

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université du 20 Août 1955 Skikda

Faculté de Technologie

Département de Génie Mécanique



N° d'ordre : D 012123002D

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT en SCIENCES

Spécialité : Génie Mécanique

Option : Mécanique des Matériaux et des Surfaces

Par :

M. INNAL FAHIMA

Elaboration et Caractérisation de Revêtements sur L'acier inoxydable AISI 420

Soutenue le :

Devant le Jury composé par :

<i>BOUZAOUIT Azzeddine</i>	<i>Professeur</i>	<i>Président</i>	<i>Université 20 août 1955-Skikda</i>
<i>AOUICI Samia</i>	<i>MCA</i>	<i>Rapporteur</i>	<i>Université 20 août 1955-Skikda</i>
<i>CHORFA Abdellah</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>Université Sétif</i>
<i>AOUICI Hamdi</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>L'école Nationale Préparatoire Rouiba Alger</i>
<i>FRIHI Djamel</i>	<i>MCA</i>	<i>Examineur</i>	<i>Université 8Mai 1945 Guelma</i>
<i>BEDJAOUI Azzeddine</i>	<i>MCA</i>	<i>Examineur</i>	<i>Université 20 août 1955-Skikda</i>

Dédicace

A mes très chers parents à qui je dois tout.

A mes fleurs Ouissal et Miral

A mon mari

A mes frères

A mes chères sœurs

*A mes tantes, mes oncles, et toute ma
famille.*

A tout mes amis (es) que j'ai connu.

A mes camarades.

FAHIMA INNAL

REMERCIEMENTS

*Je remercie le Bon Dieu de m'avoir donné le courage, la force, la volonté et surtout la patience qui m'a permis d'accomplir ce travail. J'adresse mes plus sincères remerciements à Madame **AOUICI SAMIA** maitre conférence A à l'université 20 août 1955 Skikda, de m'avoir encadré et encouragé durant cette période. Je remercie Monsieur **BOUZAOUIT AZEDDINE**, de l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette Thèse de doctorat. Je tiens à remercier Monsieur **FRIHI DJAMEL**, Monsieur **AOUICI HAMDI**, Monsieur **CHORFA ABDELLAH** et Monsieur **BEDJAOUI AZZEDDINE** pour avoir accepté de participer au jury de cette Thèse de doctorat. Je tiens également à remercier tous les autres enseignants, collègues, personnel du département de génie mécanique pour leurs compétences, leur disponibilité et leur gentillesse pendant toutes ces années. Enfin, je remercie toute personne de près ou de loin qui m'a appuyé et encouragé à effectuer ce travail*

LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre du tableau	Page
Chapitre I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE		
Tableau I. 1	l'influence des éléments chimiques sur la corrosion	8
Chapitre II : REVETEMENTS EN COUCHES MINCES		
Tableau II. 1	Variétés allotropiques du titane	54
Tableau II. 2	Propriétés physiques du titane alpha poly-cristallin à 25°C	54
Tableau II. 3	Propriétés des couches WTi avec 10% poids de Ti	57
Chapitre III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES		
Tableau III. 1	Composition chimique du matériau d'étude	62
Tableau III. 2	Paramètres d'élaboration des dépôts réalisés par pulvérisation cathodique magnétron	71
Tableau III. 3	Paramètres de travail	81
Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS		
Tableau IV. 1	Conditions opératoires des dépôts de TiW obtenus par pulvérisation cathodique magnétron DC	91
Tableau IV. 2	Variation de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt	92
Tableau IV. 3	Valeurs mécaniques mesurées	97
Tableau IV. 4	Propriétés mécaniques et tribologiques mesurées	100
Tableau IV. 5	Propriétés mécaniques et tribologiques mesurées	105
Tableau IV. 6	Propriétés mécaniques et tribologiques mesurées de l'acier revêtu à 700 nm de TiW sous différents charges	109
Tableau IV. 7	Paramètres électrochimiques issus de la technique de SIE de la corrosion de l'acier dans 32g/l NaCL pendant 1h	113
Tableau IV.8	Paramètres électrochimiques issus de la technique de SIE de la corrosion de la couche TiW dans 32 g/l NaCL pendant 1h à différents épaisseurs	115

LISTE DES FIGURES

N°	Titre de la figure	Page
Chapitre I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE		
Figure I. 1	Principe de la couche protectrice	5
Figure I. 2	Transformation allotropiques du fer pur et leurs structures	5
Figure I. 3	Effet des éléments chimiques sur le comportement des aciers inoxydables martensitiques	7
Figure I. 4	Représentation schématique du film passif des aciers inoxydables	7
Figure I. 5	Phénomène de la corrosion - érosion	10
Figure I. 6	Vue schématique en coupe des variations d'état physico-chimique d'une surface métallique	11
Figure I. 7	Illustration de la loi d'Amontons-Coulomb	12
Figure I. 8	Débit de troisième corps dans un contact	13
Figure I. 9	Phénomène élémentaire de l'usure abrasive à deux et trois corps	14
Figure I. 10	Etat de surface après une usure abrasive	15
Figure I. 11	Phénomènes élémentaires de l'usure adhésive	15
Figure I. 12	Etat de surface après une usure adhésive	16
Figure I. 13	Etat de surface après une usure corrosive	16
Chapitre II : REVETEMENTS EN COUCHES MINCES		
Figure II. 1	Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces	24
Figure II. 2	Cahier des charges d'un revêtement	25
Figure II. 3	Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts de couches minces	27
Figure II. 4	Principe du dépôt de films minces par PECVD	30
Figure II. 5	Principe du dépôt de films minces par MOCVD	31
Figure II. 6	Techniques de dépôt par la voie sol-gel a) spin-coating, b) dip-coating	32
Figure II. 7	Principe de la technique du spray pyrolyse	34
Figure II. 8	Bâti de dépôt par évaporation thermique	36
Figure II. 9	Principe du fonctionnement d'une source d'évaporation par	

Liste Des Figures

	bombardement d'électrons	36
Figure II. 10	Principe de l'évaporation par faisceau d'électrons	37
Figure II. 11	Principe de l'ablation laser	38
Figure II. 12	Principe de la pulvérisation cathodique	39
Figure II. 13	Magnétron traditionnel plan circulaire	40
Figure II. 14	Principe d'un réacteur de pulvérisation cathodique magnétron	42
Figure II. 15	Modèle structural proposé par Thornton	44
Figure II. 16	Croissance des couches suivant le modèle de Rickerby et Hones	45
Figure II. 17	Modèle de zone de structure de Mahieu	46
Figure II. 18	Diffractogramme de films de titane déposés sur silicium pour différentes températures de substrat(a) et coefficient de texture de ces mêmes échantillons (b)	56
CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES		
Figure III. 1	Schéma d'un magnétron planaire	60
Figure III. 2	Echantillons utilisés verre (a) et silicium (b) utilisé	61
Figure III. 3	Echantillons en acier inoxydable AISI 420	62
Figure III. 4	Polisseuse semi-automatique	62
Figure III. 5	Bain ultrason utilisé	63
Figure III. 6	Principe d'un nettoyage ionique	64
Figure III. 7	Schéma du dispositif pulvérisation cathodique	65
Figure III. 8	Dispositif de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron DC	65
Figure III. 9	Principe de fonctionnement d'une pompe à palettes (a) et pompe à diffusion d'huile (b)	66
Figure III. 10	Photographie de la Chambre de dépôt (a) plasma amorcé, (b) chambre ouverte	67
Figure III. 11	Principe de la diffraction des rayons X	72
Figure III. 12	Photographie du diffractomètre de rayon X utilisé au niveau du laboratoire (CDTA)	73
Figure III. 13	Dispositif micro-Raman confocal LabRam H-Revolution de Horiba Jobin Yvon utilisé au niveau du laboratoire (CDTA)	74
Figure III. 14	Microscope électronique à balayage de marque Jeol JSM-6360LV utilisé au niveau du laboratoire (CDTA)	76

Liste Des Figures

Figure III. 15	Courbe charge/décharge après test de la nanoindentation	77
Figure III. 16	Principe de l'essai de nano-indentation (a), illustration de la pénétration de l'indenteur Vickers illustré en (b), courbe obtenue avec logiciel(d), allure typique de la courbe charge décharge (c)	78
Figure III. 17	Dispositif de nano indentation utilisé au niveau du laboratoire (CDTA)	79
Figure III. 18	Tribomètre CSM de configuration bille-disque à rotation continue	80
Figure III.19	Principe du tribomètre (a) rotatif et (b) alternatif	80
Figure III. 20	Microbalance de précision (KERN)	82
Figure III. 21	Représentation schématique du principe de l'interférométrie	82
Figure III. 22	Profilomètre optique (a) et Franges d'interférences (b)	83
Figure III. 23	Montage utilisé pour la réalisation des essais électrochimiques	84
Figure III. 24	Linéarisation d'un système électrochimique soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement	85
Figure III. 25	Schéma d'une fonction de transfert	86
Figure III. 26	Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion)	88
Figure III. 27	Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion)	89
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS		
Figure IV. 1	Evolution de l'épaisseur de la couche TiW en fonction du temps de dépôt	92
Figure IV. 2	Diagrammes de diffraction des rayons X des couches de TiW	93
Figure IV. 3	Spectres Raman des films TiW en fonction de l'épaisseur	94
Figure IV. 4	Image par EDAX pour l'acier nu (a) et pour la couche TiW (b)	95
Figure IV. 5	Image de l'acier inoxydable nu (a) et l'acier revêtu (b)	95
Figure IV. 6	Images MEB de la couche de TiW déposée par PVD magnétron sur l'acier à différentes épaisseurs A) Épaisseur 200 nm, B) épaisseur 450 nm, c) épaisseur 700 nm, d) coupe transversale	96
Figure IV.7	Courbes de charge et de décharge obtenues pour un film TiW pour trois épaisseurs	97
Figure IV. 8	Evolution de la dureté et du module d'élasticité obtenus en mode indentation de la couche TiW en fonction de l'épaisseur	98

Liste Des Figures

Figure IV. 9	Évolution du module d'élasticité obtenue en mode indentation de la couche TiW en fonction de l'épaisseur	98
Figure IV. 10	Évolutions du coefficient de frottement de l'acier non revêtu en fonction de la distance parcourue	99
Figure IV. 11	Évolution du coefficient de frottement de l'acier non revêtu, revêtu de TiW à différentes épaisseurs (200, 450 et 700 nm) en fonction de la distance parcourue	100
Figure IV. 12	Traces d'usure de l'acier avec et sans couche a) acier nu , b) acier / TiW 200 nm, c) acier / TiW450 nm, d) acier / TiW 700 nm	101
Figure IV. 13	Évaluation de la perte de masse d'acier revêtu et non revêtu pendant l'essai de frottement	102
Figure IV. 14	Évolutions du coefficient de frottement de l'acier nu en fonction de la distance parcourue sous une Charge de 10 N	102
Figure IV. 15	Évolutions du coefficient de frottement de l'acier nu en fonction de la distance parcourue sous une charge de 2N	103
Figure IV. 16	Évolutions du coefficient de frottement de l'acier nu en fonction de la distance parcourue avec une charge de 5N	103
Figure IV. 17	Évolutions du coefficient de frottement de l'acier nu en fonction de la distance parcourue sous différents charges	104
Figure IV. 18	Évaluation de la perte de masse de l'acier revêtu de TiW 700 nm pendant l'essai de frottement sous différents charges	106
Figure IV. 19	Traces d'usure de l'acier nu sous différent charge a) 2 N, b) 5 N, c) 10 N	106
Figure IV. 20	Évolution du coefficient de frottement de l'acier revêtu de TiW 700 nm en fonction de la distance parcourue avec une charge de 10 N	107
Figure IV. 21	Évolution du coefficient de frottement de l'acier revêtu de TiW 700 nm en fonction de la distance parcourue avec une charge de 2N	108
Figure IV. 22	Évolution du coefficient de frottement de l'acier revêtu de TiW 700 nm en fonction de la distance parcourue avec une charge 5N	108
Figure IV. 23	Évolution du coefficient de frottement de l'acier revêtu de TiW 700 nm en fonction de la distance parcourue sous différents charges	109
Figure IV. 24	Évaluation de la perte de masse de l'acier revêtu de TiW 700 nm pendant l'essai de frottement sous différents charges	109
Figure IV. 25	Traces d'usure de l'acier revêtu avec couche de TiW 700 nm sous différents charges a) 2 N, b) 5 N, c) 10 N	110
Figure IV. 26	Evolution du potentiel libre en fonction du temps $E=f(t)$ pour l'acier revêtu à différents épaisseurs obtenue dans la solution 32g/l NaCl	112
Figure IV. 27	Diagramme de Nyquist de l'acier nu obtenue au cours du temps d'immersion pendant 1 h dans la solution 32g/l NaCl	112
Figure IV. 28	Représentation schématique du circuit électrique équivalent $R_1 + (C_2/.R_2)$	113

Liste Des Figures

Figure IV. 29	Diagrammes de Nyquist obtenues au cours du temps d'immersion pendant 1 h dans la solution 32g/l NaCl pour l'acier revêtu a différentes épaisseurs	114
Figure IV. 30	Représentation schématique du circuit 'électrique 'équivalent R/C/L	114
Figure IV. 31	Evolution de la résistance du revêtement en fonction de l'épaisseur du film	115
Figure IV. 32	Evolution de la capacité du revêtement en fonction de l'épaisseur du film	116
Figure IV. 33	Spectres par EDS pour la couche TiW après test de corrosion	117

Table des matières

Table des matières

Résumé

Liste Des Tableaux

Liste Des Figures

Introduction générale

Chapitre I : Synthèse bibliographie

I.1 Introduction.....	4
I.2 Généralités sur les aciers inoxydables	4
I.2.1 Aciers inoxydables	4
I.2.2 Etat structural	5
I.2.3 Différents classes des aciers inoxydables.....	5
- Aciers ferritiques.....	6
- Aciers austénitiques.....	6
- Aciers austénito-ferritique.....	6
- Aciers martensitiques	6
I.2.4 Passivation des aciers inoxydables	7
I.2.5 Rôle des éléments d'addition	8
- Chrome.....	8
- Molybdène.....	8
- Nickel.....	8
I.2.6 Principales propriétés des aciers inoxydables.....	9
I.2.6 .1 Propriétés mécaniques des aciers inoxydables	9
I.2.6 .2 Propriétés chimiques des aciers inoxydables	9
I.2.7 Acier inoxydable à 12 % de chrome.....	9
I.2.7.3 Dégradation des pièces en acier inoxydable à 12 % de chrome.....	9
• Dégradation de l'acier inoxydable à 12 % Cr par corrosion-érosion.....	10
• Dégradation de la surface par frottement et usure.....	11
- Définition de la surface.....	11
- Frottement.....	12
- Usure.....	13

✓ Mécanismes de l'usure.....	13
✓ Types d'usure.....	14
a. Usure abrasive.....	14
b. Usure adhésive	15
c. Usure par corrosion.....	16
- Paramètres influents sur le comportement tribologique des matériaux	17
✓ Vitesse de glissement.....	17
✓ Charge appliquée.....	17
✓ Température.....	17
I.3 Conclusion.....	18

Chapitre II : Revêtements en couches minces

II.1 Introduction.....	20
II.2 Modes de revêtements.....	20
II.2.1 Revêtements organiques.....	20
II.2.2 Revêtements inorganiques et non métalliques.....	20
II.2.3 Revêtements Métalliques.....	20
-Revêtements plus nobles par rapport au substrat.....	21
-Revêtements moins nobles que le substrat.....	21
II.3 Revêtements en couches minces.....	21
II.3.1 Types de dépôt en couches minces.....	22
1) Dépôts granulaires.....	22
2) Dépôts atomistiques.....	22
3) Dépôts massifs.....	22
II.3.2 Propriétés des couches minces.....	22
II.3.3 Etapes de dépôt de couches minces.....	23
- Source (le matériau à déposé).....	24
- Transport de dépôt de la source vers le substrat.....	24
- Condensation et croissance de la couche a déposé (Dépôt).....	24
- Nécessité de l'analyse le contrôle du film obtenu.....	25
II.3.4 Système substrat –revêtements.....	25
II.3.5 Formation des films sous vide.....	25
II.3.5.1 Plasma.....	26

II.3.6 Méthodes de dépôts des revêtements et des couches minces métalliques.....	26
II.3.6.1 procédé de dépôt ionique.....	27
II.3.6.2 Dépôts chimique et physique en phase vapeur (PVD et CVD).....	28
❖ Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	29
a) Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).....	30
b) Dépôt chimique métal organique en phase vapeur (MOCVD).....	30
c) Dépôt chimique de couches atomiques en phase vapeur (ALCVD).....	31
d) Dépôt par voie chimique (CVD) liquide.....	31
➤ Procédé Sol-Gel.....	31
• Technique de centrifugation (en anglais : spin-coating).....	32
• Technique de l'émersion (dip-coating).....	32
➤ Méthode de spray pyrolyse.....	33
• Pulvérisation	33
✓ Atomisation par jet pneumatique	33
✓ Atomisation ultrasonique.....	34
• La pyrolyse	34
➤ Électrodéposition.....	34
❖ Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	35
a) Evaporation sous vide.....	35
• Evaporation par bombardement électronique.....	36
• Chauffage par effet Joule (ou par résistance).....	37
• Vaporisation par faisceau d'électrons.....	37
• Evaporation par induction.....	37
b) Chauffage par faisceau laser concentré ou « ablation laser».....	38
c) Pulvérisation cathodique.....	38
• Pulvérisation cathodique à haute fréquence.....	39
• Pulvérisation réactive.....	39
• Pulvérisation cathodique en courant continu.....	40
• Pulvérisation cathodique type magnétron.....	41
II.3.7 Domaines d'applications des couches minces.....	42
- Applications économiques.....	42
- Applications optiques.....	42
- Applications électriques.....	42

-Applications mécaniques.....	42
-Applications chimiques.....	42
-Applications décoratives.....	42
-Applications biomédicales.....	42
II.3.8 Principe de croissance des couches.....	43
II.3.8.1 Croissance.....	43
II.3.8.2 Structure des revêtements PVD.....	43
➤ Modèles de zone de structure (MSZ).....	43
➤ ModèledThornton.....	43
➤ Modèles de Rickerby et Hones.....	44
➤ Modèle de Mahieu.....	45
II.3.9 Influence des paramètres de dépôt sur les propriétés du film.....	46
II. 3.9. 1 Paramètres de dépôt.....	46
➤ Textures	48
➤ Dureté et les forces interatomiques.....	48
➤ Relation entre la microstructure et la dureté des revêtements.....	49
➤ Taille des grains et la structure du joint de grain.....	49
II.3.10 Revêtements durs en couches minces.....	50
II.3.10 .1 Les revêtements monocouches.....	51
• Simples.....	51
• Multiphases.....	51
• Composites.....	51
• Superréseaux.....	51
II.3.10 .2 Revêtements durs à deux composés (binaires).....	51
II.3.11 Morphologie et structure cristalline du tungstène	52
II.3.11.1 Tungstène	52
II.3.11 .2 Propriétés du tungstène.....	52
II.3.12 Morphologie et structure cristalline du titane	54
II.3.12.1 Titane.....	54
II.3.12.2 Applications et propriétés des films minces de titane	55
II.3.13 Alliage tungstène-titane.....	56
II.4 Conclusion	57

Chapitre III : Techniques Expérimentales

III.1 Introduction.....	59
III.2. Technique de dépôt des films.....	59
III.2.1 Dépôt des films par pulvérisation cathodique magnétron.....	59
III.2.2 Principe de la pulvérisation cathodique magnétron	59
III.3 Méthodes d'élaborations et de Caractérisation de la couche de Ti-W déposée par la pulvérisation cathodique magnétron DC.....	61
III.3.1 Matériaux utilisés.....	61
III.3.1.1 Substrats.....	61
b) Acier inoxydable AISI 420.....	61
- Préparation des substrats.....	62
a. Polissage mécanique.....	62
b. Nettoyage chimique.....	63
c. Nettoyage ionique	63
d. Nettoyage de la Cible de pulvérisation.....	64
e. Pré pulvérisation de la cible	64
III.3.2 Dispositif de la pulvérisation magnétron DC.....	64
III.3.2.1 Système de pompage	66
III.3.2.2 Enceinte ou chambre de dépôt.....	66
III.3.2.3 Système de contrôle.....	67
III.3.3 Amélioration des paramètres de dépôt.....	68
III.3.3.1 Pression de travail.....	68
III.3.3.2 Puissance et tension d'auto-polarisation des cibles.....	69
III.3.3.3 Chauffage plasma et substrats.....	70
III.3.3.4 Temps de dépôt.....	70
III.3.4 Procédure de dépôt.....	70
III.3.5 Techniques de caractérisation des dépôts	71
III.3.5.1 Caractérisations structurales	71
❖ Diffraction des rayons X.....	71
❖ Spectroscopie Raman.....	73
❖ Spectrométrie de rayons X (EDS)	74

III.3.5.2	Caractérisation morphologique.....	75
➤	Mesure de l'épaisseur	75
❖	Microscope électronique à balayage (MEB).....	75
III.3.5.3	Caractérisations mécaniques.....	76
❖	Dureté et module de Young.....	76
❖	Microdureté.....	76
❖	Nanoindentation.....	77
❖	Condition de travail.....	79
III.3.5.5	Caractérisation tribologique.....	79
❖	Tribomètre.....	79
❖	Essai de frottement.....	81
❖	Profil mètre optique.....	82
III.3.5.6	Caractérisations électrochimiques	83
❖	Techniques stationnaires	84
❖	Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	84
➤	Diagramme de Nyquist.....	87
➤	Diagrammes de Bode (module et phase)	87
III.4	Conclusion	89

Chapitre IV. Résultats et Discussions

IV. 1	Introduction.....	91
IV.2	Elaboration et caractérisation des couches en TiW obtenues par pulvérisation cathodique magnétron DC.....	91
IV.2.1.	Influence de la durée de dépôt.....	91
IV .2.2	Caractérisation microstructurale.....	93
IV.2.3	Nano indentation.....	97
IV.2.4	Etude tribologique.....	99
IV.2.4.1	Effet de l'épaisseur sur le coefficient de frottement et le taux d'usure de l'acier sans et avec couche deTiW.....	99
IV.2.4.2	Effet de la charge sur le coefficient de frottement et le taux d'usure de l'acier sans et avec couche de TiW à 700nm d'épaisseur.....	102

✓	Effet de la charge pour l'acier nu.....	102
✓	Effet de la charge Pour l'acier revêtu en TiW 700 nm.....	107
IV.2.5 Résultats Electrochimiques		111
IV.2.5 .1 Potentiel libre		111
IV.2.5 .2 Diagramme d'impédance pour l'acier nu.....		112
IV.2.5 .3 Diagrammes d'impédance de l'acier revêtu.....		113
IV.2.5 .4 Circuit électrique équivalent.....		114
IV.2.5 .5 Analyse par EDS des échantillons corrodés.....		116
IV.3 Conclusion		117

Conclusion générale

Perspectives

Référence bibliographiques

INTRODUCTION GENERALE

Dans la plupart des domaines industriels (mécanique, nucléaire, médical, aéronautique et l'agroalimentaire) les grandes consommations des matériaux et des lubrifiants ainsi que la maintenance sont dues aux frottements, l'usure et la corrosion ce qui occasionne sur le domaine financier des enjeux de coût et de production. Pour résoudre ce problème, ces secteurs nécessitent la sélection des matériaux des pièces qui répondent à l'exigence des conditions de travail (l'environnement, la charge, la pression, la température, etc..). Ce problème reste toujours l'objectif de nombreuses recherches.

Dans ce contexte, la dégradation des pièces fabriquées en acier inoxydable de type martensitiques, travaillant dans un environnement agressif et sous des conditions de température et de pression sévères, est l'objet de notre étude.

Malgré que les aciers inoxydables sont très utilisés à cause de leurs bonne résistance à la corrosion, les faibles risques de grippage ainsi que la durée de vie élevée des équipements métalliques, la résistance à l'usure et la dureté de ces aciers ne sont pas toujours suffisantes.

De nombreuses techniques de dépôt de revêtement ont été développées pour améliorer les propriétés tribologiques de surface des matériaux. Ces dépôts sont plus avantageux, d'un point de vue technique et d'un point de vue économique. Les revêtements en couches minces de l'ordre nanométrique réalisés à la surface des pièces métalliques ont un grand intérêt.

Pour l'élaboration des films minces avec deux ou plusieurs éléments comme le TiW, TiCW et TiCN, le dépôt réalisé par le procédé physique en phase vapeur (PVD) est le plus utilisé pour revêtir tous les types des matériaux. Ce dépôt permet de réaliser des films minces avec des excellentes propriétés de surface tels que : un faible coefficient de frottement, une bonne dureté avec une faible microporosité [1-2]. Ces propriétés sont influencées par le substrat, l'épaisseur du film et les paramètres d'entrée.

Dans cette étude, nous avons élaboré des couches minces en Titane-Tungstène déposées sur l'acier inoxydable AISI 420 par la technique de la pulvérisation cathodique magnétron (PVD.DC) dans le but d'étudier l'influence de l'épaisseur des couches sur les propriétés mécaniques, tribologiques et électrochimiques.

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les aciers inoxydables, leurs classifications et leurs propriétés. Ensuite, nous présentons quelques notions de base de la mécanique de contact nécessaires à la compréhension de ce travail et qui pourraient nous servir dans cette analyse et nous avons également présenté les différents endommagements des pièces confectionnées.

Dans le deuxième chapitre nous avons présenté les revêtements durs, ainsi que les matériaux utilisés pour leur dépôt, en se basant sur les méthodes de dépôt de couches minces, de leurs croissances et de leurs propriétés.

Le troisième chapitre présente les techniques expérimentales, les différents matériaux utilisés, les différentes étapes de la préparation des échantillons et les paramètres de dépôt. Ensuite les techniques utilisées pour l'observation métallographique et la configuration des tests structurales, mécaniques, tribologiques et électrochimiques.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux obtenus suivis de leurs discussions et interprétations.

Une conclusion générale.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIE

I.1 Introduction

La détérioration prématurée des pièces mécaniques utilisées dans les domaines industrielles entraîne d'énormes problèmes financiers, de coûts et de production. Ces pièces qui sont fabriquées en acier inoxydable, opérant dans un environnement nocif, sont exposées à des agressions d'origine organique et aqueuse.

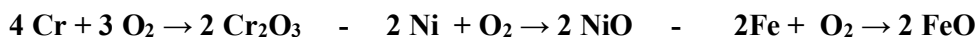
La détérioration de ces pièces se manifeste surtout par un phénomène de fissuration qui provoque l'arrêt des machines. Pour éviter ce problème il faut le remplacer par une neuve.

I.2 Généralités sur les aciers inoxydables**I.2.1 Aciers inoxydables**

L'acier inoxydable est un alliage de fer dont la teneur en chrome contient au moins de 10,5%. Le chrome est chimiquement très réactif et très oxydable où son oxyde forme un vrai film transparent et protecteur qui possède une meilleure résistance aux attaques atmosphériques par rapport aux autres types des aciers. Cette propriété confère au matériau inoxydable une durée de vie exceptionnellement longue dans un différent environnement et dans des applications nécessitant une résistance élevée à la corrosion. Ce type d'acier conserve d'assez bonnes propriétés mécaniques même à haute température. C'est le matériau préféré de l'industrie pour la fabrication des équipements mécaniques.

La résistance chimique à haute et à basse température dans de plusieurs environnements est due à la présence de l'élément de chrome en quantité relativement importante allant de 12 à 27% allié avec le fer et le nickel, il oxyde la surface du métal et empêche la destruction chimique.

Les réactions entre les éléments de l'acier et l'oxygène sont les suivantes:



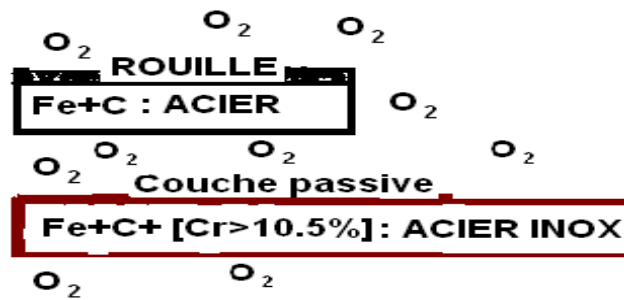


Figure I. 1 : Principe de la couche protectrice [3]

I.2.2 Etat structural

On sait que le composant principal de l'acier est le fer, il est donc bon de rappeler des allotropies du fer, avant d'étudier les différentes structures de l'acier inoxydable. Ces aciers inoxydables ont une gamme de structures différentes et de propriétés mécaniques, physiques et même chimiques. Le fer possède deux variétés allotropiques qui ont des structures cristallines différentes dans l'intervalle de températures. Ces transformations qui sont réversibles peuvent se résumer dans la figure (I.2).

- en dessous de 910 °C, c'est le fer α ou la ferrite, c'est-à-dire que le fer a une structure cubique centrée.
- de 910 °C à 1400 °C, c'est le fer γ ou l'austénite c'est-à-dire que le fer se transforme en structure cubique à faces centrées.
- de 1400 °C à 1538 °C une nouvelle transformation se produit pour donner le fer δ dont la structure est à nouveau cubique centrée.

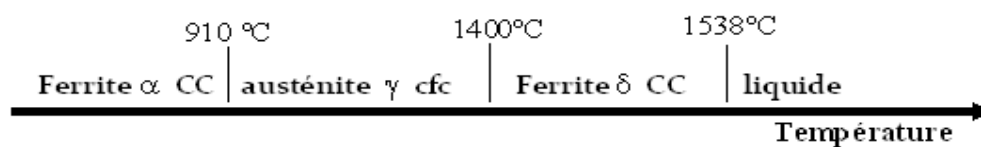


Figure I. 2 : Transformations allotropiques du fer pur et leurs structures [4]

I.2.3 Différentes classes des aciers inoxydables

Dans le domaine mécanique, l'acier inoxydable est sélectionné pour la fabrication de divers équipements et pour cause sa forte inertie chimique et son excellente résistance chimique.

D'après la structure micrographique, il existe quatre familles principales d'aciers inoxydables [5-6] : martensitiques, austénitiques, ferritiques, austénito-ferritiques.

- Aciers ferritiques

C'est tout acier contient plus de 10.5% de chrome. Ces aciers ne contiennent pas de nickel. Ils possèdent une structure presque ferritique quelle que soit la température ou peuvent devenir totalement ferritique après un traitement de recuit à température inférieure à 800°C.

- Aciers austénitiques

Il contient principalement du fer - nickel - chrome. La teneur en chrome égale à 18% et contient aussi 8% de nickel avec une teneur inférieure à 0,1% de carbone. La structure de cet acier reste austénitique jusqu'à la température ambiante.

- Aciers austénito-ferritique

Ils se composent du fer, nickel et le chrome, appelés aciers duplex, car ils conservent la structure diphasique (**austénito-ferritique**), et sont constitués de rapports volumiques à peu près équivalents. Si la partie d'austénite dépasse 50 % ces aciers possèdent un mauvais comportement mécanique.

-Aciers martensitiques

Ils contiennent le fer et le chrome avec une teneur élevée en carbone plus de 0,08 % et une teneur en chrome comprise entre (11,5 et 18 %). Ils ont une structure cristalline cubique centrée. Ils se caractérisent d'une grande dureté et une bonne ténacité avec une matrice ductile contenant des carbures dispersés après revenu ou de la martensite adoucie.

La figure (I.3) représente les dérivées de l'acier inoxydable avec une teneur de chrome 13% de Cr. Le nickel ajouté à 2 ou 3% augmente la résistance à la corrosion et la durabilité, surtout avec une très faible teneur de carbone où ce dernier réduit la résistance à l'usure et améliore la dureté.

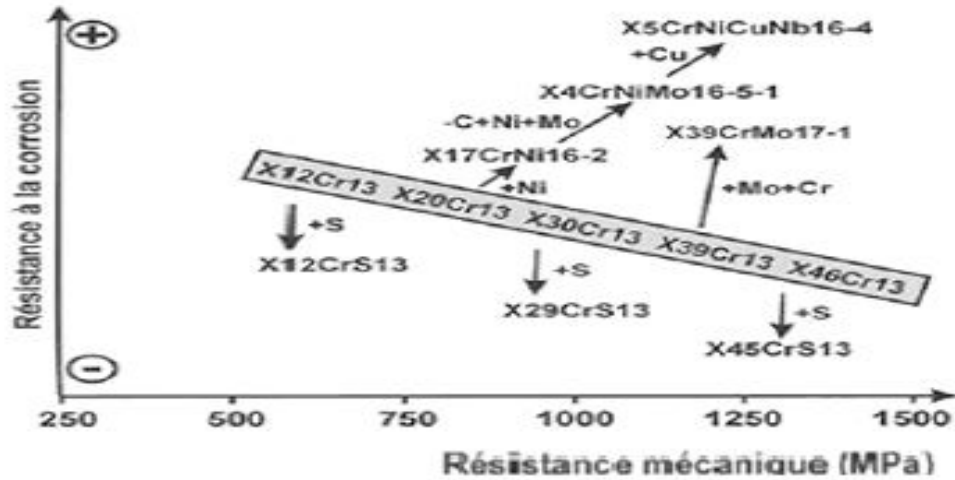


Figure I.3 : Effet des éléments chimiques sur le comportement des aciers inoxydables martensitiques

I.2.4 Passivation des aciers inoxydables

La résistance à l’oxydation d’un acier inoxydable est associée à la formation d’une couche très mince sur la surface de l’acier (10 à 20 nm d’épaisseur), appelé film ou couche passive. Le film passif est fermement adhérent au substrat métallique ou fait un contact insignifiant entre l’alliage et les agents agressifs dans le milieu environnant.

Pour les alliages fer-chrome, il existe une teneur minimale en chrome d’environ 11 % dont laquelle le phénomène de passivation peut être mis en évidence et maintenu. L’Okamoto propose un schéma pour décrire le mécanisme de formation du film passif (Figure I.4) [7].

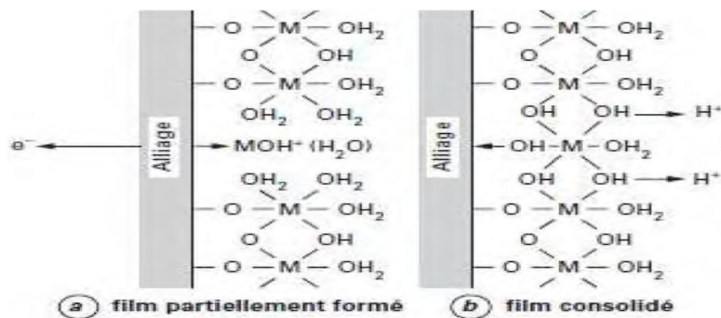


Figure 1.4 : Représentation schématique du film passif des aciers inoxydables [7]

I.2.5 Rôle des éléments d’addition

Les éléments chimiques de l'acier inoxydable préfèrent une structure à une autre selon leur concentration. Ces éléments sont ajoutés à la base d'acier inoxydable pour modifier ou améliorer leurs propriétés mécaniques, physiques et chimiques.

La plupart des éléments d’addition améliorent l’état passif et augmente la résistance à la corrosion grâce a la formation de la couche passive ou le film passif.

-Le chrome est le premier élément à considérer dans les alliages, car il permet une passivité à une teneur minimale de 11%. Le domaine passif s’élargit avec l'augmentation de la teneur en chrome. Cet élément forme principalement la couche du film passif sous forme d’oxyde Cr₂O₃ [8].

-Le molybdène est ajouté avec une quantité de 1 à 3 % dans la composition chimique des aciers inoxydables. Sa présence favorise la reformation de la couche passive. Il renforce la stabilité de la couche passive en diminuant la cinétique de dissolution anodique [9-10].

-Le nickel il est parfois ajouté à un pourcentage allant jusqu'à 9% dans des nuances spéciales, fond dans la ferrite et ne compose pas des carbures. Il favorise la formation et la stabilisation de l’austénite.

Tableau I.1 : Influence des éléments chimiques sur la corrosion

Eléments	Corrosion générale	Corrosion par piqûres	Corrosion sous tension
C		-	
Cr		+	
Mn	+	0	
Mo		+	
N		+	
Nb	+	.0	0
Ni		+	
- influence négative + influence positive 0 aucune influence			

I.2.6 Principales propriétés des aciers inoxydables**I.2.6.1 Propriétés mécaniques des aciers inoxydables**

Les aciers inoxydables possèdent de bonnes caractéristiques mécaniques telles que la dureté, le module d'Young élevé, la résistance aux chocs et un faible coefficient de dilatation.

I.2.6.2 Propriétés chimiques des aciers inoxydables

L'acier inoxydable ne peut être corrodé à basses températures qu'en présence d'humidité, contrairement aux températures élevées. Puisque les grains se chauffent et ne peuvent être reproduits qu'en les pressant. En ce qui concerne le transfert de chaleur, la conductivité thermique est faible.

La meilleure utilisation de l'acier inoxydable nécessite que le métal présente une grande homogénéité pour éviter la corrosion locale et le passage de l'état actif à l'état passif en tout point de la surface exposée.

I.2.7 Acier inoxydable à 12 % de chrome

Il s'agit d'un acier inoxydable contient 11 à 12 % de chrome, avec des quantités limitées du vanadium, de molybdène et de nickel. Il présente une structure totalement martensitique en plus de la présence de grains fins et de carbures répartis dans la matrice, ce qui lui confère une limite d'élasticité et une dureté élevée avec une fragilité. Il présente également une meilleure résistance à l'oxydation dans différents milieux à différentes températures et une meilleure protection de surface en formant des oxydes tels que Cr_2O_3 et NiO_2 , grâce à la présence bénéfique de chrome et de nickel.

- **Dégradation des pièces en acier inoxydable à 12 % de chrome**

En général les dommages des pièces mécaniques sont très compliqués. Ces pièces peuvent affaiblis préalablement par le problème la érosion et/ou usure pour atteindre une rupture complète.

Les observations visuelles, montrent une rupture de la surface du métal due probablement à l'érosion c'est-à-dire la présence des particules étrangères lors du fonctionnement avec une

diminution de l'épaisseur par rapport aux autres pièces [8]. On voit bien les conséquences de ce type d'usure, car on perçoit clairement des piqûres qui peuvent être accélérées par la présence d'ions de chlorure.

Les problèmes de la corrosion, le stress thermique, l'érosion et le frottement peuvent conduire à la rupture des pièces mécaniques.

- **Dégradation de l'acier inoxydable 12 %Cr par corrosion - érosion**

Ce type de corrosion est provoqué par les effets des particules solides présentes dans un liquide ou vapeur en mouvement ou dû à des particules liquides dans un milieu gazeux.

En raison de l'action combinée de la réaction électrochimique et de la perte mécanique de la matière, les dommages sont causés par l'énergie cinétique de la particule, c'est-à-dire de la masse m et du carré de la vitesse v de la particule ($E = 0.5 \times mv^2$).

L'arrachement de la matière augmente très rapidement avec la vitesse, C'est le cas des minéraux ou des métaux soumis à un écoulement rapide d'un fluide.

