)	8	0,95	22	δ (420)
4	1,28	26	δ (311)	9	0,86	21	δ (422)
5	1,22	16	δ (222)	10	0,82		δ (333) / δ (511)

Tableau 3 : Données radiocristallographiques concernant la phase δ (TiN)

3 NITRURATION DU TITANE α

3 - 1 Expériences réalisées

Les premiers échantillons en titane pur, nitrurés dans les conditions de traitement du fer armco, présentaient des traces d'azote en solution solide (3-5 at.%) mais aucune couche de combinaison n'avait pu être formée à 570°C. Nous nous sommes attachés améliorer la composition du mélange gazeux, la phase de décapage, le temps et la température de traitement, ainsi que les caractéristiques électriques de la décharge.

De plus un traitement de nitruration de pièces en titane nécessite un environnement en titane, sans cela nous pulvérisons des éléments sur les échantillons (chrome, fer, carbone, ...). Il est donc nécessaire de créer l'environnement propice au traitement. Il est apparut que les échantillons traités à 700°C selon le plan d'expérience proposé dans le **Tableau 4** présentaient en surface une couche δ-TiN. Les expériences 1-9 ont été réalisées dans un mélange Ar-55%N_2 sans addition d'hydrogène, les expériences 10-13 ont été réalisées sans polarisation des substrats et sous une décharge d'arc d'intensité totale 240 A.

Expérience	U_substrats en V	I_arc en A	Temps (h)	Expérience	composition gaz	Hydrogène	Temps (h)
1	☒	150 / 150	15h	10	Ar-40%N_2	☒	9h
2	-50			8	Ar-55%N_2		
3	-150			11	Ar-60%N_2		
4	☒	170 / 170	4h	8	Ar-55%N_2	☒	9
5			9h	12		10	
6			15h	13		20	
7	☒	120 / 120	4h				
8			9h				
9			15h				

Tableau 4 : Expériences réalisées sur le prototype BAI730N lors de la nitruration du titane α.

3 - 2 Résultats et discussions

3 - 2 - 1 Influence de la température et du temps sur le traitement de nitruration

La nitruration du titane a toujours été difficile à réaliser en dessous de 700°C et des temps de traitements très longs sont nécessaires pour obtenir des épaisseurs de couches de nitruration suffisantes. Ainsi, des couches de TiN de 2µm d'épaisseur ont été obtenus après des temps de traitement de 18h réalisés à 550°C comme on peut le voir sur la coupe métallographique observée par microscopie électronique à balayage (**Figure 5a**).

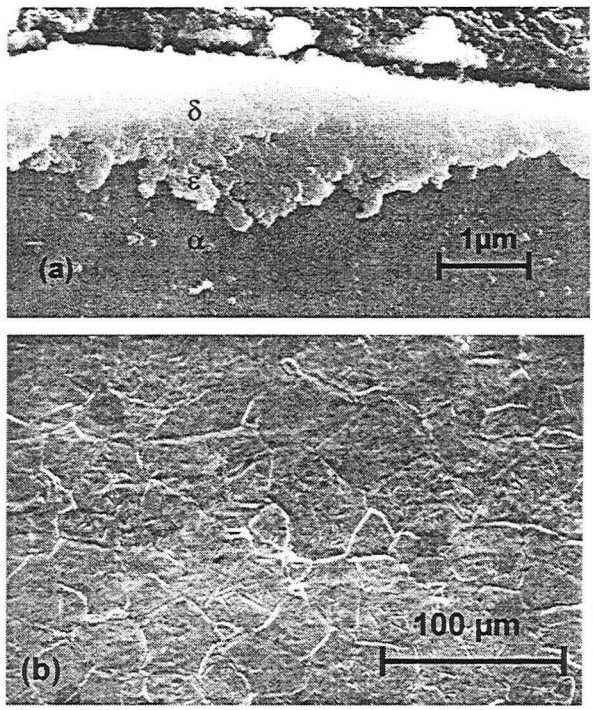


Figure 5 : Analyse par microscopie à balayage d'un échantillon en titane nitruré pendant 15h à 550°C (voir **Tableau 4** pour les paramètres de traitement). La structure est révélée par le réactif de Kroll, (a) vue de la coupe transversale, (b) vue de la surface.

La couche est divisée en 2 zones distinctes :

_ La sous-couche proche de la surface est constituée de grains très fin (1 à 10 nanomètres) et présente une épaisseur de couche constante. Une analyse de cette couche par microsonde électronique de Castaing donne une concentration en azote (N_S) = 37 at.%. Le cliché de diffraction des rayons X réalisé sur la surface indique la présence de la phase c.f.c. δ-TiN_{1-x} avec x = 0,4 (**Figure 6**)

_ la sous couche inférieure constituée de nitrure ε-Ti_2N (**Figure 5a**), présente des fluctuations d'épaisseur. Ceci peut être relié à la difficulté de croissance de la phase ε-Ti_2N dans la phase α-Ti à cette température. L'analyse par microscopie électronique à balayage de la surface des échantillons (**Figure 5b**) ne présente aucun signe de pulvérisation, ce qui est conforme aux résultats attendus pour un traitement de nitruration réalisé au potentiel flottant.

L'évolution de la concentration superficielle en azote (Ns) en fonction de la température des substrats en titane pour trois temps de traitements différents est présenté sur la **Figure 7**. Les résultats de l'analyse de clichés de diffraction des rayons X des échantillons nitrurés sont aussi reportés sur cette figure. On peut remarquer, comme dans le cas des échantillons en acier inoxydable austénitique, qu'il y a une forte évolution de N_s avec la température. Cependant, aucune valeur d'équilibre n'est atteinte pour des temps de traitements inférieurs ou égaux à 15h. Contrairement aux résultats obtenus dans le cas des aciers inoxydables austénitiques **Chapitre III**, les résultats présentés sur la **Figure 7** ont été obtenus dans des conditions de diffusion en régime transitoire.

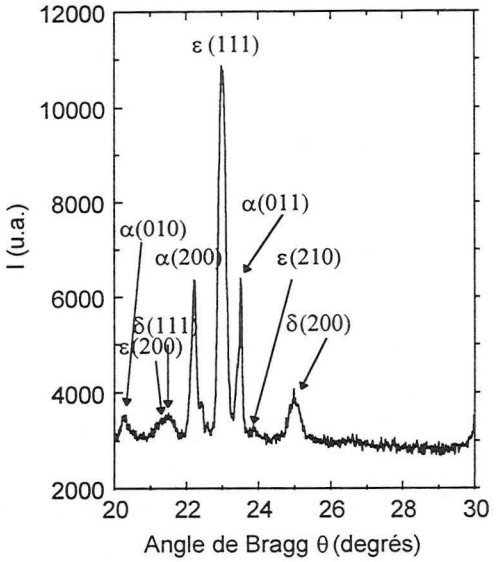


Figure 6 : Cliché de diffraction des rayons X (λ Kα Co = 0.17889 nm, 4°) effectué sur la surface d'un échantillon en titane pur nitruré dans les conditions décrites dans le **Tableau 1**, **expérience 9**.