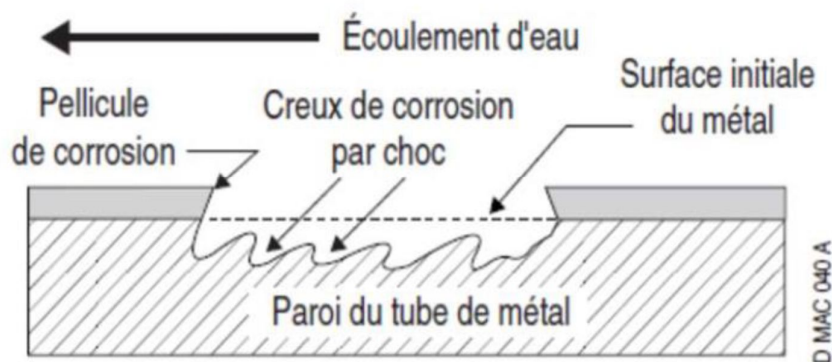


Figure I.5 : Phénomène de la corrosion - érosion

La vapeur qui s'écoule transporte les particules anguleuses résultant de la désintégration de l'oxyde de fer (la magnétite) fragile où les traces de l'érosion sont visibles sur le matériau.

Lorsque l'angle d'incidence de la trajectoire du choc est faible.

Ce type de dommage est étroitement lié aux propriétés des particules telles que la géométrie, la trajectoire, la dureté, la vitesse de frappe et l'angle d'impact des particules ainsi que les propriétés mécaniques du matériau.

- **Dégradation de la surface par frottement et usure**
 - **Définition de la surface**

C'est la séparation de deux milieux distincts, la partie massive et l'environnement extérieur. En conséquence, près de la surface, à une faible épaisseur du solide massif, l'environnement et l'arrangement atomique changent, donc la surface définit la partie visible du corps. On peut considérer deux cas pour déterminer la surface :

- L'état physique et chimique est représenté dans la nature et la structure
- La condition topographique est limitée à la rugosité de la surface, aux nano et micro échelles.

On peut donc considérer la surface comme une zone d'environ 100 μm de profondeur où la composition peut évoluer et ainsi avoir un effet sur la tribologie du matériau.

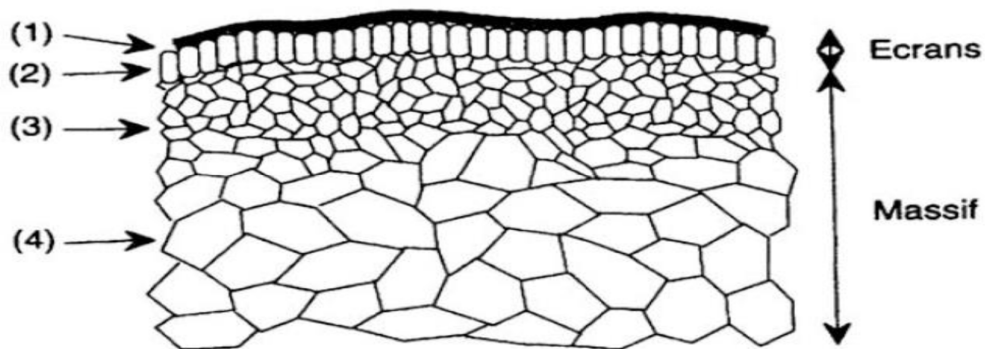


Figure I.6 : Vue schématique en coupe des variations d'état physico-chimique d'une surface métallique [11]

- Zone 1 : Film de contamination (0,3 à 3 μm) ;
- Zone 2 : Film d'oxydes (1 à 10 μm) ;

- Zone 3 : Zone mécaniquement perturbée lors de la mise en œuvre (1 à 50 μm) ;
- Zone 4 : Partie massive du matériau (à partir de 100 μm) ;

- Frottement

Le frottement résulte de l'interaction entre deux corps en contact, où il s'oppose au mouvement entre les deux corps. L'action de la force de frottement est opposée à la direction du mouvement. Pour déplacer les deux corps connectés, il doit y avoir une force tangentielle supérieure à la force du frottement entre les deux corps. Une fois le déplacement est commencé, l'intensité de la force tangentielle nécessaire pour faire durer le mouvement doit être plus faible [12]. Il existe deux types de coefficient de frottement :

-Coefficient de frottement statique :

Il peut être exprimé par la tangente de l'angle θ : $\mu_s = \tan \theta$. L'angle θ est l'angle résultant de l'inclinaison d'un corps se déplaçant progressivement par rapport au plan.

-Coefficient de frottement dynamique :

Lorsque la surface d'un objet glisse par rapport à l'autre, dans ce cas le coefficient de frottement s'exprime comme le rapport de la charge tangentielle F_t à la force normale F_n ($\mu = F_t / F_n$). Ce rapport s'appelle loi d'Amontons.

D'après les lois du frottement, surtout en cas de contact macroscopique, le coefficient de frottement est totalement indépendant de la force externe appliquée, de la vitesse de glissement et de la surface apparente de contact.

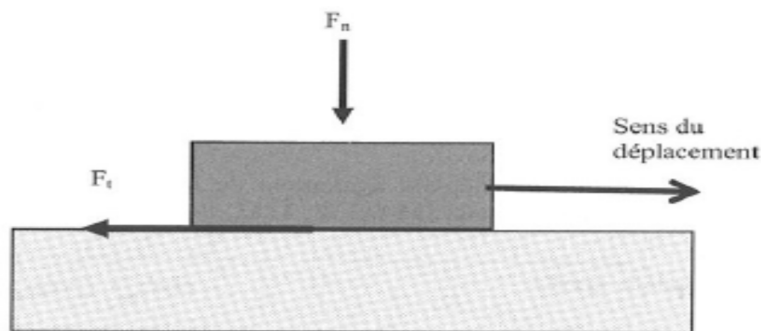


Figure I.7 : Illustration de la loi d'Amontons-Coulomb

- Usure

Le contact mobile entre deux solides, entraîne la perte de matière de la surface du solide. Ces deux surfaces en frottement forment ce que l'on appelle tribosystème.

L'usure se traduit par des transformations chimiques et physiques des surfaces, qui ne changent pas nécessairement en fonction des paramètres tels que la température, la vitesse et le temps.

✓ Mécanismes de l'usure

Pour connaître les mécanismes de l'usure il faut comprendre un système tribologique. Pour pouvoir entamer ce sujet, il est nécessaire de comprendre le vrai sens du triple tribologique, qui est représenté dans : le mécanisme, les premiers corps et le troisième corps [13].

- Mécanisme : charge imposée, vitesse, contrainte de contact et environnement (la température et l'humidité).

- Les deux premiers corps en contact qui supportent les pressions, ici ce sont les corps (1) et (2).

- Troisième corps : comprend tous les éléments qui se trouvent entre les deux premiers corps, tels que les débris et les membranes de surface. Donc la perte de la matière et la dégradation de la surface sont généralement associées à la formation d'un troisième corps qui caractérise l'usure.

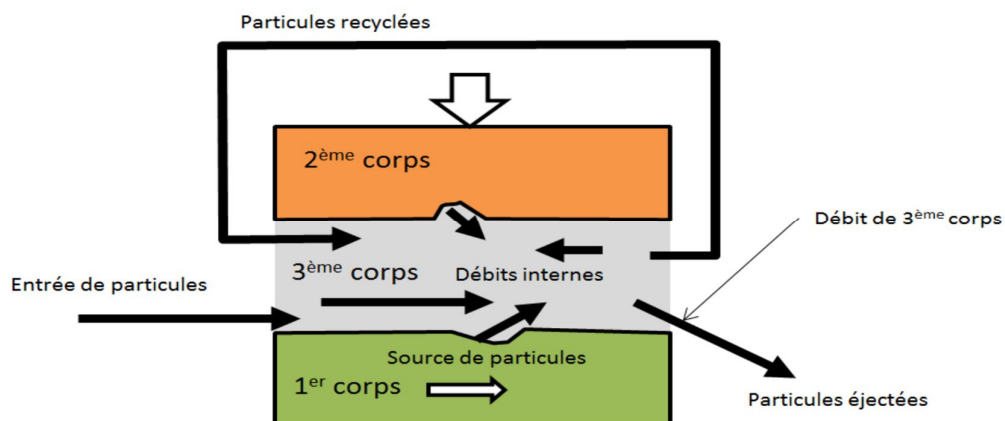


Figure I.8: Débit de troisième corps dans un contact [13]

✓ Types d'usure

Selon la classification inspirée de celle de Stachowiak et al [14] qui distinguent :

- L'usure causée par l'impact de particules sur la surface d'un matériau solide (usure par abrasion, érosion ou cavitation).
- Le passage répété de l'eau sur la surface d'un matériau solide provoque une usure telle que l'usure sous contrainte.
- Les forces d'attraction entre deux atomes de surface entraînent ce qu'on appelle la corrosion adhésive.

De plus il existe des autres modes d'usure plus spécifiques, tels que l'usure par fatigue et l'usure corrosive.

a. Usure abrasive

Ce type de dégradation est la plus courante et la plus combattue, il se produit lorsqu'un objet dur est déformé plastiquement, sans ou avec arrachement de la matière. Il existe deux modes d'usure abrasive avec deux ou trois corps (Figure I.9).

- Usure abrasive à deux corps : les rainures sont formées avec la direction du mouvement par la rugosité du corps plus rigide.
- Usure abrasive à trois corps : les particules solides présentes à l'interface conduisent à une déformation plastique des surfaces de frottement qui entraînent des lacunes [15].

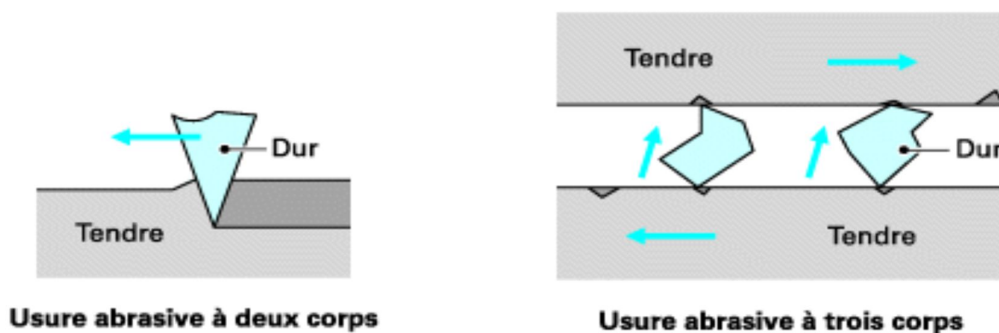


Figure I.9 : Phénomène élémentaire de l'usure abrasive à deux et trois corps [15]

La sévérité du contact est liée à la géométrie et aux propriétés du matériau de contact. Ce mécanisme de détérioration, n'impliquant initialement que des anticorps, qui se transforme rapidement en usure à trois corps. Ce type d'usure se traduit par des arrachements des particules de polissage, des micro-labourages et des griffures.

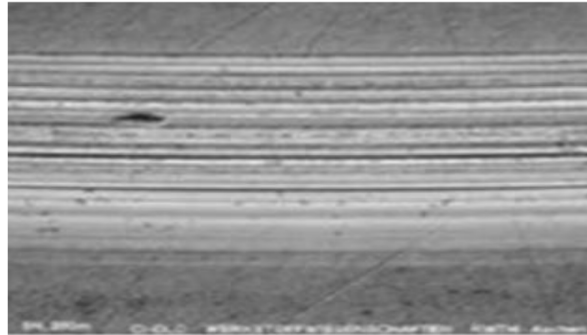


Figure I.10 : Etat de surface après une usure abrasive [14]

b. Usure adhésive

Les deux objets en contact se déplacent et à chaque point de contact, il peut y avoir formation de liaisons chimiques dues à la charge appliquée. Ce phénomène conduit à la formation de liaisons adhésives. À chaque jonction, la résistance mécanique est fonction de l'énergie dissipée localement jusqu'à ce que la surface de frottement soit soudée. Lors du déplacement, cette jonction subit un cisaillement. Donc il y a deux solutions :

- jonction faiblement résistive : les deux objets sont séparés avec ou sans modification ;
- la résistance mécanique du joint est supérieure par rapport à la résistance de l'un des matériaux : alors une rupture se produit et se déplace vers le corps opposé (Figure I.11) [15].



Figure I. 11: Phénomènes élémentaires de l'usure adhésive [15]

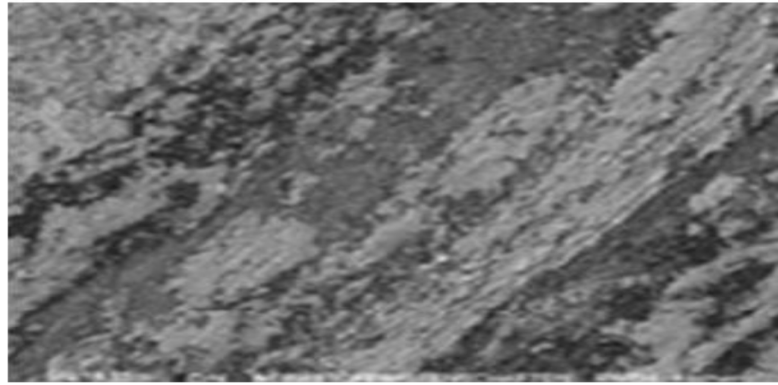


Figure I.12 : Etat de surface après une usure adhésive [16]

c. Usure par corrosion

Ce type de dégradation est provoqué par une ou plusieurs réactions chimiques sous l'influence d'un agent corrosif (lubrifiant, environnement) et des contraintes mécaniques lors du frottement. Selon l'état structurel de la surface et l'environnement, des oxydes de réaction sont générés.

En général et après le frottement, les débris formés par la rupture des substances oxydantes sont très stables et très durs. Ils jouent un rôle abrasif et dégradent les surfaces correspondantes et en suite gardent l'usure. Ces débris peuvent également jouer un rôle protecteur, en donnant une forme moins agressive et en formant des films d'oxyde qui adhèrent à la surface de l'un des antagonistes et sont suffisamment résistants au cisaillement (Figure I.13) [16].

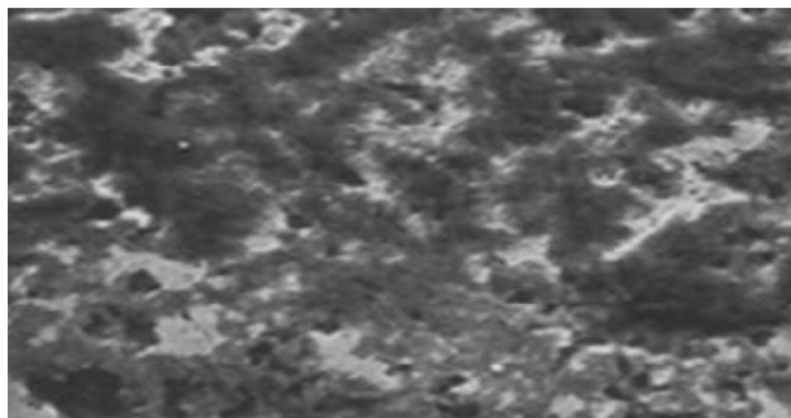


Figure I.13 : Etat de surface après une usure corrosive [16]

❖ Paramètres influant sur le comportement tribologique des matériaux

L'influence de l'interaction des paramètres telles que la température, la vitesse et la pression sur le frottement et l'usure des matériaux ne doit pas être négligée.

✓ Vitesse de glissement

À des vitesses de glissement élevées, une diminution du taux d'usure et du coefficient de frottement se produit avec la formation d'une couche de transmission compacte sur la surface usée. Cette couche de transfert est principalement composée d'éléments qui agissent comme un antagoniste et contribuent à réduire le taux d'usure et le coefficient de frottement [17].

De plus, une vitesse de glissement rapide empêche d'éventuelle reformation du film protecteur.

✓ Charge appliquée

Pour une même vitesse de glissement, le taux d'usure augmente avec l'augmentation de la charge appliquée et inversement pour le coefficient de frottement. Il a également été constaté qu'à une vitesse de glissement et une température constantes, le coefficient de frottement diminue avec l'augmentation de la charge normale.

Pour une charge normale et à température constante, cette réduction est supérieure à celle obtenue avec des vitesses de glissement différentes. Quant à l'usure, elle augmente avec une charge normale et devient plus importante à des vitesses et charges élevées.

✓ Température

La température affecte les performances tribologiques des matériaux à l'interface, ce qui est un facteur limitant pour l'usure et le frottement. La détérioration en température du matériau entraîne une augmentation de l'usure et une diminution du coefficient de frottement sous des grandes sollicitations.

Lorsque la température augmente, l'usure et le frottement diminuent avec une charge appliquée et une vitesse de glissement constante.

I. 4 Conclusion

L'usure des aciers inoxydables fonctionne dans des environnements sévères, est un facteur important qui réduit la durée de vie de ces aciers, ce qui entraîne de nombreux prix de remplacement ainsi qu'une perte de rendement. Pour améliorer la résistance à l'usure et/ou frottement, le revêtement est choisi comme solution, où les dommages peuvent être réduits et également évités en passant à des matériaux plus résistants.

CHAPITRE II

REVETEMENTS EN COUCHES MINCES

II.1 Introduction

Le revêtement est une substance qui se dépose uniformément sur une surface de substrat pour la couvrir, ou entre deux surfaces pour les délimiter. Des revêtements sur les pièces mécaniques sont utilisés pour les protéger de l'usure, des températures extrêmes, de l'oxydation et de la corrosion. Selon leurs applications, ils existent deux types de revêtements [18] :

-Revêtements protecteurs : Ils ont pour fonction de protéger le substrat. Parmi ces protecteurs se trouvent les films décoratifs, les films anti-oxydation et les films résistants à l'usure.

-Revêtements fonctionnels : Ils ont des effets thermiques, électriques, optiques, magnétiques spécifiques ou microélectroniques. Parmi les difficultés rencontrées on trouve la fixation des dépôts sur le substrat. Il est donc nécessaire d'effectuer des traitements de surface préalables avant d'appliquer le dépôt, ce qui augmente le coût de production.

II.2 Modes de revêtements

II.2.1 Revêtements organiques

Ce type de revêtement forme entre le milieu et le substrat métallique un film plus ou moins imperméable. Ce type se divise en trois familles [19]: Peinture et vernis, Revêtements en bitume et les revêtements polymériques.

II.2.2 Revêtements inorganiques et non métalliques

Il existe deux types :

1- les couches de conversion : sont produites par la réaction entre le métal et un milieu choisi. Ces couches contiennent toujours des ions provenant du substrat. Selon le procédé de fabrication nous distinguons : la sulfuration, la chromatisation et la phosphatation.

2- Les couches étrangères au substrat : nous avons les émaux, les céramiques réfractaires et les ciments.

II.2.3 Revêtements Métalliques

Ce type de revêtement est utilisé pour lutter contre la corrosion, car il forme un film barrière entre le matériau de base et l'environnement corrosif en fonction du comportement

électrochimie du métal vis-à-vis du substrat, les revêtements peuvent être divisés en deux types :

- **Revêtements plus nobles par rapport au substrat** : Les revêtements comme le cuivre, le nickel ou le chrome [20] forment des revêtements nobles par rapport au substrat en acier. Ce dernier forme l'anode qui s'oxyde. Lorsque la surface de l'anode (l'acier) est faible, la corrosion est rapide par rapport à la surface de la cathode (le revêtement). L'acier s'endommage rapidement et doit être protégé.

- **Revêtements moins nobles que le substrat** : Les revêtements comme l'aluminium, le cadmium ou le zinc [21] forment des revêtements moins nobles sur l'acier. Le revêtement se dégradera rapidement par oxydation. Dans ce cas, la protection est supprimée du fait de la disparition d'une grande partie du revêtement.

II.3 Revêtements en couches minces

La couche mince d'un matériau est la partie de ce matériau dans laquelle l'une de ses dimensions appelée épaisseur est tellement réduite qu'elle est exprimée en angströms et que cette petite distance entre les deux surfaces limites, implique une perturbation de la plupart des propriétés. Les propriétés physico-chimiques des matériaux élaborés sous forme de couches minces sont différentes de celles des matériaux massifs [22, 23]. Les propriétés de la couche formée sont influencées par plusieurs paramètres tels que : les réactifs utilisés (concentration, nature, ...), le substrat (température du substrat, nature ...) et le milieu environnant (liquide, gaz ...).

Actuellement, les couches minces sont utilisées dans plusieurs domaines tels que l'électronique (capteurs, supraconducteurs, transistors, isolants...), l'optique (revêtements antireflet, filtres optiques, revêtements réflecteurs...), la chimie (revêtements anticorrosion, capteurs chimiques, revêtements catalytiques), la mécanique (revêtements résistant à l'usure ou à l'érosion...) et la décoration (bijoux, lunettes, etc.). L'application des couches minces dures métalliques et plastiques a obtenu un succès remarquable en augmentant les performances et la durée de vie des pièces mécaniques [24].

II.3.1 Types de dépôt en couches minces

Les couches minces sont classées selon plusieurs critères, tels que : La composition des couches, le nombre de couches (multicouches ou monocouches) à la fin du nombre de phases ou de composés (multi-phases), selon l'homogénéité ou l'hétérogénéité des composés et selon la taille de l'espèce.

Selon le dernier critère qui est la taille des espèces, il existe trois types de dépôts :

1) Dépôts granulaires : Ils sont constitués de types dont la taille varie de quelques dizaines à une centaine de micromètres [25]. L'industrie touchée par ce type de dépôts est l'industrie automobile et aéronautique.

2) Dépôts atomistiques: sont des films minces de moins de 10 micromètres d'épaisseur. Ils sont constitués d'ions, d'atomes ou de molécules dont la source est une substance cible liquide, gazeuse ou solide. La cible peut prendre la forme d'un fil, d'un barreau, ou d'une poudre. Dans ce type, la distribution interne des éléments et leur composition chimique influencent la composition du dépôt [25]. Ces dépôts sont principalement utilisés dans les domaines mécanique, esthétique et électronique .Ses propriétés sont affectées par les propriétés chimiques et physiques du matériau de dépôt, de plus les conditions d'exploitation et technologiques ont également un impact [26].

3) Dépôts massifs : Ils se caractérisent par plusieurs matières déposées en une seule fois, et également composées de particules de plus de cent micromètres. Les applications les plus connues sont la projection thermique, la peinture, le soudage ou l'impression [25].

II.3.2 Propriétés des couches minces

Lors de l'analyse des propriétés physiques des matériaux massifs, le rôle des limites est négligé. Contrairement à la couche mince, les effets associés aux très faibles distances entre les surfaces limites prédominantes sont majoritaires. Lorsqu'il s'agit d'un matériau spécifique, l'effet de bi-dimensionnalité est exacerbé à mesure que son épaisseur est plus faible. D'autre part, le matériau récupère les propriétés bien connues du solide et l'effet d'épaisseur devient négligeable lorsque l'épaisseur de la couche mince dépasse une certaine limite [22- 23].

Une autre caractéristique essentielle d'un film mince est qu'il fait toujours partie solidaire du substrat sur lequel il est déposé, quel que soit le mode opératoire suivi pour sa fabrication. Ainsi, le substrat a un effet significatif sur les propriétés morphologiques et structurelles de la couche déposée sur lui [27]. De plus, il existe plusieurs propriétés des films minces nanométriques : magnétique, physique, mécanique, électrique, chimique, optique, tribologique et thermique. Ces propriétés particulièrement spécifiques résultent de deux propriétés fondamentales des nano-objets, les conséquences de leur petite taille, sont la forte relation entre les dimensions du volume et de surface, et la quasi-absence de défauts.

Les propriétés des films minces dépendent principalement de deux propriétés fondamentales qui sont : les conditions de dépôt comme les contraintes mécaniques et la microstructure. La différence des propriétés magnétiques du film mince par rapport au matériau massif est liée à la taille et la forme des grains, leur composition, la présence de joints, les contraintes mais aussi à la répartition des cations. Parfois les champs coercitifs sont plus forts en raison du phénomène de magnétostriction associé à la présence d'un état contraint. De plus, les propriétés électriques sont principalement liées aux propriétés des zones inter-granulaires et à la densité des couches. Plus le revêtement est poreux plus la résistivité est élevée [28].

II.3.3 Etapes de dépôt de couches minces

Plusieurs techniques sont appliquées pour déposer des revêtements en couches minces. Ainsi, le choix de la technique du dépôt dépend de nombreux facteurs [29] : la forme du substrat (complexe ou non), la nature du matériau à déposer, l'adhérence du dépôt sur le substrat, la vitesse du dépôt, la pureté du matériau considéré, les contraintes imposées par le substrat (telle que la température du dépôt maximum), la reproductibilité et le coût de production....

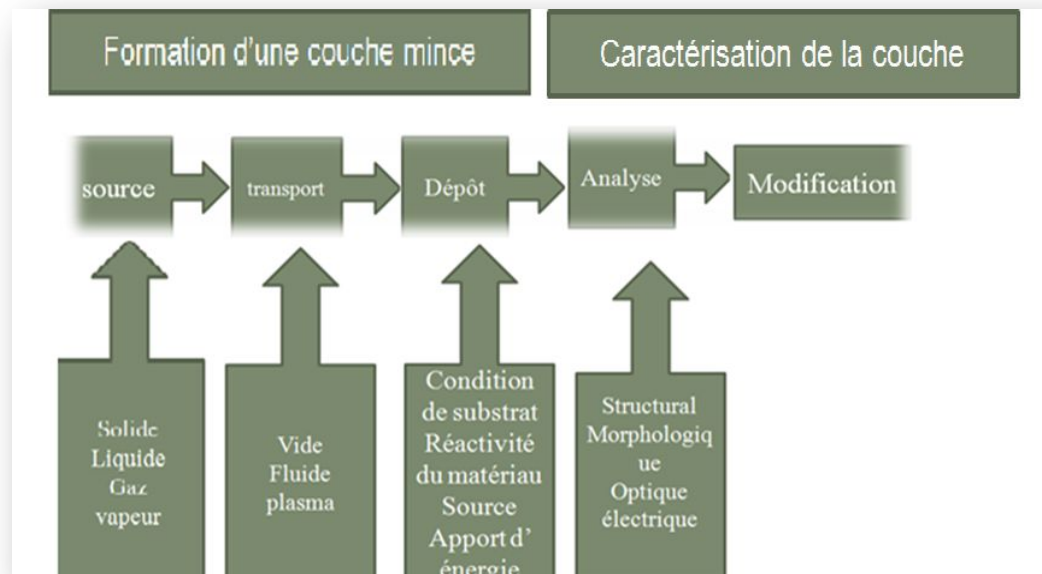


Figure II .1 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces [30]

- **Source (le matériau à déposer) :** qui est la création de la ou les espèces à déposer. Il peut s'agir d'un liquide, d'une vapeur ou d'un gaz, d'un solide.

Si le matériau sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées, les procédés utilisés, sont connus sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) [31]. Si le matériau est solide, il est transporté par la voie physique en phase vapeur (PVD).

-**Transport du dépôt de la source vers le substrat:** Dans cette étape, l'homogénéité du flux des espèces venant à la surface du matériau est un élément essentiel, cela peut se produire sans collision entre atomes et molécules si on est en régime de flux moléculaire mais, si la pression partielle des gaz environnants est suffisamment élevée, il y aura beaucoup de collision dans la phase vapeur lors du transfert sur le substrat.

- **Condensation et croissance de la couche à déposer (Dépôt) :** Cette étape consiste à créer un film mince qui se condense à la surface du substrat. Il passe par deux étapes (la nucléation et la croissance).

- **Nécessité de l'analyse du contrôle du film obtenu:** Le premier contrôle du matériau consiste à réaliser des tests directs sur les propriétés essentielles du matériau. Si les résultats obtenus sont insuffisants, il est nécessaire de mettre en œuvre des mesures spécifiques qui lèvent les ambiguïtés dans les processus particuliers [31].

II.3.4 Système substrat -revêtements

Les revêtements doivent avoir certaines propriétés, notamment l'adhérence parfaite au substrat, une forte ténacité, la dureté élevée, l'inertie chimique élevée, une résistance élevée à la propagation des fissures, une épaisseur appropriée, bonne résistance à la corrosion et une faible conductivité thermique.

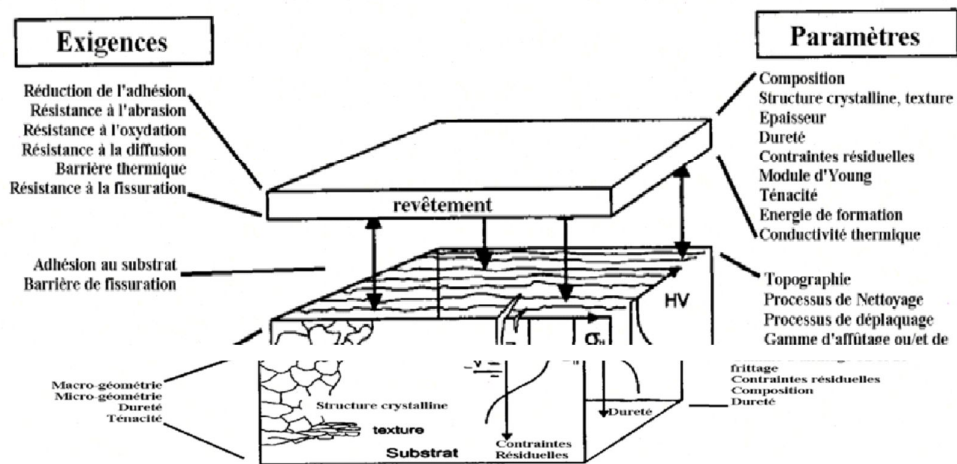


Figure II.2: Cahier des charges d'un revêtement [32]

II.3.5 Formation des films sous vide

Pour la plupart des cas, les couches minces sont déposées sur des substrats au sein d'un milieu avec un vide important. Pour produire ce vide, il existe deux familles de moyens ou deux groupes : le premier groupe qui génère un ultravide appelé vide « propre » et celui qui conduit à un vide dit « classique ». Dans chacun des deux groupes, le vide est obtenue en deux étapes, une étape primaire qui exploitera le principe de pompage et obtiendra des pressions aussi

basses que 10^{-2} Pa et l'étape secondaire dans laquelle les pompes qui nécessaires de porter l'enceinte associé à des pressions très basses (10^{-5} Pa jusqu'à 10^{-10} Pa) sont utilisées.

Parmi les procédés les plus utilisées dans la fabrication des revêtements sous vide : céramiques, métalliques et optiques figurent : l'électrodéposition, l'émersion dans un métal liquide, la projection plasma, l'implantation ionique et les dépôts physique et chimique en phase vapeur (PVD et CVD). En général, le choix d'un procédé de dépôt n'est pas aisé et nécessite une étude approfondie. Donc, il faut considérer :

- ✓ La pureté du dépôt sélectionné ;
- ✓ La vitesse du dépôt requise ;
- ✓ L'adhérence du dépôt au substrat;
- ✓ La géométrie des substrats ;
- ✓ Les limites imposées par le substrat (température,...) ;
- ✓ La préservation de l'environnement ;
- ✓ La facilité d'approvisionnement du matériau à déposer [33].

II.3.5.1 Plasma

Lorsqu'une énergie suffisante est fournie au gaz moléculaire, il se dissocie progressivement en un gaz atomique et cela résulte de la collision de particules dont l'énergie cinétique est supérieure par rapport à l'énergie de liaison de la molécule [34-35]. Si les températures sont suffisamment élevées, la partie croissante des atomes aura une grande énergie cinétique pour entrer en collision avec l'énergie de liaison des électrons dans les couches supérieures. Ces collisions produisent un plasma ionisé. Dans le sens thermodynamique cette transition n'est pas une phase de transition car elle se produit progressivement avec l'accroissement de la température du plasma [24].

II.3.6 Méthodes de dépôts des revêtements et des couches minces métalliques

Selon la grande variété des applications de couches minces, une variété de techniques de dépôt existe. Les principales techniques utilisées peuvent être obtenues chimiquement ou physiquement en phase liquide ou en phase vapeur. Parmi les méthodes physiques les plus

courantes: l'évaporation par faisceau d'électrons [36], l'évaporation par effet Joule [37-38-39], l'ablation laser [40] et la pulvérisation sous toutes ses formes [41- 42- 43-44].

Les méthodes chimiques sont utilisées pour deux types de dépôts : dépôt en solution qui se réalise par les procédés : Sol-Gel [45], la technologie de pulvérisation chimique réactive (Spray) [41- 46-47] et l'électrodéposition [48] et le dépôt en phase vapeur qui se dépose par trois techniques bien connues (CVD, laser CVD et plasma CVD [41-49]). La figure (II.3) résume la disposition de ces méthodes. L'un des avantages de ces techniques est qu'on peut mieux optimiser l'utilisation des matières premières [50].

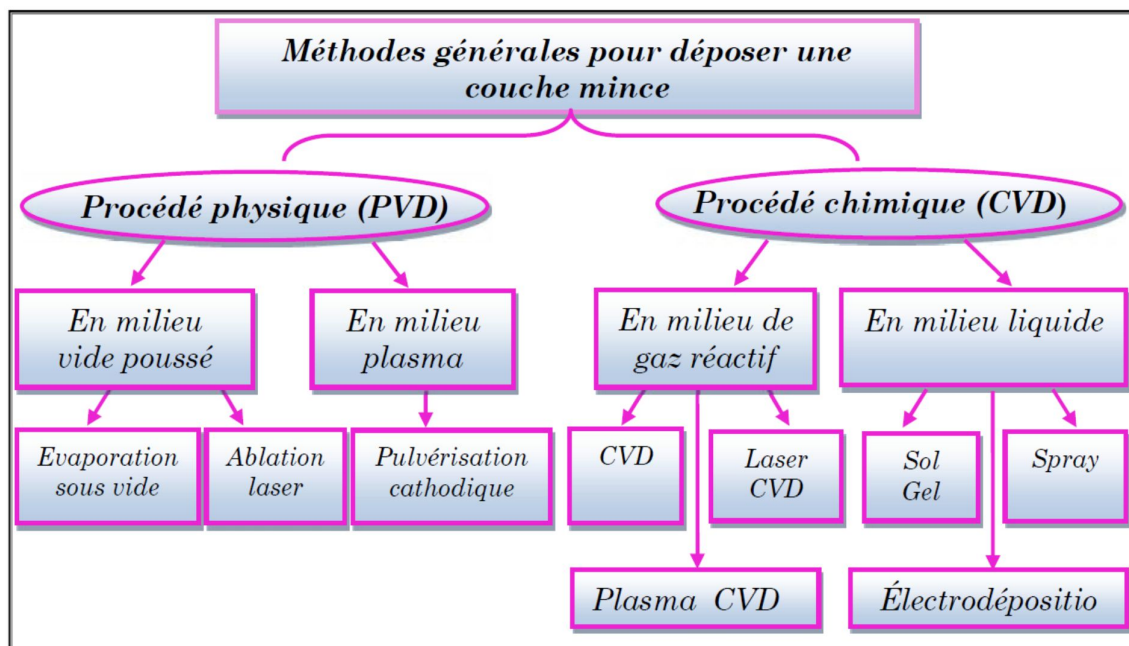


Figure II.3 : Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts de couches minces [51]

II.3.6.1 Procédé de dépôt ionique

Ce procédé est un type de technique hybride entre la pulvérisation et l'évaporation. Elle consiste à évaporer la substance dans un récipient dans lequel une pression résiduelle de 13 à 1,3 Pa est maintenue, par exemple en introduisant de l'argon.

Lors du dépôt, une décharge électrique lumineuse se produit et est entretenue afin d'ioniser partiellement les vapeurs de la substance à déposer. Cette décharge est généralement obtenue en appliquant une tension de quelques kV au porte-substrats, attirant des ions vers ce dernier.

Comme la haute pression du gaz résiduel réduit largement le libre parcours moyen des atomes vaporisés, ces atomes s'agglomèrent à l'intérieur de la vapeur et forment un nuage dispersé autour du substrat facilitant l'écoulement des particules et améliorant ainsi l'uniformité de l'épaisseur. De plus, le bombardement ionique du substrat augmente l'adhérence de la couche. Ce processus n'est important que si le taux d'évaporation est élevé. Cela nous impose à utiliser des sources d'évaporation par bombardement électronique, celles-ci ne peuvent fonctionner que sous $1.3.10^{-2}$ Pa.

En pratique, l'enceinte comporte deux parties :

- La partie supérieure qui est occupée par le substrat où une pression de 13 à 1,3 Pa est maintenue.
- la partie inférieure, qui est occupée par le canon à électrons et pompée à $1.3.10^{-2}$ Pa ou moins,

La paroi qui divise ces deux parties est formée par, un petit orifice de pompage afin de ne pas perturber le fonctionnement du canon électronique, un orifice d'échappements des vapeurs du creuset et l'orifice d'entrée de faisceau d'électrons, relativement complexe à utiliser. Cette technique est essentiellement un procédé de revêtement pour recouvrir des pièces de formes compliquées avec des films épaisses. Par conséquent, il est en concurrence avec les procédés électrolytiques et chimiques [24].

II.3.6.2 Dépôts chimique et physique en phase vapeur (PVD et CVD)

Au cours des dernières décennies, les revêtements en couches minces ($<10 \mu\text{m}$) par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et plus tard par les dépôts physique en phase vapeur (PVD) ont continué à être introduits dans de nombreux secteurs industriels comme les outils de traitement des matériaux plastiques et métalliques et dans d'autres secteurs métalliques comme le forgeage, le moulage, l'emboutissage et le poinçonnage pour surmonter les problèmes de dégradation et d'usure de surfaces des substances métalliques dégradées.

Les composants métalliques comme les pièces travaillant en usure peuvent subir une grave détérioration pendant le traitement des métaux [52], plastiques ou composites qui libèrent du fluor, du soufre ou du chlore pendant l'opération de formage. Ces dommages sont dus à l'usure combinée, abrasive et corrosive.

Ils diminués considérablement la durée de vie et ont un impact directe sur la qualité du produit et la productivité [53]. L'application de fines couches du revêtement dur s'est avérée efficace contre ces phénomènes [52-54].

Généralement, les revêtements tenaces sont divisés en deux groupes : les revêtements d'une dureté inférieure à 40 GPa et les revêtements très durs d'une dureté supérieure à 40 GPa. Par rapport à un grand nombre de revêtements, seuls quelques-uns présentent ces propriétés «super dureté»: le carbone amorphe (DLC), le nitrure de bore cubique (c-BN), le diamant et le nitrure de carbone amorphe (a-CN_x). Cependant, ces revêtements très rigides sont dynamiquement instables et sont confrontés à des limitations d'utilisation dans de nombreuses applications.

❖ Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Cette technique de déposition est très utilisée pour le dépôt de films d'oxydes métalliques. Pour l'oxyde d'étain, un gaz inerte (comme l'argon ou l'azote) entraîne un précurseur réactif ou organométallique. Afin d'obtenir la composition d'un oxyde, un second flux d'oxygène est parallèlement introduit dans l'enceinte du réacteur. Le mélange gazeux est dirigé vers le substrat qui est maintenu à une température élevée, lieu où ce produit l'ensemble des réactions de décomposition des gaz et de formation de l'oxyde désiré.

Le procédé consiste à réaliser un dépôt sur un substrat (quelques nanomètres à quelques micromètres d'épaisseurs) à partir de composés volatils. Ces composés volatils contiennent un ou plusieurs éléments nécessaires à la formation du revêtement. Ainsi, le mélange de ces gaz appelés précurseurs peut se faire dans l'enceinte réactionnelle même ou bien être réalisé avant d'être injecté dans cette même enceinte [55].

Donc, plusieurs paramètres entre en jeux, tel que la pression, la présence d'un plasma, la température du dépôt, la nature des produits volatils,...etc. On peut citer plusieurs modes de la techniques CVD [56] :

a) Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

Cette méthode permet de réaliser des dépôts solides à partir d'une réaction chimique assistée par une décharge électrique et d'un précurseur gazeux et il est suivi d'une réaction chimique entre les produits de la réaction de décomposition qui conduit à la formation d'une couche solide à la surface du substrat.

Généralement la température du substrat est devenue de l'ordre de plusieurs centaines de degrés. La température élevée agira comme un frein lors de l'utilisation. L'utilisation du plasma permet la génération d'espèces réactives par collision molécule- molécule ou molécule-électron, de sorte que les produits gazeux de la réaction sont écartés par pompage de la chambre (Figure. II.4) [30].

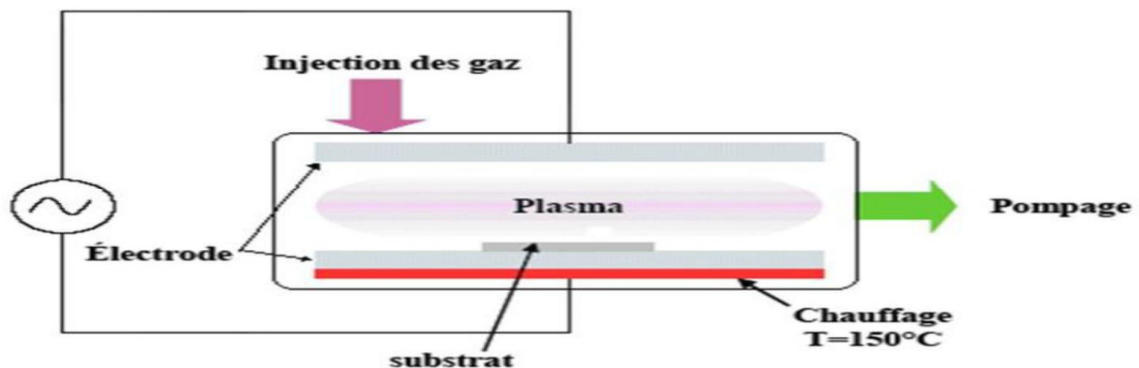


Figure II.4: Principe du dépôt de films minces par PECVD [57]

b) Dépôt chimique métal organique en phase vapeur (MOCVD):

Il s'agit d'une méthode héritée de la microélectronique dans laquelle divers dépôts de surface sont formés par CVD à basse température comme par exemple la silice ou le polysilicium. Cette technique consiste à mettre en contact un composé volatil du dépôt avec le substrat (Figure. II.5).

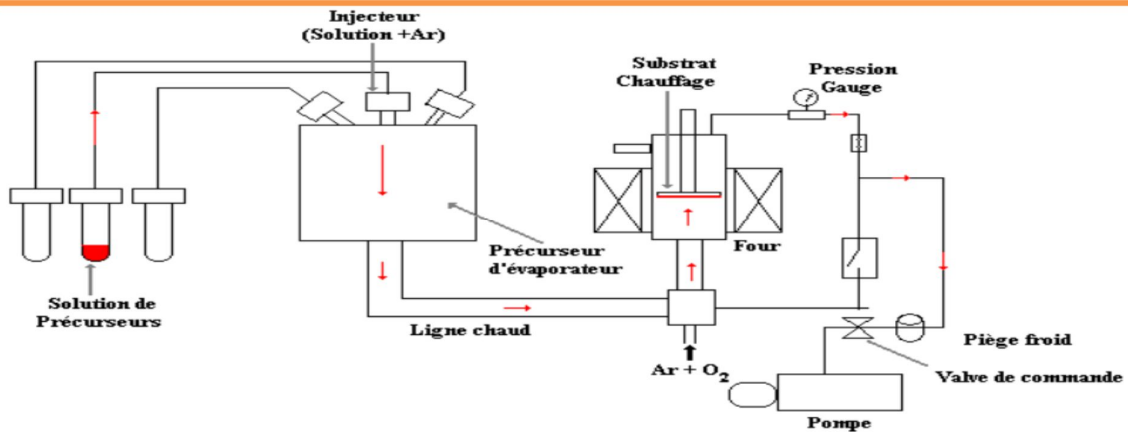


Figure II.5 : Principe du dépôt de films minces par MOCVD [30]

c) Dépôt chimique de couches atomiques en phase vapeur (ALCVD)

Cette technique consiste à faire croître la couche mince par des couches monoatomiques successives. La méthode CVD implique une grande variété de technique de dépôt, et présente certains avantages comme : forme du substrat peut être complexe, vitesses de dépôt élevées et des dépôts possibles sur des substrats réfractaires. Cependant, il présente quelques inconvénients : équipement coûteux, haute température du substrat, revêtement de faible densité, dépôts impurs et gaz dangereux.

d) Dépôt par voie chimique (CVD) liquide

➤ Procédé Sol-Gel

Le procédé sol-gel est notamment adapté pour l'élaboration des matériaux homogènes sous forme de films minces. Lors de la synthèse sol-gel, les précurseurs moléculaires présentent dans la solution de départ polymérisent par différents mécanismes et forment un réseau d'oxydes "gel". L'étape de séchage suivie d'un traitement thermique pour élimine les composés organiques et former de l'oxyde inorganique [58].

Cette technique présente plusieurs avantages. Elle permet d'obtenir des films minces homogènes de haute pureté, et puisque les différents composants sont mélangés au niveau moléculaire dans la solution, cela permet de contrôler la taille des nanoparticules, la porosité des matériaux obtenus, la synthèse de matériaux inaccessibles obtenue par d'autres

techniques, en plus du traitement thermique à basse température, et d'assurer des performances optiques élevées [59].

L'inconvénient de ce procédé nécessite l'utilisation de quelques précurseurs coûteux, qui ne peuvent être retenus pour des usages industriels extensifs [58].

Deux techniques de dépôt sont utilisées dans ce processus:

- **Technique de centrifugation (spin-coating)**

Elle consiste à verser la solution sur un substrat en rotation. L'excès de liquide se répand sur le substrat sous l'action de la force centrifuge [60]. Cette technique a l'avantage d'obtenir des couches très homogènes d'épaisseur constante, mais l'épaisseur des couches obtenues est faible.

- **Technique de l'émersion (dip-coating)**

Elle se fait en trempant le substrat puis en le retirant dans une solution de façon à ce que la vitesse soit constante [61].

La technique conduit à la possibilité d'obtenir des couches plus épaisses en contrôlant la vitesse de dépôt, le nombre de couches déposées et la concentration de la solution.

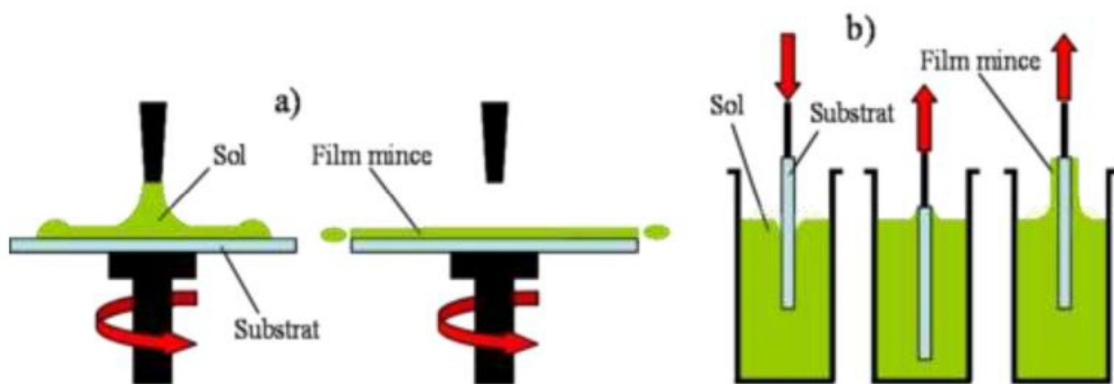


Figure II.6 : Techniques de dépôt par la voie sol-gel

a) spin-coating, b) dip-coating [60]

➤ **Méthode de spray pyrolyse**

Le dépôt par pyrolyse par pulvérisation ou pyrolyse par aérosol implique la réaction d'une matière première (précurseur) ou d'un mélange de matières premières (précurseurs) liquides se forme d'aérosol de fines gouttelettes déposer sur un substrat par chauffage.

En général, ce procédé se déroule selon les étapes suivantes [62] :

- (1) génération de petites gouttelettes du précurseur liquide ;
- (2) évaporation du solvant ;
- (3) condensation du soluté ;
- (4) décomposition et réaction du soluté ;

Cette technique est beaucoup utilisée pour la synthèse des films ou des poudres à cause de sa rentabilité, sa simplicité et la possibilité de déposer sur une grande surface.

Les propriétés de couches élaborées par cette méthode dépendent de plusieurs paramètres tel que : le débit d'aérosol, la taille des gouttelettes, la température du substrat, et du rapport anion-cation. Alors que l'épaisseur de ces couches dépend de la température du substrat, la distance entre la buse de pulvérisation et le substrat, ainsi que la qualité et la concentration de la solution précurseur à pulvériser [63].

Le processus de dépôt se déroule en deux étapes: **la pulvérisation et la pyrolyse.**

• **Pulvérisation**

Pour générer un spray et atomiser la solution de précurseurs, les techniques les plus utilisées sont :

✓ **Atomisation par jet pneumatique**

Cette pulvérisation se fait à l'aide d'un compresseur, et un brouillard ou l'atomisation est produite par l'action d'un gaz comprimé sur un jet fin d'une solution liquide. Ce jet est pulvérisé par un flux gazeux qui pousse le liquide hors de l'atomiseur à travers un ou plusieurs orifices limités qui forment des gouttelettes avec des dimensions plus ou moins fines. Le diamètre de l'orifice, la tension superficielle du liquide et les débits de gaz et de liquide affectent la taille des gouttelettes.

✓ Atomisation ultrasonique

Le principe est de créer un aérosol de fines gouttelettes en exposant la solution aux vibrations haute fréquence d'un transducteur ultrasonique. Par rapport à d'autres techniques, les gouttelettes obtenues par ultrasons ont une distribution de diamètre très faible et une taille plus petite.

• Pyrolyse

Lorsque les conditions expérimentales sont appropriées et quand les gouttelettes d'aérosol se rapprochent de la surface du substrat chaud, la vapeur est produite autour de la gouttelette ce qui empêche le contact direct entre la surface du substrat et la phase liquide. La vapeur est couramment renouvelée par l'évaporation des gouttelettes, et ainsi les gouttelettes se décomposent sous l'action de la chaleur, ce qui conduit à la formation de films adhérents [64].

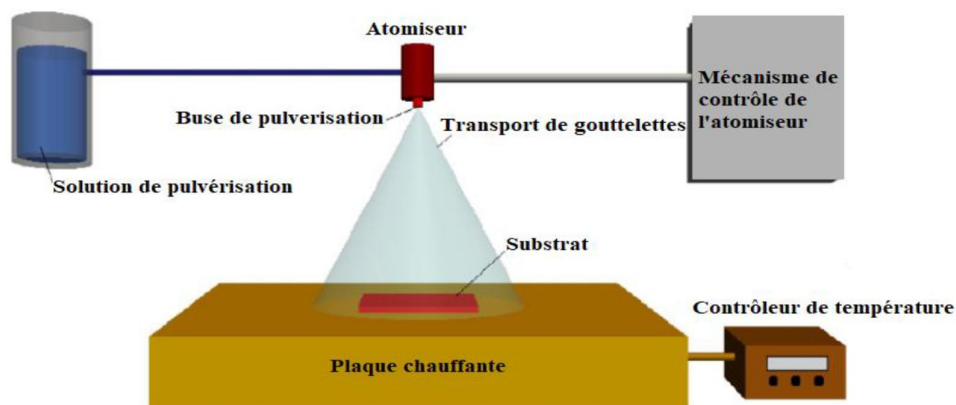


Figure II.7 : Principe de la technique du spray pyrolyse [64]

➤ Électrodéposition

Il s'agit d'une technique électrochimique dans laquelle une couche mince est déposée sur un substrat conducteur, en commençant par un bain électrolytique contenant les éléments requis.

Le principe consiste à un courant électrique est généré entre le substrat et l'électrode métallique dans une solution constituée d'ions métalliques à déposer. Le dépôt de métal produit par ce courant électrique peut se faire en disposant une couche métallique appropriée à la surface du substrat. L'uniformité et la vitesse des dépôts dépendent de la composition de l'électrolyte, la densité du courant, du type de polarisation (pulsée, continue), la recirculation

et l'agitation de l'électrolyte, etc. Cette déposition peut être effectuée à la pression atmosphérique et à la température ambiante et peu coûteuse. Il permet de contrôler la composition de la solution, ce qui conduit à une couche de bonne qualité. De plus, le dépôt se réalise également à basse température ce qui n'est pas applicable à haute température. Enfin, par électrolyse il est possible de purifier les précurseurs métalliques et d'obtenir des couches uniformes avec de grandes surfaces [56-65].

❖ **Dépôt physique en phase vapeur (PVD)**

La technique de dépôts PVD est basée sur la pulvérisation ou l'évaporation de matériaux non réfractaires et le bombardement avec des ions énergétiques.

Ces techniques peuvent être décomposées en trois étapes :

- 1- Vaporisation des espèces à déposer : cette étape peut être établie soit par évaporation soit par pulvérisation,
- 2- Transfert d'espèces sous forme ionisée ou neutre sur le substrat,
- 3- Interaction et conversion thermique des espèces sur le substrat.

Les techniques de dépôt PVD sont nombreuses, elles se diffèrent notamment par le type de sources utilisées et la manière dont leurs éléments sont transférés sur le substrat [55]. Parmi ces techniques : Pulvérisation, dépôt ionique (Ion Plating) et dépôt par ablation laser assistée.

a) Evaporation sous vide

Cette technique est basée sur le chauffage du matériau à déposer sous vide. Les atomes du matériau à vaporiser obtiennent de l'énergie thermique, leur énergie vibratoire est donc supérieure à l'énergie de liaison, ce qui conduit à la vaporisation. Le matériau vaporisé est ensuite récupéré par condensation sur le substrat de base.

Les principales technologies diffèrent par la manière dont le matériau est chauffé [24] : induction (couplage générateur haute fréquence), effet Joule, faisceau laser ou arc électrique, canon à électrons. L'évaporation est réalisée sous vide poussé (pression de 10^3 à 10^4 Pa) [66] afin d'augmenter sa vitesse.

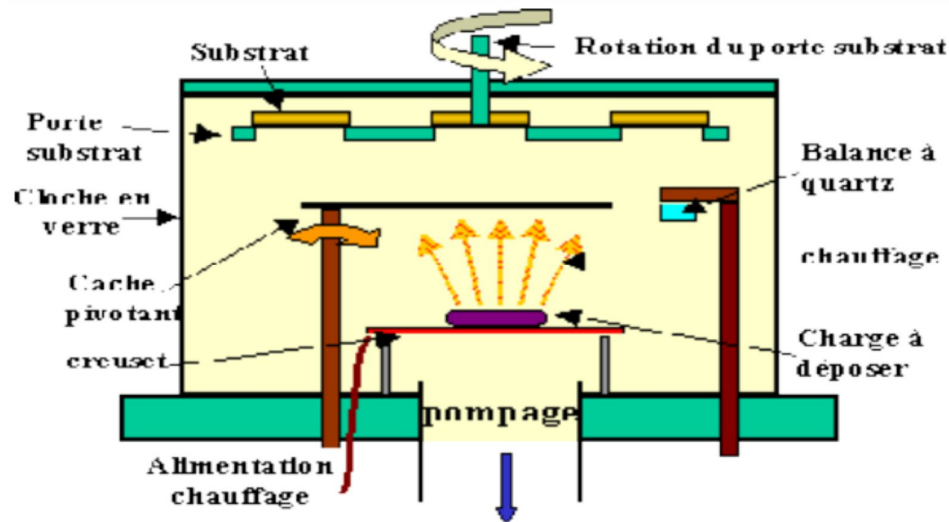


Figure II.8 : Bâti de dépôt par évaporation thermique [67]

• Evaporation par bombardement électronique

Dans ce cas, la substance à vaporiser est installée à l'intérieur d'un creuset en cuivre refroidi à l'eau et bombardé par un faisceau d'électrons compris entre (1 et 10 keV).

Les sources les plus courantes d'évaporation par bombardement d'électrons comportent :

-Les filaments de tungstène qui sont chauffés à une température élevée (2500-2800°C) et donc des électrons sont émis.

-Un champ électrique de quelques kV/cm est créé par l'emplacement d'une électrode positive percée d'un trou pour permettre au faisceau d'électrons de s'échapper et par ce champ électrique les électrons sont accélérés. Toute la surface du creuset est balayée par des bobines magnétiques grâce auxquelles la déviation du faisceau est contrôlée [24].

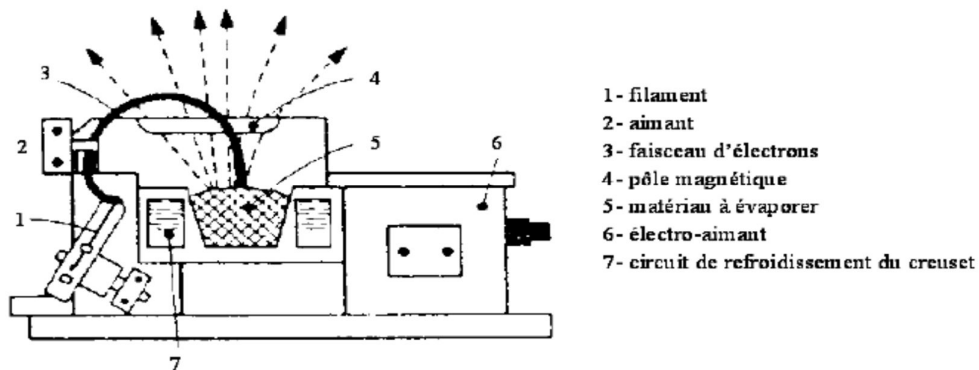


Figure II. 9 : Principe de fonctionnement d'une source d'évaporation par bombardement d'électrons [55]

- **Chauffage par effet Joule (ou par résistance)**

Ici, l'élément chauffant est une plaque (nacelle ou creuset) de tungstène ou de tantale chauffée par effet Joule à haute température. Le dépôt du matériau sur la plaque chauffante se fait sous forme de grains fins et l'évaporation de toutes les substances déposées sur la plaque est quasi instantanée [24].

- **Vaporisation par faisceau d'électrons**

Le faisceau d'électrons généré par un filament de tungstène (W) est dévié par un électro-aimant vers le matériau placé dans le creuset. Il existe deux avantages principaux pour cette technique [30] :

- Élimine les problèmes résultant de la contamination du creuset résultant de la mise en place de la substance à évaporer dans un creuset en cuivre refroidi à l'eau.
- Facilité du contrôle de la vitesse d'évaporation et donc une facilité du dépôt sur les substrats dans une plage de vitesse de très faible à très élevée.

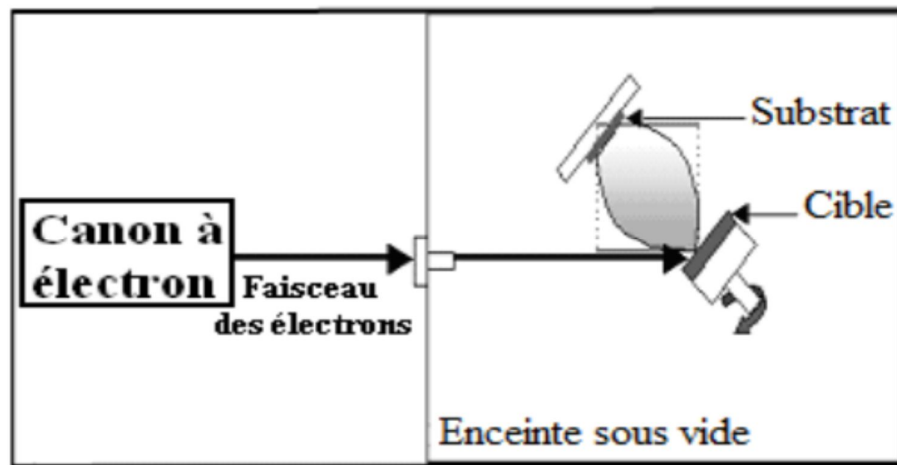


Figure II.10 : Principe de l'évaporation par faisceau d'électrons

- **Evaporation par induction**

Dans ce type d'évaporation, la substance à vaporiser est installée à l'intérieur d'un creuset en matériau isolant à l'électricité.

Dans ce cas le creuset est enrobé d'une bobine alimentée en courant alternatif à haute fréquence qui stimule des courants électriques dans le matériau provoquant son échauffement [24].

b) Chauffage par faisceau laser concentré ou « ablation laser »

Un faisceau laser est basé sur une cible massive, installée dans une enceinte ultra-vide. Dans quelques conditions d'interaction, une matière est éjectée de la cible, et peut être liée sur un substrat placé en vis à vis. La qualité et la nature du dépôt liée de plusieurs paramètres (nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, énergie du laser, température du substrat,...). Donc, il est essentiel de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat.

Les avantages de cette méthode sont que de très petites cibles sont utilisées, l'ablation se fait sur une surface de quelques millimètres carrés et ne nécessite aucune source de chaleur contaminant à l'intérieur de l'enceinte. Cette technique de dépôt est surtout plus utilisée dans le dépôt de matériaux oxydes.

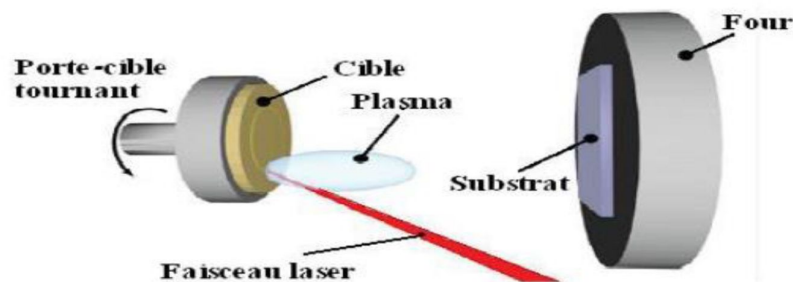


Figure II.11 : Principe de l'ablation laser [68]

c) Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique généralement utilisée pour déposer un film d'alliages ou de métaux purs. En 1852, le phénomène de pulvérisation a été découvert par WR Grove [69], qui a observé la création d'un tube à vide sur les parois, où se déposait le métal qui forme les électrodes. Ce n'est que dans les années 1950 que l'utilisation de la pulvérisation

comme méthode de production de films minces s'est concrétisée. Le principe de la pulvérisation cathodique repose sur l'éjection d'atomes d'une cible sous l'influence d'atomes ionisés, de sorte qu'une partie des atomes éjectés se dépose sur la surface du substrat.

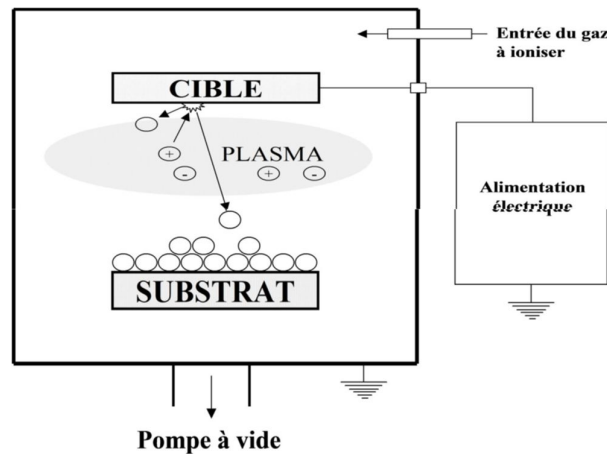


Figure II.12 : Principe de la pulvérisation cathodique [70]

- **Pulvérisation cathodique à haute fréquence**

Ici, le champ électrique est un champ électrique alternatif variable et intense à haute fréquence. Le fonctionnement est basé sur la différence de mobilité des ions et des électrons au sein d'un champ électrique à haute fréquence. Sous l'influence du champ électrique, donc une polarisation négative de la cible est créée, combinée avec la capacité d'une génératrice haute fréquence. A cause de la différence de mobilité et lors des premières oscillations du champ haute fréquence, le courant électronique est beaucoup plus important que le courant ionique, créant une polarisation négative sur la surface de la cible. Après plusieurs substitutions, les courants ionique et électronique s'équilibrent et une tension négative appelée potentiel auto-polarisant se développe sur la cible. Cette tension provoque le bombardement de la cible avec des ions plasma [71].

- **Pulvérisation réactive**

Dans cette technique, le gaz neutre est remplacé partiellement ou totalement par un gaz réactif. Les films obtenus sont composés d'une combinaison des atomes du gaz réactif et des atomes de la cible.

- **Pulvérisation cathodique en courant continu**

Dans cette technique, le plasma est également créé par décharge lumineuse entre deux électrodes soumises à une différence de potentiel. Cette technique permet également le dépôt de films minces de matériaux conducteurs.

Dans ce mécanisme, les premiers électrons du gaz ionisé sont accélérés par les rayons cosmiques ambiants ou les rayons ultraviolets, par le champ électrique situé entre deux électrodes, puis ils entrent en collision avec les atomes ou molécules du gaz et les ionisent lors de l'impact (figure II.13).

Les ions positifs générés, qui sont accélérés par le champ électrique, pulvérisent la cible placée sur la cathode de l'appareil. L'effet des ions sur la cible conduit à l'éjection de molécules ou d'atomes de la cible. Où ils sont responsables de l'émission d'électrons secondaires qui maintiennent le plasma. Les ions du plasma se neutralisent également lors de la collision, la cible récupère les électrons perdus via le circuit externe.

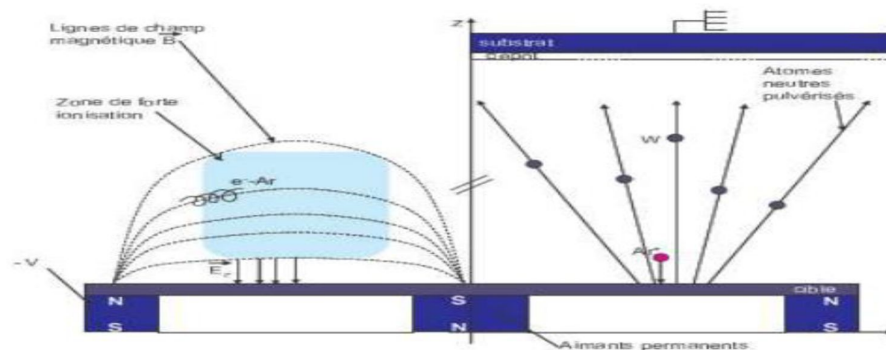


Figure II.13 : Magnétron traditionnel plan circulaire [72]

Nous distinguons deux types de la pulvérisation cathodique : la pulvérisation réactive et la pulvérisation simple.

Dans la pulvérisation simple, l'atmosphère est chimiquement neutre (le vide est de l'ordre 10^{-6} Torr). C'est à dire l'Argon pur est injecté pour créer le plasma.

Dans la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, parce qu'on introduit un pourcentage de gaz actif dans l'Argon, comme l'Azote (N_2) ou l'Oxygène (O_2).

Donc la cible utilisée peut être composée d'un ou de plusieurs éléments. D'après la nature de la cible (isolante ou conductrice) ou le type de création du plasma: il existe plusieurs types de systèmes de pulvérisation cathodique : La triode à courant continu, La diode à courant continu, et à haute fréquence [73].

Le principal avantage de cette technologie est qu'elle permet de déposer n'importe quelle matière solide à température ambiante, en particulier les matières difficiles à évaporer, mais elle ne permet pas de pulvériser à haute température des matières organiques comme les polymères. Les matériaux très volatils causent souvent des problèmes. Il produit des couches non stœchiométriques en raison du système de pompage [73].

- **Pulvérisation cathodique type magnétron**

Dans cette pulvérisation, les ions sont produits par un plasma généré en plaçant une différence de potentiel entre deux électrodes dans un milieu, qui est généralement un gaz neutre, souvent de l'argon. Là où il a une haute énergie d'ionisation (facilite l'allumage du plasma), une très faible réactivité chimique, faible masse de ces atomes, car le transfert d'énergie dans les atomes pendant la collision est plus grand dans le cas où les masses de ces atomes sont proches. La cible est munie d'un dispositif magnétique afin de traiter les défauts de décharge continue [74-75].

Ce dispositif est constitué de deux aimants concentriques de pôles opposés. Pour permettre l'effet du magnétron, la pièce polaire ferme le circuit magnétique d'un côté, puis des lignes de champ se forment qui ont pour effet de piéger les électrons secondaires augmentant ainsi la probabilité de rencontrer un atome d'argon dans le cadre d'une réaction ionisée.

Un plasma dense apparaît au niveau de l'entrefer de l'aimant, ce qui conduit à une augmentation significative du courant de décharge et donc de la vitesse de dépôt.

Malgré l'usure hétérogène de la cible, et l'utilisation du magnétron favorise la diminution significative de la pression d'amorçage de la décharge à environ 10^{-3} mbar, c'est pour ça il est possible de déposer à basse pression, ce qui favorise la mise en place de couches denses [76].

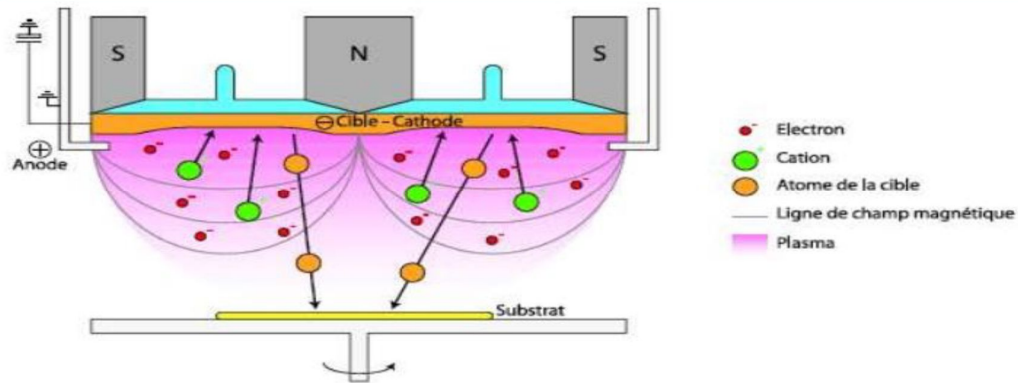


Figure II.14: Principe d'un réacteur de pulvérisation cathodique magnétron [77]

II.3.7 Domaines d'applications des couches minces

Les applications des films minces sont infinies, certains sont encore à la recherche comme première méthode. On peut citer les applications suivantes [30-51-78] :

-**Applications économiques** : Développement de composants électroniques avec quelques étapes technologiques.

-**Applications optiques** : optique pour lasers, miroirs pour automobiles (rétroviseurs), constructions d'immeubles (couches sur verre), couches réfléchissantes et anti-reflets, couches optiques absorbantes, couches absorbantes sélectives, lunetterie.....

-**Applications électriques** : contacts électriques, conducteurs électriques, transistors, électronique, circuits intégrés, métallisation de la surface,.....

-**Applications mécaniques** : couches lubrifiantes antifrictions, couches dures pour outils de coupe, couches avec une haute résistance à l'usure ou à l'érosion,...

-**Applications chimiques** : couches résistant à l'oxydation, capteur de gaz, dépôt sur matériels marins, catalytiques, dépôt sur pièces de montures et de réacteurs,

-**Applications décoratives** : horlogerie, bijouterie, pièces pour automobile, montures de lunettes, ...

-**Applications biomédicales** : les prothèses diverses (hanches, genoux, etc.), les valves cardiaques (protection des pièces implantées dans le corps humain)...

II.3.8 Principe de croissance des couches

II.3.8.1 Croissance

L'étape de coalescence est la dernière étape du processus de fabrication du film dans lequel initialement les îlots se regroupent pour former une couche continue. Le terme d'agglomération est donné à la tendance à former des îlots plus grands et est améliorée avec la croissance du mouvement de surface des espèces absorbantes. L'augmentation de la température du substrat conduit à cette amélioration.

Les grands îlots continuent de croître, laissant des trous et des canaux à la surface du substrat. Pour cette étape, la structure du film est transformée d'un mode d'îlot discontinu à un mode de réseau poreux. Une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux sont remplis [79].

II.3.8.2 Structure des revêtements PVD

La grande majorité des revêtements atomiques fabriqués par le procédé PVD a une structure microscopique avec des grains colonnaires a été montré dans de nombreux films [80]. La forme des grains est liée généralement aux paramètres suivants : épaisseur du dépôt, pression partielle du gaz réactif ou du gaz neutre, température du substrat et l'énergie des ions bombardant la surface de dépôt. Il existe plusieurs modèles qui montrent les effets des principaux paramètres d'élaboration sur la microstructure des dépôts.

➤ Modèles de zone de structure (MSZ)

Parmi les modèles de zones structurales (MSZ) fournis par les analyses précédentes [81-82] : Modèle de *Thornton*, Modèle de *Mahieu* (modèle plus précis de modèle *Thornton* avec les Zone **1_a**, **1_b**, **1_c**), *Modèle de Rickerbyet de Hones*, *Modèle de Movchanet Demchishin*, *Modèle de Messier*.

➤ ModèledThornton

La Figure (II.15) représente le modèle de *Thornton* qui complète le modèle de *Demchishin et Movchan*, en prenant en compte la pression d'argon. Dans ce modèle, une zone de transition, appelée zone T, apparaît entre les régions 1 et 2. Au fur et à mesure que cette région devient sans micropores avec des granules fibreux [83].

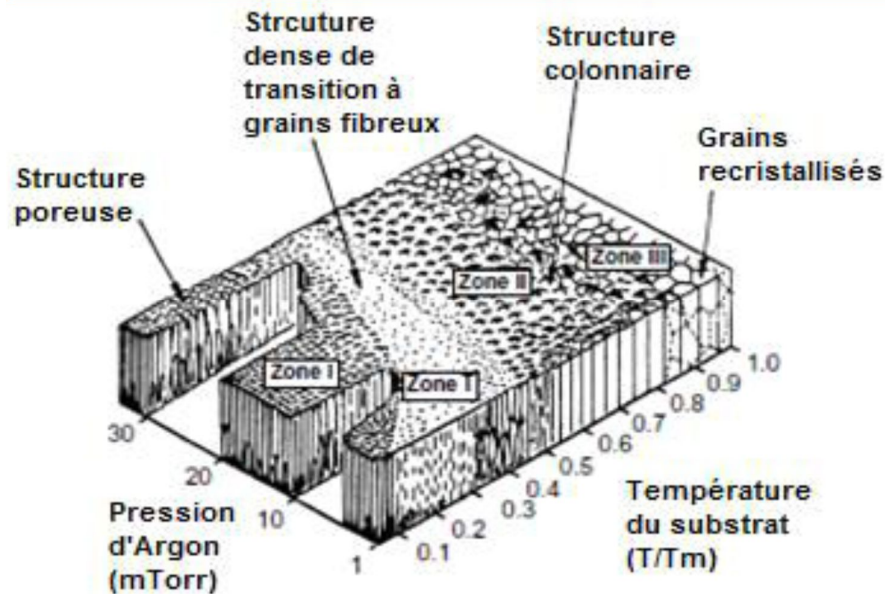


Figure II.15 : Modèle structural proposé par Thornton [84]

Modèles de Rickerby et Hones

On observe une augmentation des contraintes et une condensation des films qui s'explique par la germination de cristaux de faible taille qui n'apparaissent qu'à l'extérieur d'une couche de plus de 10 nm d'épaisseur. Nous notons le changement de mode de croissance de ces couches, afin que les ordres atteignent l'épaisseur de plus de 200 nm. Il existe de fortes restrictions qui illustrent eux-mêmes en intensifiant des espaces très importants et continueront de croître de manière verticale sous forme conique comme décrite par Hones [53].

Sa croissance va favoriser et régir les colonnes les plus développées. Ces dernières colonnes vont générer l'effet d'ombre qui va induire de nouvelles distances entre ces colonnes, ce qui donne des réseaux de faibles contraintes.

Lorsque l'épaisseur dépasse les 400 nm, la densité et la contrainte des films n'avancent plus. La densification et le bombardement ionique des films sont complétés avec le vide produit entre les colonnes.

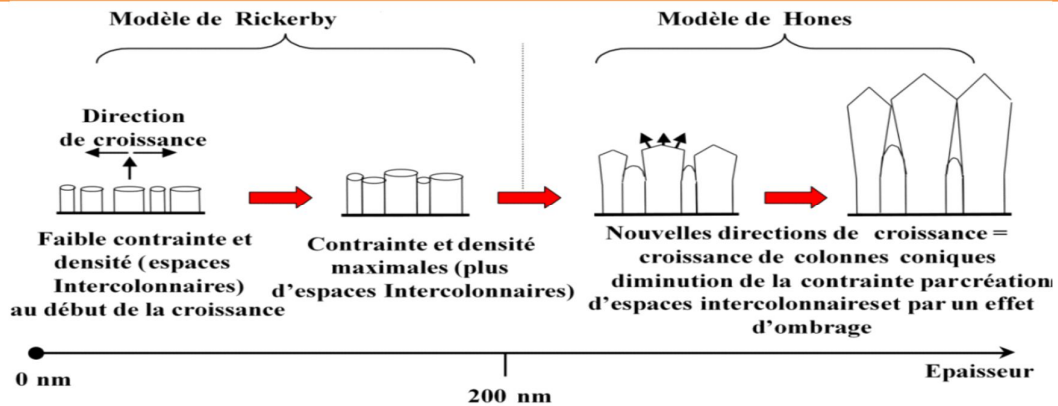


Figure II.16 : Croissance des couches suivant le modèle de Rickerby et Hones [85]

➤ **Modèle de Mahieu**

Ce modèle est plus précis, et selon l'existence des pores dans la microstructure et la densité du film la zone I se divise en trois zones : I_a , I_b et I_c .

Une couche présentant la zone I_a avec une microstructure quasi amorphe, et ne présentant aucune orientation sélective.

Une couche présentant la zone I_b qui est formée de colonnes séparées avec des joints de grains. Dans cette zone la microstructure est plus dense à cause de l'énergie élevée des atomes parvenant sur le substrat.