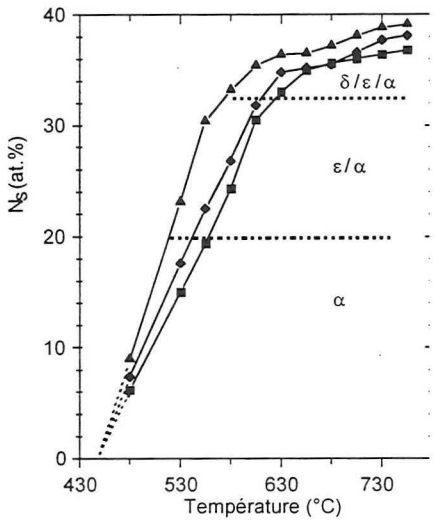


Figure 7 Evolution de la concentration en azote à la surface des échantillons (N_s) en fonction de la température du traitement de nitruration ■ 4h, ◆ 9h, ▲ 15h.

De plus, pour 500°C < T < 600°C il y a une forte évolution de Ns lorsqu'on augmente le temps de nitruration, ceci peut être relié à la croissance de la couche de combinaison (couche □ ou □ / □) au dessus de la couche de diffusion (N dans □-Ti) pendant la nitruration. Par exemple, une couche □-Ti_2N est présente après 9h de traitement de nitruration à 580°C, tandis que la couche □-TiN_{1-x} est formée à la surface après 15h.

Ces résultats sont très difficiles a expliquer par des considérations thermodynamiques, car le diagramme d'équilibre Ti-N est imprécis en dessous de 600°C. Malgré cela on peut être sur que la concentration superficielle Ns obtenue à 580°C (N_S~ 9-10 at.%) est très élevée en comparaison du maximum de solubilité de l'azote dans la phase α-Ti (~ 3 at.%) reporté sur le diagramme d'équilibre Ti-N le plus récent **[32]**.

Les clichés de diffraction des rayons X de la **Figure 8** montrent que l'intensité du courant d'arc n'a aucune influence à basse température sur la formation des différentes phases.

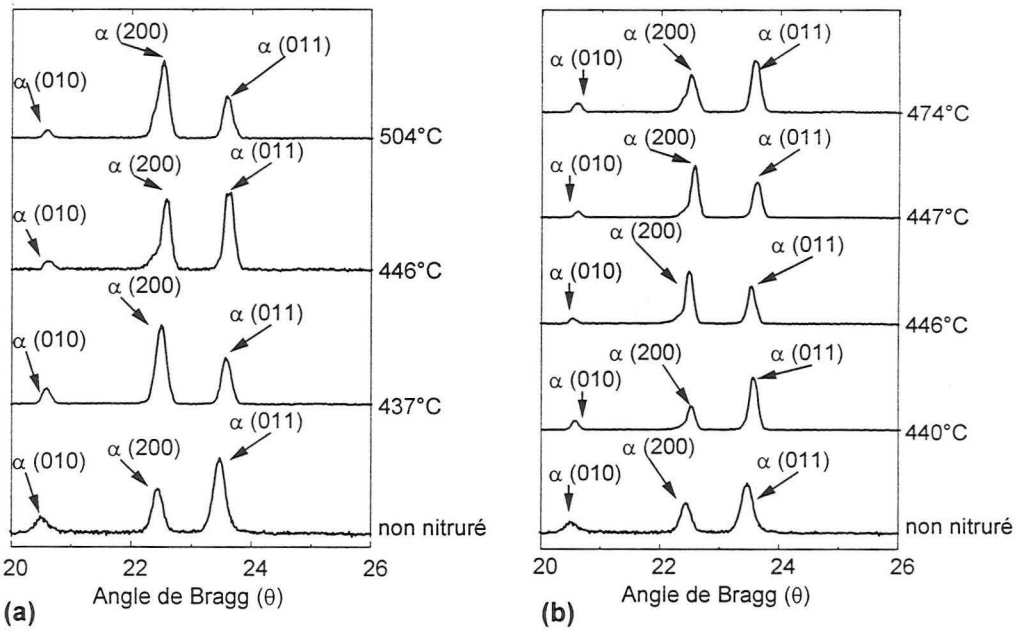


Figure 8 : Cliché de diffraction des rayons X (λ Kα Co = 0.17889 nm, 4°) Les échantillons sont nitrurés dans un mélange Ar-55%N_2 pendant 15h au potentiel flottant sous (a) 160 A, (b) 130 A sur chaque anode.

La **Figure 9** montre l'évolution des clichés de diffraction des rayons X en fonction du temps de traitement pour quatre températures.

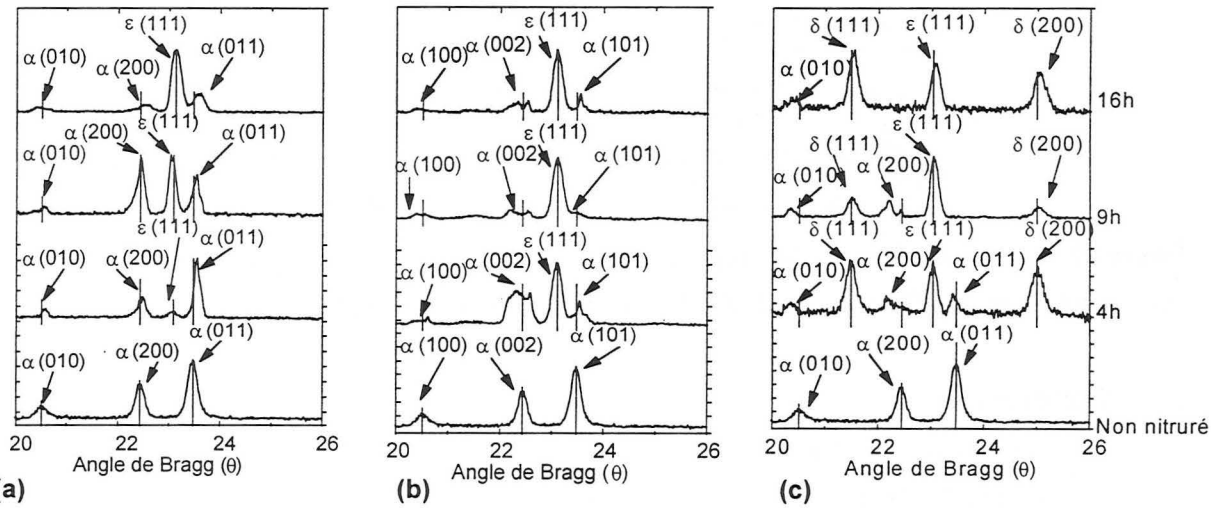


Figure 9 : Cliché de diffraction des rayons X (λ Kα Co = 0.17889 nm, 4°) Evolution de la réactivité en fonction du temps, Les échantillons sont nitrurés dans un mélange Ar-55%N_2 , 160 A sur chaque anode à 540°C (a), à 610°C (b), à 700°C (c).

Sur la **Figure 9a**, on note qu'il est possible de former uniquement la phase ε-Ti_2N. De plus, pour un temps de traitement de 16h, les raies de α-Ti sont dédoublées. Ce dédoublement ne peut être attribué ni à une phase enrichie en oxygène ni à une phase riche en carbone, mais à un enrichissement en azote, formant très probablement une interface saturée entre la matrice et la couche de ε-Ti_2N. L'analyse par microsonde

électronique de Castaing de cet échantillon, montre en effet que, la concentration superficielle en oxygène et en carbone est inférieure à 2 at%.

En augmentant la température jusqu'à 610°C, on remarque sur la **Figure 9b**, que nous obtenons également une couche de ε-Ti_2N et que le dédoublement des pics de α-Ti apparaît dès 4h de traitement.