Une zone I_c a été apparente dans ce modèle. Cette couche est définie par des colonnes avec facettes polycristallines ne donnant aucune direction préférentielle.

Selon Mahieu la zone T possède une grande mobilité des adatoms polycristallines, dont la couche de cette zone est dense et se caractérise par des colonnes à parois de forme « V » donnant une orientation privilégiée.

La zone II présente une microstructure plus cristallisée, plus homogène, plus dense par rapport à la zone T ou les colonnes deviennent parfaitement droites [86].

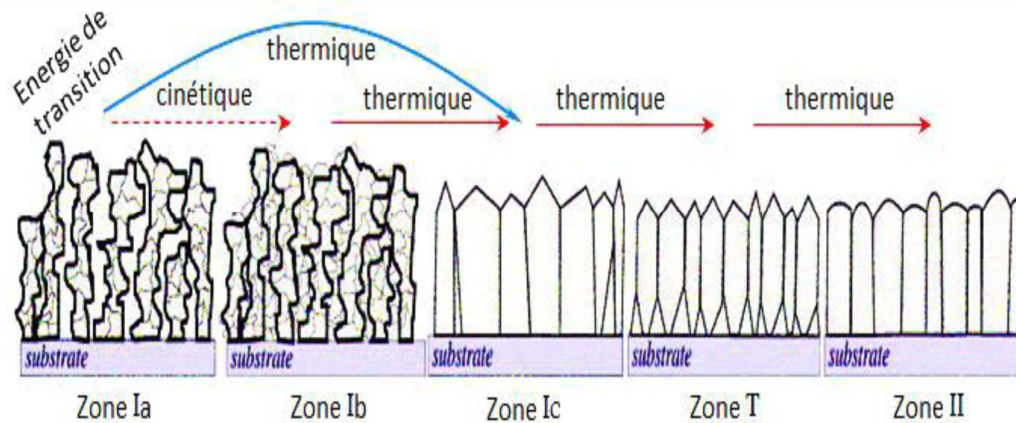


Figure II.17 : Modèle de zone de structure de Mahieu [86]

II.3.9 Influence des paramètres de dépôt sur les propriétés du film

II.3.9.1 Paramètres du dépôt

En générale les paramètres de déposition, comme le bombardement ionique, la vitesse du dépôt, et la pression, peuvent entraîner des changements importants dans la microstructure, en particulier des pressions et des vitesses élevées pour former des structures ouvertes avec des joints de grains faibles, ce qui conduit à une dureté faible des composés réfractaires [87].

À notre connaissance, aucune étude n'a été rapportée sur l'élaboration des revêtements en couches minces de TiW déposée par pulvérisation cathodique magnétron sur substrat de l'acier inoxydable.

D'après les études de **A. Roshangiasa** et **R. Pelzerb** [88], des revêtements de TiW déposés par pulvérisation cathodique magnétron préparés à partir d'une cible composite en métaux réfractaires coulés de haute pureté sur des substrats au silicium.

Pour obtenir des propriétés de barrière de diffusion efficace (faible résistivité électrique et résistance de plasticité), il est préférable d'avoir une teneur en titane comprise entre 30 et 40 at.% Ti en TiW.

Les données de la diffraction des RX ont révélé que les couches TiW sont des solutions solides de titane avec une matrice de tungstène. Les paramètres de réseau de tungstène croissants.

L'augmentation de ces paramètres est liée à la pureté, les propriétés physiques et chimiques du matériau, la présence d'interfaces entre les films, les techniques d'élaboration utilisées et l'état du substrat dans lequel les couches ont été déposées,

Les résultats expérimentaux rapportés dans les travaux de **Lu M.** et **Huang H** [89] sont en corrélation avec ces résultats car ils sont liés à la fois à la morphologie et à la microstructure de l'interface silicium-métal en contact avec les films barrières de MO ou TiW. Lorsque la puissance de pulvérisation est augmentée, la meilleure qualité de contact avec les couches barrières (TiW) est obtenue.

Pour les films TiW, les résultats indiquent que la résistivité électrique augmente avec la diminution du contenu de tungstène où la valeur la plus élevée avec une teneur de titane égale 98 at %. Pour cette tenue la résistivité électrique est 2,5 fois plus élevée par rapport aux films de titane pur.

Le déplacement en flexion dépend du rayon de courbure des substrats, et pour cela on peut supposer que les contraintes mécaniques dans les films déposés sur des substrats polis sont supérieures à celles des films déposés sur des substrats non polis.

Les couches en TiW donnent une excellente combinaison de plasticité et de résistance, ce qui limite largement la possibilité de défauts ponctuels et de lacunes qui se forment dans les films lorsque les contraintes mécaniques sont élevées. Ces résultats confirment la dépendance des contraintes mécaniques en couches mince sur la structure cristallographie du matériau et leurs propriétés [90].

L'augmentation de la dureté avec la température du substrat des composites réfractaires, qui est une homogénéité structurelle incomplète avec quelques déviation de stœchiométrie, peut s'expliquer par la diminution de défauts structurels. De plus, l'accroissement de la température du substrat peut agiter le processus de diffusion. Ensuite de l'agitation thermique, les atomes atteignent les positions d'équilibre dans le réseau cristallin.

Concernent la relation entre l'épaisseur et les propriétés d'adhérence des revêtements et des films minces, Des études montrent que l'effet de l'épaisseur du film n'est pas significatif [91].

Les procédés d'évaluation quantitative sont essentiellement basés sur les essais de flexion en quatre points et les méthodes de nano-indentation avec l'application de l'approche de la

mécanique de la rupture élastique linéaire pour calculer le taux de libération d'énergie et mesurer la ténacité à la rupture [92 -93].

La ténacité à la rupture des couches minces peut identiquement être affectée par l'épaisseur du revêtement et ainsi que par les propriétés du substrat [94].

Dans l'étude de l'adhésion interfaciale de films minces titane-tungstène (TiW) (8 % en poids Ti) en silicium monocristallin avec une épaisseur comprise entre 300 et 1300 nm, en réalisant la nanotechnologie d'indentation [95].

Les observations au MEB ont indiqué une structure laminaire et les grains deviennent plus gros pour les couches les plus épaisses. Ces résultats montrent que la taille de la région flambée autour de la marque d'indentation est liée à la force d'adhérence des films qui diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du film [96].

➤ Textures

Couramment les films déposés par les procédés de PVD ou CVD croissent selon des orientations privilégiées. La croissance des plans les plus intenses est parallèle aux surfaces du substrat. Ces textures dépendent fortement de la croissance ou les paramètres du dépôt, de la pression du gaz, des facteurs de croissance, de l'influence de la vitesse de croissance, de la structure du substrat et la température du substrat qui est peut-être le facteur le plus important.

➤ Dureté et forces interatomiques

Les matériaux avec une dureté caractéristique élevée, ont généralement une énergie de liaison élevée, une courte longueur de liaison et un degré élevé de liaison de valence [97]. Le diamant est la substance la plus dure connue, et il a une pure liaison de valence.

La dureté d'un matériau est définie par le degré de contribution des liaisons ioniques ou métalliques comparée à sa liaison de valence.

La diminution de la contribution de la liaison de valence, n'est pas la seule raison de la diminution de la dureté, aussi le nombre d'électrons de valence pour les éléments d'insertion comme l'azote, le carbone et aussi l'oxygène augmentant respectivement, donc la densité des orbitales occupées dans les bandes d'anticorps augmente également, ce qui affecte la valeur de dureté.

En plus l'enthalpie de formation, l'énergie de cohérence, l'entropie de la vibration et l'énergie de surface ont leur effet sur la rigidité [98-99].

➤ Relation entre la microstructure et la dureté des revêtements

En peu dire que les forces interatomiques ne sont pas le seul facteur important dans la détermination de la rigidité, mais aussi les interactions avec d'autres caractéristiques microstructurales et leur structure des dislocations.

Les paramètres du dépôt comme les particules énergétiques de bombardement et la température de substrat, contrôlent la microstructure des couches minces.

Pour les multicouches, la microstructure dépend d'une part, de la composition des films qui peut être affecté par la géométrie de la chambre de déposition et les vitesses des flux des gaz [87].

D'autre part elle dépend également de manière critique de la composition des films qui peut être affectée par les vitesses d'écoulement du gaz et la géométrie de la chambre de déposition, comme pour les couches multiples [87].

➤ Taille des grains et la structure du joint de grain

La caractéristique la plus importante remarquée dans la microstructure des couches minces est la petite taille des grains (<1 μm).

La taille des grains est généralement moins de 100 nm et peut être inférieure 5 à 10 nm dans certains cas. Tel que les composés réfractaires, où ils se déposent à très basses températures à partir des substrats T_s par rapport à leur température de fusion T_f

Pour les films minces, les grains fins conduisent à la solidification du matériau, selon la relation **Hall-Petch** [100-101] :

$$H = H_0 + kd^{-1/2} \quad (I.1)$$

H : dureté.

H₀ : dureté intrinsèque pour un monocristal.

K : constante du matériau.

d : taille de grain.

Cette relation montre la proportion inverse entre la dureté et la taille des grains. Les études ont également montré que la relation **Hall-Petch** est valable pour les couches monophasiques dont la taille de grain est inférieure à 20 nm [102-103].

Les matériaux avec des grains fins et faibles joints contiennent des vides se déforment facilement. Les microfissures et la porosité des composées réfractaires sont significativement moins solides [104].

II.3.10 Revêtements durs en couches minces

Au cours des 30 dernières années, les revêtements monocouches ont été appliqués avec succès en tant que revêtements résistants à l'usure et se sont avérés particulièrement efficaces dans des applications telles que la protection des matériaux d'outils lors de l'usinage à sec et de vitesse élevée [105-106].

Les revêtements multicouches ont été développés afin de compenser les manques des propriétés des films minces particuliers pour des applications caractéristiques. Il en résulte des revêtements de surface « ultra-durs », très efficaces pour résister à l'usure des surfaces, mais qui montrent également des propriétés tribologiques leur permettant d'obtenir un comportement très admissible vis-à-vis du frottement [107-108].

À ce jour, une variété de revêtements durs est disponible dans le commerce. La majorité des dépôts appliqués sont à base de TiC, TiN, CrAlN, CrN, TiCN, Al₂O₃, TiAlN, etc. Et ses combinaisons ainsi que certains revêtements aux propriétés lubrifiantes comme les couches MoS₂ (**Hauert et al**) [109]. Quel que soit le caractère structurel du revêtement, trois zones peuvent être distinguées (**Burakovsky et al**) [110] :

-Couche interne : responsable de l'interaction revêtement / substrat.

-Couche intermédiaire : garantit les propriétés telles que la solidité, la dureté, et la résistance aux fissures.

-Couche externe : responsable au sein de la zone de contact de l'interaction avec l'environnement (lubrifiant, substance antagoniste, atmosphère environnante).

Il existe différentes manières pour classer les dépôts, en tenant compte : du nombre de phases ou de composés, de la composition (régulière ou irrégulière), et du nombre de couches qui les composent formés.

II.3.10.1 Revêtements monocouches

Parmi les types des revêtements monocouches cités dans la littérature et pouvant être élaborés nous présentons les revêtements suivants :

- **Simple** : ils se composent d'une phase. Il s'agit d'un composé d'introduction (solution solide) ou d'un composé spécifique ou d'un métal [111-112].

- **Multi-phases**: mélange de deux phases. Les composites forment un cas spécifique de ce type de revêtement.

- **Composites** : type du revêtement multi-phases. Des résultats différents seront obtenus selon la répartition des phases plus ou moins uniforme.

- **Super-réseaux**: il est constitué de films successifs de deux matériaux. Le temps de dépôt est indiqué comme l'épaisseur de chaque couche. Ces dépôts ont des périodes pouvant être inférieures à 5 nm, doivent avoir des variables de mailles similaires avec une grande différence des modules d'Young et de très bonnes propriétés tribologiques et mécaniques [113].

II.3.10.2 Revêtements durs à deux composés (binaires)

Les revêtements produits par PVD à base de nitrures de métaux de transition (V, Mo, Zr, Cr, Ti, etc.) sont connus pour prolonger la durée de vie des outils de coupe et ont connu un développement industriel rapide. Ses propriétés ont fait l'objet de nombreuses études. Le

durcissement superficiel résultant de ces traitements a été la principale raison du développement des dépôts à base de nitrure.

La dureté varie selon les conditions de déposition et elle est reliée directement à la morphologie du dépôt. Le plus ancien revêtement PVD est le nitrure de titane TiN [114].

Les auteurs s'accordent sur des valeurs de dureté de l'ordre de 25 GPa pour le TiN [115-116] plus dure que le CrN qui est plus « tendre » ou la dureté variant entre 18 et 23 GPa,

Les propriétés distinctives de ce dépôt ont conduit à son utilisation dans les outils de coupe comme revêtement résistant à l'usure [114,117], comme barrière de diffusion dans les circuits intégrés [118] et dans la joaillerie comme alternative à l'or. Donc, le TiN reste le revêtement le plus largement utilisé aujourd'hui, Cela est dû à son efficacité dans différentes et plusieurs applications industrielles car il indique 90 % du marché des revêtements en couche mince [119].

L'étude de **Rodrigue et al** [110] a montré que le TiN a une dureté élevée par rapport au CrN et au ZrN car ces couches ont été déposées avec la même technique (évaporation à l'arc). C'est pourquoi le TiN est un bon agent pour augmenter la résistance à l'usure des composants sensibles à l'usure et des outils de coupe. Les résultats du test au pion- plan, qui consiste à faire rouler une bille (généralement en alumine) sous une charge connue et en contact avec la surface revêtue, montre que le TiN augmente la résistance à l'usure abrasive de la pièce revêtue trois à quatre fois comparée avec le substrat nu [96].

II.3.11 Morphologie et structure cristalline du tungstène

II.3.11.1 Tungstène

Est un élément naturel, solide dans la plupart des environnements. Dans la nature, on le trouve dans le sol et les roches en tant que minéral, mais pas en tant que minéral pur. Le tungstène peut être utilisé comme métal pur ou mélangé avec d'autres métaux pour fabriquer des alliages [96].

II.3.11.2 Propriétés du tungstène

De tous les métaux, il a le point de fusion le plus élevé qui est de 3410°C avec une densité élevée (19,3 g/cm³), et un faible coefficient de dilatation thermique ($4,5 \times 10^{-6}/C$ pour $T >$

1650 °C). C'est le métal le plus résistant à la chaleur et l'un des matériaux les plus durs, surtout lorsqu'il se présente sous la forme d'un alliage de carbure de tungstène.

Il possède une bonne conductivité électrique et thermique [120] avec une forte résistance à la traction [121], bonne résistance à l'usure, bonne résistance à la cavitation, et à l'abrasion et une bonne résistance à la corrosion en milieu liquide [96] dans les milieux acides et basiques, et même à haute température (corrosion sèche).

Bien que le mécanisme de construction soit médiocre, le tungstène est un métal requis pour les applications dans les domaines de la pénétration mécanique. Afin d'améliorer la pénétration mécanique, des composés de tungstène métallique avancés ont été développés, de sorte que les propriétés d'oxydation sont inconnues et doivent être déterminées. . Le tungstène est également connu pour être insoluble et légèrement toxique, mais sa base de données toxicologique est limitée. Il a aussi une forte tendance à former des composés et à fusionner avec des ligands organiques. Il a un comportement chimique complexe dans l'environnement. Cependant, une évaluation spéciale aux États-Unis a indiqué que le tungstène présente un risque moindre pour l'environnement et la santé humaine par rapport au cuivre et aux autres composants en alliage métallique utilisés dans les munitions, et des risques environnementaux inacceptables sont attendus de l'utilisation du tungstène [120]. Généralement les alliages de tungstène sont solides et flexibles, ils sont de bons conducteurs d'électricité et ont une forte résistance à l'usure. En plus de leur utilisation dans des pénétrateurs d'armure (produit de remplacement pour l'uranium par exemple), dans le projectile et les balles (remplacement du fil).

Le tungstène et ses alliages sont utilisés dans les tubes à rayons X, comme filaments optiques pour lampes, comme composants solides dans les outils rapides, comme catalyseurs pour initier des réactions chimiques, comme roues de soudage [122].

Comme ce minéral a une dureté élevée, il a trouvé de nombreuses applications industrielles dans les machines-outils et a remplacé le diamant dans de nombreux forets [123].

Le dépôt de couches minces de tungstène pendant 30 min à 500 °C sur l'acier (1% de carbone) est suivi de traitements thermiques sous vide, généralement utilisés pour améliorer la micro-dureté de l'acier. Les traitements thermiques améliorent la diffusion et le pétrissage du carbone pour former un revêtement de carbures de tungstène [124].

II.3.12 Morphologie et structure cristalline du titane

II.3.12.1 Titane

Depuis plus de 200 ans, le titane était connu comme élément chimique, et en 1920 **Van Arckel et Be Boer** ont découvert ses véritables propriétés [125].

Le titane est le neuvième élément chimique le plus répandu et le quatrième métal le plus abondant, dépassé uniquement par le magnésium, l'aluminium et le fer.

Les alliages de titane peuvent être élaborés avec de l'aluminium, du vanadium, du molybdène et du fer. Il existe deux variétés allotropiques pour le titane pur (tableau II.1) : une phase α hexagonale compacte qui est stable dans les conditions normales (température et pression) et une deuxième phase β avec une structure cubique centrée. Cette phase devient stable à température inférieure à 882,5 °C (température de transformation allotropique).

Tableau II.1 : Variétés allotropiques du titane [126]

Titane	α	β
Structure cristallographique	hexagonal compact	cubique centré
Paramètres de maille (Å)	a = 2,9503	a=3,3132

Le titane possède deux propriétés importantes qui sont sa résistance à la corrosion élevée et une haute résistance spécifique (rapport résistance/densité).

Lorsque le titane est non allié, sa résistance est similaire à celle de certains aciers, sauf qu'il est 45 % plus léger. En raison de certaines de ses propriétés mentionnées précédemment, il est principalement utilisé dans les composants et dispositifs biomédicaux et largement utilisé dans l'aéronautique [127].

Tableau II.2 : Propriétés physiques du titane alpha poly-cristallin à 25°C

Structure	Hexagonale compacte
Symbole de Pearson	hP2
Groupe d'espace	P63/mmc
Paramètre de maille	a = 0.295 nm, c = 0.468 nm, c/a = 1.587
Conductivité thermique [W.1.K-1]	14.99
Résistivité électrique [10-9Ω.m]	564.9
Module de Young [GPa]	115
Coefficient de poisson	0.33

La faible dureté du titane conduit à l'usure de surface avec une libération de débris qui font partie des problèmes majeurs des dispositifs biomédicaux implantés et peuvent entraîner un remplacement prématuré des implants et des souffrances pour le patient [128- 129]. Par conséquent, un traitement de surface est nécessaire pour améliorer les propriétés mécaniques et chimiques des composants en titane [130].

II.3.12.2 Applications et propriétés des films minces de titane

Les films de titane sont largement utilisés en microélectronique dans la technologie d'intégration à grande échelle. Les dispositifs basés sur des systèmes micro électromécanique [131-132] et dans les microcalorimètres comme les capteurs supraconducteurs de surface et les détecteurs de lumière [133]. Ils sont également utilisés comme bolomètres dans les capteurs infrarouges [131]. Ceci s'ajoute aux utilisations en biomédecine pour améliorer les surfaces.

Les dépôts de titane sont également utilisés dans d'autres domaines d'application en tant que couche d'adhérence. Les propriétés des films minces de titane élaborés par la technique PVD sont liées principalement de leurs propriétés microstructurales telles que la porosité, la morphologie des grains et la texturation. Ces propriétés peuvent ensuite être adaptées en variant les paramètres d'élaboration.

Dans les films de Ti déposés par PVD, la température de substrat joue un rôle important sur la microstructure des dépôts [134]. A température inférieure de 100 °C et pour des surfaces refroidies avec l'azote liquide [135], les films de Ti obtenus sont amorphes.

A 100 °C, le dépôt cristallise selon une orientation préférentielle (002) de forme α à une température plus basse et une orientation préférentielle (101) de 400 °C. La taille des grains augmente après 400 °C et entre 450 °C et 740 °C une forme colonnaire très fine est obtenue tandis que de grosses colonnes sont observées entre 850 °C et 883 °C [136]. Le titane β a également été observé à partir de 883 °C.

L'étude de **Naou** et **al** [137] sur l'effet du potentiel de polarisation et la pression d'argon des films titane, montre que ces films (Ti- α) sont obtenus avec les orientations (01-10), (0002) ou (01-11). Donc la diminution de la pression d'argon limite la cristallinité et l'orientation (0002), avec une morphologie dense et une surface de dépôt lisse.

Mais la tension de polarisation affaiblit la cristallinité et provoque les orientations (01-10) et (01-11) ces orientations nous donnent une surface de dépôt lisse et une morphologie dense.

Le revêtement monocouche de Ti déposée par PVD magnétron sur substrat en acier inoxydable 316 augmente la résistance à la corrosion par rapport au substrat nu [138].

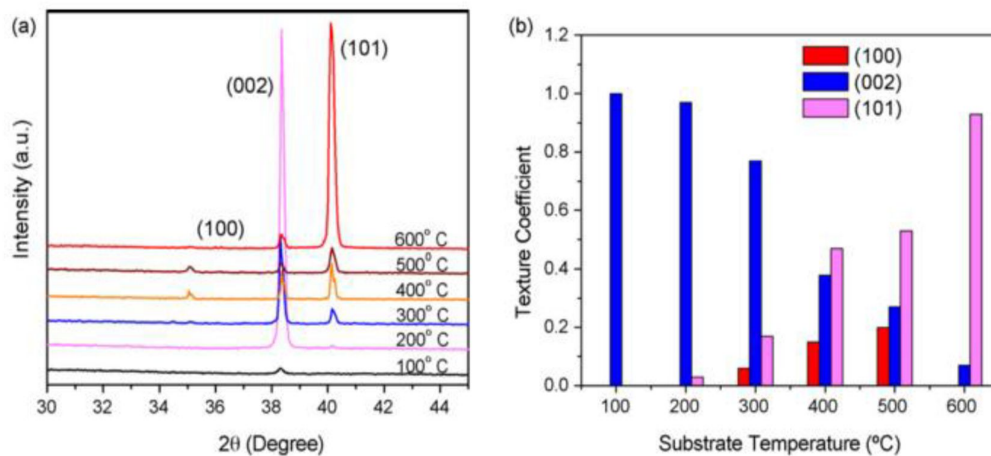


Figure II.18: Diffractogramme de films de titane déposés sur silicium pour différentes températures de substrat (a) et coefficient de texture de ces mêmes échantillons (b) [137]

II.3.13 Alliage tungstène-titane

En raison du niveau élevé de la résistance à la corrosion du titane, sa bonne adhérence sur de nombreuses surfaces, le poids atomique élevé du tungstène et la solubilité de ces matériaux font du tungstène-titane (WTi) une solution idéale pour les couches denses qui empêchent la propagation des atomes étrangers.

Pendant les processus de fabrication de micro-puces et la métallisation, l'alliage de WTi à 10% Tien poids est employé comme adhérente et barrière de diffusion.

Dans cette application, le composé TiW sépare les couches métalliques et semi-conducteurs, comme le cuivre et le silicium ou l'aluminium et le silicium.

Dans les cellules solaires à couches minces flexibles (CIGS), la couche barrière TiW empêche la diffusion des atomes de fer dans le substrat en acier à travers le contact arrière en molybdène et dans le semi-conducteur CIGS.

Les films TiW sont utilisés pour séparer de manière fiable et appropriée une couche métallique ou semi-conductrice des autres couches et une adhérence élevée doit être assurée au substrat avec les autres couches.

Les films de TiW sont obtenus par la technique de pulvérisation PVD où nous avons obtenue des composants à haute pureté et une densité élevée avec des phases homogène.

Ces propriétés aident à diminuer la formation de particules lors de la fabrication du revêtement, qui est un facteur difficile pour obtenir des couches minces de bonne qualité.

Tableau II.3 : Propriétés des couches WTi avec 10% poids de Ti

Densité	$\geq 98\%$
Pureté	$>99,95\%$
Teneur en titane	10% en poids
Homogénéité de la distribution du titane	$\pm 0,5\%$
Microstructure à grain	$<50 \mu\text{m}$

II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les revêtements et en particulier les revêtements en couches minces qui sont les plus courantes dans l'industrie ainsi que les méthodes courantes pour leurs élaborations. La microstructure de ces couches a également été discutée, ce qui a montré que l'obtention de ces couches n'est pas facile et compliquée, compte tenu des phénomènes physiques et du type de techniques appliqués pour former les dépôts. Le choix de la méthode du dépôt est essentiel et peut être un paramètre déterminant au regard des propriétés mécaniques et tribologiques des couches obtenues.

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les techniques et les modes d'élaboration des revêtements étudiés ainsi que les techniques de caractérisation réalisées sur la couche TiW déposée par la technique PVD CD pour voir les propriétés physico-chimiques, mécaniques, tribologiques et électrochimiques. Ces techniques d'élaboration et de caractérisation ont été menés au sein des laboratoires du Centre de développement des technologies avancées (CDTA) Division des Milieux ionisés, Alger et du laboratoire du département science et génie des matériaux de l'école nationale supérieur des mines et métallurgie, université Badji Mokhtar Annaba.

III.2. Techniques de dépôt**III.2.1 Dépôt des films par pulvérisation cathodique magnétron**

Tous les films que nous avons étudiés ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron à courant continu (DC) sous vide. Le choix de cette technologie de déposition des revêtements a pour but de déposer des oxydes, des nitrures des carbures.

Le contrôle des paramètres du dépôt pendant l'élaboration du revêtement permet de produire des revêtements à des vitesses de dépôt bien contrôlées et d'étudier l'effet de chaque paramètre sur les différentes propriétés de la couche. En revanche la production des revêtements et le dépôt homogène sur la surface du substrat, peuvent donner une très faible quantité d'impuretés et une très grande pureté grâce à la très faible pression résiduelle pendant le dépôt, donc l'absence des polluants du processus est un facteur environnemental très important.

III.2. 2 Principe de la pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique peut être décrite comme un type des procédés de dépôts par plasma froid. Le plasma avec lequel toutes sortes de dépôts (métaux, céramiques, alliages) peuvent être synthétisés sur différents substrats.

Le principe de cette méthode repose sur la formation d'un plasma d'argon introduit dans un boîtier vide et à partir d'une cible soumise à l'action d'un bombardement des particules énergétiques (ions Ar^+) est accéléré dans une enceinte à vide, ensuite elles produisent de la vapeur métallique devant cette cible qui se dépose sur le substrat fixé au porte-échantillon.

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre la cible et le substrat, les électrons libres présents dans l'enceinte sont accélérés et ionisés par collisions avec les molécules rencontrées. Ces ions positifs sont attirés par la cathode (cible) en raison de l'effet combiné du champ magnétique et du champ électrique pour augmenter l'ionisation du gaz porteur (Ar), ce qui conduit l'augmentation de la pulvérisation de la cible.

Si la pression répond aux conditions provoquant le plasma, le phénomène s'amplifie jusqu'à un état d'équilibre dans lequel les neutralisations compensent les ionisations. Lors de la décharge, les ions positifs issus du gaz ionisé éjectent les atomes de la cible qui vont migrer dans toutes les directions de l'enceinte à vide jusqu'à ce qu'ils rencontrent une surface où ils peuvent s'y condenser [139].

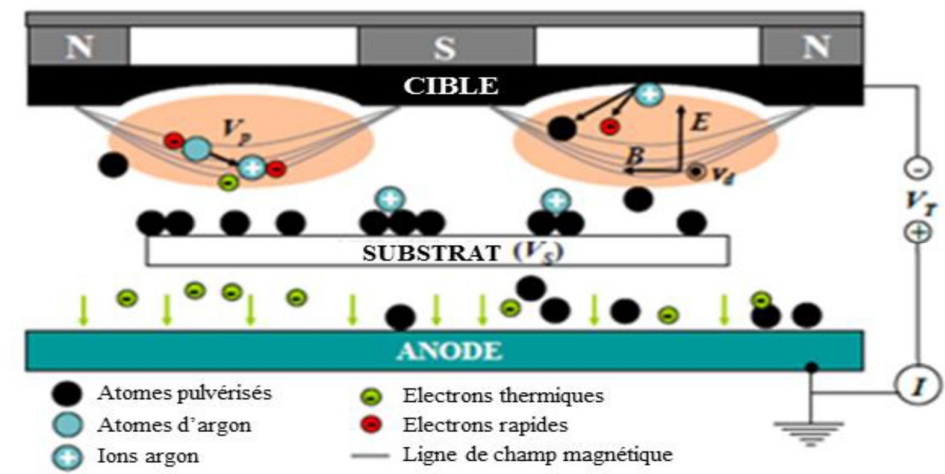


Figure III.1 : Schéma d'un magnétron planaire [140]

La figure (III.1) représente le système de la déposition par la technique de la pulvérisation magnétron, où les aimants forment un champ magnétique indiqué par les lignes grises. Là où les électrons et les ions sont piégés dans ce champ, un plasma à haute densité est généré à proximité de la cible [140]. Les aimants nord et sud sont représentés par N et S, qui créent un champ magnétique représenté par les lignes du champ grises indiquées en haut de la figure (III.1) (V_T est le potentiel de la cible, V_S le potentiel du substrat, V_P le potentiel du plasma).

III.3 Méthodes d'élaborations et de Caractérisation de la couche de Ti-W déposée par la pulvérisation cathodique magnétron DC

III.3.1 Matériaux utilisés

III.3.1.1 Substrats

En raison de l'influence du choix du substrat sur les propriétés et la qualité des dépôts. Nous avons choisi l'acier inoxydable AISI 420.

Pour les caractérisations structurales, morphologiques, mécaniques (dureté et module d'élasticité) de la couche déposée et pour faciliter la mesure de l'épaisseur des films, nous avons sélectionné des échantillons en silicium et en verre.

Les échantillons de **silicium** d'une surface de 10 mm^2 et d'une épaisseur de $380 \mu\text{m}$ ont été découpés à l'aide d'un stylet en diamant. La découpe est faite de manière à ce que les substrats soient les moins liés possibles avec le dépôt. Ces substrats en silicium (100) polis à l'état miroir ont été utilisés comme surface de référence pour la rugosité du substrat et leurs fortes adhésions.

Selon les propriétés naturelles du verre comme la solidité, l'inerte chimique, l'amorphisme, l'isolation, transparence, nous avons utilisé des plaques en **verre** ordinaire (Lames porte-objet selon la norme ISO 8037/1) sous forme rectangulaire ($76 \times 26 \text{ mm}$) et d'une épaisseur de $1,1 \text{ mm}$.

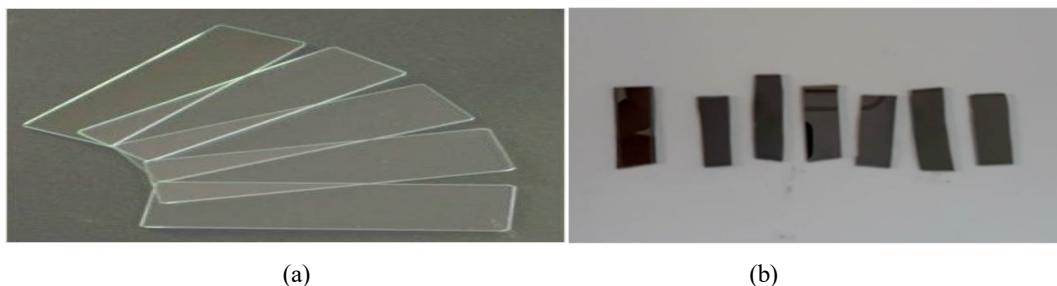


Figure III.2 : Échantillons utilisés (a) verre et (b) silicium

b) Acier inoxydable AISI 420

Concernant les caractérisations mécaniques et tribologiques des couches (dureté, frottement) et corrosion, les essais s'effectuent sur des échantillons en acier inoxydable martensitique (AISI 420) revêtu et non revêtu.



Figure III. 3 : Échantillons en acier inoxydable AISI 420

Tableau III.1 : Composition chimique du matériau d'étude

Concentration des éléments	% Cr	% V	% Mn	% Cu	% Mo	% Ni	% Nb	% Co	% Fe
Aube coté basse pression	11,16	0,14	0,44	0,05	1,10	0,81	0,06	0,16	83,64

- **Préparation des substrats**

Tous les étapes de préparations de nos échantillons se effectuées au sein des laboratoires du Centre de développement des technologies avancées (CDTA) Division des Milieux ionisés, Alger

- a. Polissage mécanique**

A l'aide d'une série de papiers abrasifs à base de carbure de silicium aux grades de 80 à 2000 un polissage mécanique primaire a été effectué avec une vitesse de 500 tr/min, suivi d'un polissage final par l'alumine, qui permet l'élimination des fines rayures lors du polissage primaire. Cette opération permet d'obtenir une surface lisse des substrats.



Figure III.4 : Polisseuse semi-automatique

b. Nettoyage chimique

Le nettoyage de tous les substrats utilisés était identique. La succession de passages dans des bains de solvant élimine toutes les impuretés, qu'elles soient organiques (graisse, résine, hydrocarbures...) ou solides (morceaux de silicone poussières, métaux...). En fait, toute impureté à la surface de l'échantillon peut générer une mauvaise adhérence du film.

Les échantillons sont nettoyés selon les étapes suivantes :

- ✓ Par l'éthanol (99,5%) pendant 5 minutes dans un bain à ultrasons ;
- ✓ Par l'acétone pure (99,5%) pendant 5 minutes dans un bain à ultrasons ;

Les substrats sont rincés à l'eau distillée à la fin de chaque étape et stockés dans des piluliers contenant de l'éthanol absolu jusqu'à leur utilisation [141].



Figure III.5 : Bain ultrason utilisé

c. Nettoyage ionique

Une fois le plasma créé dans l'espace entre les électrodes, le nettoyage ionique se produit. La figure (III.6) décrit un dispositif à décharge à courant continu (DC).

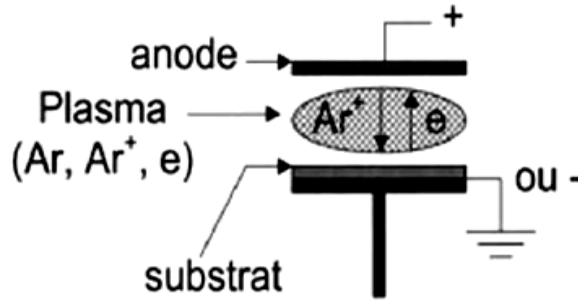


Figure III.6: Schéma du principe d'un nettoyage ionique [142]

Le nettoyage se fait pour éliminer les couches d'oxyde formées lors du chargement du substrat, qui est bombardé in situ avec des ions d'argon. En général, l'argon (un gaz neutre) ne réagit pas chimiquement, mais lorsque ses ions sont accélérés vers la surface du substrat, la quantité de mouvement est transférée à la surface par les interactions ioniques de surface.

d. Nettoyage de la Cible de pulvérisation

Dans notre travail nous avons utilisé une cible TiW (Ti 10% et W 90%) de pureté 99,99% avec un diamètre de 60 mm (la surface exposée 40 mm) et 0,1 mm d'épaisseurs. De même un nettoyage ionique de la cible avant chaque dépôt est nécessaire. Le nettoyage est basé sur le décapage de la surface cible avec des ions d'argon actifs. Il permet l'élimination des couches formées lors du dernier dépôt et les oxydes formés après ouverture de l'enceinte.

e. Pré pulvérisation de la cible

Avant chaque dépôt, il est nécessaire de nitrurer la cible, au cours duquel une pulvérisation est effectuée, en suite la substance est déposée sans apport d'azote. La pré-pulvérisation dépend de la mise en condition de dépôt de la cible pendant 5 à 10 minutes, en plus de la composition hétérogène de la couche obtenue.

III.3.2 Dispositif de la pulvérisation magnétron DC

Dans notre étude, le dispositif expérimental utilisé pour effectuer les dépôts par pulvérisation cathodique magnétron DC est un évaporateur installé dans le centre de développement des technologies avancées au niveau de la division milieux ionisés et lasers.

L'installation utilisée se compose de trois parties : système de pompage, système d'admission de gaz et un générateur de courant continu (figure.III.8).

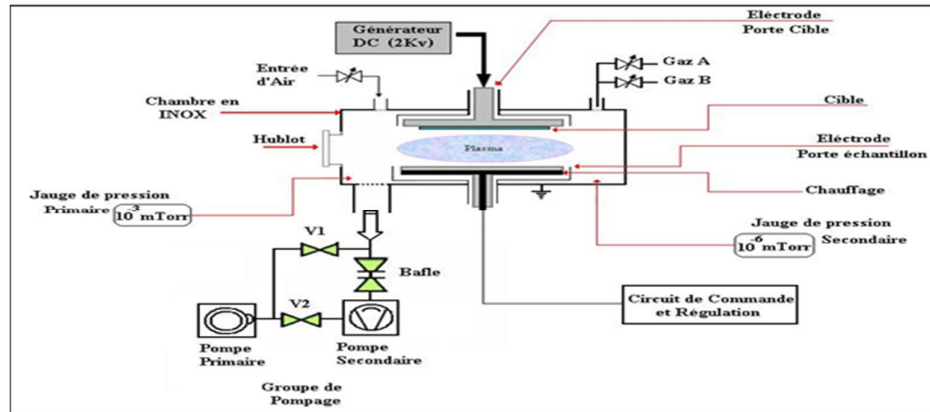


Figure III.7 : Schéma du dispositif pulvérisation cathodique



Figure III.8 : Dispositif de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron DC

- | | |
|-----------------------------------|---|
| 1. Bouteille d'argon. | 8. Pompe secondaire. |
| 2. Bouteille d'azote. | 9. Ligne de refroidissement de la pompe secondaire. |
| 3. Chambre de dépôt. | 10. Ligne de gaz d'azote. |
| 4. Jauge de pression primaire. | 11. Ligne de gaz d'argon. |
| 5. Jauge de pression secondaire. | 12. Gate valve. |
| 6. Alimentation électrique. | 13. Valves de réglage de pression des gaz |
| 7. Boutons d'allumage des pompes. | |

III.3.2.1 Système de pompage

Le pompage est réalisé pendant vingt-quatre heures pour générer un vide résiduel admissible ($1,4 \times 10^{-4}$ Torr). Le système lui-même se compose de deux pompes : la première (pompe rotative à palettes type Alcatel) peut atteindre un vide de $1,2 \times 10^{-2}$ Torr. La deuxième pompe (à diffusion d'huile) où se trouve une électrovanne placée sur la conduite de pompage pour passer le relais à la pompe cryogénique, le vide secondaire est obtenu.

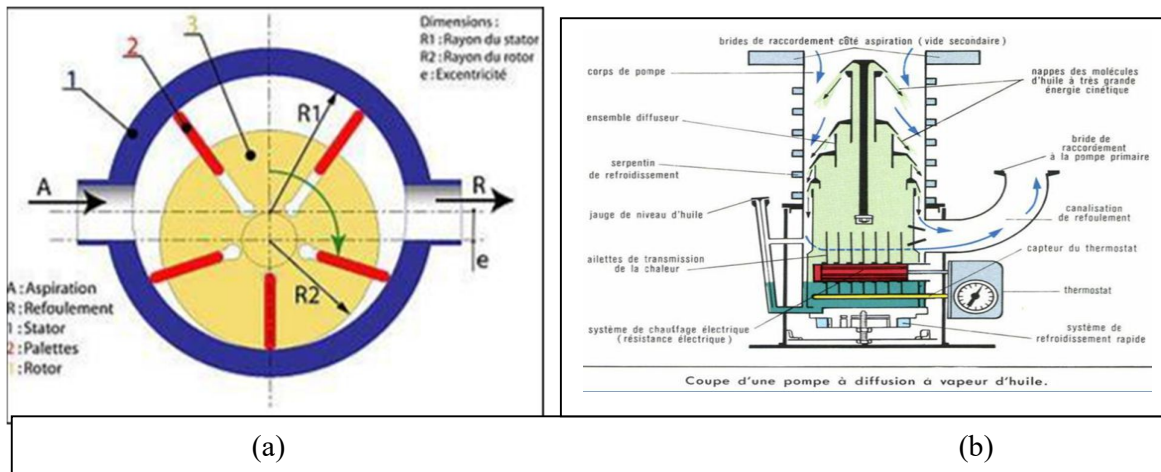


Figure III.9 : Principe de fonctionnement d'une pompe à palettes (a) et pompe à diffusion d'huile (b)

III.3.2.2 Enceinte ou chambre de dépôt

L'enceinte utilisée de forme cylindrique se caractérise d'un diamètre 210 mm, d'une hauteur de 230 mm et d'une distance inter-électrode égale à 40 mm figure (III.10).

Le flux (100 sccm max) d'introduction des gaz et le vide dans l'enceinte sont commandés par des débitmètres massiques et des jauges de Pirani et Penning respectivement.

Préalablement à toute production du film, nous avons nettoyé les substrats et la cible par décapage ionique en introduisant de l'argon pur dans le boîtier en acier central qui est refroidi par l'eau circulant au niveau des parois. Pour améliorer le rendement, un générateur de courant continu de l'entrée est réglé à 75W. Dans toutes les expériences de dépôt, des aimants permanents sont placés et attachés à la cible. La perte d'énergie réfléchie est maintenue inférieure à 10% de l'énergie fournie, et pour arrêter l'émission et le transport des atomes

lorsque cela est nécessaire. Un cache en acier inoxydable est placé pour permettre l'isolation pendant le nettoyage, en suite un contrôle approprié du temps de déposition est effectué en ouvrant le cache lorsqu'un régime permanent est atteint sur la cible.

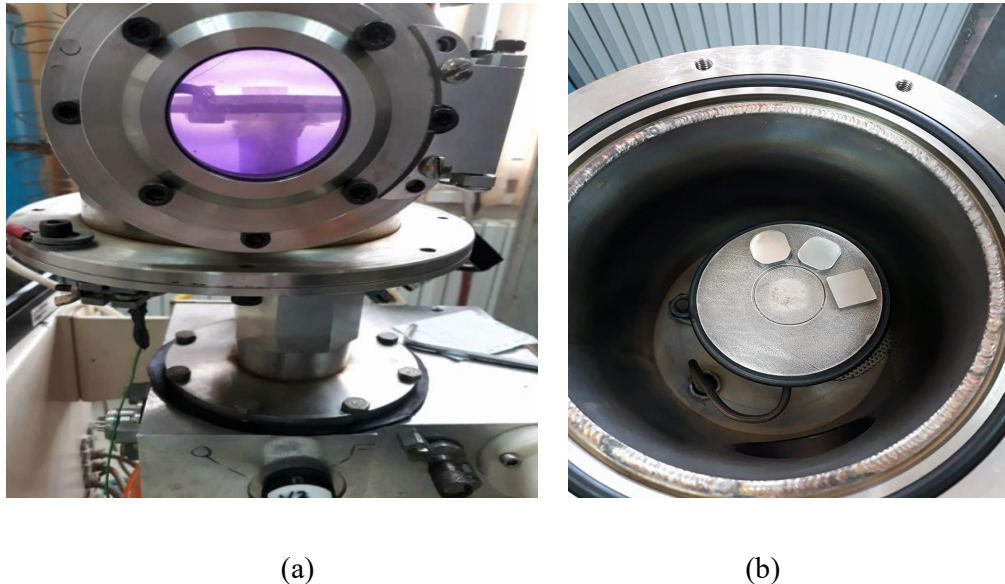


Figure III.10 : Photographie de la Chambre de dépôt, (a) plasma amorcé (b) chambre ouverte

III.3.2.3 Système de contrôle

Le début ou l'arrêt du pompage, la régénération périodique de la pompe cryogénique, l'ouverture des vannes d'introduction des gaz, la lecture de la température et de la pression dans la gorge de la pompe secondaire et dans l'enceinte, sont contrôlés. Cela permet la réalisation des couches avec ou sans injection de gaz pulsé.

Grace à un groupe de pompage à deux composants (pompes à palettes et pompe turbo moléculaire), le maintien sous vide dans l'enceinte est assuré.

Un vide résiduel de $1,4 \times 10^{-4}$ Torr peut être atteint. L'enceinte est équipée d'un trou d'admission typique d'un volume égal à 1 litre, ce qui permet un maintien continu de l'enceinte de dépôt à vide secondaire.

III.3.3 Amélioration des paramètres de dépôt

Les propriétés structurales, physiques, et chimiques des films déposés par PVD sont directement liées aux conditions d'élaboration. Par conséquent, il existe une forte dépendance entre les propriétés mécaniques et le comportement tribologique du film et du système film/substrat.

Pour les dépôts PVD, les principaux paramètres du dépôt sont la nature de l'atmosphère gazeuse, la pression de travail, la tension d'auto-polarisation de la cible, la distance entre le substrat et la cible, l'angle d'incidence des particules pulvérisées et aussi la température du substrat durant le dépôt. L'amélioration de ces paramètres devient une approche très importante, mais également complexe et difficile à suivre pendant la déposition des revêtements par la méthode PVD même avec un plan d'expériences bien établi. Les protocoles expérimentaux sont souvent : pulvérisation de cibles, choix des mélanges gazeux, présence de contaminations, génération de plasma, etc.

La dépendance entre certains paramètres comme par exemple la pression du travail et la tension d'auto-polarisation de la cible, complique encore cette approche. Il est également nécessaire, d'améliorer l'interface du substrat pour renforcer l'adhérence de la couche afin d'atténuer l'effet de la différence de ses propriétés (mécaniques, thermiques, chimiques, etc.). Lorsqu'on veut déposer un film ternaire ou quaternaire, multicouches ou un film en super-réseaux cette approche devient plus difficile.

III.3.3.1 Pression de travail

La pression de travail est un paramètre d'amélioration très important. Il est donc nécessaire d'introduire une quantité suffisante du gaz réactif pour pulvériser la cible métallique et produire un plasma intense.

De même, la quantité du gaz ne doit pas être excessive, afin que le parcours moyen libre des atomes ciblés ne diminue pas, ainsi la vitesse du dépôt diminue ou le système de pompage se sature pendant le travail [143]. Afin d'obtenir un compromis entre les limites de la machine du dépôt, la vitesse de dépôt, le taux de pulvérisation et le système de pompage, la pression de travail doit être choisie.

III.3.3.2 Puissance et tension d'auto-polarisation des cibles

Lors de la réalisation d'un dépôt PVD, qui est associé à la pression du travail, la tension d'auto-polarisation de la cible est un paramètre très important. Ce paramètre influence directement dans la vitesse du dépôt, l'efficacité de la pulvérisation et la composition chimique de la couche.

L'efficacité de la pulvérisation est le rapport entre la quantité d'atomes coupés de la cible et la quantité d'ions incidents. Elle dépend fortement de la quantité d'ions attirés vers la cible avec une polarisation négative. De plus, l'énergie cinétique des atomes éjectés sur la surface permet un mouvement amélioré des atomes lorsqu'ils entrent en contact avec la surface du substrat, ce qui se traduit par un modèle de croissance du film amélioré.

La sélection de la tension d'auto-polarisation conduit à un compromis entre l'efficacité de pulvérisation et le taux du dépôt, ainsi qu'entre la vitesse du dépôt et la méthode de croissance. Cette tension doit être suffisamment positive pour améliorer le mouvement des atomes sur la surface du substrat et recouvrir toute la surface du substrat par une couche dense [144].

La tension d'auto-polarisation également joue un rôle majeur dans la formation d'une couche composée sur la cible [144] et modifie le comportement de la cible par rapport au processus de pulvérisation, et modifie ainsi les phénomènes complexes de croissance.

Lors de la pulvérisation, les dépôts PVD de faibles puissances sont utilisés d'une valeur ne dépassent pas 2 W/cm^2 pour éviter les contraintes thermiques [144]. Les cibles fixes sont exposées d'un côté, à l'effet du circuit de refroidissement et à des températures plasma élevées de l'autre côté, atteignant 400 C° .

Afin d'améliorer la qualité du film, le substrat ou porte-substrats peut être polarisé parce que l'énergie cinétique augmente, ce qui conduit au mouvement des atomes pour atteindre le substrat lors de la croissance du film. Alors que les résultats de l'étude réalisée par **Bunshah** [145] indiquent que la polarisation du substrat améliore la mobilité des atomes et augmente la densité du revêtement.

III.3.3.3 Chauffage plasma et substrats

Les phénomènes de diffusion, de croissance et de nucléation sont dépendants de la température du substrat et de la température du plasma. Ces paramètres sont très importants à prendre en compte lors du dépôt PVD.

La température du substrat est liée à la présence ou à l'absence du système de chauffage du substrat pendant la déposition. La condensation du film après la diminution de la pression partielle du gaz réactif et l'augmentation de la température du substrat a un effet favorable sur les propriétés mécaniques [141-144]. **Lugscheider** [146] a étudié l'effet de la température de dépôt et l'effet de la quantité d'atomes arrachés à la cible sur les propriétés des couches en CrN. Les résultats montrent une corrélation directe entre la température du plasma froid des dépôts PVD, qui varie entre 200 et 600 °C [147] et parfois jusqu'à 1000 °C [144-148], et la nature de la cible, la pression de travail, à la tension d'auto-polarisation de la cible et le bombardement ionique de la cible. Donc, l'augmentation de la température de la dernière cible augmente la quantité d'ions qui bombardent la cible avec une polarisation négative.

Dans l'étude menée dans ce manuscrit les substrats n'ont pas subi de chauffage.

III.3.3.4 Temps de dépôt

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence du temps de dépôt de titane - tungstène sur les propriétés structurales, mécaniques, tribologiques et électrochimiques des couches.

III.3.4 Procédure de dépôt

Lorsqu'une pression résiduelle minimale de $1,4 \times 10^{-4}$ Torr à travers un système de pompage à vide est atteinte et pour éviter une contamination minimale des couches déposées, le processus commence par l'introduction d'argon (Ar) (pur à 99,999 %) dans la chambre.

Les conditions de pulvérisation sont réglées avec précision à une pression de travail de $1,2 \times 10^{-2}$ Torr pour une puissance d'entrée fixée à 75 W. Pendant la déposition, le substrat est mis à la température ambiante pendant les expériences de dépôt. Les durées de dépôt choisies sont : 10 min, 30 min et 50 min. Après la réalisation de ces étapes, ainsi que l'ouverture du cache et les tensions d'auto-polarisation des cibles ajustées, la déposition est commencée.

Tableau III.2 : Paramètres d'élaboration des dépôts réalisés par pulvérisation cathodique magnétron.

P1	P2	puissance	Température	tension	courant
$1,4 \times 10^{-4}$ Torr	$1,2 \times 10^{-2}$	75 W	25 c°	300 mv	25 ma

III.3.5 Techniques de caractérisation des dépôts

Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées : physico-chimiques, mécaniques, tribologiques et électrochimiques, dans le but de déterminer les propriétés des revêtements déposés. Il s'agit notamment de déterminer l'effet de l'épaisseur du dépôt sur les propriétés du matériau revêtu par rapport au temps.

III.3.5.1 Caractérisations structurales

❖ Diffraction des rayons X

Grâce à la double nature des rayons X onde/particule, la technique de diffraction des rayons X est utilisée, car elle est analytique et non destructive et pour les couches minces, cela aide à obtenir des informations sur l'états structurale des matériaux cristallins, tels que l'état de contrainte, le mode de structure, les paramètres de réseau, l'inadéquation du réseau, la taille moyenne des cristaux et l'orientation des cristaux.

L'arrangement des atomes dans le réseau cristallin est régulier et périodique, et la distance entre les niveaux atomiques d'une famille de niveaux (**hkl**) est appelée distance inter réticulaire (Figure III.11). Lorsqu'une interaction se produit entre un faisceau de rayons X monochromatique (une longueur d'onde λ) et un solide, la diffraction apparaît si les atomes de ce solide sont arrangés (cristallins). Les atomes sont déviés d'une partie du faisceau incident, comme les rayons X de longueur d'onde égale. Dans le cas d'un rayonnement diffusé, l'intensité du rayonnement X réémis est observable et un faisceau diffracté est obtenu.

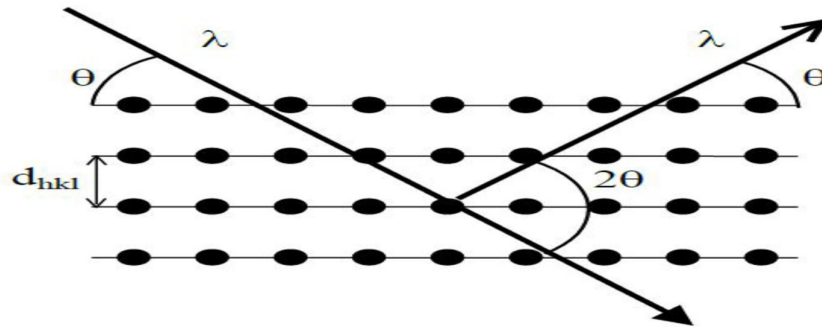


Figure III.11 : Principe de la diffraction des rayons X [139]

Cette interaction est représentée par la loi de Bragg :

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

Où :

d_{hkl} : distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller h, k, l consécutifs,

θ : angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire,

n : nombre entier appelé ordre de la réflexion,

λ : longueur d'onde du faisceau incident de rayons X.

Pour la caractérisation par diffraction des rayons X, nous avons utilisé le diffractomètre de type Philips X'PertMPD, il se compose d'une cathode en cuivre ($\lambda_{Cu-K\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$) et d'un détecteur linéaire Lynxeye.

La collection des diagrammes de diffraction s'effectue dans une plage angulaire de 20° à 80° , parfois de 20° à 100° à l'ambient.



Figure III.12 : Photographie du diffractomètre de rayon X utilisé au niveau du laboratoire (CDTA)

❖ Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse rapide et non destructive des solides, avec laquelle il est possible d'obtenir des informations différentes et complémentaires des techniques de diffraction car elle est sensible à l'ordre à courte distance. Cette technique est l'une des rares méthodes permettant d'obtenir les propriétés chimiques ou vibratoires d'un objet à température ambiante. Les raies Raman (Stokes et Anti-Stokes) se distinguent également par la structure cristalline, les propriétés électroniques et la composition chimique du matériau. Ce dispositif permet de détecter de très petites différences structurales en fonction d'un paramètre externe (pression, température, contrainte, etc.), et détecte également la présence d'impuretés même en faible quantité (0,5%). Il décrit la cristallisation ou la non-formation de matériaux (catalyseurs, verre, semi-conducteurs, matériaux carbonés, composés organiques et inorganiques, polymères, métaux, etc.).

Le spectromètre utilisé dans cette étude est de type de micro-Raman confocal LabRam H-Revolution de Horiba Jobin Yvon associé à un microscope optique muni de différents objectifs ($\times 10$, $\times 40$ et $\times 100$). Possédant une résolution spatiale et spectrale excellente.



Figure III.13 : Dispositif micro-Raman confocal LabRam H-Revolution de Horiba Jobin Yvon utilisé au niveau du laboratoire (CDTA)

❖ Spectrométrie de rayons X (EDS)

Le spectre de rayons X émis par un échantillon qui a été bombardé par un faisceau d'électrons est analysé par la technique de spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS) (spectroscopie de dispersion d'énergie). En combinaison avec le MEB, le détecteur EDS permet des analyses chimiques de surface qualitatives et quantitatives avec des pénétrations d'environ quelques micromètres variant en fonction de l'énergie du faisceau d'électrons incident et du matériau étudié.

Le détecteur EDS prend la forme d'un monocristal de silicium partiellement dopé au lithium. Son emplacement privilégié permet de récolter un maximum de photons de caractéristique X, émis lors de la variation du niveau d'énergie des électrons (désexcitation) et chaque raie d'émission est une réponse d'un composant excité.

Dans cette analyse, un programme est utilisé pour déterminer les rapports atomiques et les masses des éléments détectés et pour traiter le spectre obtenu. En outre, la composition des films peut être calculée. Et afin de quantifier le volume d'interaction sur l'épaisseur du dépôt, ces conditions offrent une bonne précision mais nécessitent des travaux sur les lignes de faible puissance [144].

III.3.5.2 Caractérisation morphologique

➤ Mesure de l'épaisseur de la couche

Concernant les observations morphologiques, nous avons utilisé le profilomètre optique et le MEB. Pour les mesures de l'épaisseur des couches déposées, ainsi que les observations morphologie des couches de TiW, nous avons utilisé un microscope Jeol JSM-6360LV (figure III.14).

❖ Microscope électronique à balayage (MEB)

L'observation au Microscope Électronique à Balayage (MEB) se réalise dans un vide commun de l'ordre de $1,3 \times 10^{-3}$ Pa, pour toutes qualités d'échantillons sans préparation spéciale.

Le connecteur d'or ou de carbone est parfois nécessaire si nous surveillons des échantillons isolants. À l'aide d'un canon à électrons, le faisceau d'électrons est produit en haut du dispositif où le canon est placé dans une colonne sous vide et obtenu des électrons par un filament de chauffage. Le faisceau d'électrons primaire qui suit un chemin est verticalement dans la colonne du microscope. Ensuite et grâce à des bobines défectrices et à des lentilles électromagnétiques, le faisceau est focalisé sur l'échantillon.

Lorsque l'interaction entre le faisceau et l'échantillon se produit, les détecteurs sont collectés par des électrons secondaires et l'analyse du signal obtenu a été convertie en un signal visible. L'agrandissement passe de 10 à 100 000 max pour tous les cas.

Actuellement la Microscopie Électronique à Balayage est la technique la plus appliquée pour les observations morphologiques des couches minces ainsi que pour les mesures de l'épaisseur des films déposées. Ces observations fournissent des informations supplémentaires sur la croissance des couches. On peut avoir des Images de surface de tous les matériaux dans un champ profond.

La figure (III.14) représente le microscope de type Jeol JSM-6360LV utilisé dans notre étude avec un voltage d'accélération 5kV et 15kV.



Figure III.14 : Microscope électronique à balayage de marque Jeol JSM-6360LV utilisé au niveau du laboratoire (CDTA)

III.3.5.3 Caractérisations mécaniques

❖ Dureté et module de Young

La dureté est définie comme la résistance à la pénétration d'une substance. Cela dépend des propriétés de ce matériau, en plus de la forme, de la nature du pénétrateur et de la méthode de pénétration. Elle permet d'estimer la résistance mécanique, la difficulté d'usinage, la résistance à l'usure de façon synthétique. La dureté Vickers H s'exprime par la formule suivante :

$$H = \frac{P_{max}}{A}$$

Où :

P_{max} : Force maximale appliquée par l'indenteur en (N),

A : Surface calculée à partir de la mesure de la déformation résiduelle après pénétration en mm^2).

❖ Micro-dureté

La mesure de la micro-dureté d'un matériau est associée à une surface très limitée de quelques microns sous une faible charge.

Cela conduit à des informations intéressantes liées notamment aux : films superficiels, petits échantillons, matériaux fragiles et durs et même aux divers composants des alliages.

❖ Nano-indentation

La nano-indentation est la plus utilisée pour l'étude des films minces. Dans cette catégorie de mesure de dureté, la profondeur de l'indentation ne doit pas dépasser 10% de l'épaisseur de la couche.

L'indentation est utilisée pour mesurer les propriétés mécaniques des matériaux, où un cycle de charge/décharge localisé est appliqué à la surface du matériau et surveillé pour sa réponse, à la fois élastique et plastique [149].

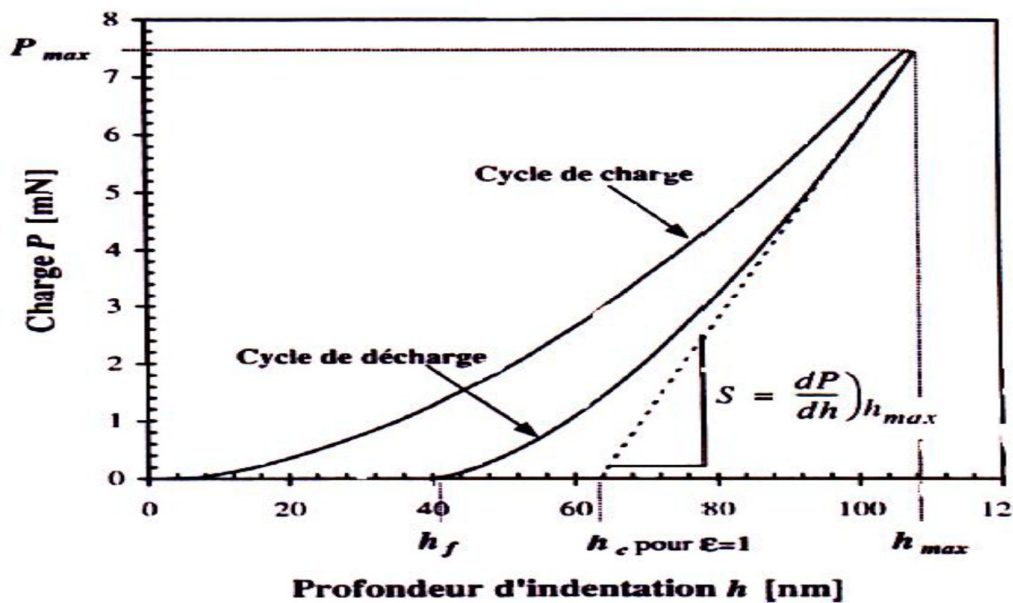


Figure III.15 : Courbe charge/décharge après nano-indentation [150]

À l'échelle nanométrique, grâce à une méthode développée par **Oliver et al** [150], le test de la nano-indentation permet de mesurer le faible module d'élasticité et la dureté d'un matériau à l'échelle locale. Lorsque le cycle de chargement/déchargement est terminé (Figure III.15), la

profondeur de déformation plastique résiduelle est h_f . La dureté S du matériau est représentée par la pente à la tangente de la courbe de décharge.

Le module d'élasticité réduit s'exprime par l'équation suivante :

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

A : est la surface de contact projetée.

À partir de la géométrie du pénétrateur et de la profondeur h_c , la surface de contact attendue est déterminée, où h_c est la profondeur réelle de pénétration de la paroi à la charge maximale est exprimée sous la forme : $h_c = h_{max} - h_s$.

Tel que h_s est la contribution de la déformation élastique qui change en fonction de la géométrie du pénétrateur et peut être donnée par :

$$h_s = \epsilon \cdot (P_{max}/S)$$

ϵ est une constante géométrique dépend de l'indenteur. Dans le cas d'un indenteur cylindrique elle prend la valeur de 1 et dans le cas d'une forme conique elle vaut 0,72. Pour toutes les autres formes géométriques ϵ compris entre 0,72 et 1.

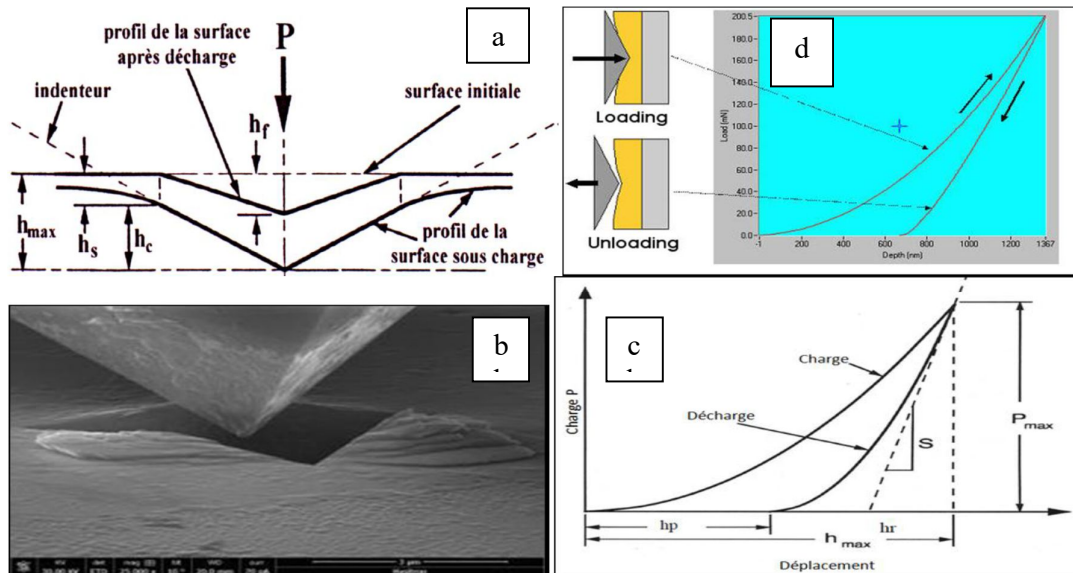


Figure III.16 : Principe de l'essai de nano-indentation (a), illustration de la pénétration de l'indenteur Vickers illustré en (b), courbe obtenue avec logiciel(d) , allure typique de la courbe charge décharge (c).

❖ Condition de travail

La détermination de la micro-dureté et le module d'élasticité de nos films déposés sur des substrats de verre nécessite l'utilisation d'un nano-indenteur (Nano-indenter XP MTS, est équipé d'un indenteur **Berkovich** (pyramide à base triangulaire) piloté par un module de contact dynamique. Ce mode permet de réaliser des cycles de chargement/déchargement sur une empreinte unique à de très faibles profondeurs de pénétration (quelques nanomètres).

Sur chaque revêtement élaboré sur des substrats en verre nous avons réalisé dix tests d'indentations sous une charge de 1,5 mN, avec une vitesse de charge et de décharge égale à 3 mN/min pendant un temps d'attente de la pointe égale à 80 s et un coefficient de Poisson à de 0.3.

La courbe moyenne des tests réalisés représente la variation de (H) et de (E) en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur a été déterminée avec un écart-type.



Figure III.17 : Dispositif de nano indentation utilisé au niveau du laboratoire (CDTA)

III.3.5.5 Caractérisation tribologique

❖ Tribomètre

Le tribomètre de type bille -disque à rotation continue (CSEM (Neuchâtel, Suisse) (En configuration pion-plan) (Fig. III.18) du Laboratoire du Département de Science et Génie des Matériaux de l'Ecole Nationale des Mines et Minéraux, est utilisé pour l'étude de l'usure sous frottement à sec pour la surface des échantillons. Il permet de réaliser des essais à haute température (jusqu'à 800°C) et sous atmosphère contrôlée.

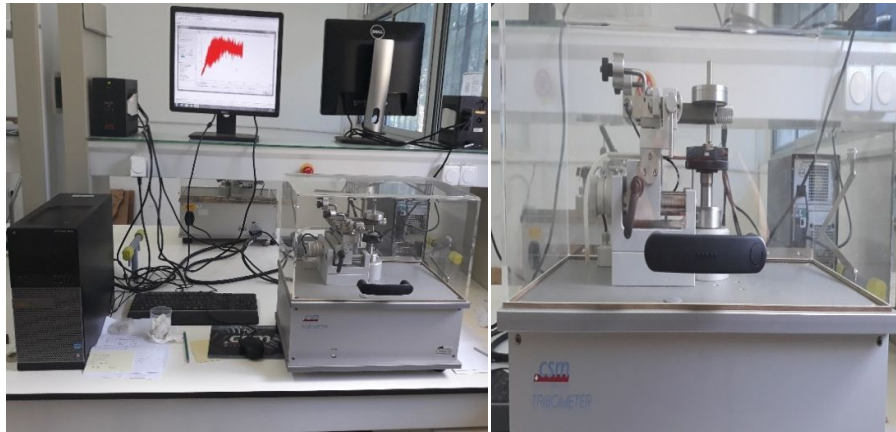


Figure III.18 : Tribomètre CSM de configuration bille- disque à rotation continue

Le test est basé sur l'application d'une charge normale à une bille fixe en contact avec l'échantillon plat et fixée sur un disque mobile par un mouvement de rotation. Le déplacement latéral du bras flexible supportant la tige porte -bille se produit du fait de l'effort de frottement transversal F_T . La déformation élastique du bras est enregistrée par le capteur inductif, à partir duquel la valeur F_T est dérivée. La charge normale F_N est connue, et à l'aide d'un logiciel d'acquisition et de traitement de données, la valeur du coefficient de frottement μ est calculée, et selon le nombre de cycles ou tours en (s), il est enregistré.

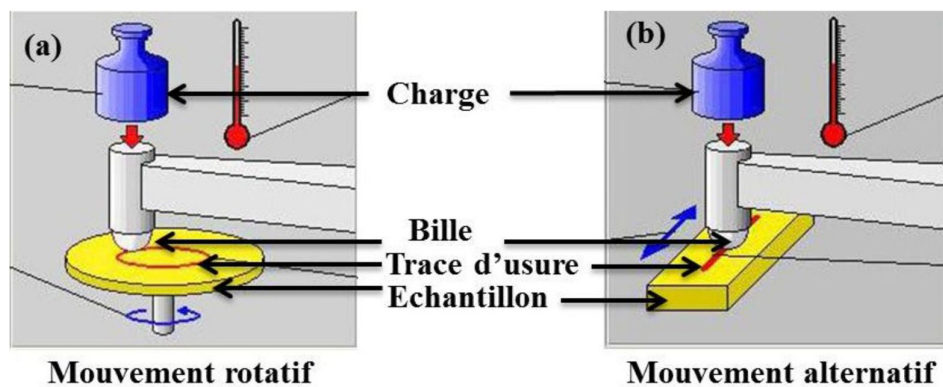


Figure III.19 : Principe du tribomètre (a) rotatif et (b) alternatif

❖ Essai de frottement

Parmi les propriétés les plus utilisées pour décrire le comportement tribologique des matériaux nous avons le coefficient de frottement et la perte de masse due à l'usure.

Elles dépendent principalement des propriétés physiques, mécaniques et chimiques du revêtement [151], et même de l'appareil de mesure utilisé.

Afin de connaître et de comprendre les mécanismes d'endommagement qui se produisent sur les échantillons en acier inoxydable avec ou sans revêtement en titane-tungstène, une partie de notre travail consisté à surveiller et mesurer le coefficient de frottement à sec et la perte de la matière due à l'usure par frottement.

Les tests de frottement sont réalisés sous les conditions ambiantes du laboratoire avec une vitesse de glissement de 5,5m/min et une charge normale de 10N pendant une durée nominale de frottement de 30 minutes, ce qui correspond à une distance linéaire de 50 m.

Le pion est une bille en acier faiblement allié (100Cr6) de diamètre 6 mm et le plan est animé d'un mouvement alternatif.

Pour connaître l'effet de la force appliquée sur le coefficient de frottement et l'usure, des tests de frottement sont réalisés sur l'acier nu et revêtu d'une épaisseur de 700 nm sous différentes charges (2 N, 5 N et 10 N).

Avant chaque essai, la bille et l'échantillon sont constamment nettoyées pour éliminer les impuretés, conservant ainsi la nature de la surface de contact entre les deux surfaces. La bille (100Cr6) est changée pour fournir une surface non endommagée pour le revêtement.

Et à chaque arrêt après nettoyage de l'échantillon avec l'acétone, les mesures de perte de masse sont effectuées à l'aide d'une balance de précision 250.10^{-3} gramme.

Tableau III.3: Paramètres de travail

Charge	2N, 5N et 10N
Bille	Acier 100Cr6
Température	Ambiante
Lubrification	Sans
Atmosphère	Ambiante ou contrôlée
Vitesse	5,5m/min

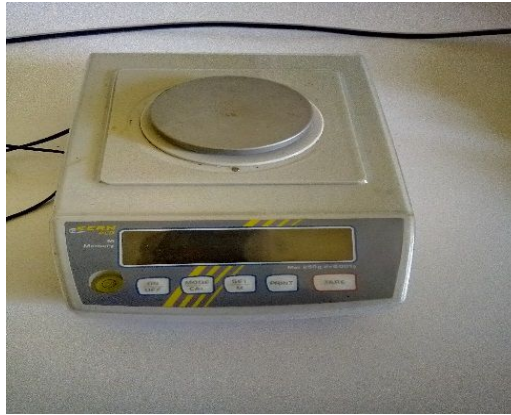


Figure III.20 : Microbalance de précision (KERN)

❖ Profilo-mètre optique

Pour avoir les traces d'usure dues aux frottements à sec par le tribomètre, nous avons utilisé le profil mètre optique qui fonctionne selon le principe de l'interféromètre de **Michelson**.

Le faisceau lumineux traverse un objet existant sur la surface de l'échantillon. Par une lame semi-réfléchissante est séparé à l'intérieur de l'objectif, où le faisceau de référence est reflété sur un miroir fixe et le faisceau de mesure est reflété sur l'échantillon observé, qui se déplace selon l'axe d'incidence du faisceau de mesure. La hauteur de l'échantillon passe sur le plan focal de l'objectif. Lorsque les deux faisceaux sont en phase, des franges d'interférence lumineuses claires se produisent, et dans le cas inverse ces franges sont sombres [145].

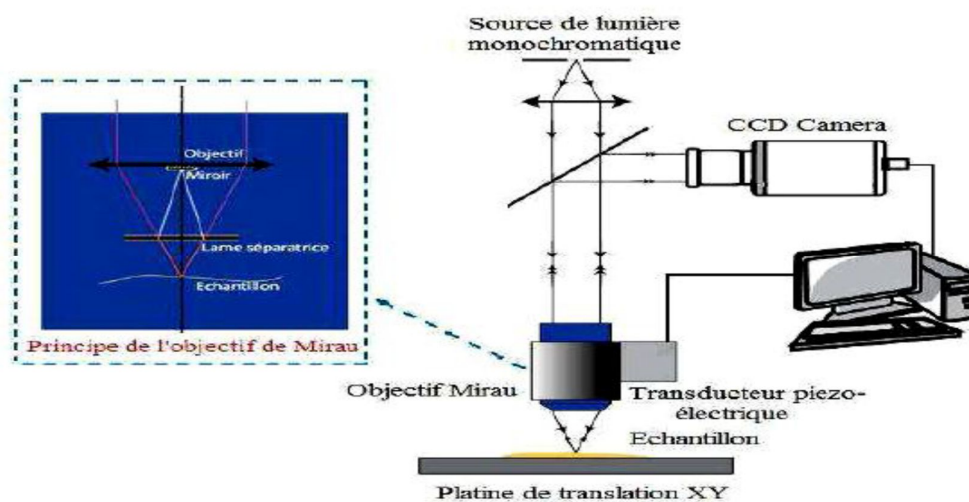


Figure III.21 : Représentation schématique du principe de l'interférométrie [145]

La différence de hauteur de la surface de l'échantillon entre deux attaques est une longueur d'onde quarte de faisceau lumineux. La corrélation entre la hauteur de table porte-échantillons et le glissement des franges pendant le déplacement de la table porte-échantillons se fait par un logiciel. En fin, une surface de topographie est obtenue.

La technique permet la nomination de la topologie de surface en 3D, d'estimer le taux d'usure et de déterminer la rugosité de surface après des tests de frottements.

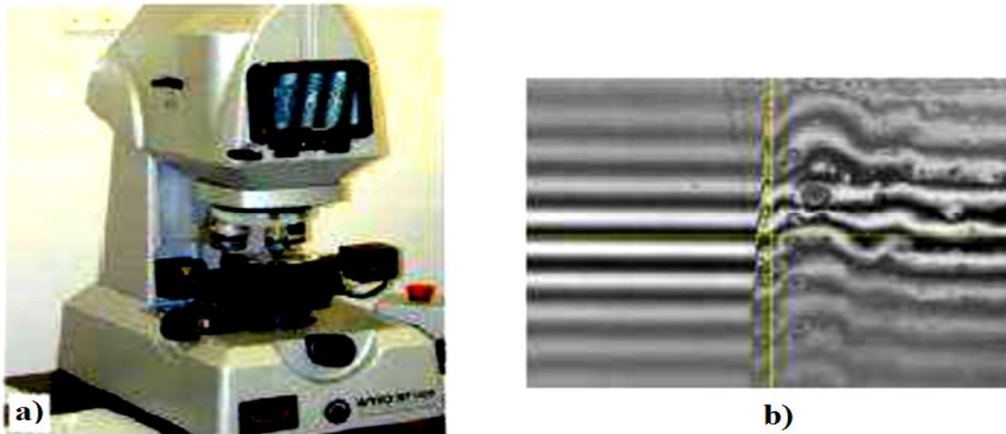


Figure III.22: Profilomètre optique(a) et Franges d'interférences (b) [152]

III.3.5.6 Caractérisations électrochimiques

Dans les expériences d'électrochimie, un potentiostat de type canon I-SENSYS (LBP 6030) à été utilisé au niveau du Laboratoire du Département de Science et Génie des Matériaux de l'Ecole Nationale des Mines et Minéraux pour l'acquisition et le traitement de données quantitatives. Ce potentiostat est couplée à une cellule composé de trois électrodes : une électrode de travail (notre échantillon d'étude), une contre-électrode (en platine) et une électrode de référence (au calomel saturée (SCE)). La surface fonctionnelle de l'électrode de travail est de 1 cm². Cinq tests ont également été effectués sur des échantillons en d'acier inoxydable AISI 420 revêtus par le procédé PVD (Cd) où ils ont été immergés dans une solution de 32g/l de NaCl sans agitation pendant 1 heure à la température ambiante et à l'air libre. L'amplitude de la différence de tension sinusoïdale est de 1 Mv/s autour du potentiel imposé et chaque mesure de capacité est faite à partir d'un spectre tracé entre 100 kHz et 100 MHz.

La surface étudiée subit une série de préparations avant les essais, telle que : l'enrobage (par la résine), Polissage mécanique (avec papier abrasif aux grades 80 jusqu'à la finition), rinçage à l'eau distillée, dégraissage à l'acétone, re-rinçage à l'eau distillée, pour éliminer les traces d'acétone et enfin nous avons effectué un séchage à l'air pulsé pour éviter la formation instantanée de produits corrosifs.