Pour une température de 700°C (**Figure 9c**), nous sommes en présence de deux phases ε-Ti_2N et δ-TiN dès les premières heures du traitement. On remarque comme pour les deux températures précédentes un dédoublement des pics de α-Ti. En augmentant le temps de traitement, l'intensité de la raie ε-Ti_2N augmente. La phase ε-Ti_2N semble toujours présente sur les clichés de diffraction des rayons X avec la phase α-Ti ou la phase δ-TiN.

C - 2 - 2 Influence de la tension de polarisation du substrat sur le traitement de nitruration

Le cliché de diffraction des rayons X réalisé sur les échantillons est reporté sur la **Figure 10**, on peut remarquer alors que la polarisation des substrats joue un rôle non négligeable lors sur la formation de la phase ε-Ti_2N.

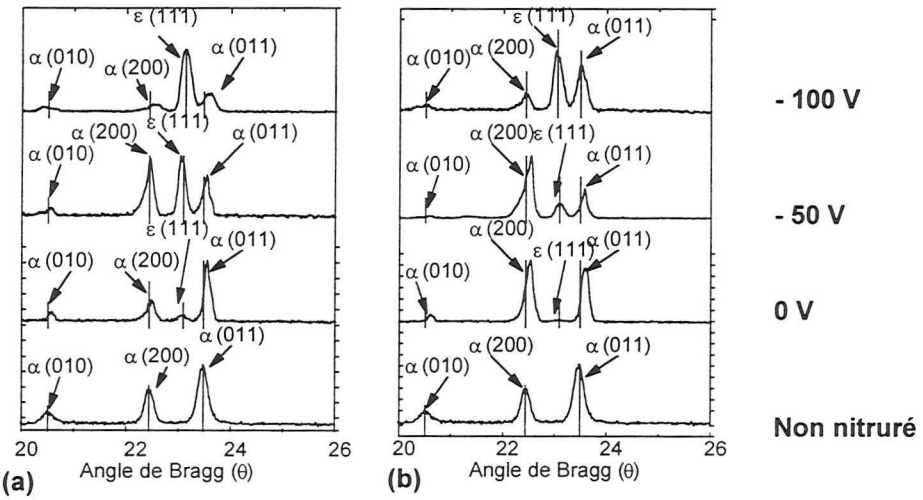


Figure 10 : Cliché de diffraction des rayons X (λ Kα Co = 0.17889 nm, 4°) Les échantillons sont nitrurés dans un mélange Ar-55%N_2 pendant 15h, 160 A sur chaque anode à 530°C (a), à 580°C (b).

C - 3 Conclusion

L'étude montre qu'il est possible de former une couche de TiN au dessus de 600°C, une couche de Ti_2N au dessus de 550°C. En dessous de ces températures, l'azote n'est présent que sous la forme de solution solide.

IV NITRURATION DE L'ALLIAGE Ti-6Al-4V

L'alliage Ti-6Al-4V est un alliage de titane contenant 6%pd. d'aluminium et 4%pd. de vanadium. Il fait parti des alliages α + β ⇔ β et possède donc des caractéristiques comprises entre les alliages α et les alliages β. La température de transformation α + β ⇔ β est de 980 ± 20°C. Cependant, les éléments d'alliage ont

une influence sur la température de cette transformation. L'aluminium est un élément alphagène, il augmente les caractéristiques mécaniques à froid et à chaud du Ta6V, il est présent en solution solide de substitution et il élève la température de transformation α + β.
Le vanadium est un élément bétagène également en solution solide de substitution.

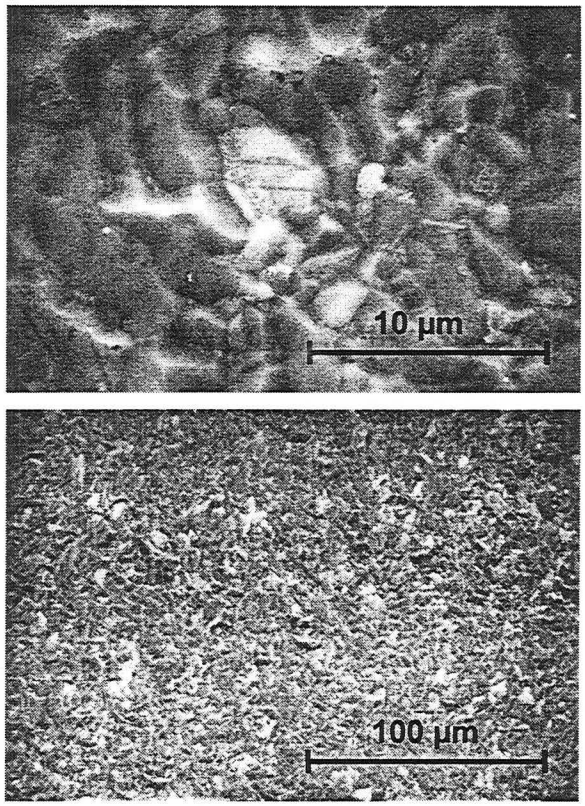


Figure 11 : Analyse par microscopie à balayage de la face supérieure d'un échantillon en alliage Ti-6Al-4V nitruré pendant 18h à 550°C (voir tableau 1 pour les paramètres de traitement).

On peut observer sur la **Figure 11** que la surface est partiellement nitrurée. Une très importante rugosité de surface apparaît.

IV CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Il est donc envisageable de nitrurer des pièces en titane ou en alliage de titane à l'aide d'un procédé de nitruration assisté d'un plasma d'arc transféré à basse pression sans polarisation des substrats.
En dessous de 530°C, il n'a pas été possible de former TiN ou Ti_2N.
A basse température, l'évolution de la concentration superficielle en azote (N_s) avec le temps de traitement est décrite par une diffusion en régime transitoire. La valeur d'équilibre (N_s) n'est pas atteinte pour des temps de traitement inférieurs à 15h aux températures considérées.
En diminuant la température de traitement de nitruration, la concentration superficielle en azote (N_s), diminue même lorsqu'on ne modifie pas les caractéristiques du plasma. Il est probable que des phénomènes à l'interface plasma-solide expliquent ce phénomène.

Références bibliographiques

[1] P.H. Morton, T. Bell, Les procédés technologiques de surface appliqués au titane, Traitement thermique 241 (1990) 45-50.

[2] R.G. Vardiman, R.A. Kant, j. Appl. Phys. 53 (1982) 690.

[3] A.M. Williams, R.A. Buchanan, Mater. Sci. Eng. 69 (1985) 237.

[4] J.P. Gauthier, D. Fleche, J. Pivot, J.A. Roger, Vacuum, 34 (1984) 1013.

[5] F. Abautret, P. Eveno, Diffusion of nitrogen in titanium (TiN_{1-x}), Rev. Phys. Appl. 25 (1990) 113.

[6] X. Qiu, A Chen, R.A. Dodd, J.R. conrad, F.J. Worzala. Dans le A. Sagues et E.I. Meletis (eds). Wear Corrosion interaction s in Liquid Media. Minerais, Metals and Materials Society Warrendale. PA. (1991) 109.

[7] Petrov, L. Hultman, U. Helmersson, J.E. Sundgreen, J.E. Greene, Microstructure modification of tin by ion bombardement during reactive sputter deposition, Thin solid Films, 169 (1989) 299.

[8] J. Musil, V. Poulek, J. Vyskocil, S. Kadlec, V. Valvoda, R. Kuzei, Jr. Et R. Cerny, Vacuum (1986) 459.

[9] S Aisenberg, R.W. Chabot, J. Vac. Sci. Technol. 10 (1973) 104.

[10] A Telama, K.Torkkell, T. Mantyla, P. Kettunen, J. Mater Sci. 22 (1987) 2893.

[11] M.R. Hilton, M. Salmeron , G.A. Somorjai, Thin solid Films 167 (1988) 131.

[12] T.Bell, H.W. Bergmann, J. Lanagan, P. H. Morton, A.M. staines, surf. Eng., 2 (1986) 133.

[13] T. Spalvin, dans T. Spalvin (ed). Ion Nitriding, American Society for Metals. OH. (1987) 1.

[14] E Rolinski, Mater. Sci. Eng. A. 108 (1989) 37.

[15] E. Metin, O.T.Inal, dans T. Spalvin (ed). Ion Nitriding, American Society for Metals. OH. (1987) 61.

[16] E. Metin, O.T.Inal, Kinetics of layer growth and multiphase diffusion ion ion-nitrided titanium, Metallurgical Transaction A 20 (1989) 1819.

[17] K.T. Rie and T.H. Lampe, Mater Sci. Eng. 69 (1985) 473.

[18] T.M. Muraleedharan, E.I. Meletis, Surface modification of pure titanium and Ti-6Al-4V by intensified plasma ion nitriding, Thin solid films, 221 (1992) 104.

[19] R. Martinella, S. Giovanardi, G. Palambarini, B.C. d'Agraives, dans la Société Française de Tribologie (eds), Eurotrib 85, Elsevier, Amsterdam, 1985, 1-4.3.

[20] K.T. Rie, Th.Lampe, St. Eisenberg, Surf. Eng., 1 (1985) 198.

[21] H. Michel, M. Gantois, Etude de la nitruration par bombardement ionique du titane et des alliages de titane, Mémoires Scientifiques Rev. Metallurg., 64 (1972) 739.

[22] E Rolinski, Isothermal and cyclic Plasma nitriding of titanium alloys, Surface Engineering, 2 (1986) 35.

[23] Edenhofer, Metall. Mater. Technol., 7 (1976) 421.

[24] M.B. Liu, D.M. Gruen, A.R. Kraus, A.H. Reis, Jr. and S.W. Peterson, High Temp. Sci. 10 (1978) 53.

[25] A. Raveh, R. Avni, A. Grill Thin Solid Films, 186 (1990) 241.

[26] M. Konuma, O. Matsumoto, J. Less-Common Met. 52 (1977) 145.

[27] B. Kulakowska-Palak, W. Zyrnicki, Spectroscopic investigations into plasma used for nitriding processes of steel and titanium, Thin Solid Films, 230 (1993) 115.

[28] M.Peters, Metall., 37 (1983).

[29] A. Matthews, D.G. Teer, Thin Solid Films, 80 (1981) 41.

[30] A. Matthews, j. Vac. Sci. Technol. A 3 (6) (1985) 2354.

[31] F. Preisser, P. Minarski, F. Hohhmann, P. Mayr, High pressure nitriding of titanium Materials, 531-534.

[32] Binary Alloy Phase Diagrams, T. B. Massalski, ed., ASM, Metal Park, OH, 1986, vol. 2 p. 1652-1656.

[33] M.A. MC Claine, C.P. Coppel, Equilibrium studies of defactory Nitrides, Part 1 Technical Report, AFML-TR, 69-299 (1965).

[34] H.E.Swanson, R.K. Fuyat, N.B.S, Circular, 539 (1953), P397.

[35] P. Ehrlich, Z. Anorg, Allgem.Chem, 259 (1949), P1.

[36] J.P. Bars, E. Etchessahar, J. Debuigne, Etude cinétique, diffusionnelle et morphologique de la nitruration du titane par l'azote à haute température : propriétés mécaniques et structurales des solutions solides Tiα-azote, Journal of the less Com. Metals, 52 (1977) 51.

[37] B.O. Holmberg, Structural studies on the titanium-nitrogen system, Acta Scandinavica, 16 (1962) 13.

[38] M.K. Hibbs, J.E. Sundgreen, B.O. Johanson and B.E. Jacobson, The microstructure of Ti-N Films containing the Ti2N phase, Thin Solid Films, 122 (1984) 115.

[39] B.E. Jacobson, R. Nimmagadda, R.F. Bunsham, Microstructure of TiN and Ti_2N Deposits prepared by actived reactive evaporation, Thin Solid Films, 128 (1985) 333.

[40] J.E. Sundgreen, Structure and properties of TiN coating, Thin Solid Films, 128 (1985) 21.

ANNEXE 5

CONTRIBUTION DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION A LA CARACTERISATION DE L'ACIER AISI 316L NITRURE

ANNEXE 5

CONTRIBUTION DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION A LA CARACTERISATION DE L'ACIER AISI 316L NITRURE

Les résultats présentés dans le **Chapitre III** font apparaître l'existence de transformations de phases distinctes à différentes profondeurs dans la couche nitrurée, caractérisées par des structures et des propriétés mécaniques distinctes. Nous avons effectué une étude microstructurale complémentaire par observation au microscope électronique en transmission d'une lame prélevée en sens transversal. Celle-ci a été réalisée suivant la procédure décrite par K. Anoun **[1]** à partir de l'échantillon 3 (**paragraphe II - 2**), à l'aide d'un microscope Philips CM 12. Les clichés de diffraction des différentes couches détectées présentés dans la description suivante, sont obtenus par diffraction en mode « aire sélectionnée » (SAD) à l'aide d'un diaphragme de 0,3 µm.

A l'extrême surface de l'échantillon nitruré, une couche d'environ 700 nm d'épaisseur est constituée de micro-grains de quelque centaines de nanomètres de diamètre laissant apparaître une structure fibreuse dont l'orientation générale semble sensiblement normale à la surface (**Figure 1a**). Le cliché de diffraction en aire sélectionnée (**Figure 1b**) met en évidence cette faible désorientation, mais également la présence de trois phases c.f.c pouvant être interprétées comme étant les phases γ_N, γ^s_N et MN **(Figure 1c)**, conformément aux observations effectuées par diffraction des rayons X (**Chapitre III, Figure III.5a**).

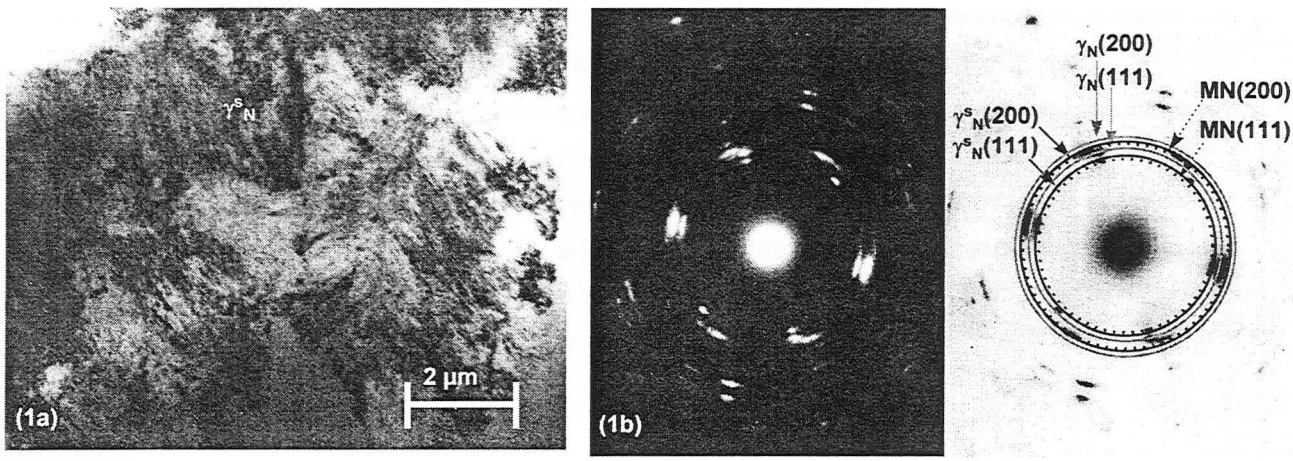


Figure 1 : Microstructure de la zone d'extrême surface de l'échantillon en acier AISI 316L nitruré selon la procédure **3** décrite **Tableau III.4**. (a) Micrographie électronique par transmission en fond clair de la structure cristalline. (b) Cliché de diffraction des électrons associé montrant la structure de la zone d'extrême surface de la couche nitrurée. (c) Indexation du cliché (b). (MET – lame mince prélevée en sens travers).