Figure III.23 : Montage utilisé pour la réalisation des essais électrochimiques

❖ Techniques stationnaires

Nous avons suivi la différence de potentiel libre en fonction du temps ou encore appelé potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion (E_{corr}), qui est le potentiel que prend un alliage métallique par rapport à un électrolyte donné. Il peut être mesuré par rapport à une électrode de référence lorsqu'aucun courant ne circule vers ou depuis cet échantillon. Cette propriété permet de connaître les changements qui peuvent se produire en surface comme la détérioration du matériau.

❖ Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode à une modulation sinusoïdale dans les faibles amplitudes de la tension $\Delta E(t)$ selon la fréquence f , où les systèmes

électrochimiques sont non linéaires et non stationnaires. Par contre, ils peuvent être étudiés dans un système dynamique périodique autour d'un point de fonctionnement (E_0, I_0), supposé quasi-stationnaire, en utilisant des signaux de faibles amplitudes pour lesquels le comportement du système peut être linéaire durant un temps limité et pendant lequel il n'y a pas de développement notable du système.

Le comportement du système peut être adapté au comportement du système (SLIT) dans la constante de temps linéaire [153-154].

Le système linéaire durant un temps limité (SLIT) peut être décrit expérimentalement par le graphe $H(\omega)$ de la fonction de transfert $H(p)$ (p étant un opérateur de Laplace) qui est indépendant de la forme et de l'amplitude du signal d'excitation utilisé dans son schéma. Le comportement électrochimique du système non linéaire est défini par l'ensemble des graphiques $H(\omega)$ de la fonction de transfert mesurée le long de la courbe courant-tension stationnaire.

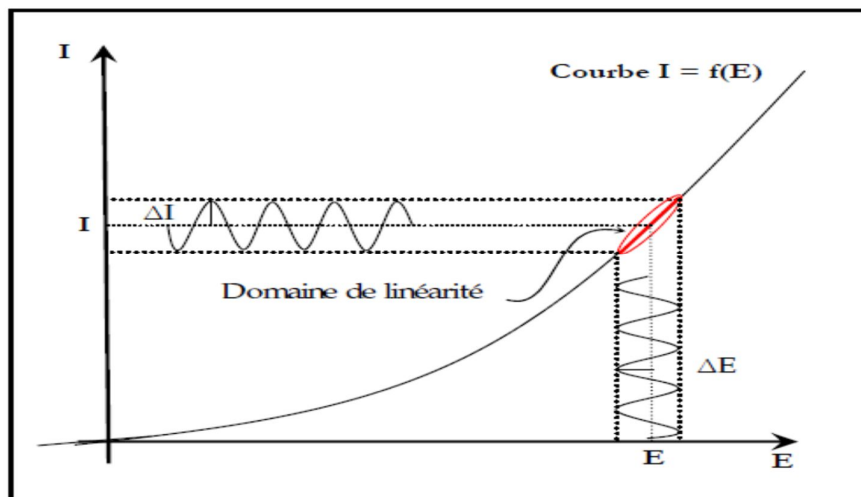


Figure III.24: Linéarisation d'un système électrochimique

Soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement

Le système électrochimique réagit en envoyant un signal $y(t)$ lorsqu'il est perturbé $x(t)$ (Fig. III.25). Puis les deux signaux sont combinés avec la fonction de transfert $H(\omega)$ de sorte que :

$$Y(\omega) = H(\omega) X(\omega)$$

$X(\omega)$ et $Y(\omega)$ sont les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

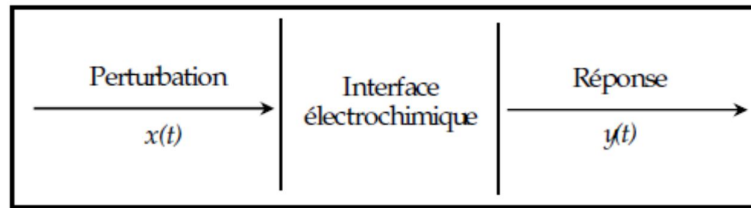


Figure III.25: Schéma d'une fonction de transfert

La perturbation appliquée à la composante continue de la tension est sinusoïdale.

La tension totale est exprimée par : $E = E_0 + \Delta E \sin(\omega t)$

Avec : $\omega = 2\pi f$

La réponse sinusoïdale du courant obtenue après un temps de relaxation est alors superposée au courant continu de polarisation I_0 définissant le régime étudié, avec le déphasage ν entre ΔE et I .

Son expression est de la forme suivante :

$$I = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \nu)$$

A chaque fréquence d'excitation, l'impédance $Z(\omega)$ d'environ un point de fonctionnement (I_0 , E_0) est définie comme le signal de perturbation divisé par sa réponse associée :

$$Z(\omega) = \Delta E / \Delta I = |\Delta e|^{j\omega t} / |\Delta I| e^{j(\omega t - \nu)} = Z e^{j\nu}$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe déterminé par sa phase ν et son module Z . Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \quad \text{avec } j = \sqrt{-1}$$

$$|Z(\omega)| = (Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2)^{1/2}$$

$$\varphi = \tan^{-1}(Z_{Im}/Z_{Re})$$

Grâce à l'analyse fréquentielle de la résistance électrochimique, différents phénomènes élémentaires sont distingués selon leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Chaque processus devient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Ceci caractérise les interactions partielles qui se produisent à l'interface électrode/électrolyte.

Les phénomènes électrochimiques sont rapides (transfert de charge) à haute fréquence et lents (transfert de matière : diffusion, adsorption) à basse fréquence. Pour représenter l'impédance électrochimique $z(\omega)$ plusieurs diagrammes sont utilisés.

➤ **Diagramme de Nyquist**

Il est obtenu en reportant dans le plan complexe du gradient d'impédance avec une impulsion ω ou en fréquence. Les électrochimistes, contrairement aux électriciens, tiennent en compte l'inverse de la partie imaginaire de la résistance $-Z_{IM}(\omega)$ en fonction de la partie réelle $Z_{Re}(\omega)$.

➤ **Diagrammes de Bode (module et phase)**

Les diagrammes de Bode (module et phase) sont obtenus par le traçage du courbe $\log Z(\omega)$ et de la phase en fonction de $\log(\omega)$ ou $\log(f)$ respectivement. Ces deux approches donnent des perceptions différentes des résultats, mais elles sont complémentaires.

Il est préférable d'introduire la présentation de **Bode** à une fréquence plus élevée dans la présentation de **Nyquist**, l'information observable est cachée. Ce diagramme permet également de bien visualiser les points d'inflexion du module d'impédance, les différentes constantes de temps des phénomènes de variations de phase. Inversement, la définition de certains phénomènes typiques se produisant à l'interface électrode de travail/électrolyte est facile grâce à la représentation de Nyquist où des paramètres tels que la résistance de transfert de charge (R_t), la résistance de l'électrolyte (R_e) et la capacité à double couche (C_{dc}) sont spécifiés.

Le système électrochimique peut être associé à un circuit électrique équivalent (CEE) où tout phénomène physico-chimique se produisant à l'interface métal/électrolyte peut être indiqué par un composant électrique. Cependant, l'interprétation des modèles d'impédance empiriques par les CEE doit respecter deux conditions de base :

- Chaque élément du circuit doit avoir un sens physique spécifique lié aux propriétés physiques du système.
- le spectre étudié de CEE devrait être plus identique au spectre expérimental et l'erreur ne devrait pas montrer un caractère systématique selon la fréquence.

Dans le régime dynamique, l'interface simple (électrode/électrolyte) s'interprète par un condensateur de double couche interraciale et noté C_{dc} ; Il existe trois modèles principaux pour décrire cette double couche : **Helmutz, Joy Chapman et Stern** [154-155].

Ainsi en l'absence de gradient de concentration pour les espèces électriquement actives, le comportement du système dynamique de la réaction redox est similaire à celui du circuit électrique de la figure (III.26), qui est appelé circuit de Randles généralisé.

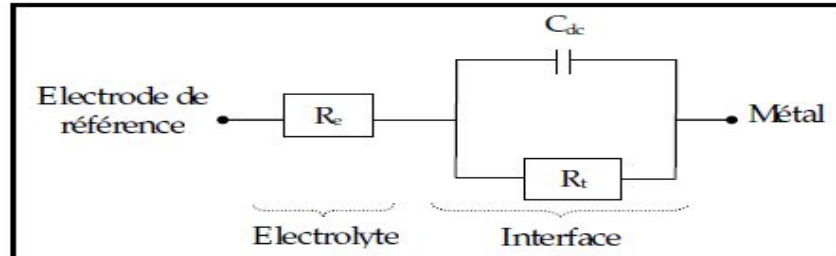


Figure III.26 : Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion)

Le circuit se compose de la résistance de l'électrolyte (R_e), qui montre la chute ohmique entre l'électrode de référence en cas de passage du courant et l'électrode de travail dans l'électrolyte, et il se compose également de la résistance de transfert de charge impliquée dans la dissolution (R_t).

R_t et C_{dc} sont représentées en parallèle indiquant que le courant total traversant l'interface est égal à la somme d'un courant faradique correspondant au transfert d'électrons à travers l'interface qui est dû à des réactions électrochimiques et à un courant capacitif résultant de la modulation de la répartition des charges électriques au interface, ce courant est présent même en l'absence de la réaction électrochimique à l'interface (charge double couche).

Le graphe de Nyquist correspondant au cercle de Randles est représenté sur la Figure. (III.27).

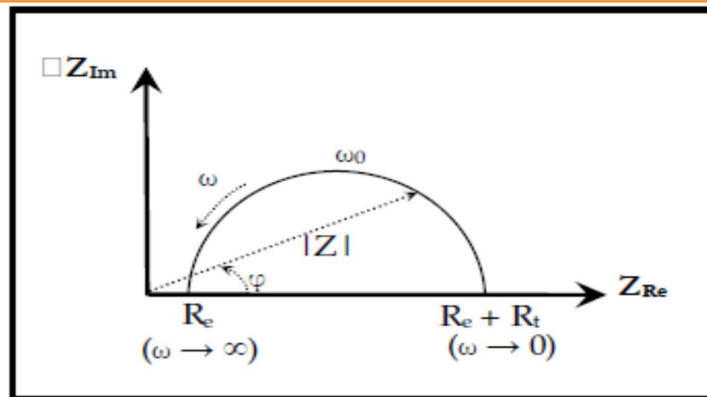


Figure III.27 : Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion)

Dans les deux cas où ω prend une valeur de 0 et ∞ , la partie imaginaire de l'impédance totale devient nulle, ce qui permet de calculer les valeurs de R_t et R_e ainsi que la capacité double couche s'obtient par l'équation :

$$C_{dl} = 1/\omega_0 R_t$$

$-Z_{im}$ atteint un maximum dans le diagramme de Nyquist à la fréquence f_0 et donc $\omega_0 = 2\pi f_0$. Cette fréquence de coupure permet de déterminer les différentes constantes de temps du circuit.

III.4 Conclusion

Puisque notre travail vise à déposer des couches de titane-tungstène sur différents substrats, avec une étude approfondie sur les différentes propriétés de ces couches, nous avons présenté dans ce chapitre les différentes techniques utilisées expérimentales pour connaître les propriétés structurales, morphologiques, mécaniques, tribologiques et électrochimiques.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DUSCUSIONS

IV. 1 Introduction

En générale les propriétés des films déposés par la technique de la pulvérisation cathodique magnétron sont étroitement liées aux paramètres de dépôt comme, la pression du gaz réactif, la température, la tension de polarisation et la méthode de dépôt. En revanche, la durée de dépôt est un paramètre déterminant pour la qualité des revêtements.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'identification et l'étude de l'influence de l'épaisseur des couches déposées par la pulvérisation cathodique magnétron à courant continu DC sur les propriétés structurales, mécaniques, chimiques et tribologiques. Pour atteindre ces objectifs, divers dépôts de Ti-W ont été obtenus sur des substrats de silicium, verre et d'acier inoxydable.

Le principal paramètre d'élaboration dans cette étude est la durée de dépôt.

IV.2 Elaboration et caractérisation des couches en TiW obtenues par pulvérisation cathodique magnétron DC

Des analyses de la composition et de la structure sont réalisées par DRX, Raman, MEB pour montrer les phases en présence dans nos revêtements. En suite des essais électrochimiques, mécaniques et tribologiques sont effectués pour la caractérisation de ces revêtements.

IV.2.1 Influence de la durée de dépôt

Les conditions expérimentales utilisées pour la réalisation des dépôts TiW sont rapportées dans le tableau (IV.1).

Tableau IV.1. Conditions opératoires des dépôts de TiW obtenus par pulvérisation cathodique magnétron DC

Pourcentage d'Argon	80%
Pression de travail	$1,2 \times 10^{-2}$ Torr.
Distance cible-substrat	40 mm
Temps de dépôt (mn)	10 min, 30 min et 50 min

La variation en fonction du temps et l'évolution de l'épaisseur de la couche déposée sont présentées dans le tableau (IV.2) et la figure (IV.1) respectivement.

Pour les couches destinées à des applications mécaniques, le choix de la pression de travail est très important et doit être la plus basse possible.

L'augmentation de la pression de travail entraîne l'augmentation de la densité des particules ce qui provoque de fortes collisions entre les espèces pulvérisées et les espèces initialement présentes dans le plasma. Par conséquent, la mobilité de la surface des particules pulvérisées diminue, ce qui est défavorable à l'augmentation de films compacts.

Dans ce cas, la présence d'un grand nombre d'espèces dans le plasma affecte la qualité des revêtements. Dans notre travail, la pression est de l'ordre de $1,2 \times 10^{-2}$ Torr.

Après chaque dépôt, les épaisseurs des couches obtenues ont été mesurées. Comparativement aux études précédentes, ces vitesses diffèrent de celles trouvées par **Nouveau** [156]. Cela est dû à diverses modifications apportées sur le bâti de pulvérisation, tels que la vitesse de pompage, le changement de la distance du substrat - cible, etc...

Tableau IV.2 : Variation de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt.

Temps de dépôt (min)	10 min	30 min	50min
Epaisseur (nm)	200 nm	450 nm	700nm

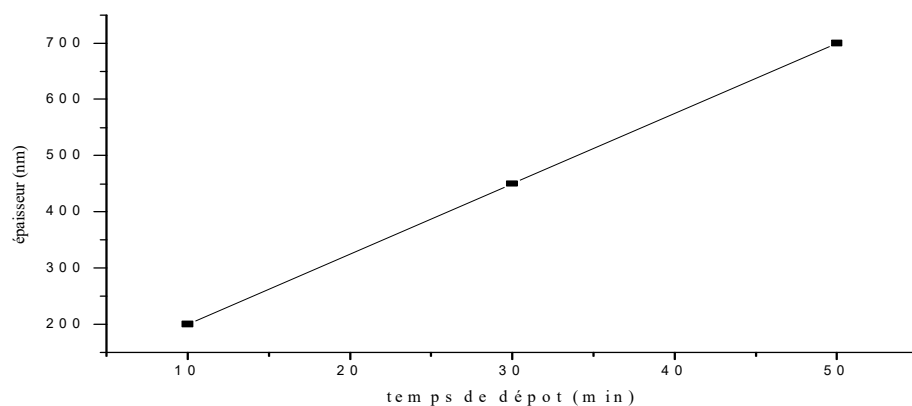


Figure IV.1 : Evolution de l'épaisseur de la couche TiW en fonction du temps de dépôt

La figure ci-dessus montre que l'épaisseur de la couche augmente avec une variation uniforme en fonction du temps de dépôt. Cette dernière donne une vitesse de dépôt de 12.5 nm/min.

IV .2.2 Caractérisation microstructurale

Les couches de TiW déposées ont été caractérisées par diffraction des rayons X, spectroscopie Raman et microscopie électronique à balayage (MEB). La figure (IV.2) montre les spectres de rayons X des couches minces. Il ressort de cette figure la présence d'un caractère amorphe représenté par l'apparition de dômes de diffraction qui reflètent un trouble atomique comme empreinte digitale de structure amorphe. Cependant, on peut voir une augmentation de l'intensité du dôme à rayons X avec une augmentation de l'épaisseur de la couche de TiW.

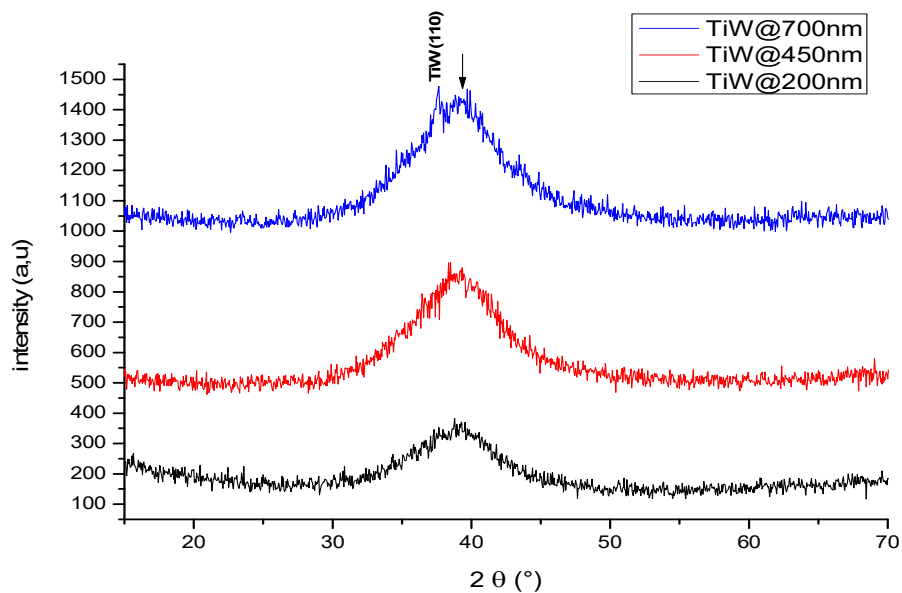


Figure IV.2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des couches de TiW

D'autre part la spectroscopie Raman confirme bien l'amorphisme des films où nous avons constaté d'après la figure (IV.3) que la couche W-Ti a une structure amorphe, où les trois spectres sont similaires (même apparence et mêmes gammes).

Il semble également que plus la couche est épaisse, plus les bandes ne sont visibles.

Cette observation est clairement apparente dans le film à 700 nm d'épaisseur où les bandes sont bien prononcées. Cela s'explique par le fait que plus la quantité de matière déposée augmente, plus l'effet Raman est important.

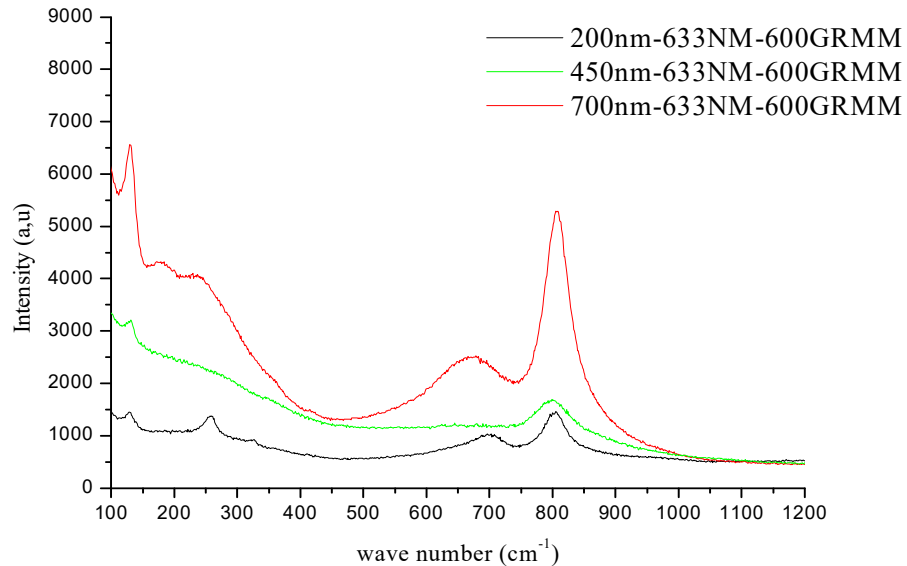


Figure IV.3 : Spectres Raman des films TiW en fonction de l'épaisseur

Pour déterminer les pourcentages atomiques des constituants de l'acier nu et revêtu, une analyse par EDAX a été effectuée avant et après le dépôt figure (IV.4).

Concernant l'acier nu, on observe une présence des éléments qui constituent notre substrat de base (tableau III.1 chapitre III).

Par contre pour l'acier revêtu, on observe la présence des éléments Ti, W et O.

La présence d'oxygène dans la couche peut s'expliquer par la longue période d'exposition du dépôt.

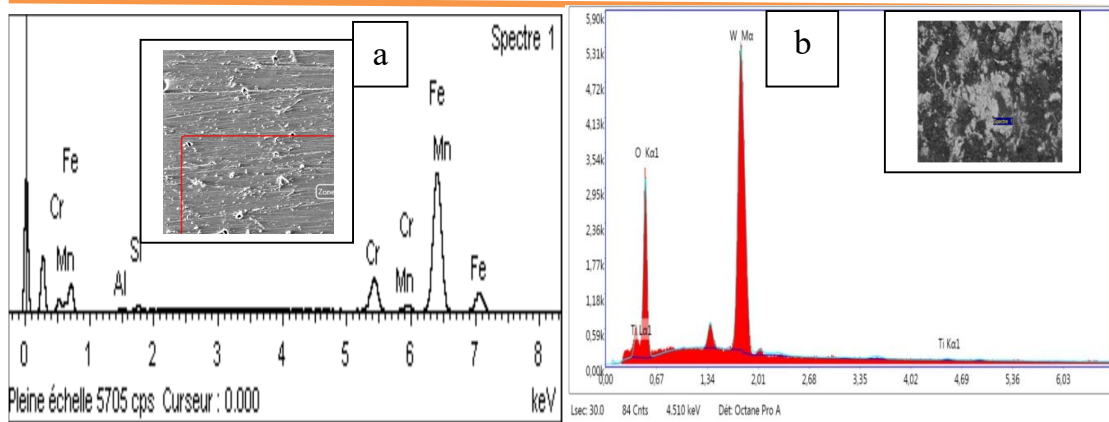


Figure IV.4 : Spectres par EDS de l'acier inoxydable nu (a) et de l'acier revêtu (b)

L'observation par la microscopie optique de l'acier sans et avec dépôt montre que la couche de TiW couvre toute la surface du substrat avec une distribution homogène.

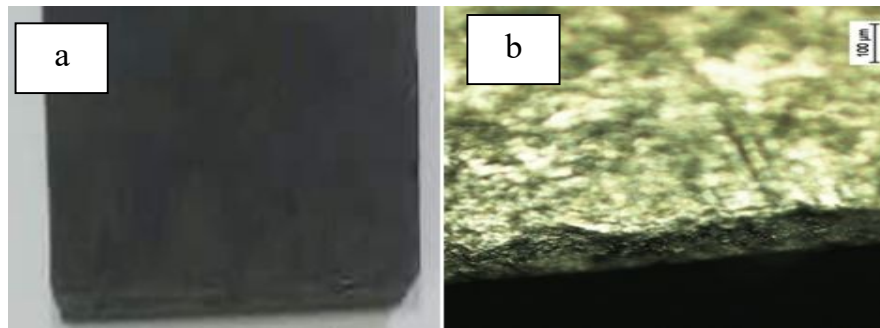


Figure IV.5 : Image de l'acier inoxydable nu (a) et l'acier revêtu (b)

La figure (IV.6.a, b, c) représente la morphologie des surfaces observées au MEB pour les trois couches déposées sur notre acier. Par contre la coupe transversale montrant la surface, l'interface et le revêtement est donnée par la figure (IV.6.d). Les observations microstructurales montrent bien que les revêtements sont homogènes, très denses à microstructure amorphe, de type colonnaire (figure IV.6.d), ce qui caractérise les dépôts PVD [157] et les couches TiW [158]. On remarque qu'il y a une surface lisse, aucun défaut de surface n'a été observé. En revanche, on remarque sur la Figure (IV.6.d) l'apparition d'une faible rugosité. Les aspérités sont probablement formées lors de la croissance du gisement, phénomène typique des gisements PVD [159]. L'interface entre le film et le substrat semble également claire sans défaut particulier. On note également que la taille des grains est très

fines et à peine visible (taille nanométrique). En suite la taille de ces grains devient de plus en plus importante lorsque l'épaisseur de la couche augmente.

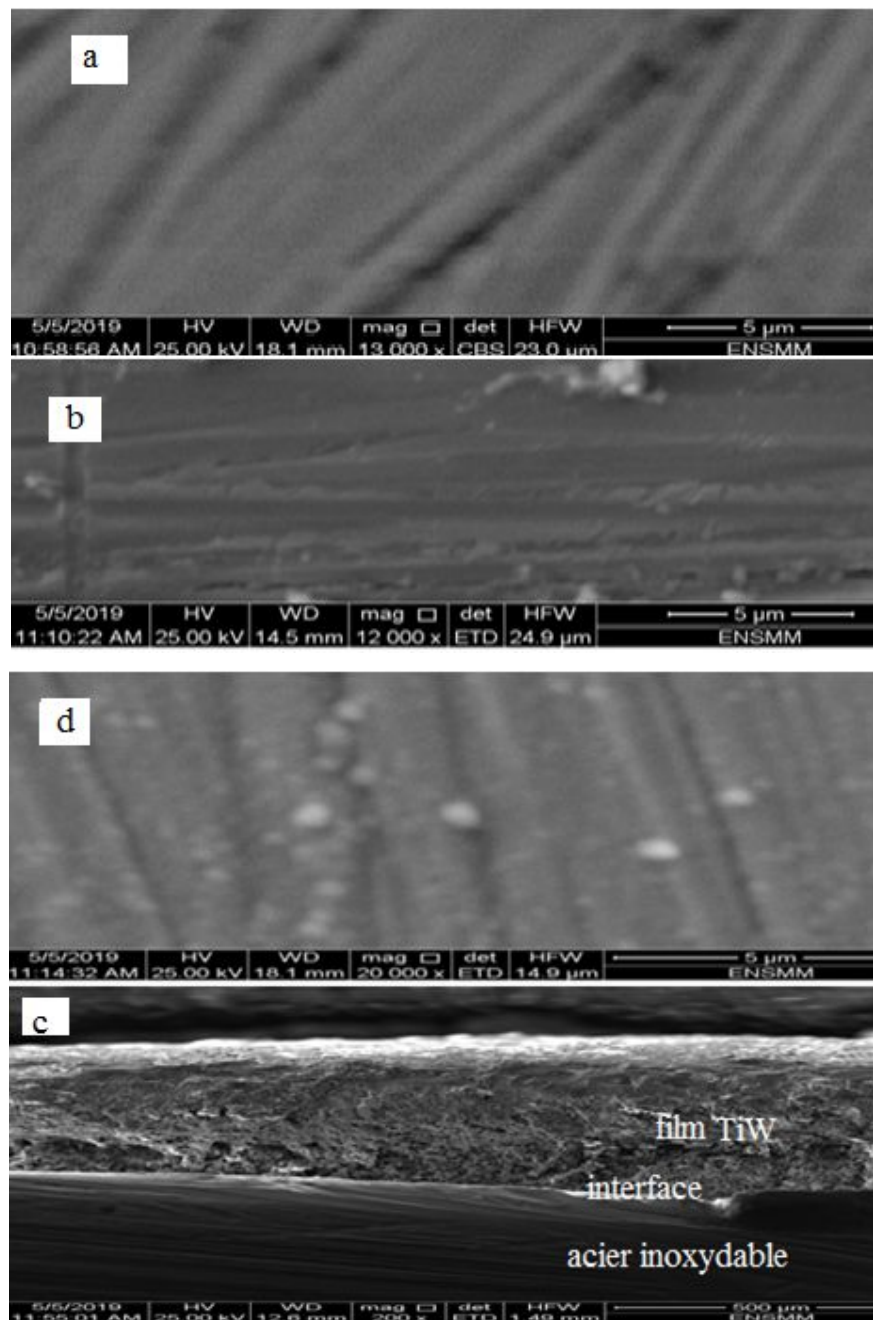


Figure IV.6 : Images MEB de la couche de TiW déposée par PVD magnétron sur l'acier inoxydable à différentes épaisseurs a) Épaisseur 200 nm, b) épaisseur 450 nm, c) épaisseur 700 nm,d) coupe transversale

IV.2.3 Nano indentation

Les propriétés mécaniques du revêtement sont déterminées par nano-indentation.

La figure (IV.7) montre les courbes de charges et décharges réalisées sur des films de titane-tungstène de différentes épaisseurs sous une charge de 1,5 mN. On peut noter que pour une charge donnée, la pénétration est plus importante dans le film mince.

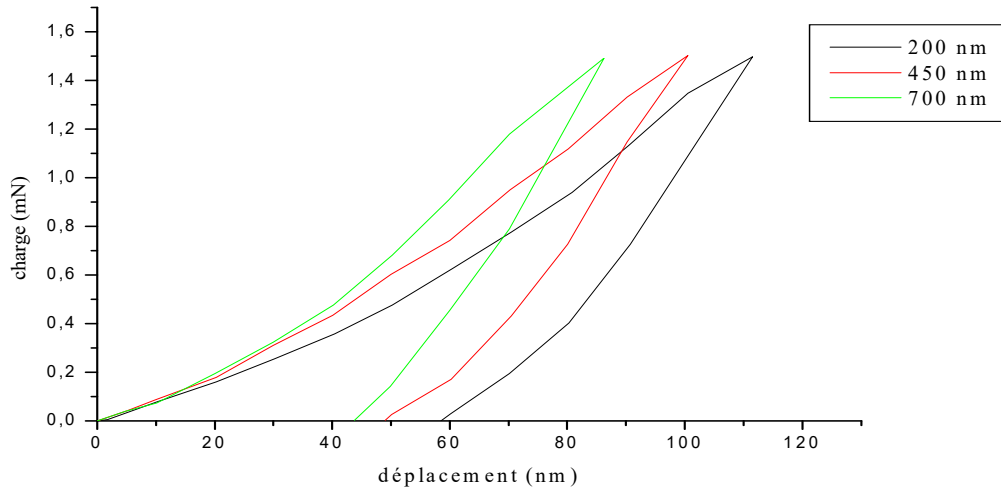


Figure IV.7 : Courbes de charge et de décharge obtenues pour un film TiW pour trois épaisseurs

On en déduit que la pénétration diminue quand l'épaisseur augmente. Afin d'obtenir un aperçu du comportement mécanique du film TiW à différentes épaisseurs, nous présentons les résultats de dureté et de module d'élasticité traités par le logiciel de contrôle des appareils (logiciel TextXpert). Ces résultats sont la moyenne de dix mesures de dureté et de module élastique en fonction de l'épaisseur du film et sont présentés sur le tableau (IV.3) et les figures (IV. 8 et IV.9).

Tableau IV.3 : Valeurs mécaniques mesurées

Epaisseur (nm)	Hv (moy)	E (moy) en Gpa
200	670,56	96,3015
450	837,05	103,975
700	1318,03	153,909

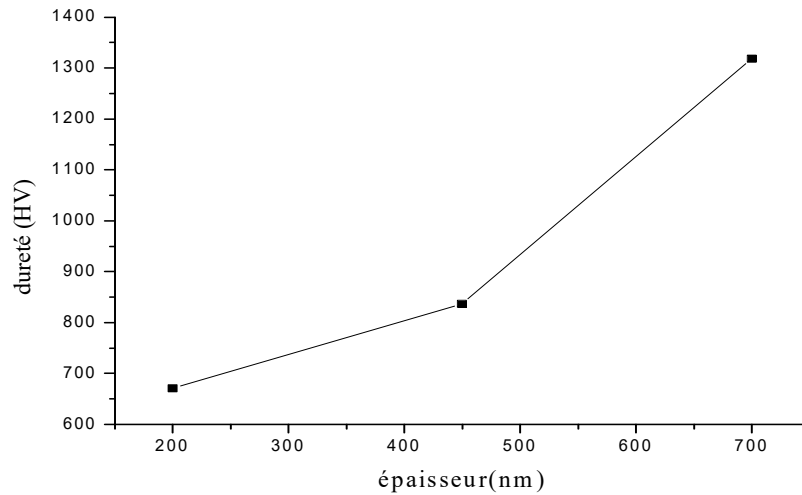


Figure IV.8 : Evolution de la dureté obtenue en mode indentation de la couche TiW en fonction de l'épaisseur

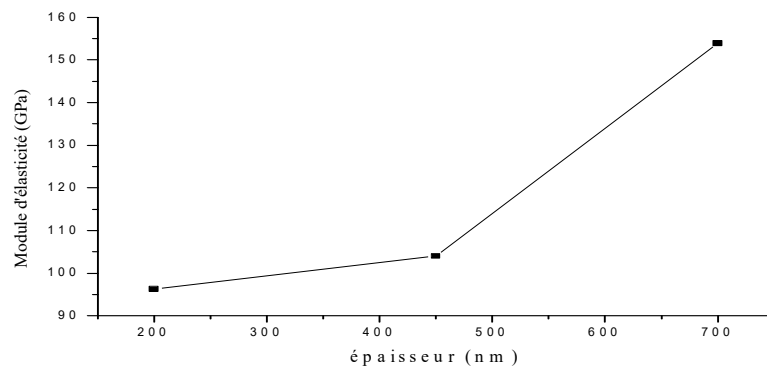


Figure IV.9 : Evolution du module d'élasticité obtenue en mode indentation de la couche TiW en fonction de l'épaisseur

L'influence de l'épaisseur du film TiW est représentée sur les figures (IV.8) et la figures (IV.9). Dans le cas de la couche TiW de faible épaisseur, la dureté et le module d'élasticité ont des valeurs inférieures pour les couches de faible épaisseur où les valeurs les plus élevées de la dureté et le module d'élasticité (1318 Hv et 154 GPa) respectivement sont obtenus pour le revêtement d'épaisseur de 700 nm .

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que l'acier inoxydable revêtu d'alliage TiW présente de meilleures duretés et ductilité que le substrat nu.

IV.2.4 Etude tribologique

IV.2.4.1 Effet de l'épaisseur sur le coefficient de frottement et l'usure de l'acier inoxydable sans et avec couche de TiW

L'évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue pour l'acier inoxydable avec et sans revêtement TiW à différentes épaisseurs est présentée dans les figures (IV.10 et IV.11). On remarque qu'au début de l'essai sur l'acier nu, une augmentation à partir de 0,2 pour atteindre un maximum 0,8, en suite une diminution jusqu'à la valeur 0,589 puis une stabilisation jusqu'à la fin du test.

L'acier inoxydable revêtu d'une couche mince (200 nm), présente le même comportement que l'acier non revêtu, à partir de la valeur 0,6 puis en augmentant jusqu'à la valeur 0,8, ensuite une diminution et stabilisation jusqu'à la valeur de 0,469.

Pour l'acier revêtu d'une épaisseur de 450 nm et 700 nm, les deux couches se comportent de la même manière, où le coefficient de frottement est légèrement stable lors des premiers cycles. Enfin le coefficient de frottement se stabilise aux valeurs 0,094, 0,002, correspondant aux épaisseurs de 450 nm et 700 nm (Tableau (IV. 4)).

D'après les quatre spectres, on remarque que le coefficient de frottement pour un substrat non revêtu est plus élevé par rapport à celui revêtus, tan disque que l'augmentation de l'épaisseur du revêtement diminue le coefficient de frottement.

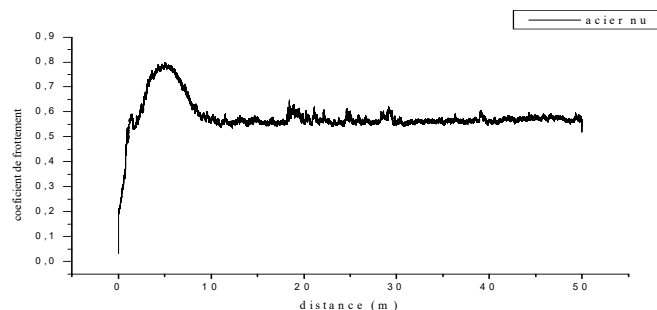


Figure IV.10: Évolutions du coefficient de frottement de l'acier inoxydable non revêtu en fonction de la distance parcourue

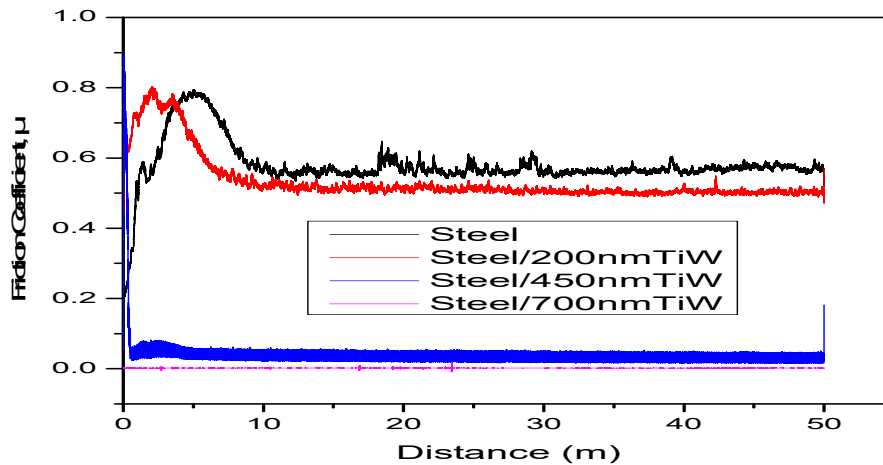


Figure IV.11 : Évolution du coefficient de frottement de l'acier inoxydable non revêtu et celui revêtu de TiW à différentes épaisseurs (200, 450 et 700 nm) en fonction de la distance parcourue

Le tableau (IV.4) montre les mesures des propriétés tribologiques de l'acier inoxydable avec et sans couche de TiW à différentes épaisseurs et sous une charge de 10 N sur 50 m.

Tableau IV.4 : Propriétés mécaniques et tribologiques mesurées

Matériaux	Acier nu	acier /TiW 200nm	acier /TiW 450nm	acier /TiW 700nm
coefficient de frottement	0.589	0.469	0.049	0.002
Perte de masse (mg)	0.0028	0.0023	0.0021	0.0013

Afin de compléter ces résultats, et de comprendre les mécanismes physiques qui gèrent cette évolution du coefficient de frottement de l'acier avec et sans revêtement, nous avons effectué une caractérisation par microscopie optique. Les morphologies des surfaces usées prises au niveau de la zone de contact substrat / bille sont représentées sur la figure (IV.12).

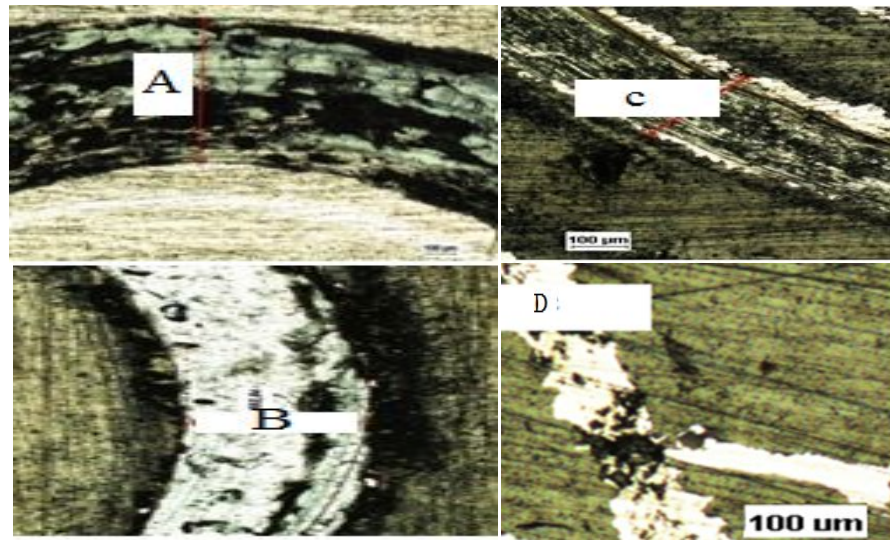


Figure IV.12 : Traces d'usure de l'acier avec et sans couche A) acier inoxydable nu, B) acier / TiW 200 nm, c) acier / TiW450 nm, D) acier / TiW 700 nm

On constate pour l'acier inoxydable nu que la masse perdue est de 0.0028 mg, où l'usure est plus importante par rapport à l'acier inoxydable revêtu d'une épaisseur de 700 nm qui nous donne la plus faible masse perdue. Pour l'acier nu la présence de stries d'usure et de débris autour des marques de frottement illustre l'usure par abrasion qui se produit pendant le test. L'usure s'est manifestée au niveau de la trace de frottement sur les films écaillés 200 nm et 450 nm.

Les dommages aux couches de TiW diminuent et leur résistance à l'usure s'améliore à mesure que l'épaisseur de la couche augmente (tableau IV.1). Les dommages les plus faibles sont observés pour l'acier avec une couche de 700 nm dont la dureté est maximale.

Il semblerait que l'augmentation de l'épaisseur réduit la masse perdue d'environ 0.0013mg par rapport aux films de 450 et 200 nm (tableau IV.1). La courbe de la figure (IV.13), montre les résultats du comportement à l'usure après l'essai de frottement sous une charge de 10 N pendant 15 s. Ces résultats donnent la quantité de masse perdue en (mg) pendant le test de frottement :

$$\Delta M = M_{\text{initial}} - M_{\text{final}}$$

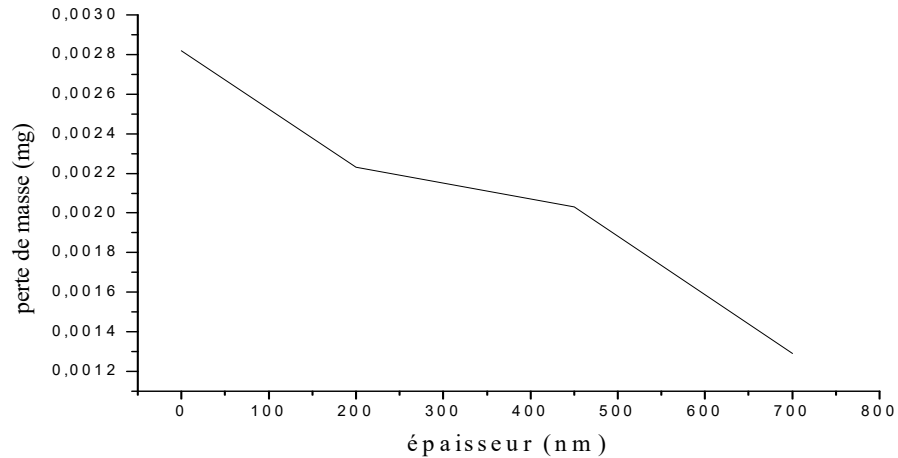


Figure IV.13 : Évaluation de la perte de masse d'acier inoxydable revêtu et non revêtu pendant l'essai de frottement

D'après cette courbe, on note que le meilleur résultat est obtenu pour celui de l'acier inoxydable revêtu d'une couche d'épaisseur de 700 nm et possède les meilleures propriétés mécaniques et tribologiques comparativement aux autres aciers (450 nm , 200 nm et nu).

IV.2.4.2 Effet de la charge sur le coefficient de frottement et l'usure de l'acier inoxydable sans et avec couche de TiW à 700nm d'épaisseur

- L'effet de la charge pour l'acier inoxydable nu

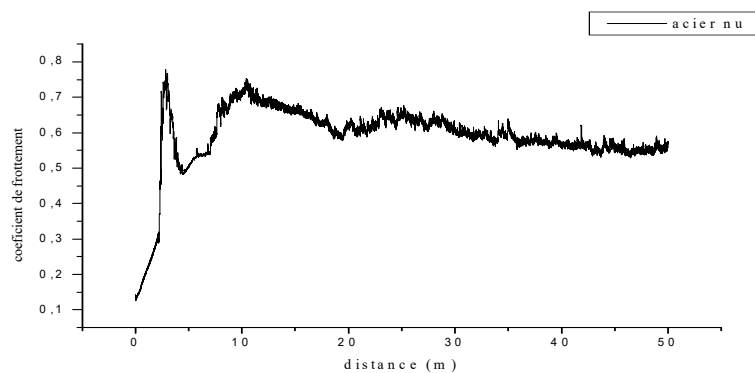


Figure IV.14 : Évolutions du coefficient de frottement de l'acier inoxydable nu en fonction de la distance parcourue sous une Charge de 10 N

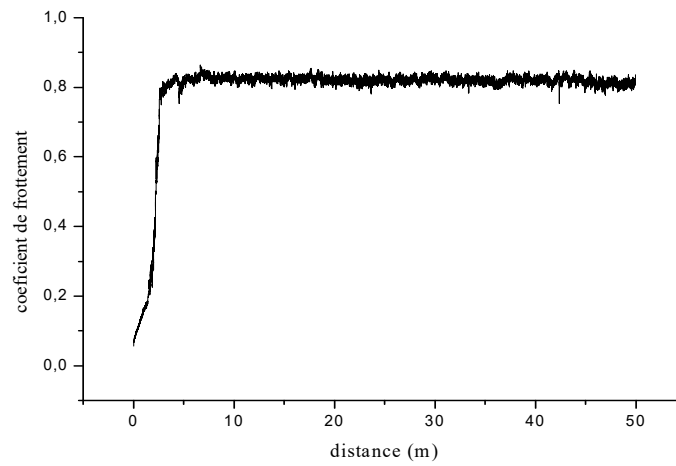


Figure IV.15 : Évolutions du coefficient de frottement de l'acier inoxydable nu en fonction de la distance parcourue sous une charge de 2N

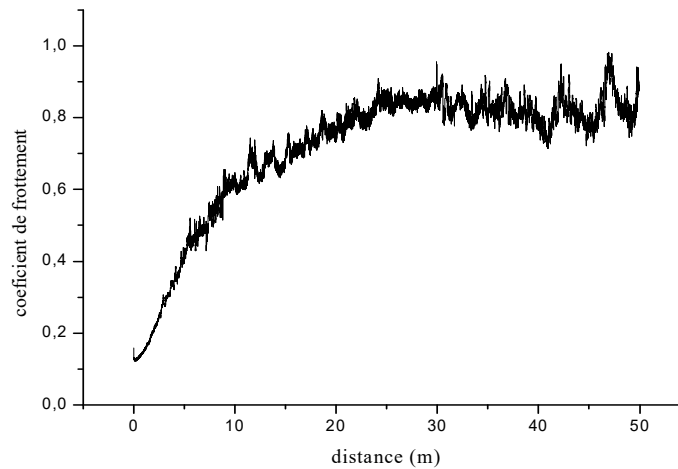


Figure IV.16 : Évolutions du coefficient de frottement de l'acier inoxydable nu en fonction de la distance parcourue avec une charge de 5N

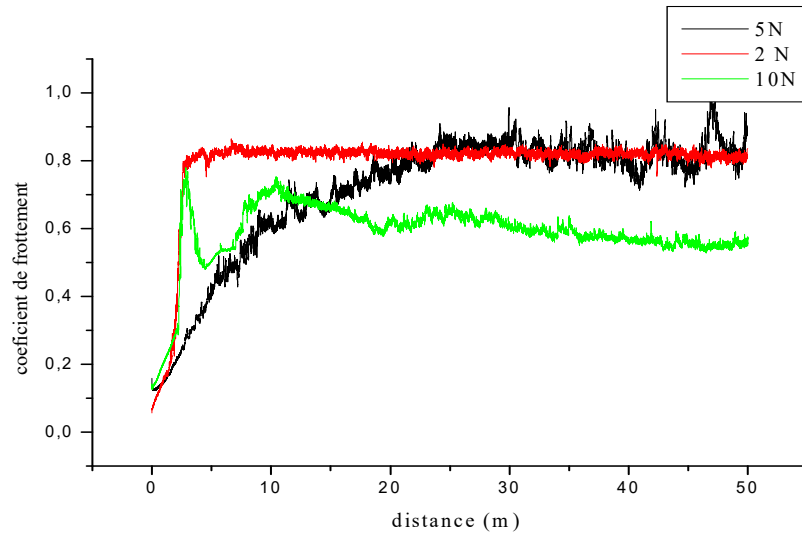


Figure IV.17 : Évolutions du coefficient de frottement de l'acier inoxydable nu en fonction de la distance parcourue sous différentes charges

L'influence de la charge sur le coefficient de frottement de l'acier inoxydable nu est présentée à la Figure (IV.17). On observe que le coefficient de frottement diminue avec l'augmentation de la charge appliquée. Pour expliquer ces résultats en se base sur la théorie classique de l'adhérence, où la force de frottement est définie comme suit [160]:

$$F = \tau_a A_r \text{ et } \mu_a = F/L = \tau_a A_r / L \quad (1)$$

Où τ_a est la résistance moyenne au cisaillement pendant le glissement et L est la charge appliquée.

μ_a le coefficient de frottement induit par l'adhérence.

Pour le contact élastique d'un pénétrateur sphérique et d'un demi-espace homogène, l'aire de contact A_r peut être estimée à :

$$A_r = \pi [3(1)R/4E]^{2/3} \quad (2)$$

Où

E est le module d'élasticité effectif ;

R est le rayon de courbure effectif.

Combinaison d'équations (1) et (2), le coefficient de frottement correspondant à l'adhérence élastique pure est donné par :

$$\mu_a = \tau_a \pi [3R/4E]^{2/3} l^{-1/3} \quad (3)$$

D'après l'équation (3), le coefficient de frottement est inversement proportionnel à la racine cubique de la charge appliquée, les mesures présentées dans le tableau (IV.5) est bien conforme à cette relation, où le coefficient de frottement diminue avec la charge appliquée. Le tableau (IV.5), montre les mesures des propriétés tribologiques de l'acier inoxydable nu sous différentes charges.

Tableau IV.5 : Propriétés mécaniques et tribologiques mesurés

Charge (N)	2 N	5 N	10 N
coefficient de frottement	0,790	0,678	0,589
Perte de masse (mg)	0.0012	0 ,0017	0,0028

La perte de masse pendant les tests de frottement à sec augmente avec l'augmentation de la charge (tableau IV.5). Cette observation peut s'expliquer de la manière suivante :

Lorsqu'une sphère est chargée contre un plan, la contrainte maximale se produit au centre du cercle de contact.

La pression moyenne sur la zone de contact sera proportionnelle à

$$L/Ar.$$

Où

$$Ar = \pi a^2,$$

Ar est la zone de contact de Hertz,

a est le rayon de la zone de contact.

En combinant cette équation avec l'équation de Hertz équation (2).

On peut observer que la contrainte normale variera comme $L.1/3$, la zone de contact et la profondeur sous la surface à laquelle les contraintes normales et de cisaillement maximales augmentent avec l'augmentation de la charge.

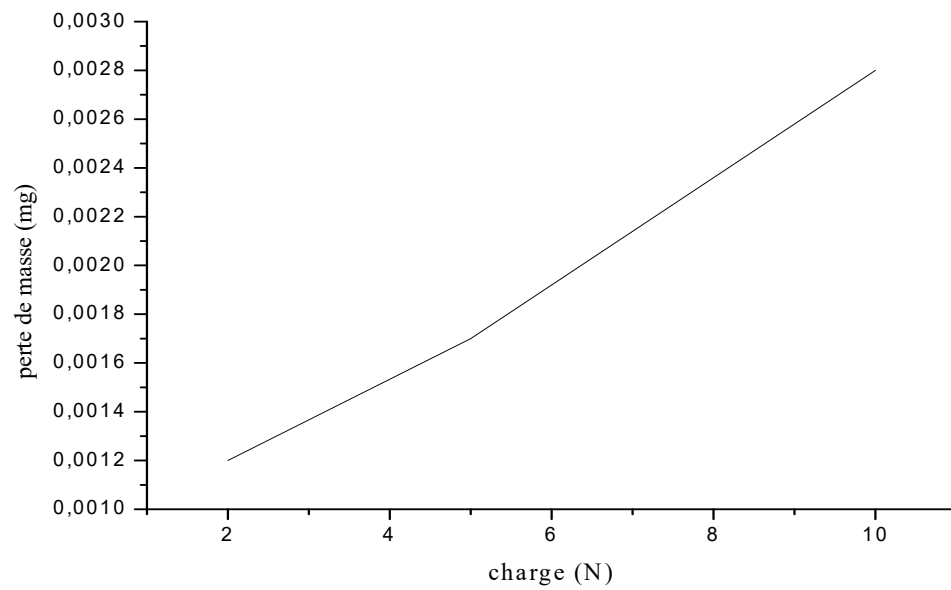


Figure IV.18 : Évaluation de la perte de masse d'acier inoxydable nu pendant l'essai de frottement sous différentes charges

Les morphologies des surfaces usées prises au niveau de la zone de contact substrat / bille sont représentées sur la figure (IV. 19).

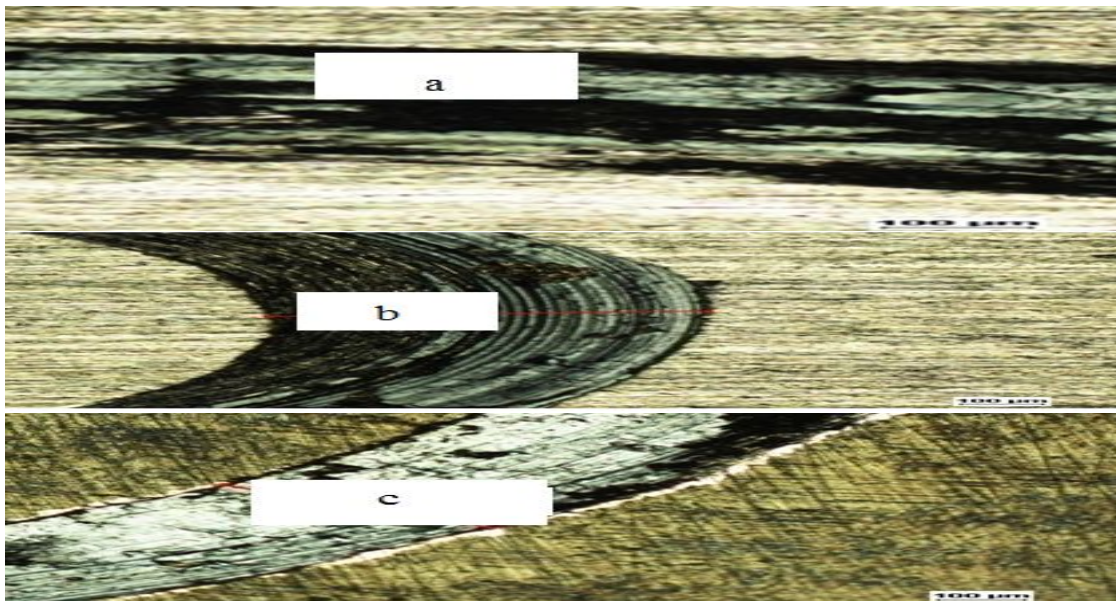


Figure IV.19 : Traces d'usure de l'acier inoxydable nu sous différentes charges
a) 10 N, b) 5N, c) 2 N

Les résultats de l'évolution de l'usure et le coefficient de frottement en fonction de la charge appliquée de l'acier inoxydable sans et avec revêtement confirme les résultats de **R. LAKHDARI** et **Y.MEBOUA** [161]. Le mécanisme d'abrasion peut agir comme mécanisme d'usure en particulier à des charges allant de 2N et 5N. Mais à forte charge 10N, un transfert de petites particules apparaît entre les deux corps en frottement conduisant à un mécanisme d'usure adhésif accompagné de délaminage.

- Pour l'acier inoxydable revêtu en couche de TiW 700 nm

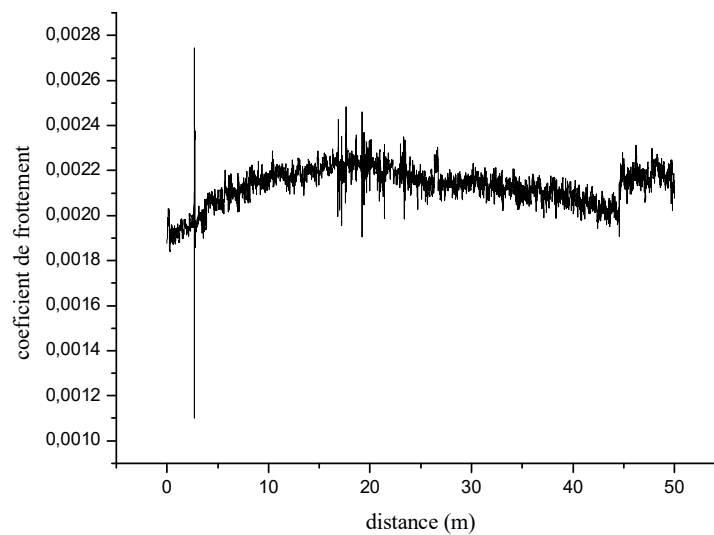


Figure IV.20 : Évolution du coefficient de frottement de l'acier revêtu de TiW 700 nm en fonction de la distance parcourue avec une charge de 10N

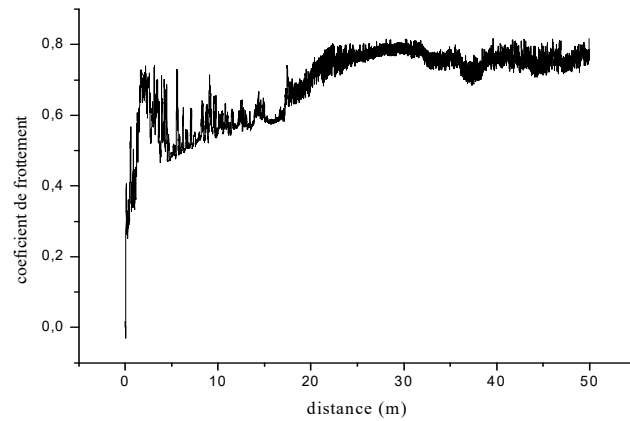


Figure IV.21 : Évolution du coefficient de frottement de l'acier revêtu de TiW 700 nm en fonction de la distance parcourue avec une charge de 2N

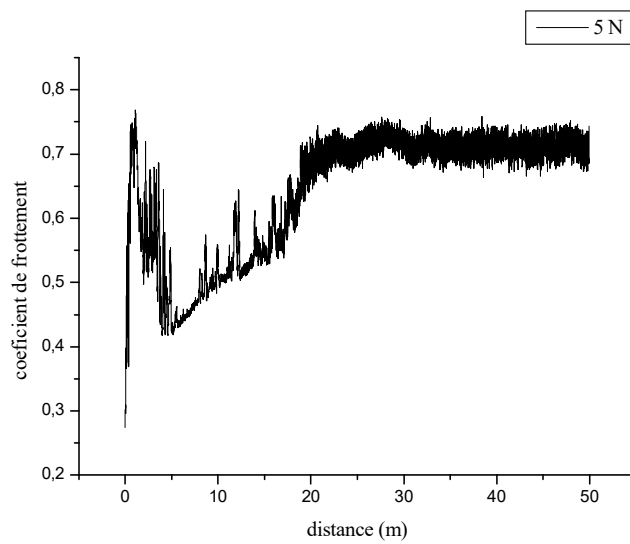


Figure IV.22 : Évolution du coefficient de frottement de l'acier inoxydable revêtu de TiW 700 nm en fonction de la distance parcourue avec une charge 5N

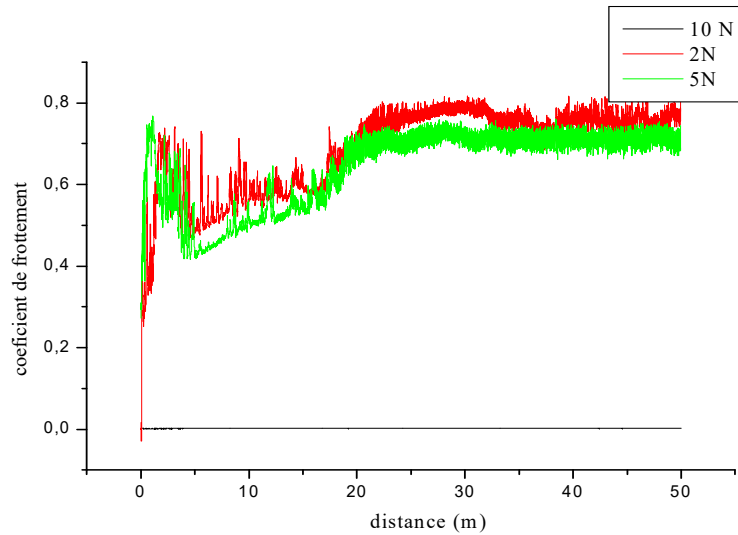


Figure IV.23 : Évolution du coefficient de frottement de l'acier inoxydable revêtu de TiW 700 nm en fonction de la distance parcourue sous différentes charges

Tableau IV.6 : Propriétés mécaniques et tribologiques mesurés de l'acier inoxydable revêtu 700 nm de TiW sous différentes charges.

Charge(N)	2 N	5 N	10 N
coefficient de frottement	0,821	0,645	0.002
Perte de masse (mg)	0.0004	0.0009	0.0013

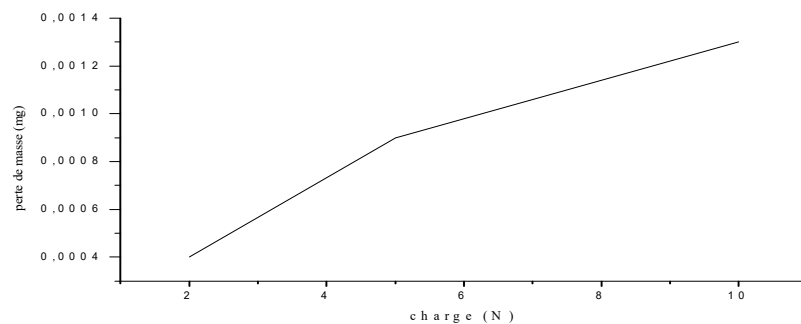


Figure IV.24: Évaluation de la perte de masse d'acier inoxydable revêtu de TiW 700 nm pendant l'essai de frottement sous différentes charges

Dans ce cas, le principal mécanisme d'usure est le délaminage des éclaboussures. La déformation du revêtement élastique et / ou plastique gendre les contraintes de glissement.

À des charges plus élevées, l'effet adhésif augmentera également, ce qui entraînera un degré plus élevé d'enlèvement de matière des revêtements. Plus la charge est élevée, le niveau de contraintes de glissement augmentera également avec la charge, donc cela provoque plus de matière à déplacer. Ce qui favorisera la fissuration et donc des niveaux de fracture plus élevés dans les revêtements. L'effet abrasif des débris d'usure est également attendu d'augmenter avec la charge, car ces débris vont pénétrer plus profondément dans le revêtement.

Les morphologies des surfaces usées prises au niveau de la zone de contact substrat / bille sont représentées sur la figure (IV.25).

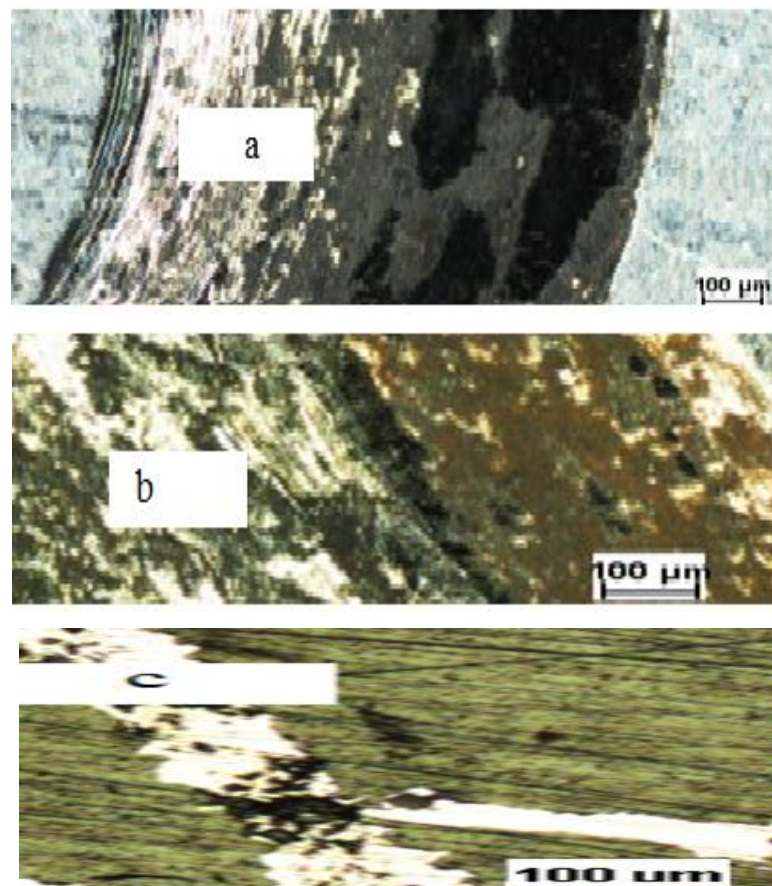


Figure IV.25 : Traces d'usure de l'acier inoxydable revêtu avec une couche de TiW 700 nm sous différentes charges a) 2 N, b) 5 N, c) 10 N

Il est généralement difficile d'établir clairement le mécanisme d'usure par glissement dominant, donne l'usure qui se produit principalement par adhérence [162-163], délaminage [164] et / ou freinage [165]. Dans le présent cas, pour identifier le mécanisme d'usure, les surfaces usées ont été observées pour des couches avec une dureté plus élevée.

Le comportement à l'usure du revêtement dépend de la microstructure, de la micro-dureté, des caractéristiques de frottement et des conditions environnementales.

A 2N de charge, la surface usée présentée sur la figure (IV.25) montre que les débris d'usure obtenus par le mécanisme de délaminage éclaboussures apparaissent comme des flocons avec des dimensions élevées. Car ils sont issus du détachement de revêtement à une seule couche, bien que dans d'autres cas, ils peuvent être générés par l'élimination des morceaux de revêtement contenant plusieurs couches [166].

IV.2.5 Résultats Electrochimiques

Dans l'élaboration du revêtement, l'épaisseur est un paramètre important pour conférer de bonnes propriétés barrières. Donc il faut déposer une épaisseur suffisante mais pas trop importante pour ne pas augmenter le poids totale du revêtement. Trois couches de TiW d'épaisseur différente ont été étudiées par les spectres d'impédance électrochimiques.

IV.2.5 .1 Potentiel libre

Les valeurs du potentiel libre en fonction du temps rapportées sur la courbe (figure IV.26) montrent que les valeurs des potentiels deviennent de plus en plus négatives et presque stables quelque soit l'épaisseur de la couche.

D'autre par, on observe que l'acier inoxydable revêtu avec une couche d'épaisseur 700 nm est plus noble que le l'acier revêtu avec les couches d'épaisseurs 450 nm et 200 nm ainsi que l'acier non revêtu (le potentiel égale a -169 eV).

Donc, on peu dire qu'avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche, l'acier revêtu devient plus noble.

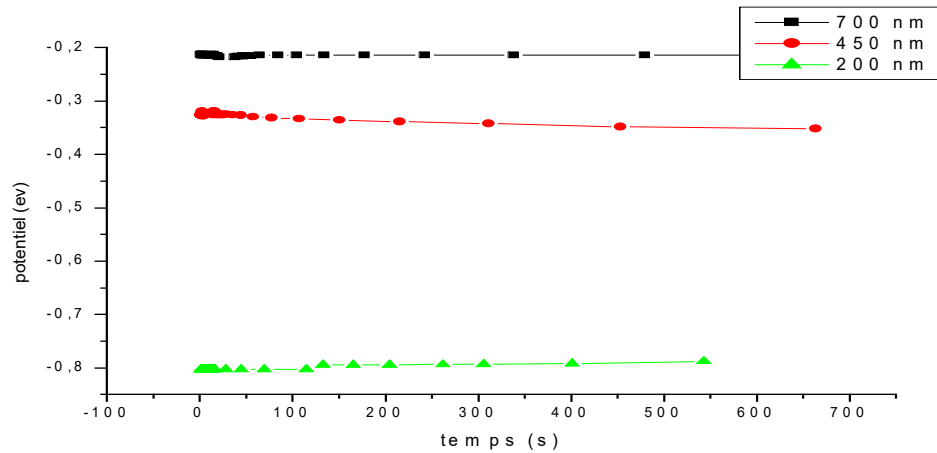


Figure IV.26 : Evolution du potentiel libre en fonction du temps $E=f(t)$ pour l'acier inox à différentes épaisseurs obtenue dans la solution NaCl 32g/l

IV.2.5.2 Diagramme d'impédance pour l'acier inoxydable nu

Pour l'acier non revêtu, le diagramme d'impédance tracé après 1 heure d'immersion à potentiel libre de corrosion (-169ev) présente une seule boucle capacitive (figure (IV.27)).

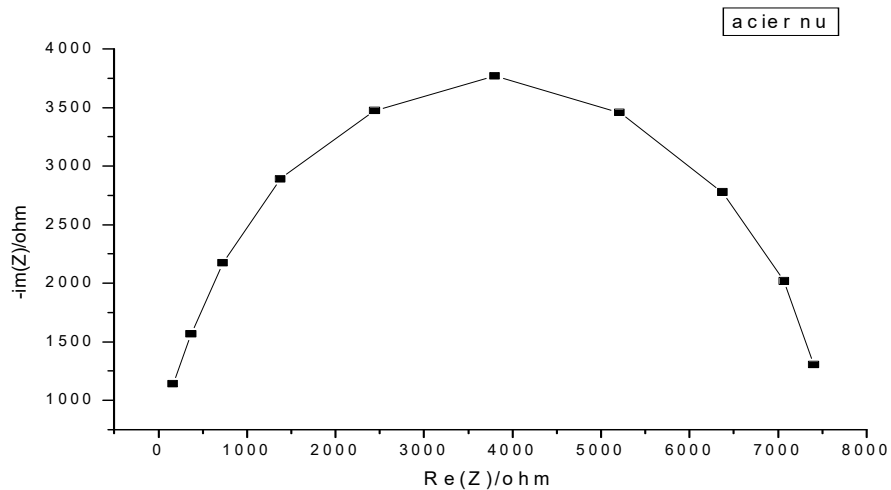


Figure IV.27 : Diagramme de Nyquist de l'acier inoxydable nu obtenue au cours du temps d'immersion pendant 1 h dans la solution NaCl 32g/l

Le circuit électrique proposé dans ce cas est un $(R_1 + (R_2/C_2))$ (figure IV.28). Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte R_1 , d'une résistance de l'acier inoxydable R_2 et d'une capacité de l'acier C_2 .

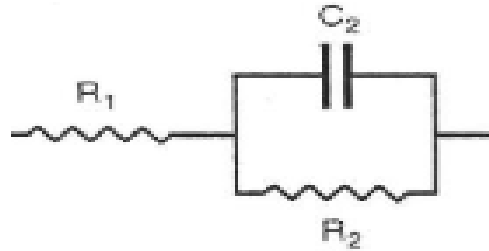


Figure IV.28 : Représentation schématique du circuit électrique équivalent $R_1 + (C_2/.R_2)$

Les paramètres électrochimiques déduits de l'ajustement des données expérimentales des spectres d'impédance électrochimique sont présentés dans le tableau (IV.7).

Tableau IV.7 : Paramètres électrochimiques issus de la technique de SIE de la corrosion de l'acier inoxydable nu dans NaCl 32g/l pendant 1h.

R_1 (ohm.cm ⁻²)	C_2 (F.cm ⁻²)10 ⁻⁷	R_2 (k.ohm.cm ⁻²)
23.5	15.15	7.527

IV.2.5 .3 Diagrammes d'impédance de l'acier inoxydable revêtu

Pour l'acier revêtu, les diagrammes d'impédance tracés après 1 heure d'immersion à potentiel libre pendant 1 heure, sont représentés sur la figure (IV.29).

D'une façon générale, on observe une influence importante par l'épaisseur sur les propriétés barrière. Les diagrammes d'impédance obtenus révèlent une forme particulière (boucle fermée). La taille de la boucle augmente avec l'augmentation de l'épaisseur.

Chaque boucle se compose d'une partie supérieure appelée boucle capacitive correspond aux hautes fréquences et une partie inférieure (boucle inductive) aux basses fréquences.

Pour une épaisseur 700 nm, la taille de la boucle capacitive est plus élevée à celles de 450 nm et 200 nm, par contre la boucle inductive peut être assimilée à la présence des espèces adsorbées [167] ou intermédiaires [168]. Cette boucle est susceptible d'apparaître dans un environnement acide.

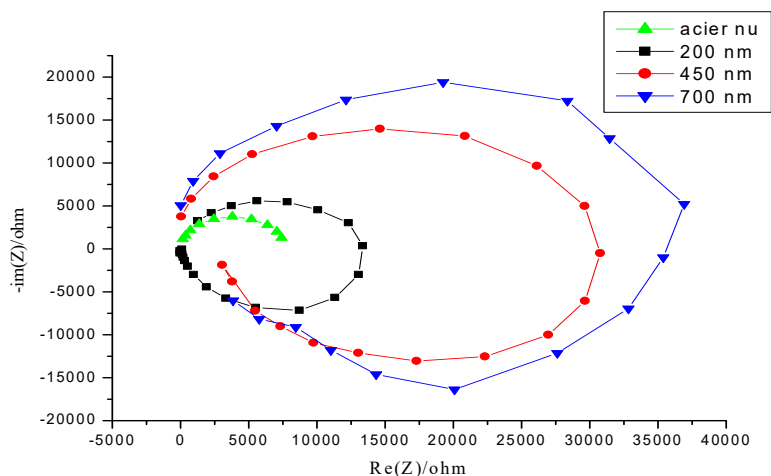


Figure IV. 29: Diagrammes de Nyquist obtenues au cours du temps d'immersion pendant 1 h dans la solution 32g/l NaCl pour l'acier inoxydable revêtu à différentes épaisseurs

IV.2.5 .4 Circuit électrique équivalent

Le circuit électrique proposé dans ce cas est un (R/C/L) (figure IV.30). Ce circuit est constitué d'une résistance du film R, d'une capacité du film C et une inductance L.

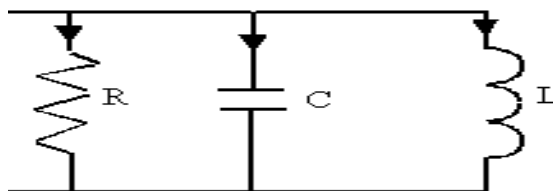


Figure IV.30 : Représentation schématique du circuit électrique équivalent R/C/L

Les paramètres électrochimiques déduits de l'ajustement des données expérimentales des spectres d'impédance électrochimique sont présentés dans le tableau (IV.8).

Tableau IV.8 : Paramètres électrochimiques issus de la technique de SIE de la corrosion de la couche TiW dans 32g/l NaCl pendant 1h à différentes épaisseurs

Epaisseur (nm)	R (kohm.cm ⁻²)	C (F.cm ⁻²).10 ⁻⁷	L (H.cm ⁻²)
200 nm	12.649	5.655	1,3
450 nm	32.362	4.633	8,7
700 nm	37.225	3.752	10,7

D'après les valeurs de la résistance et la capacité du revêtement présentées dans le tableau(IV.8), nous pouvons conclure que le revêtement présente une résistance très importante vis à vis de la corrosion .

Les variations des valeurs de la résistance du revêtement et de sa capacité son illustrées sur les figures (IV.31) et (IV.32).

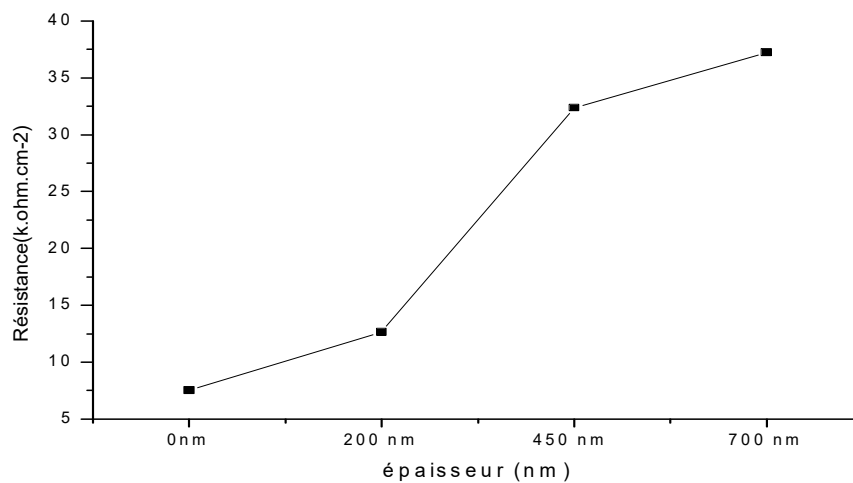


Figure IV.31 : Evolution de la résistance du revêtement en fonction de l'épaisseur du film

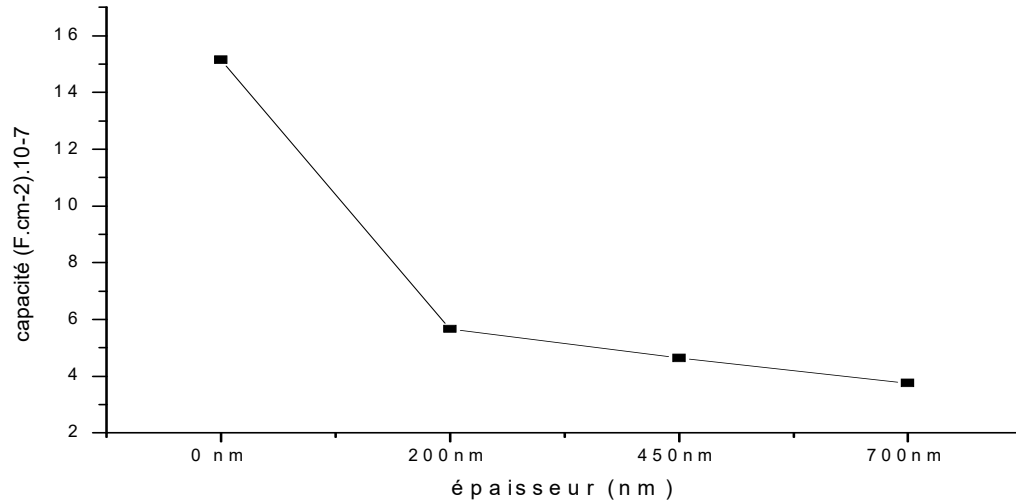


Figure IV.32 : Evolution de la capacité du revêtement en fonction de l'épaisseur du film

On remarque une augmentation des valeurs de la résistance du revêtement et une diminution des valeurs de la capacité avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche TiW.