En deçà de cette zone, on distingue nettement, sous certaines orientations de la lame, un réseau de stries (**Figure 2a**) orientées selon deux directions présentant entre elles un angle d'environ 70,5°, leur

présence n'a pu être mise en évidence que dans une région s'étendant de l'interface avec la couche triphasée jusqu'à une profondeur d'environ 1,5 à 2 µm de celle-ci. Le cliché de diffraction en aire sélectionnée réalisé dans la région striée ne révèle pas de différence avec la couche non fautée, correspondant à un cliché de monocristal de la solution solide γ^s_N (**Figure 2b**). Le grain sur lequel il a été réalisé a un diamètre de plusieurs micromètres.

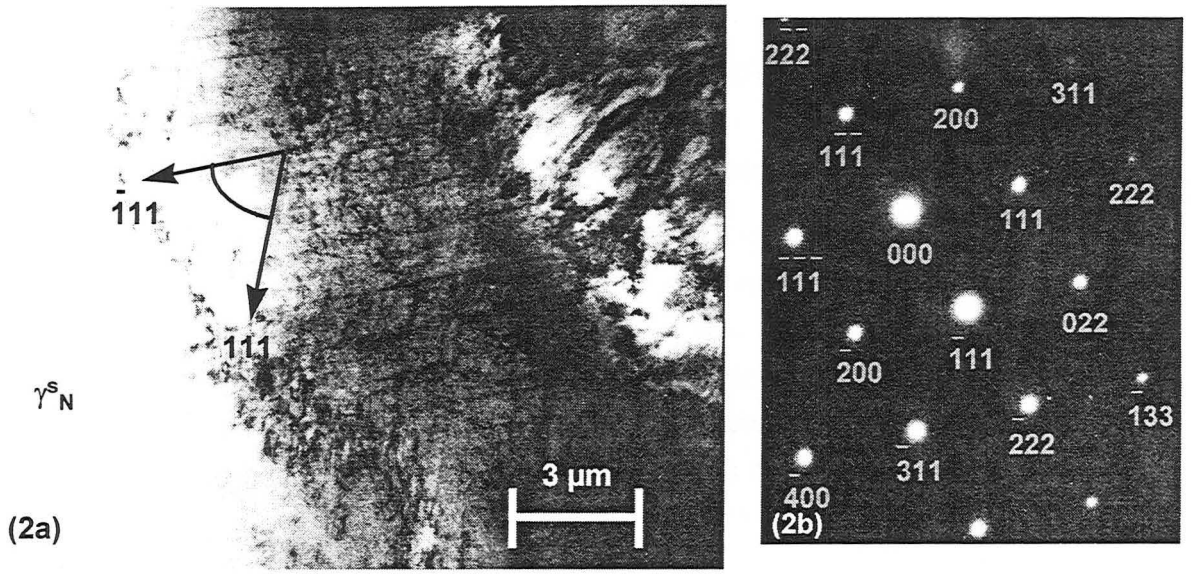


Figure 2 : Microstructure de la zone plastifiée d'un échantillon en acier AISI 316L nitruré selon la procédure **3** décrite **Tableau III.4**. (a) Micrographie électronique par transmission en fond clair de la structure cristalline. (b) Cliché de diffraction des électrons, sur une coupe $[02\bar{2}]$, associé montrant la structure de la zone plastifiée de la couche nitrurée. (MET – lame mince prélevée en sens travers).

Il n'a pas été possible d'obtenir une vue globale de l'ensemble de la couche nitrurée; cependant, les différentes zones observées ne semblent pas présenter de microstructure ni de défaut méritant une attention particulière, jusqu'à la zone interfaciale, laissant apparaître un fin liséré d'environ 40 nm d'épaisseur (**Figure 3a**). Le cliché de diffraction en aire sélectionnée (**Figure 3b**), de même que l'image en fond noir réalisée à partir du premier anneau intense (**Figure 3c**), mettent en évidence l'extrême finesse de la microstructure de l'ensemble de cette zone, constituée d'une phase unique cubique centrée dont le paramètre de maille est d'environ 0,29 nm. La fine microstructure de cette phase que l'on pourrait interpréter comme de la ferrite, nous incite à penser qu'il s'agirait en fait de martensite, dont la formation sous l'effet de contraintes est communément admise dans ce type d'aciers austénitiques **[2]**.

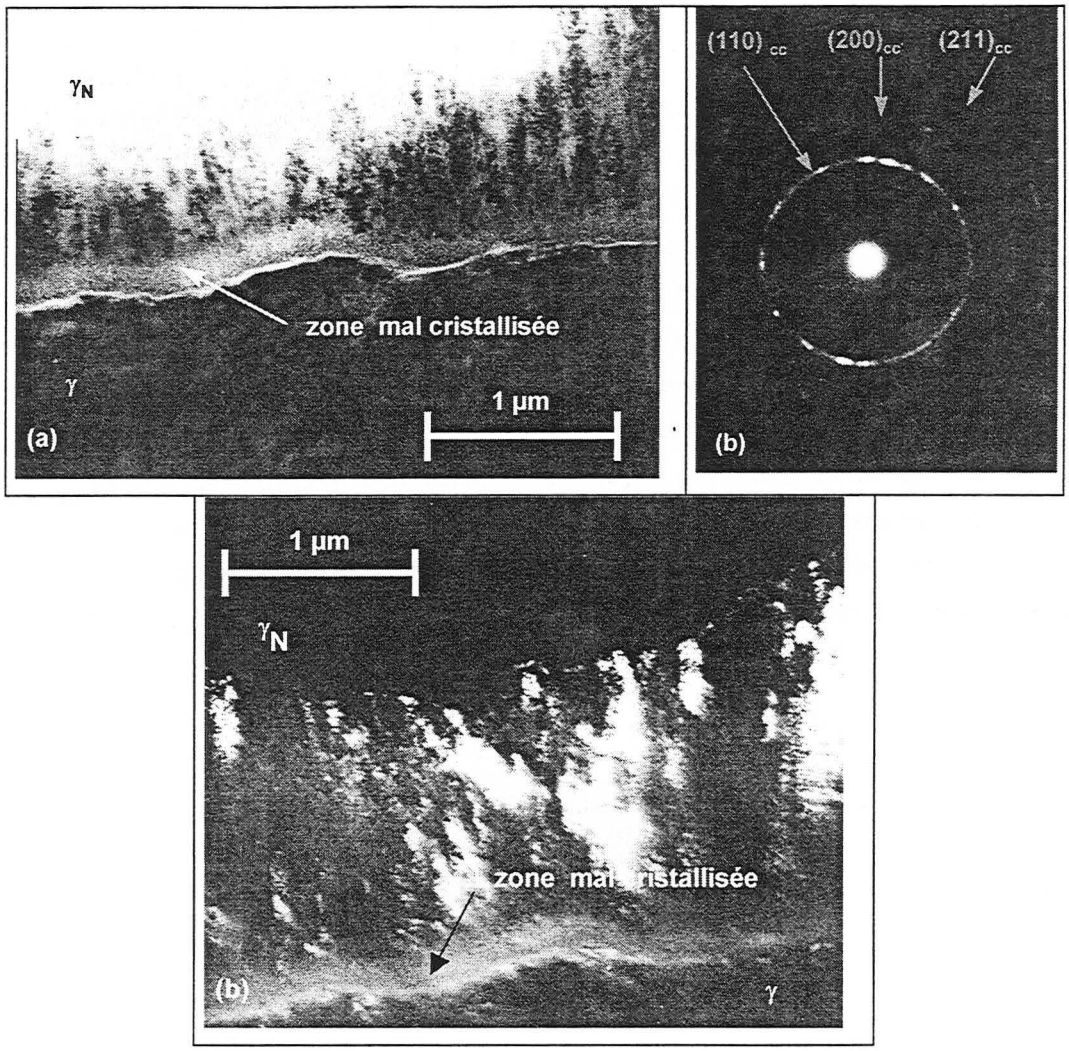


Figure 3 : Microstructure de l'interface séparant le substrat de la couche nitrurée d'un échantillon en acier AISI 316L nitruré selon la procédure **3** décrite **Tableau III.4**. (a) Micrographie électronique par transmission en fond clair, (b) Cliché de diffraction des électrons associé montrant la structure cubique centrée et la fine cristallisation de la zone interfaciale couche-substrat, (c) Micrographie électronique par transmission en fond noir. (MET – lame mince prélevée en sens travers).

Bien que très largement incomplètes, ces observations microstructurales amènent certains commentaires pouvant éclairer l'origine des différentes zones observées, et dégager quelques traits des mécanismes de leur formation. Il est évident que l'effet des contraintes, qui trouvent leur origine dans l'occupation, puis la sursaturation par l'azote des sites octaédriques de la structure c.f.c de la matrice, initialement austénitique, est prépondérant. Nous avons souligné leur rôle dans le cas de la zone interfaciale, quant à la formation d'une martensite cubique centrée révélant qu'elle contiendrait peu ou pas d'azote. Lorsque l'on se rapproche de la surface, la transformation martensitique semble « inhibée » par l'augmentation de la teneur en azote, et la couche γ^s_N est constituée de grains dont la taille est identique à celle qu'ils avaient avant le passage du « front » de transformation martensitique. L'existence du réseau de stries dans la région proche de la surface, indique que le taux de sursaturation atteint pourrait être tel que les contraintes engendrées conduiraient à la déformation plastique du grain γ^s_N. Ces stries seraient alors le reflet d'une forte densité de dislocations se propageant le long des plans {1 1 1} γ^s_N (elles

correspondraient à la trace des plans de glissement), conformément à la mesure de leur écartement angulaire. L'une des implications de ce phénomène, si l'on considère que les déformations occasionnées par l'insertion d'une même quantité d'azote sont identiques pour chaque grain quelque soit son orientation cristallographique, est qu'en revanche, la déformation plastique affectera de façon différente chaque grain selon son orientation. Le relief observé par profilométrie tridimensionnelle, (**Chapitre III paragraphe II - 2**), attribuable à une pulvérisation parasite inhérente au procédé, pourrait alors également être le fruit d'une déformation plastique suivant le schéma présenté en **Figure 4**. Bien qu'aucune étude statistique n'ait pu être menée, il semble que la topographie des échantillons varie peu avec la polarisation des pièces en cours de traitement, dès lors qu'elle ne descend pas en deçà de - 20 V ce qui conforte le schéma proposé. Notons, pour finir cette description, que la présence de lignes d'intensité diffuse observées sur certaines coupes réalisées par µµ-diffraction dans la zone d'extrême surface, suggère la présence de défauts plans (fautes d'empilement, micro-macles ...) qui n'ont malheureusement pas pu être clairement identifiés, mais dont le rôle attendu, tant sur les mécanismes de croissance de la couche triphasée, que sur la résistance au transfert de l'azote issu de la décharge, mériterait une étude approfondie.

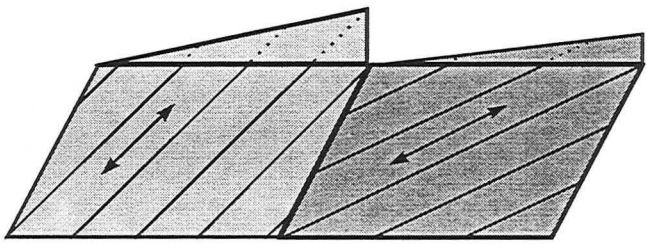


Figure 4 : Schéma représentant la déformation plastique de deux grains adjacents, présentant deux orientations cristallographiques différentes; sous l'effet d'une sursaturation en azote des sites interstitiels de l'austénite.

Références bibliographiques

[1] K. Anoun, Contribution à l'étude de la microstructure et des mécanismes d'endommagement en rayure de revêtements de nitrures de titane ε et δ élaborés par pulvérisation cathodique réactive sur des substrats en acier Z85 WDCV., Diplôme de Thèse I.N.P.L., 1989.

[2] M. Colombié, Aciers inoxydables, Techniques de l'Ingénieur, M320.

ANNEXE 6

LES PUBLICATIONS

1 Ce document est paru dans les proceedings du congrès TATF Colmar 1996 (F). Il a été présenté sous forme de Poster. 213

2 Ce document est publié dans Surface and Coatings Technology sous la référence SCT 2952. Il a été présenté par oral lors de la conférence ICTCMF 1996 à San Diego (U.S.A.)c..... 214

3 Ce document est publié dans Surface and Coatings Technology sous la référence SCT 3592. Il a été présenté sous forme de poster lors de la conférence PSE 1996 à Garmisch Partenkirchen (D)..... 215

4 Ce document est soumis à reféries dans Surface and Coatings Technology. Il a été présenté par orale lors de la conférence ICTCMF 1996 à San Diego (U.S.A.) 216

5 Ce document est publié dans Vacuum sous le référence VAC 964 217

6 Ce document est paru dans les proceedings du congrès CIP Le Mans 1997 (F) Il a été présenté oralement..... 218

7 Ce document est paru dans les proceedings du congrès ATTT Lyon 1997 (F). Il a été présenté oralement..... 218

ANNEXE 6

LES PUBLICATIONS

1°) Ce document est paru dans les proceedings du congrès TATF Colmar 1996 (F). Il a été présenté sous forme de Poster.

NEW TRENDS ON NITRIDING IN ARC DISCHARGES STUDIED BY OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY

N. Renevier * and **, T.Czerwiec **, H. Michel **, P. Collignon ***

* Balzers S.A., ZA, Rue J. Monnet, 68390 Sausheim, France.
Tél. (33) 89.61.52.61, Fax : (33) 89.53.47.64

** Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (URA CRNS 1402), Ecole des Mines , Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex, France.Tél : (33) 83.58.42.35, Fax : (33) 83.53.47.64

*** Balzers S.A., Parc d'Activités de l'Esplanade, 77462 S^{t} Thibault des Vignes, France.
Tél. (33) 64.30.69.00, Fax : (33) 64.30.51.39

Abstract

Recent developments in thermochemical treatment at low pressure triode thermoionic arc discharge have shown different advantages. The main one consists in the substrate current density which can be checked by the electron source parameters : the substrate voltage and the working pressure can be fixed independently.