Nous remarquons que le revêtement présente une résistance plus grande que celle de l'acier inoxydable à l'état nu, ce qui traduit l'effet protecteur de ce revêtement.

IV.2.5.5 Analyse EDS des échantillons corrodés

L'analyse EDS des échantillons corrodés est représentée sur la figure (IV.33).

D'après les spectres EDS, on remarque la présence de deux pics intenses pour les deux éléments W et O où le pourcentage de l'oxygène dans la couche de TiW corrodée est très élevé, ainsi que la présence des éléments qui constituent le substrat de base. Cela peut s'expliquer par le détachement de la couche TiW.

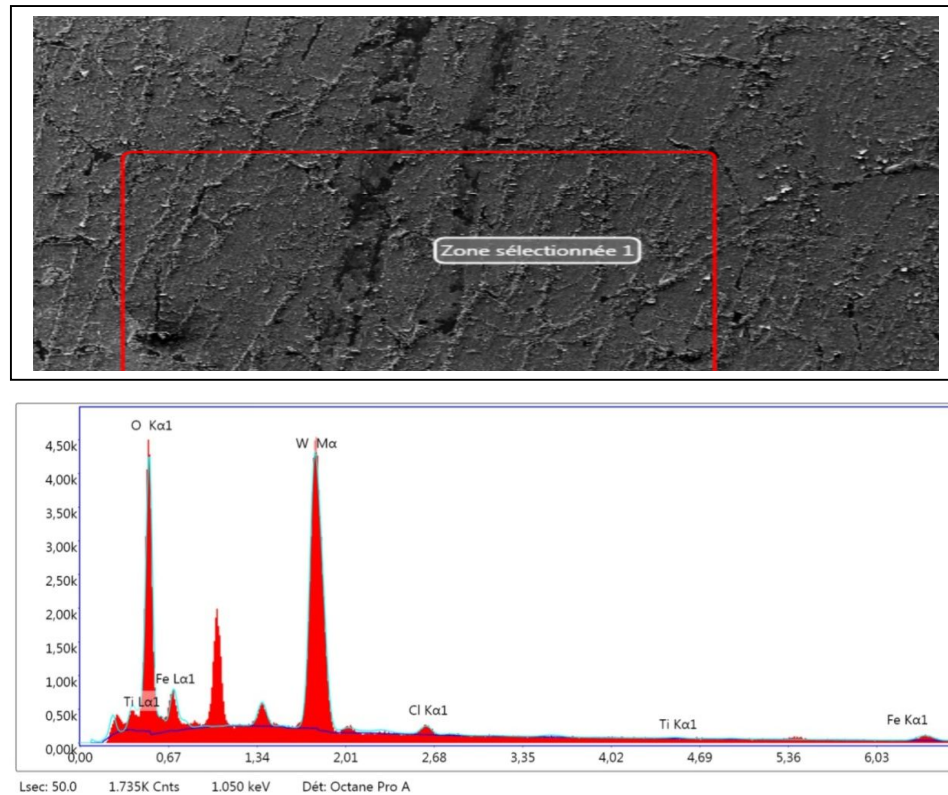


Figure IV.33 : Spectres par EDS pour la couche TiW après test de corrosion

IV.3 Conclusion

Cette recherche est une étude du dépôt d'un film mince titane - tungstène sur acier inoxydable nuancé AISI 420 par la technique de pulvérisation magnétron (PVD cd). En effet, pour l'amélioration des propriétés mécaniques et tribologiques de l'acier inoxydable et prédire l'effet de l'épaisseur de la couche de revêtement, nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation. Selon les caractéristiques de la couche par mesures de XRD, MEB, Raman et nano indentation, les résultats suivants ont été obtenus

La diffraction des rayons X montre que les revêtements déposés sont des nano-couches amorphes. Ces résultats sont confirmés par spectrométrie Raman.

- L'observation MEB montre une structure lamellaire et la morphologie du dépôt varie avec l'épaisseur du dépôt

- Des tests de nano-indentation ont été effectués et les résultats correspondants indiquent que la dureté et la rigidité augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche.

Il est à noter que pour une couche épaisse (700 nm) une dureté de 1318,03 Hv et un module d'élasticité de 153,909 Gpa ont été atteints. Pour les propriétés tribologiques, les résultats obtenus montrent que l'acier inoxydable revêtu a un faible coefficient de frottement et une bonne résistance à l'usure par rapport à l'acier inoxydable non revêtu, et l'augmentation de la force de frottement diminue le coefficient de frottement. Les tests de la corrosion montrent que la capacité augmente avec la diminution de l'épaisseur de la couche.

Les couches sont plus denses et plus compactes et résistant à la corrosion. Le meilleur comportement vis-à-vis de corrosion est obtenu pour une couche dont l'épaisseur est de 700nm.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Les propriétés tribologiques des revêtements issus de la technique PVD (CD) magnétron étaient à ce jour relativement méconnues et constituaient donc une voie de recherche innovante. En se basant sur les travaux de la littérature, il a été choisi d'élaborer un revêtement en titane-tungstène. Les paramètres de dépôt de ces films tels que la pression de travail, ratio des gaz plasmagènes, tension d'auto-polarisation des cibles, température des substrats, etc..., influencent fortement les propriétés de ces revêtements et plus spécialement leur adhérence et leurs résistance à l'usure lors du frottement à sec qui constituaient les premiers critères de sélection des meilleurs films.

Dans cette recherche, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation de couches minces de Tungstène-Titane sur un acier inoxydable martensitique AISI 420 réalisées par la technique de la pulvérisation cathodique magnétron à courant continu DC.

Notre travail a pour objectif de mettre en évidence l'influence de l'épaisseur de la couche TiW déposée sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques, tribologiques et électrochimiques.

Dans ce manuscrit, Plusieurs techniques de caractérisation microstructurales ont été mises en œuvre pour étudier le comportement des couches synthétisées telles que DRX, MOP, MEB, Raman, EDS. Concernant les propriétés mécaniques nous avons déterminé la dureté et le module d'élasticité à partir des essais de la nano-indentation.

Les tests tribologiques nous ont permis de suivre l'évolution du coefficient de frottement et la détermination de la masse perdue pendant le frottement et quantifier les traces d'usure. On a également étudié l'effet de la force de frottement appliquée sur les propriétés tribologiques.

A la fin nous avons vérifié le comportement électrochimique de la couche TiW dans un milieu corrosif 32g/l NaCl.

L'étude par diffraction RX montre que les revêtements déposés sont des nano couches amorphes. Ces résultats sont confirmés par spectrométrie Raman.

Conclusion Générale et perspectives

L'observation au MEB montre que la morphologie de dépôt varie avec l'épaisseur de dépôt, et la morphologie de la surface des couches issues présente une croissance colonnaire selon généralement la zone II du modèle de structure de Thornton. On observe aussi des couches homogènes, denses et compactes à différentes épaisseurs.

Les résultats correspondants aux tests de la nano indentation indiquent que la dureté et la rigidité augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche où la couche à forte épaisseur (700 nm) présente une dureté de 1318,03 Hv et un module d'élasticité de 153.909 GPa.

Pour les propriétés tribologiques, l'acier inoxydable revêtu présente un faible coefficient de frottement et une bonne résistance à l'usure par rapport à l'acier inoxydable sans revêtement. En effet, l'apport du revêtement sur l'acier inoxydable permet une réduction de l'usure par rapport au substrat nu.

Enfin, au niveau du comportement tribologique, l'analyse de la trace de frottement à sec permet de montrer que le mécanisme d'usure varie avec l'épaisseur de la couche. On a pu observer également via cette étude que les couches obtenues avec une épaisseur de 700nm présentent de bonnes caractéristiques mécaniques et tribologiques comparativement de 450 nm et 200 nm.

En ce qui concerne les comportements électrochimiques, le meilleur comportement vis-à-vis de corrosion est obtenues pour l'acier inoxydable revêtu avec une couche de 700 nm, les couches sont plus denses et plus compactes et résistent donc bien à la corrosion. Ces couches sont le plus performantes qui ils permettant d'obtenir un bon compromis entre leurs caractéristiques mécaniques, tribologiques et électrochimiques.

Conclusion Générale et perspectives

Perspectives

Le champ de l'étude des revêtements des couches minces reste vaste et riche du point de vue recherche. Etant donné les résultats de ce travail, il sera indispensable de compléter les analyses en utilisant d'autres techniques de caractérisation plus sophistiquées surtout en ce qui concerne l'analyse de la surface et de la coupe transversale des couches plus précisément par microscopie électronique à transmission (MET) et par AFM. On préconise d'étudier les présents revêtements mais avec d'autres configurations comme des multicouches ou encore des nanostructures et surtout après traitement thermiques sous vide.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] F. B Rointan ; *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coating*; University of California at Los Angeles,(2000).
- [2] C.; Liu, Bi, Q.; Leyland, A.; Matthews, *Corrosion Science*, 54, 1243-1256(2003).
- [3] thèse / Nathalie Vézina / mesure de la passivation de l'acier inoxydable à l'aide de la technologie « potentiel en circuit ouvert »/2012.
- [4] Sassoulas Guide de choix des traitements thermiques des aciers inoxydables M 1 160, traité Matériaux métalliques, 1997.
- [5] B. Thomas, G. Henry. Structures et métallographie des aciers inoxydables, de L'ouvrage de P. Lacombe, B. Barroux, G. Béranger. Les aciers inoxydables, Les éditions de Physique Paris ; pp 13-581,990.
- [6] Colombié (M.).Aciers inoxydables. M 320, traité Matériaux métalliques, 1991.
- [7] OKAMOTO, Go. Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function.*Corrosion Science*, vol. 13, no 6, p. 471-489(1973).
- [8] Innal fahima « Etude de l'endommagement des aubes d'une turbine à vapeur de type E-GT201 » thèse de magister en mécanique des matériaux et des surfaces , Université 20 aoute 1955 Skikda (2012).
- [9] N. Bui, A.Irzhov, F. Dabosi, A. Guenbour, A. Benbachir, *Am.Chim.Fr*; 8 p. 411-422(1983).
- [10] P. Sury. *Corr, Sci*; 16, p. 879, (1976).
- [11] O. Barrau, Thèse, INP Toulouse(2004).
- [12] Innovation 128, Les Revêtement Anti-Frottement (2001).
- [13] G.W. Stachowiak. *Wear - Materials, mechanisms and practice. Tribology in practice series.*Wiley, Hokoben, NJ, USA (2005).
- [14] H.cmeng. K.cludema. *Wear models and predictive equations: their form and content*, (1995).
- [15] M. Cartier, P. Kapsa, *Technique de l'ingénieur*. BM 5065(2001).
- [16] DAOUD, A. et ABOU EL-KHAIR, M. T. Wear and friction behavior of sand cast brake rotor made of A359-20 vol% SiC particle composites sliding against automobile friction material. *Tribology International*, vol. 43, no 3, p. 544-553(2010).
- [17] N. natarajan, s.vijayarangan, i.rajendran, wear behaviour of a356/25sicp aluminium matrix composites sliding against automobile friction material(2006).
- [18] M.L.Pearce,W.Marek, Formation of silicon and titanium carbides by chemical vapour deposition, *J. Electrochem. Sco.*, vol. 51, p. 887 (1968)

Références Bibliographiques

- [19] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires de Romandes, Lausanne (1993).
- [20] S. B. Lee, K. H Cho, W.G. Lee, H. Jang, Journal of Power Sources, vol. 187, no 2, p. 318-323 (2009).
- [21] Y. Zhao C.Q.Cheng,Z.Y.Cao, J. Zhao, Materials Characterization, , vol. 77, p. 1-9 (2013)
- [22] M.T.S. Nair, P.K. Nair, R.A. Zingaro, E.A.Meyers, J. Appl. Phys. vol. 75, no 3, p. 1557-1564 (1994).
- [23] N. Bouaouadja, Matériaux Métalliques, Office Des Publications Universitaires, (1992).
- [24] C. Nouveau, « Etude de revêtements durs (Cr_xNy) obtenus par méthodes PVD: réalisation et caractérisations », Thèse de Doctorat, N° 2001-21, Paris Tech, (2001).
- [25] Lech Pawlowski, Dépôts physiques Techniques, Microstructures et Propriétés, Presse polytechniques et universitaires romandes, (2003).
- [26] Amel Zairi, thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, Alger, Algérie, (2013).
- [27] L.X. Sho, K.H. Hwang, Appl. Surf. Sci. Vol 305, p.p. 212-213, (2003).
- [28] Bruno Mauvernay, Nanocomposites d'oxydes de fer en couches minces. Études de leur élaboration et de leurs propriétés en vue de leur utilisation comme matériaux sensibles pour la détection thermique, thèse de l'Université de Toulouse, (2007).
- [29] R. F. Bunshah, « Handbook of deposition technologies for films and coating » 2^{ème} édition, Noyes publication New Jersey New york (1994).
- [30] N. Attaf, Etudes énergétique d'une décharge lumineuse utilisée dans le dépôt de couches minces de a-Si :H, Thèse Doctorat d'état, Université de Constantine, (2003).
- [31] K. L. Chopra. S. Major, D. K. Panday, Thin Solid Films, p.p. 102-105, (1983).
- [32] E.M. Trent, Metal Cutting, Butterworth Heinemann, ISBN 0-7506-1068-9, p.256-266(1991).
- [33] I.H. Hutchinson, « *Principals of plasma diagnostics* ».Cambridge University Press (1987).
- [34] J.A. Bittencourt, « Fundamentals of plasma physics ». ISBN 1-8155-1857-2 pp. 156-166,(1995).
- [35] D.W Hoffman, J.A Tabock, « *internal stress in Cr, Mo, Ta and Pt films deposited by Sputtering from a planer magnetron source* ». J. Vac.Sci. Technol, 20 355 (1982).
- [36] A. Madhavi, Ch. Seshendra Reddy, N.V. Ravindra, P. Lokeshand, P. Sreedhara Reddy, Effect of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of electron beam evaporated NiO thin films, Int. J. Adv. Res. Phys. Sci.vol 1, p 16–20 (2014).

Références Bibliographiques

- [37] N. Bouhssira, S. Abed, E. Tomasella, J. Cellier, A. Mosbah, M.S. Aida, M. Jacquet, Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation, *Appl. Surf. Sci.* vol 252, no 15 p. 5594–5597(2006).
- [38] S. Abed, Elaboration et étude des propriétés optiques non linéaires des couches minces de ZnO dopées par nickel, fer et bismuth, Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2012).
- [39] R. Alasmar, G. Ferblantier, J.L. Sauvajol, A. Giani, A. Khoury, A. Foucaran, Fabrication and characterization of high quality ZnO thin films by reactive electron beam evaporation technique, *Microelectron. J.*, vol 36, p. 694–699 (2005).
- [40] Syed Farid Uddin Farhad, Richard F Webster, David Cherns, Electron microscopy and diffraction studies of pulsed laser deposited cuprous oxide thin films grown at low substrate temperatures, *Materialia*, vol 3 p. 230–238(2018).
- [41] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (2012).
- [42] A.M. Reddy, A.S. Reddy, P.S. Reddy, Thickness dependent properties of nickel oxide thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering, *Vac.* vol 85, no 10, p 949–954(2011).
- [43] A. Mosbah, A. Moustaghfir, S. Abed, N. Bouhssira, M.S. Aida, E. Tomasella, M. Jacquet, Comparison of the structural and optical properties of zinc oxide thin films deposited by d.c. and r.f. sputtering and spray pyrolysis, *Surf. Coat. Technol.* Vol 200 p. 293–296(2005).
- [44] M. Guziejewicz, J. Grochowski, M. Borysiewicz, E. Kaminska, J.Z. Domagala, W. Rzdokiewicz, B.S. Witkowski, K. Golaszewska, R. Kruszka, M. Ekielski, A. Piotrowska, Electrical and optical properties of NiO films deposited by magnetron sputtering, *Opt. Appl. XLI*, vol 41 no 2, p. 231–240(2011).
- [45] Y. Natsume, H. Sakata, Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating, *Thin Solid Films*, vol 372, no 1-2 p. 30–36(2000).
- [46] S. Venkatachalam, Y. Iida, Y. Kanno, Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by PLD, *Superlattices Microstruct.* Vol 44 p.127–135(2008).
- [47] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, Optical properties of ZnO thin films: ion layer gas reaction compared to sputter deposition, *App. Phys. Lett.* vol 80, no 19, p.3518–3520(2002).
- [48] L. Hadjeris, L. Herissi, M. Benbouzid, N. Attaf, M.B. Assouar, T. Easwara khandan, M.S. Aida, J. Bougdira, A. Mahdjoub, Structural, optical and electrical characterization of

Références Bibliographiques

- transparent and semiconducting ZnO thin films grown by spray pyrolysis, Alger. J. Adv. Mater.vol 4, p. 9–12(2008).
- [49] A.C. Sonavane, A.I. Inamdar, P.S. Shinde, H.P. Deshmukh, R.S. Patil, P.S. Patil, Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition, J. Alloy. Compd. Vol,489,p. 667–673(2010).
- [50] S. Faÿ, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Thèse de doctorat, École polytechnique fédérale, Lausanne (2003).
- [51] E. Defaÿ, Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb(Zr,Ti)O₃ sur silicium pour applications aux microsystèmes, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées-lyon (1999).
- [52] A.Schulz, H –R Stock ., P. Mayr, J. Staeves, D.Schmoeckel, «*Surface and Coatings Technology*».vol 94,p 446-450(1997).
- [53] L. Cunha, M.Andrtschky, L. Rerouta, SILVA R., Thin Solid Films. Vol 317 ,no 1-2,p. 351-355(1998).
- [54] X. T.Zeng, S. Zhang, T.Muramatsu , Surface and Coatings Technology.vol 127 ,no 1,p. 38(2000).
- [55] « *Cours d'obtention des couches minces* », Volume 3 – SFV (Société Française du Vide).
- [56] M. Maache, Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol Gel, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2014).
- [57] E. H. Oubensaid, Elaboration et structuration d'empilements Co/Al₂O₃/Co/Ni₈₀/ Fe₂₀ par pulvérisation ionique, Thèse de doctorat, Université de Paris XI-Orsay (2006).
- [58] C. Mastail, Thèse doctorat : « Modélisation et simulation du dépôt des oxydes à forte permittivité par la technique du Monte–Carlo cinétique », Université Toulouse III – Paul Sabatier .p.33-36 (2010).
- [59] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry . vol 18,p. 259-341(1988).
- [60] I. Ivanov, J. Pollmann, Phys. Rev. B . vol 24,no 12,p. 7273(1981).
- [61] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, Nature . vol 389,p. 939(1997).
- [62] B. Ergin, E. Ketenci, F. Atay, Characterization of ZnO films obtained by ultrasonic spray pyrolysis technique, International Journal of Hydrogen Energy. vol 34,p 5249-5254 (2009).
- [63] P.S. Patil, Versatility of chemical spray pyrolysis technique, Materials Chemistry and Physics. Vol 59,p 185-198(1999).

Références Bibliographiques

-
- [64] L. Falter Francis, Mater. Manuf. Processes. Vol 12,no 06 ,p 963 (1997).
- [65] O. Daranféd, Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu_2ZnSnS_4 , Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2013).
- [66] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, Thin Solid Films, vol 445, p 268(2003).
- [67] H. Chenoufi, Optimisation du procédé technologique de réalisation d'une cellule solaire par la technique de diffusion, Thèse de Magister en Electrotechnique, Université de Batna, (2005).
- [68] Sylvain Tricot, Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, (2008).
- [69] W. R. Grove, « On the electrochemical polarity of gases », Philos. T. Roy. Soc.B (London) .vol 142, p 87–102(1852).
- [70] A. Richard, Durand A.M., Edition In Fine ISBN 2-84046-038-6, pp 145-150 (1995).
- [71] Y. Hamon, Nitruration de verres conducteurs ioniques en couches minces, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I .p 35 (2004).
- [72] P. Plantin, Dépôts multicouches Fe/W sur substrat de Fe par pulvérisation magnétron D.C, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France. P 17 (2006) .
- [73] J. Yan- mei, Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud. P 23 (1996) .
- [74] F. M. Penning, Physica. vol 3, no 09, p 873 (1936) .
- [75] F. M. Penning, US Patent . vol 2,p 146 (1939).
- [76] P. Plantin, Dépôts multicouches Fe/W sur substrat de Fe par pulvérisation magnétron D.C, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France. P 17 (2006) .
- [77] G. Schelcher, Le transfert de films : vers une intégration hétérogène des micros et nano-systèmes, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Paris XI. P 40-41 (2012) .
- [78] A. Richardt et A.-M. Durand, Le vide, Editions In-Fine, Paris, (1994).
- [79] A.Mahjoub. « *Techniques d'élaboration des couches minces* ». Cours 2^{ème} année Master Univ. d'O.E.B 2010/2011
- [80] L.Aissani « *Etudes des propriétés physico-chimiques de carbures de nitrures et carbonitrures de chrome sur des substrats en aciers à outils* », thèse de doctorat 2016.
- [81] I.Rahil, « *Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de Chrome, carbonitrure et carbure de Titane élaborés par pulvérisation magnétron* », thèse de doctorat-Paris, ENSAM, 2013.

Références Bibliographiques

- [82] C. Labidi, « *Amélioration de la durée de service d'outils d'usinage du bois par traitements de surface* », Thèse de doctorat, n°2006-ENAM-0058(2006).
- [83] B. Borer, A. Sonnenfeld, Ph. Rudolf von Rohr, *Surface and Coatings Technology*» vol 201,p 1757-1762(2006).
- [84] StojanS. Djokic, «*Electrodeposition, Structure*», NY Springer (2010).
- [85] P. Hones, These de doctorat N°2116, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2000).
- [86] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin films, *Thin Solid Films*. Vol 515,p 1229–1249(2006).
- [87] R.Gheriani, « *influence de la proportion de phases dans le domaine de températures (400°C–1000°C) sur des films de Ti et de Cr, déposés sur des substrats en aciers* », thèse de doctorat, U. Constantine (2005).
- [88] A. Roshangiasa, R. Pelzerb, G. Khatibic, J.Steinbrennerb. , “*Thickness Dependency of Adhesion Properties of TiW Thin Films*”, IEEE 16th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC),(2014).
- [89] Ming Yuan Lu, Hong Tao Xie, Han Huang, “Characterization of Interfacial Adhesion of Thin Film / Substrate Systems Using Indentation-Induced De lamination”: A Focused Review, *Key Engineering Materials*, Vol. 533 .p. 201-222(2012).
- [90] R.H Dauskardt., Lane M., Ma Q., Krishna N., “Adhesion and Debonding of Multi-layer Thin Film Structures”*Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 61, p. 141-162(1998).
- [91] J. R. Chen and C. H. Ho, in *Symp.Interfaces and Contacts, MA, USA*, p. 25(1982).
- [92] S. P. Murarka, *J. Vat. Sci. Technol.*, vol 27, p 775(1980).
- [93] V. V. Baranov, A. P. Dostanko, V. P. Lesnikova, E. L. Sackovich and V. F. Kholenkov, *Poverkhnost*. Vol 2 ,p 84(1989).
- [94] D. W. Hofman and J. A. Thomson, *J. Vat. Sci. Technol*. Vol 20 ,p 335 (1982).
- [95] V. G. Glebovsky”, V. Yu.Yaschakb, V. V. Baranovb, E. L. Sackovichb “Properties of titanium-tungsten thin films obtained by magnetron sputtering of composite cast targets” *Institute of Solid State Physics*, (1994).
- [96] La Société Française de Métallurgie et Matériaux Section Ouest, Colloque SF2M Section-Ouest : Surfaces et Interfaces, indentation, rayage et abrasion, Angers(2005).
- [97] E. A. Almond, *Vacuum*. Vol 34,p 835 (1984).
- [98] J. N. Plendle and P. J. Gielisse, *Phys. Rev. B*. vol 125,p 828 (1962).
- [99] G. Grimvall and M. Thiessen, The strength of interatomic forces in 2 nd international conference on science qhqard Materials ,institute physics conference series,vol. 75,p 61-67(1986).

Références Bibliographiques

- [100] P. Hansen, *Physical Metallurgy* (Cambridge University Press, Cambridge, (1978).
- [101] R. W. Armstrong, I. Codd, *Philos. Mag.* vol 7,p 45 (1962).
- [102] S. Komiya, S. Ono, and N. Umezu, *Thin Solid Films* . vol 45,p 473 (1977).
- [103] P. E. Wierenger, A. G. Dirks, *Thin Solid Films* . vol 119,p 375 (1984).
- [104] L. E. Murr, *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys* (Addison Wesley, Reading , p. 285(1975).
- [105] S.G Harris, E.D Doyle, A.C Vlasveld, J Audy, D Quick., *Wear*. Vol 254,p 723-734 (2003).
- [106] P Huber, A D Manov, S MändlL, B Rauschenbach., *Surf.Coat. Technol.* Vol 174,p 1243- 1247(2003).
- [107] J Youn. Kim_, J Tae. Byun, G Jeon. Han., *Surf.Coat.Technol.*vol 112,p 123-12834(1999).
- [108] R .Wuhrer, W.Y Yeung., *Scripta Mater.* Vol 50,p 1461-1466(2004).
- [109] R Hauert, J Patscheidder., *Advanced Engineering Materials* . vol 5 ,p 247-259(2000).
- [110] T Burakowski, T Wierzcho., *Engineering of metal surface*, WNT, Warsaw, (1995) .
- [111] Yongfeng Li, Ping Liu, Xiangdong W, Haiyun J., Jianfeng Y, GuanjunQiao , *Scripta Material.* Vol 63,p 185-188(2010).
- [112] Jian-Feng J, Hai-Shun Wu_, Haijun J., *Physica B.* vol 381,p 90-98(2006).
- [113] J. Musil, *Surf.Coat. Tech.* vol 125,p 322(2000).
- [114] A Schulz., H –R Stock., P. Mayr, J.Staeves , D. Schmoeckel, *Surface and Coatings Technology.* Vol 94, p 446 (1997).
- [115] M. Nordine, M. Larosson, S. Hogmark, *Surface and Coatings Technology*, vol 106 ,p 234 (1998).
- [116] C. Mitterer, P.H. Mayrhofer, M. Beschliesser, P. Losbichler, P. Warbichler, F. Hofer, P.N. Gibson, W. Gissler, H. Hruby, J. Musil, J. Vleck, *Surface and Coatings Technology*, vol 112,p 162 (1999).
- [117] L. Cunha, M. Andritschky, L. Rebouta, R. Silva, *Thin Solid Films* . vol 317,p 351 (1998).
- [118] R. Manory, *Surface Engineering* . vol 3,p 233 (1987).
- [119] R. J. Rodríguez, J. A. García, A. Medrano, M. Rico, R. Sanchez, R. Martinez, C. Labrugere, M. Lahaye , A. Guette, *Vacuum* . vol 67,no 26, p 559 (2002).
- [120] Alain Iost, Yann Ruderman, Maxence Bigerelle, *Surfaces et interfaces, indentation*,

Références Bibliographiques

rayage et abrasion. La société Française de Métallurgie et Matériaux Section Ouest, Angers (2005).

[121] G. Hägg, Regularities in the crystal structure with hydrides, borides, carbides and nitrides of the transition elements, Journal of Physical and Chemistry. Abt. B .vol 12,p 33–56(1931).

[122] S Lie, Rk Kye, En cyclopédie de la salubrité professionnelle et de la sûreté, Vol 2, p 2225-2226(1983).

[123] M .Svartengren., CG.Elinder ;, Tungsten and its compounds. Chapter 4, p 582- 583 In. Occupational Medicine1994.

[124] Slimani hamza « élaboration et étude de revêtements a base de tungstène »mémoire de magister, Université mentouri de constantine juin(2007).

[125] A.E. Van Arkel, J.H. de Boer, Darstellung von reinem Titanium-, Zirkonium-, Hafnium- und Thoriummetall, Zeitschrift Fur Anorg.Und Allg.Chemie.vol 148,p 345–350(1925).

[126] C. Leyens, M. Peters, Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications, John Wiley & Sons (2003).

[127] R.R. Boyer, An overview on the use of titanium in the aerospace industry, Mater. Sci. Eng. A. vol 213,p 103–114(1996).

[128] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review, Prog. Mater. Sci. Vol 54,p 397–425(2009).

[129] H. Liu, T.J. Webster, Nanomedicine for implants: A review of studies and necessary experimental tools, Biomaterials. Vol 28, p 354–369(2007).

[130] L. Le Guéhennec, A. Soueidan, P. Layrolle, Y. Amouriq, Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration, Dent. Mater.vol 23 ,p 844–854(2007).

[131] M.V.S. Ramakrishna, G. Karunasiri, P. Neuzil, U. Sridhar, W.J. Zeng, Highly sensitive infrared temperature sensor using self-heating compensated microbolometers, Sensors Actuators, A Phys.vol 79,p 122–127(2000).

[132] N. Fujitsuka, J. Sakata, Y. Miyachi, K. Mizuno, K. Ohtsuka, Y. Taga, O. Tabata, Monolithic pyroelectric infrared image sensor using PVDF thin film, Sensors Actuators A Phys. Vol 66,p 237–243(1998).

[133] A.T. Lee, B. Cabrera, B.A. Young, Phonon-mediated particle detection utilizing titanium superconducting transition edge sensors on silicon crystal surfaces, IEEE Trans. Magn.vol 27,p 2753–2756(1991).

Références Bibliographiques

- [134] R.F. Bunshah, R.S. Juntz, The influence of ion bombardment on the microstructure of thick deposits produced by high rate physical vapor deposition processes, *J. Vac. Sci. Technol.* vol 9, p 1404–1405(1972).
- [135] R.C. Yu, W.K. Wang, Formation of Ti amorphous films deposited on liquid nitrogen-cooled substrates by ion-beam sputtering, *Thin Solid Films*. vol 302, p 108–110(1997).
- [136] M.D. Naeem, W.A. Orr-arienzo, J.G. Rapp, Effect of Ti deposition temperature on TiSix resistivity, *Appl. Phys. Lett.* vol 877, p 1–3(1995).
- [137] M. Naoe, S. Ono, T. Hirata, Crystal orientation in titanium thin films deposited by the sputtering method without plasma damage, *Mater.Sci. Eng. A.* vol 134, p 1292–1295(1991).
- [138] Grosso Stéphane « Revêtements architecturés de Ti, TiN et TiOx élaborés par pulvérisation cathodique au défilé sur des fils en acier inoxydable : relation entre la composition chimique, la microstructure et les propriétés d'usage » université Grenoble Alpes thèse de doctorat 17 novembre (2017) .
- [139] Y. Benlatreche, « Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium DensityFiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l'arête de coupe », Thèse n°2011-ENAM-0014(2011).
- [140] A. Todoran, Magnetron sputtering in inverted cylindrical configuration : 3D deposition on moving substrate (2014).
- [141] D. Depla, S. Mahieu, R. De Gryse, Magnetron sputter deposition: Linking discharge voltage with target properties, *Thin Solid Films*. Vol 517, p 2825–2839(2009).
- [142] J.A. Thornton, Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons, *Journal of Vacuum Science and Technology*. Vol 15, p 171–177(1978).
- [143] R.F. Bunshah, *Handbook of hard coatings: deposition technologies, properties and applications*, First Edition., ISBN-13: 978-0815-5143-81 (2002).
- [144] R.F. Bunshah, *Handbook of deposition technologies for films and coatings*, Second Edition: science, applications and technology, ISBN: 0-8155-1337-2 (1994).
- [145] R.F. Bunshah, R.S. Juntz, Influence of condensation temperature on microstructure and tensile properties of titanium sheet produced by high-rate physical vapor deposition process, *Journal of Metallurgical Transactions*. vol 4, p 21–26(1973).
- [146] E. Lugscheider, C. Barimani, C. Wolff, S. Guerreiro, G. Doepper, Comparison of the structure of PVD-thin films deposited with different deposition energies, *Surface and Coatings Technology*. Vol 86–87, Part 1, p 177–183(1996).
- [147] W. Grzesik, *Advanced machining processes of metallic materials: theory, modelling and applications*, ISBN-13: 978-0-08-044534-2 (2008).

Références Bibliographiques

-
- [148] P.M. Martin, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Third Edition: Science, Applications and Technology, 3rd Edition, ISBN-13: 978-0815-5203-13 (2009).
- [149] H.Aknouche «Etude et modélisation de l'usure des outils de coupe dans le domaine de l'usinage du bois», Thèse de doctorat U. Boumerdes (2009).
- [150] W. C. Olivier, G. M. Pharr, «Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments», Journal of Materials Research .vol 7, no 6,p 1564-1580(1992).
- [151] U. Jansson, E. Lewin, Sputter deposition of transition-metal carbide films – A critical review from a chemical perspective, Thin Solid Films. Vol 536,p 1–24(2013).
- [152] A. Anders, Thin Solid Films, vol 518,p 4087(2010).
- [153] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [154] C. Gabrielli, Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances, Techniques de l'ingénieur 95, traité Analyse et caractérisation, PE2210 (2002).
- [155] J. P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Cinétique électrochimique, Hermann, Paris (1996).
- [156] C. Nouveau, "Etude de revêtements durs (Cr_xNy) obtenus par méthodes P.V.D: relation et caractérisations. Application à l'usinage du bois", Thèse de doctorat d'ENSAM de Cluny, (2000).
- [157] L.Cunha, M.Andrischky, L.Rebouta, R.Silva, Thin Solid Films, vol 317,p 351-355(1998).
- [158] A. Roshangiasa, R. Pelzerb, G. Khatibic, J.Steinbrennerb. , “Thickness Dependency of Adhesion Properties of TiW Thin Films”, IEEE 16th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC) (2014).
- [159] P.M. Martin, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Third Edition: Science, Applications and Technology, 3rd Edition, ISBN-13: 978-0815-5203-13, William Andrew (2009).
- [160] Homola, A. M., J. N. Israelachvili, et al. "Fundamental experimental studies in tribology: The transition from “interfacial” friction of undamaged molecularly smooth surfaces to “normal” friction with wear." Wear ,vol 136, p 65-83(1990).

Références Bibliographiques

-
- [161] R. LAKHDARI Y. MEBDOUA "Wear mechanisms of 13Cr steel thermally sprayed coatings".LMCPA.LMCPA université de Valenciennes – France.*Congrès Français de Mécanique* .Lyon, 24 au 28 Août (2015).
- [162] Bowden, Frank Philip, and David Tabor. The friction and lubrication of solids.Vol. 2.No. 2. Oxford: Clarendon press (1964).
- [163] Archard, JeFoa."Contact and rubbing of flat surfaces." *Journal of applied physics* 24.8 ,p 981-988(1953).
- [164] Suh, Nam P. "An overview of the delamination theory of wear." *Wear* 44.1 ,p 1-16(1977).
- [165] R. B. Waterhouse, "Fretting wear." *Wear* 100.1 ,p 107-118(1984).
- [166] J. M. Miguel, J. M. Guilemany, and S. Vizcaino, "Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes," *Tribology International*, vol 36 p. 181-187(2003).
- [167] H.J.W. Lenderink, M.V.D. Linden et J.H.W. De Wit : Corrosion of aluminium in acidic and neutral solutions. *Electrochim.Acta*, vol 38, no 14,p 1992-1993(1989).
- [168] A. Frichet, P. Gimenez et M. Keddam : An impedance investigation of thin oxide layers on pure aluminium and of their water content. *Electrochim. Acta*, vol 38,no 14 ,p 1957 – 1960(1993).

Résumé

Résumé:

Notre travail concerne à l'étude de revêtements durs dont le but est d'élaborer une couche mince de titane-tungstène (TiW) de différentes épaisseurs sur l'acier inoxydable (AISI 420) par la technique de pulvérisation cathodique magnétron DC, pour protéger notre acier contre l'usure et la corrosion. La microstructure des revêtements a été examinée par MO, MEB. La composition et la structure ont été définies par DRX, Raman et EDS. Le revêtement en couche mince obtenu présente une microstructure amorphe de type colonnaire. Les comportements mécaniques ont été évalués par les tests de nano-indentation. Le test de frottement a été réalisé par un tribomètre bille – sur - disque. L'objectif principal de ce travail est d'établir une corrélation entre l'épaisseur de la couche déposée et le comportement tribologique, mécaniques, électrochimiques et même leurs propriétés physico-chimiques.

Mots clés: Couche Mince, Pulvérisation Magnétron CD, Frottement, Usure, Corrosion.

Abstract:

our work concerns the study of hard coatings, the aim of which is to develop a thin layer of titanium-tungsten (TiW) of different thicknesses on stainless steel (AISI 420) by the DC magnetron sputtering technique. , to protect our steel against wear and corrosion. The microstructure of the coatings has been examined by MO, SEM. Composition and structure was defined by XRD, Raman and EDS. The lead layer coating obtained has an amorphous columnar type microstructure. The mechanical behaviors were evaluated by nano-indentation tests. The friction test was carried out by a ball-on-disc tribometer. The principal objective of this work is to establish a correlation between the thickness of the deposited layer and the tribological, mechanical, electrochemical behavior and even their physicochemical properties.

Key words: Thin Film, CD Magnetron Sputtering, Friction, Wear, Corrosion.

ملخص

يتعلق عملنا بدراسة الطلاءات القاسية ، والتي تهدف إلى تطوير طبقة رقيقة من التيتانيوم-التنجستن (TiW) بسماكات مختلفة على الفولاذ المقاوم للصدأ (AISI 420) بواسطة تقنية رش المغنطرون DC ، للحماية فولاننا ضد التآكل الناتج عن الاحتكاك والصدأ. تم فحص البنية المجهرية للطلاء بواسطة MO ، SEM. تم تحديد التركيب والهيكلة بواسطة XRD و Raman و EDS. طلاء طبقة الذي تم الحصول عليه له بنية مجهرية من النوع العمودي غير المتبلور. تم تقييم السلوكيات الميكانيكية عن طريق اختبارات المسافة البادئة النانوية. تم إجراء اختبار الاحتكاك بواسطة جهاز قياس الكرة على القرص. الهدف الرئيسي من هذا العمل هو إنشاء علاقة متبادلة بين سمك الطبقة المترسبة والسلوك الترابيولوجي والميكانيكي والكهروكيميائي وحتى خواصها الفيزيائية والكيميائية.

الكلمات المفتاحية: غشاء رقيق ، الرش المهبطي المغناطيسي CD ، احتكاك ، تآكل ، الصدأ.