This fact involves a better control of the grade and the energy of the reactive species which react on the substrates, it leads to an elevation of the nitriding rate by example. The reactive species has been detected, in particular, the nitrogen molecular dissociation is studied in thermoionic triode arc discharge low pressure of Nitrogen-Argon-hydrogen mixtures. Optical emission spectroscopy is used to determine the relative proportions of atomic and molecular nitrogen. A process stable can be defined.

These observations have ventured to test thermoionic arc discharge for nitriding treatment with the substrate in the floating potential configuration.

2°) Ce document est publié dans Surface and Coatings Technology.sous la référence SCT 2952 dans le volume 86/1- 3 (1996) pp. 285-291. Il a été présenté par oral lors de la conférence ICTCMF 1996 à San Diego (U.S.A.)

NEW TRENDS ON NITRIDING IN LOW PRESSURE ARC DISCHARGES STUDIED BY OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY

N. Renevier [a,b], P. Collignon [c], H. Michel [b], T. Czerwiec [b]

[a] *Balzers S. A. , Z. A. , Rue J. Monnet, 68390 Sausheim, France.*

[b] *Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (URA CNRS 1402), Ecole des Mines, Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex, France.*

[c] *Balzers S. A. , Parc d'activités de l'Esplanade, 77462 S^{t} Thibault des Vignes, France.*

Abstract

The purpose of this work is to present the first results obtained by Optical Emission Spectroscopy (OES) in a high current, low voltage and low pressure arc discharge used for steel nitriding. The apparatus is mainly constituted of an ionisation chamber mounted on the top of the nitriding reactor itself. In this process, workpieces are nitrided at floating potential in Ar-N_2 gas mixtures. OES measurements are done in pure argon for different arc currents and different gas pressures in the reactor. This plasma diagnostic technique has been used to characterise the different excitation processes of both neutral and ionic argon species. In the case of Ar-N_2 gas mixtures a strong quenching effect of nitrogen on the electron energy distribution function is observed. OES measurements obtained for various nitrogen percentages in Ar-N_2 gas mixture are compared to the results obtained by metallurgical analysis of nitrided Armco iron substrates in the same conditions.

3°) Ce document est publié dans Surface and Coatings Technology sous la référence SCT 3592 Volume 95/1-3 (1996). Il a été présenté sous forme de poster lors de la conférence PSE 1996 à Garmisch Partenkirchen (D).

DIAGNOSTIC OF ARC DISCHARGES FOR PLASMA NITRIDING BY OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY

N. Renevier [a,b], P. Collignon [c], H. Michel [b], T. Czerwiec [b]

[a] *Balzers S. A. , Z. A. , Rue J. Monnet, 68390 Sausheim, France.*

[b] *Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (URA CNRS 1402), Ecole des Mines, Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex, France.*

[c] *Balzers S. A. , Parc d'activités de l'Esplanade, 77462 S^{t} Thibault des Vignes, France.*

Abstract

A new arc current (100-300 A), low voltage (25-45 V) and a low pressure (0.4-1 Pa) arc discharge plasma used for steel nitriding is presented and characterised by Optical Emission Spectroscopy (OES). In this process, the nitriding rate is high even if the workpieces are nitrided at floating potential without hydrogen in Ar-N_2 gas mixtures. With H_2, there is no appreciable gain in nitrogen content or in growth rate of the diffusion layer. In this paper, OES diagnostic technique has been used to characterise the different excitation processes of both neutral and ionic argon species in Ar-N_2 , Ar-H_2 , Ar-N_2-H_2 gas mixtures. The reactivity of this process is evaluated by using AISI 316L austenitic stainless steel substrates nitrided for different treatment times at 690 K.

4°) Ce document est soumis à reféries dans Surface and Coatings Technology. Il a été présenté par orale lors de la conférence ICTCMF 1996 à San Diego (U.S.A.)

LOW TEMPERATURE NITRIDING OF AISI 316L STAINLESS STEEL AND TITANIUM IN A LOW PRESSURE ARC DISCHARGE

N. Renevier [a,b], P. Collignon [c], H. Michel [b], T. Czerwiec [b]

[a] *Balzers S. A. , Z. A. , Rue J. Monnet, 68390 Sausheim, France.*

[b] *Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (URA CNRS 1402), Ecole des Mines, Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex, France.*

[c] *Balzers S. A. , Parc d'activités de l'Esplanade, 77462 S^{t} Thibault des Vignes, France.*

Abstract

AISI 316L stainless steel (SS) and titanium nitriding is studied in a low pressure arc assisted nitriding process where the substrate temperature and the plasma parameters are uncoupled. Lower nitriding temperature limits have been explored for constant plasma parameters in Ar-N_2 gas mixtures and substrates at floating potential. Nitrogen superficial concentration, layers thicknesses and X-ray diffraction analysis have been performed on SS specimens nitrided at two temperatures (580 K and 680 K) for different times and titanium nitriding has been studied in the temperature range 750-1025 K. At low temperature, the nitriding performances are limited by a plasma-surface phenomenon that probably involves nitrogen atoms recombination.

5°) Ce document est publié dans Vacuum sous le référence VAC 964

CORRELATION BETWEEN PROCESSING PARAMETERS AND MECHANICAL PROPERTIES AS A FUNCTION OF SUBSTRATE POLARISATION AND DEPTH IN A NITRIDED 316L STAINLESS STEEL USING NANOINDENTATION AND SCANNING FORCE MICROSCOPY

N. X. Randall[a], N. Renevier[b,c], H. Michel[c] and P. Collignon[d]

[a] CSEM Instruments, Jacquet-Droz 1, CH-2007 Neuchâtel, Switzerland

[b] Balzers S. A., Z. A., Rue J. Monnet, 68390 Sausheim, France

[c] Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (URA CNRS 1402), Ecole des Mines, Parc de Saurupt, 54042 Nancy, France

[d] Balzers S. A., Parc d'activités de l'Esplanade, 77462 St. Thibault des Vignes, France

Abstract

The effects of substrate polarisation in a nitrided 316L stainless steel have been investigated in an attempt to accurately correlate processing parameters with surface mechanical properties. Nanoindentation allows the Vickers hardness to be measured at precise depths, meaning that the variation in properties with nitriding depth can be evaluated and correlated with the process parameters. By combining such measurements with surface imaging techniques (scanning force microscopy and scanning electron microscopy) and electron probe micro-analysis, it is possible to explain both the mechanical property and microstructural variations of such layers, having been produced in a low pressure arc plasma discharge at 680K with a mixed Ar-N_2 gas.

In this study the nanoindentation technique is presented as a new and valid method for the characterisation of nitrided layers, shown by hardness measurements on four nitrided layers produced with different substrate polarisation potentials. The net advantages of such an approach over conventional methods (e. g. microhardness testing) and the possibility of detecting microstructural phases previously not well detected by X-ray diffraction, make nanoindentation an attractive tool for a more complete understanding of the nitriding process.

6°) Cocument est paru dans les proceedings du congrès CIP Le Mans 1997 (F) aux pages 117-120. Il a été présenté oralement.

LOW TEMPERATURE NITRIDING OF ALUMINIUM IN A LOW PRESSURE ARC DISCHARGE

N. Renevier [a,b], T. Czerwiec [b], P. Collignon [c], H. Michel [b]

[a] Balzers S. A. , Z. A. , Rue J. Monnet, 68390 Sausheim, France.
[b] Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (URA CNRS 1402), Ecole des Mines, Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex, France.
[c] Balzers S. A. , Parc d'activités de l'Esplanade, 77462 S[t] Thibault des Vignes, France.

The purpose of this paper is to present results on aluminium nitriding carried out in a high current, low voltage and low pressure thermionic arc process. In this process, the nitriding rate of ferrous materials is high even if the workpieces are nitrided at floating potential in Ar-N_2 gas mixtures. For aluminium nitriding, an additional biasing of the substrate is necessary to perform a previous ion cleaning step and to bias the substrates during the nitriding treatment.

7°) Ce document est paru dans les proceedings du congrès ATTT Lyon 1997 (F) aux pages 91-98. Il a été présenté oralement.

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION OPTIQUE D'UN PROCEDE DE NITRURATION BASSE PRESSION ASSISTEE D'UN PLASMA DE DECHARGE D'ARC

N. Renevier (1,2), T. Czerwiec (2), H. Michel (2), P. Collignon (3)

Cet article est librement adapté de deux publications présentées lors de deux conférences : ICMCTF 96 (San Diego, USA) et PSE'96 (Garmisch-Partenkirchen, G).

Résumé

Un nouveau procédé de nitruration basé sur les propriétés des décharges d'arc à fort courant (100-300A), basse tension (25-45V) et basse pression (0,1-1Pa), est présenté et caractérisé par spectroscopie d'Emission Optique (SEO). Dans ce procédé, des échantillons métalliques peuvent être nitrurés au potentiel flottant. La SEO a été utilisée pour caractériser les processus d'excitation de l'argon neutre et ionisé Ar^+ dans des mélanges gazeux Ar-N_2 et Ar-N_2-H_2. Le diagnostic obtenu par SEO pour différents paramètres de la décharge est comparé aux résultats obtenus par l'analyse métallurgique d'échantillons en fer armco nitrurés dans les mêmes conditions. Le rôle de l'hydrogène sur la réactivité du plasma est également abordée.

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 RICARD André, Directeur de Recherches, Université Paul Sabatier Toulouse,

Monsieur STALS L., Professeur, Université de Limburgs/Diepenbek (Belgique).

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

Mademoiselle RENEVIER Nathalie

NANCY BRABOI
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAY
BOITE POSTALE
F - 5 4 5 0
VANDŒUVRE CEDE

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

"Etude d'un réacteur de nitruration à basse pression assitée par un plasma de décharge d'arc. Application au traitement de surface des aciers, de l'aluminium et du titane".

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"SCIENCES & INGÉNIÈRIE DES MATÉRIAUX"**

Fait à Vandoeuvre le, **5 Janvier 1998**

Le Président de l'I.N.P.L.,

J. HARDY

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE NANCY

TEL. 33/83.59.59.5
FAX. 33/83.59.59.5

Résumé

Les développements technologiques récents dans le domaine des décharges dites « intensifiées » ont permis de diminuer les pressions utilisées en nitruration assistée par des décharges diodes. L'objet de cette étude est de caractériser un nouveau procédé de nitruration assistée par un arc transféré. Celui-ci est basé sur une décharge d'arc à filament thermoémissif générée dans une chambre d'ionisation placée au dessus du réacteur de nitruration. Des anodes segmentées distribuées dans le réacteur permettent de créer un plasma basse tension (20-40 V) à fort courant (100-300A) dans des mélanges gazeux Ar-N_2 et Ar-N_2-H_2. Un diagnostic du plasma mené par spectroscopie d'émission optique, a permis de déterminer les mécanismes d'excitation. En particulier, des résultats concernant la chimie en phase gazeuse des ions Ar^+ et N_2^+ ont été mis en évidence. Une partie de cette étude est consacrée à l'analyse du plasma d'argon issu de la chambre d'ionisation, une seconde partie est consacrée à l'étude de la décharge d'arc dans différents mélanges gazeux (Ar-H_2, Ar-N_2, Ar-N_2-H_2 et Ar-N_2-CH_4). Ces résultats sont confrontés à ceux de l'analyse métallurgique d'échantillons en fer armco nitrurés au potentiel flottant et une corrélation entre l'intensité lumineuse des espèces excitées et la réactivité du fer a pu être mis en évidence.

L'élaboration de couches nitrurées sur des substrats en acier AISI 316L, en aluminium et en titane a été abordée pour évaluer les potentialités du procédé. La nitruration de pièces en 316L pour différents temps de traitements à deux températures (310 et 410°C) et de pièces en titane □ (480°C-750°C) a permis de déterminer les cinétiques de croissance et les structures des couches de diffusion. La concentration superficielle en azote diminue avec la température même lorsque les caractéristiques du plasma ne sont pas modifiées ; ceci est probablement dû à la recombinaison de l'azote à l'interface plasma-solide. L'influence de la polarisation des pièces en 316L et en aluminium a été étudiée afin de corréler les paramètres du procédé aux propriétés de surfaces ; en particulier, un compromis entre un décapage ionique efficace et une polarisation des pièces permet la formation d'une couche continue de nitrure d'aluminium sur l'aluminium.

Abstract

Recent developments in enhanced or intensified plasma assisted nitriding have led to decrease the pressure commonly used in diode discharge nitriding. In this study, a new arc assisted nitriding process is characterised. It is based on a high current low voltage thermoionic arc discharge generated in a chamber set on the top of the nitriding reactor. Segmented anodes distributed in the reactor are used to create a low voltage (20-40 V), high current (100-300 A) and uniform low pressure (0.3-1 Pa) plasma in Ar-N_2 and Ar-N_2-H_2 gas mixtures. Nitriding of the materials is thus obtained at floating potential. Optical Emission Spectroscopy (OES) diagnostic is used to probe the different excitation processes of the reactive species in the plasma chemical reactions involving Ar^+ and N_2^+ ions are also high lighted. In the first part of this work, the thermionic arc process is analysed with argon only and in the second part, the effect of nitrogen, hydrogen or methane admission is studied by OES. The nitriding process is characterised by comparing OES results to those obtained by metallurgical analysis of steel substrates nitrided in the same conditions. By this way, some correlations have been found between excited species lines and the reactivity on the substrates.

AISI 316L stainless steel (SS), titanium and aluminium nitriding are studied to determine the potentiality of this process. Lower nitriding temperature limits have been explored for constant plasma parameters in Ar-N_2 gas mixtures. Nitrogen superficial concentration, layers thicknesses and X-ray diffraction analysis have been performed on SS specimens nitrided at two temperatures (580 K and 680 K) for different times and titanium nitriding has been studied in the temperature range 750-1025 K. A temperature dependent phenomenon occurring at the plasma-solid interface has been proposed to explain the nitriding performances failing as the temperature is lowered. The effects of substrate biasing on SS and aluminium nitriding have been investigated in an attempt to accurately correlate processing parameters with surface properties. In particular, a convenient ion sputtering and a suitable substrate bias during nitriding allows the formation of a compact and continuous aluminium nitride layer on pure aluminium.

Mots clés Nitruration, Spectroscopie d'Emission Optique, Décharge d'arc assistée par une source thermoionique, Titane, Aluminium, AISI 316L.